

Cirkulačná potenciometrická metóda na sledovanie kinetiky dehydrochlorácie polyvinylchloridu (II) Dehydrochlorácia polyvinylchloridu

M. LISÝ

*Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Cirkulačnou potenciometrickou metódou [1] sa sledovala kinetika dehydrochlorácie polyvinylchloridu pri 175 °C v toku dusíka i v toku kyslíka. Posudzovala sa reprodukovateľnosť i presnosť výsledkov meraní.

Spolahlivosť a presnosť výsledkov meraní kinetiky dehydrochlorácie polyvinylchloridu (ďalej PVC) závisia od reprodukovateľnosti vlastného chemického deja, ako aj od spolahlivosti a presnosti stanovení odštiepeného chlorovodíka. Pri reprodukovateľnosti dehydrochlorácie ide predovšetkým o stanovenie intervalu návažkov skúmaného PVC, pri ktorom cirkulačná potenciometrická metóda a spôsob úpravy vzorky v reakčnej nádobke poskytujú spolahlivé a presné výsledky. Faktory vplývajúce na presnosť stanovenia odštiepeného chlorovodíka cirkulačnou potenciometrickou metódou sme opísali v práci [1]. Spolahlivosť výsledkov meraní závisí aj od dokonalosti absorpcie chlorovodíka v absorpčnom roztoku.

Experimentálna časť

V práci [2] sme opísali spôsob čistenia nosného plynu (dusíka alebo kyslíka) i tvar reakčnej nádoby. Rýchlosť toku nosného plynu bola pri všetkých pokusoch 27 ml · min⁻¹ a na tejto hodnote sa udržiavala regulačným prietokomerom [3]. Teplota termostatu naplneného silikónovým olejom sa udržiavala pri 175 °C. Kolísanie teploty pri kinetických meraniach neprevyšovalo ±0,4 °C s výnimkou počiatočných časov, keď teplota na veľmi krátku dobu klesla maximálne na 174 °C.

Zvyšky nečistôt sa zo skúmaného práškoveho polyméru priemyselnej výroby odstraňovali extrakciou s vodou a metanolom pri laboratórnej teplote. Polymér sa po extrakcii sušil v toku dusíka aj za zníženého tlaku pri teplote nižšej než 50 °C.

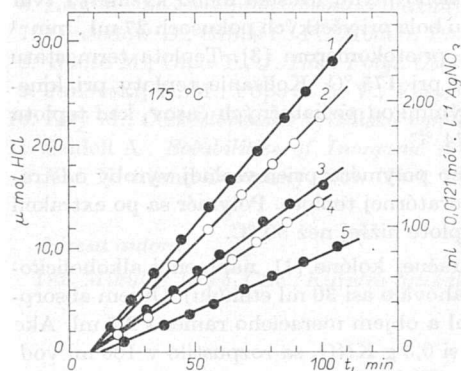
Odštiepený chlorovodík sa absorboval v titračnej kolóne [1], naplnenej alkoholicko-vodným roztokom AgNO₃ (100 ml roztoku obsahovalo asi 30 ml etanolu). Objem absorpčného roztoku v kolóne i v ramenách bol 25 ml a objem meracieho ramena 2,5 ml. Ako nosný elektrolyt sa použil dusičnan draselný (asi 0,5 g KNO₃ sa rozpustilo v 100 ml vodného roztoku etanolu o uvedenej koncentrácii). Elektródy sa pripravili zo strieborného drôtu o priemere 0,5 mm. Koncentrácia použitého roztoku dusičnanu strieborného bola (1,212 ± 0,004) 10⁻² mol l⁻¹. Teplota roztoku pri meraniach bola 25 °C. Elektromotrické napätie galvanického článku sa meralo kompenzačným zapisovačom EZ 2 (Laboratórny prístroje, n. p.) pri rýchlosti posunu registračného papiera 10 mm · min⁻¹.

Dehydrochlorácia PVC v toku dusíka

Kinetika dehydrochlorácie PVC v toku dusíka sa sledovala pri rozličných návažkách PVC. Výsledky meraní sú uvedené na obr. 1 (na osi závisle premennej je i stupnica, ktorá dovoľuje odčítať spotrebu roztoku dusičnanu strieborného). Množstvo odštiepeného chlorovodíka sa meralo asi v desaťminútových intervaloch. Z priebehu kinetiky dehydrochlorácie zodpovedajúcej najnižšiemu návažku (0,0606 g PVC) vidieť, že cirkulačnou potenciomrickou metódou možno s dostačujúcou presnosťou stanoviť asi 1 μmol odštiepeného HCl. Toto množstvo zodpovedá titrácii roztoku dusičnanu strieborného o koncentrácii asi $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ odštiepeným chlorovodíkom.

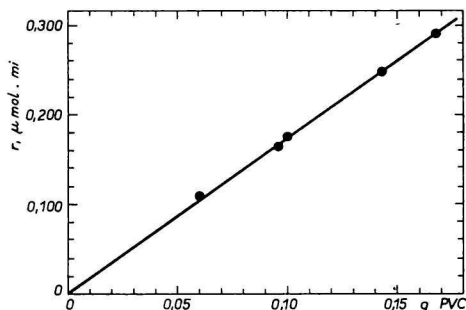
Rýchlosť dehydrochlorácie v uvedenom časovom intervale je stála. Priamky vyjadrujúce závislosť množstva odštiepeného chlorovodíka od času neprechádzajú počiatkom súradnicového systému (pozri obr. 1) v dôsledku teplotnej zotrvačnosti reagujúceho polyméru, predovšetkým však reakčnej nádoby. Tento posun kinetických priamok je zapríčinený aj tým, že počiatkové množstvá odštiepeného chlorovodíka sa adsorbujú čiastočne na stenách sklenej reakčnej nádoby i kapilárnej rúrky, ktorou plyn z reakčnej nádoby prúdi do absorpčnej kolóny. Podobný posun kinetických kriviek sa prejavuje pri sledovaní dehydrochlorácie PVC aj inými metódami [4].

V tab. 1 sú uvedené vypočítané hodnoty rýchlostí dehydrochlorácie pri uvedených návažkách PVC. Štandardné odchýlky rýchlostí dehydrochlorácie s výnimkou jediného merania neprevyšujú $\pm 2 \%$. Z hodnôt rýchlostí prepočítaných na jeden gram PVC vidieť, že reprodukovateľnosť dehydrochlorácie je veľmi dobrá. Štandardná odchýlka aritmetického stredy rýchlostí



Obr. 1. Závislosť množstva odštiepeného chlorovodíka od času v toku dusíka pri rozličných návažkách polyvinylchloridu.

1. 0,1684 g; 2. 0,1434 g; 3. 0,1004 g;
4. 0,0965 g; 5. 0,0606 g.



Obr. 2. Závislosť rýchlosti dehydrochlorácie v toku dusíka pri 175 °C od návažky polyvinylchloridu.

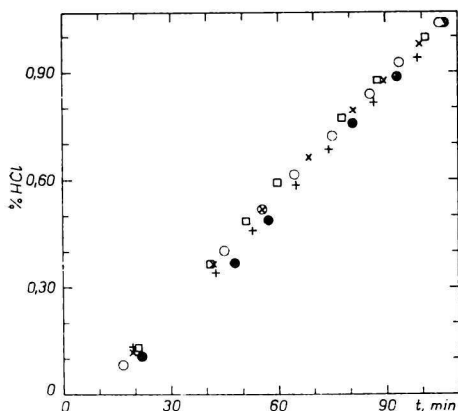
Tabuľka 1

Hodnoty rýchlostí dehydrochlorácie v toku dusíka pri rozličných návažkách polyvinylchloridu

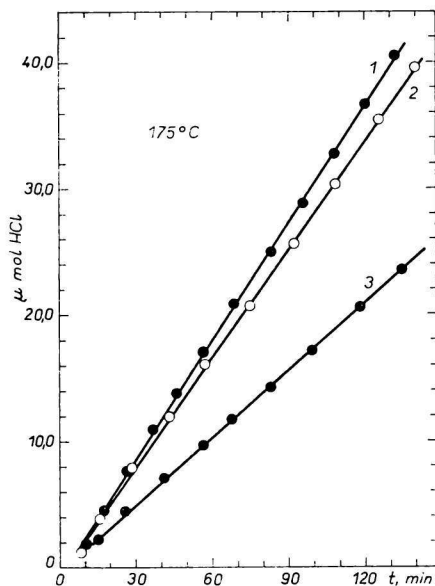
Číslo merania	Návažok mg	Rýchlosť $\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$	Rýchlosť $\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \text{g}^{-1}$
1	168,4	$0,290 \pm 0,002$	1,73
2	143,4	$0,248 \pm 0,002$	1,73
3	100,4	$0,176 \pm 0,003$	1,76
4	96,5	$0,163 \pm 0,002$	1,69
5	60,6	$0,109 \pm 0,001$	1,80

je asi $\pm 2\%$ ($1,80 \pm 0,02$) $\mu\text{mol} \text{min}^{-1} \text{g}^{-1}$. Systematická odchýlka nameraných hodnôt je v intervale náhodných odchýlok, ako to vidieť na obr. 2.

Na obr. 3 sú uvedené závislosti stupňov konverzie dehydrochlorácie pri uvedených návažkách od času. Stupne konverzie sa vypočítali vzhľadom na teoretický obsah chlóru v PVC. Rozptyl bodov neprevyšuje interval zodpovedajúci 0,05 % odštiepeného HCl. Z polohy bodov pri jednotlivých návažkách možno usúdiť, že adsorpcia HCl v počiatočných časoch reakcie na stenách reakčnej nádoby i rúrky, ktorou plyn prúdi do absorpčnej kolóny, je významná. Najnižší stupeň konverzie zodpovedajúci zvolenému času pozorujeme pri najnižšom návažku.



Obr. 3. Závislosť stupňa dehydrochlorácie pri 175 °C v toku dusíka od času pri rozličných návažkách polyvinylchloridu.
 ○ 0,1684 g; × 0,1434 g; □ 0,1004 g;
 + 0,0965 g; ● 0,0606 g.

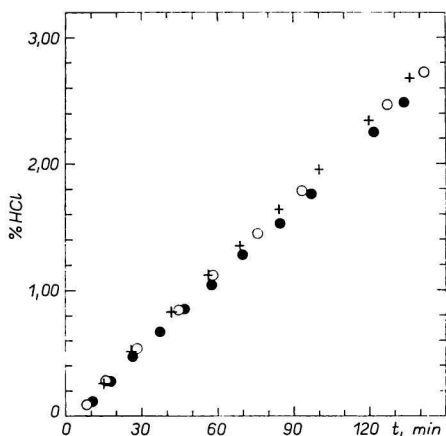


Obr. 4. Závislosť množstva odštiepeného chlorovodíka v toku kyslíka od času pri návažkách polyvinylchloridu.
 1. 0,1012 g; 2. 0,0891 g; 3. 0,0541 g.

Dehydrochlorácia PVC v toku kyslíka

Kinetika dehydrochlorácie PVC v toku kyslíka sa sledovala pri troch návažkoch. Výsledky meraní sú na obr. 4. Zvyšovanie rýchlosti dehydrochlorácie sa významne prejavuje po 120. minúte. Kinetické krivky neprechádzajú počiatkom súradnicového systému, na osi nezávisle premennej však vytínajú úseky menšie než pri dehydrochlorácii v toku dusíka, pretože rýchlosť odštepovania HCl je vyššia. Povrch reakčnej nádoby i kapilárnej rúrky, ktorou plyn prúdi do absorpčnej kolóny, pri vyššej rýchlosti dehydrochlorácie sa skôr nasýti chlorovodíkom.

Reprodukovateľnosť výsledkov meraní možno posúdiť podľa rozptylu bodov závislostí stupňov dehydrochlorácie od času pri jednotlivých návažkách, ktoré sú znázornené na obr. 5. Rozptyl je vyšší než pri meraniach v toku dusíka, nepresahuje však interval zodpovedajúci 0,1 % odštiepeného chlorovodíka.



Počiatočná rýchlosť dehydrochlorácie v toku kyslíka je asi dvakrát vyššia než v toku dusíka, ako to vidieť na obr. 3 a 5. Tento výsledok je v rozpore so závermi G. Talaminiho a G. Pezzina [5], podľa ktorých iniciačné rýchlosti dehydrochlorácie v toku dusíka i v toku kyslíka sú približne rovnaké.

Obr. 5. Závislosť stupňa dehydrochlorácie v toku kyslíka pri 175 °C od času pri návažkách polyvinylchloridu.
● 0,1012 g; ○ 0,0891 g; + 0,0541 g.

Ďakujem prof. dr. V. Kellövi za cenné praktické i teoretické rady pri vyvíjaní zariadenia pre cirkulačnú potenciometrickú titráciu.

ЦИРКУЛЯЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА (II) ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

М. Лиси

Кафедра физической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Приводятся результаты измерения кинетики дегидрохлорирования поливинилхлорида при 175°. Дегидрохлорирование в потоке азота изучалось до 1 % превращения, а в потоке кислорода до 3 % превращения. Было найдено, что данным методом можно

с достаточной точностью определить 1 $\mu\text{моль}$ отщепленного хлористого водорода. Отклонения рассчитанных значений скорости дегидрохлорирования в потоке азота равны, приблизительно $\pm 2\%$. Разброс найденных количеств отщепленного хлористого водорода в потоке кислорода не превышает интервал, соответствующий 0,1 %-ому превращению.

Было найдено, что начальная скорость дегидрохлорирования при 175° в потоке кислорода, приблизительно, в два раза больше, чем в потоке азота при той же самой температуре.

Preložila T. Dillingerová

ZIRKULATIONS-POTENTIOMETRISCHE METHODE
ZUR UNTERSUCHUNG DER KINETIK DER DEHYDROCHLORIERUNG
VON POLYVINYLCHLORID (II)
DEHYDROCHLORIERUNG VON POLYVINYLCHLORID

M. Lisý

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Es werden die Ergebnisse der Messungen der Kinetik der Dehydrochlorierung von Polyvinylchlorid bei 175°C angeführt. Die Dehydrochlorierung im Stickstoffstrom wurde bis zu einer 1 %igen Konversion, und im Sauerstoffstrom bis zu einer 3 %igen Konversion verfolgt. Es wurde festgestellt, daß man durch die angeführte Methode mit hinreichender Genauigkeit $1\ \mu\text{mol}$ abgespaltenen Chlorwasserstoffs bestimmen kann. Die Abweichungen der berechneten Werte für die Dehydrochlorierungs-Geschwindigkeit im Stickstoffstrom betragen ungefähr $\pm 2\%$. Die Streuung der ermittelten Mengen des abgespaltenen Chlorwasserstoffs im Sauerstoffstrom übertrifft nicht das einer 0,1 %igen Konversion entsprechende Intervall.

Es wurde festgestellt, daß die Anfangsgeschwindigkeit der Dehydrochlorierung bei 175°C im Sauerstoffstrom etwa 2mal höher ist als im Stickstoffstrom bei der gleichen Temperatur.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Lisý M., *Chem. zvesti* **19**, 84 (1965).
2. Lisý M., *Sborník prác Chemickéj fakulty SVŠT I*, 75. Bratislava 1962.
3. Lisý M., Surový J., *Chem. zvesti* **17**, 152 (1963).
4. Crosato-Arnaldi A., Palma G., Peggin E., Talamini G., *J. Appl. Polymer Sci.* **8**, 747 (1964).
5. Talamini G., Pezzin G., *Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden IV*, A1. Verlag Chemie, Weinheim 1959.

Do redakcie došlo 20. 7. 1964

Adresa autora:

Inž. Mikuláš Lisý, CSc., Katedra fyzikálnej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.