

POTENCIOMETRICKÁ METÓDA PRE ŠTÚDIUM ODŠTIEPOVANIA PLYNNÉHO HCl PRI TERMICKEJ DEŠTRUKCII POLYVINYLCHLORIDU

M. LISÝ, Š. VARGA

Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Polyvinylchlorid (ďalej len PVC) účinkom tepla, svetla a ionizujúceho žiarenia starne pri odštiepovaní plynného HCl a uhľovodíkov. Rýchlosť odštiepovania HCl dáva možnosť nepriamo sledovať proces deštrukcie PVC, čo spolu s hodnotami aktivačnej energie umožňuje usudzovať o mechanizme procesu.

Väčšina dosiaľ publikovaných metód pre sledovanie kinetiky odštiepovania HCl z PVC je založená na veľkej absorbovateľnosti HCl vo vode, prípadne vo vodných roztokoch silných zásad. Plynné produkty deštrukcie, vrátane HCl, vypláchnu sa z reakčného prostredia prúdom vhodného nosného plynu. Zo zmesi nosného plynu a plynných produktov deštrukcie sa vo vode alebo vo vodnom roztoku silnej zásady absorbuje HCl a časť plynných uhľovodíkov. Množstvo absorbovaného HCl sa stanoví meraním elektrickej vodivosti vzniknutého roztoku [1, 2] alebo pri absorpcii vo vodnom roztoku silnej zásady titračne [3]. Presnosť stanovení HCl meraním elektrickej vodivosti nie je uspokojivá, pretože meraný roztok obsahuje okrem HCl aj iné rozpustené produkty deštrukcie, ktoré môžu do určitej miery tak isto prispievať k vodivosti roztoku, prípadne iným spôsobom ovplyvniť meranie. Titračná metóda okrem toho, že nie je dostatočne selektívna, nie je pre kinetické merania pre svoju pomernú zdĺhavosť vhodná.

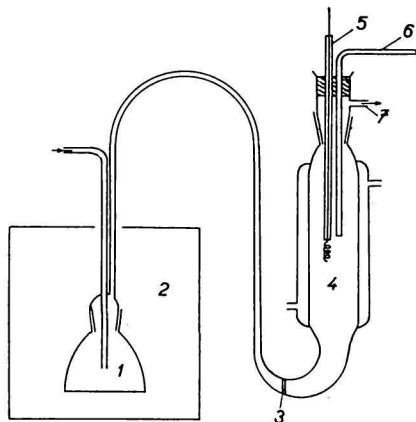
Vypracovali sme preto potenciometrickú metódu, pri ktorej sa koncentrácia HCl absorbovaného vo vode zisťuje meraním potenciálu chlorostriebornej elektródy. Výhoda tejto metódy spočíva vo väčšej selektivite, čo je obzvlášť výhodné pri sledovaní reakčnej kinetiky.

Experimentálna časť

Sledovali sme kinetiku odštiepovania HCl pri tepelnej deštrukcii tuhého PVC vyrobeného emulznou polymerizáciou (výrobok Chemických závodov W. Piecka, Nováky). Práškový PVC sa desaťnásobnou dekantáciou vodou zbavil látok rozpustných vo vode a po vysušení pri laboratórnej teplote do konštantnej váhy sa použil pri meraniach.

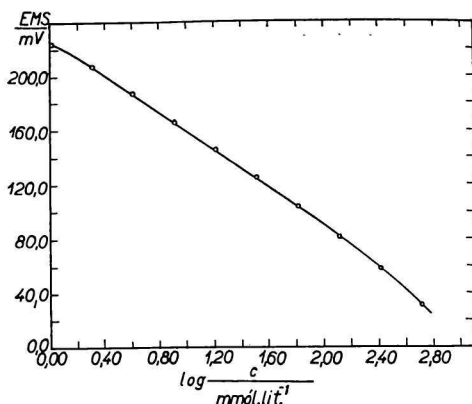
Pri kinetických meraniach prúd nosného plynu ustálený manostatom sa po prechode prietokomerom sušil v kolónke naplnenej CaCl_2 a prechádzal reakčnou nádobkou 1 (pozri obr. 1) umiestenou vo vzdušnom termostate 2, ktorého teplota sa na danej hodnote udržiavala s presnosťou $\pm 0,5$ °C. Zmes nosného plynu a plynných produktov deštrukcie práškoveho PVC umiesteného v tenkej vrstve na dne nádoby 1 po rozptýlení fritom 3 prechádzala kolónkou 4 naplnenou destilovanou vodou. Objem vody v absorpčnej kolónke 4 temperovanej ultratermostatom na 25 °C bol pri všetkých pokusoch 50 ml. Do

kvapalnej náplne absorpčnej kolónky sa ponorila chlorostrieborná elektróda 5 a spojovacia U-trubička 6 naplnená KNO_3 a agar-agarom. Neabsorbované zložky plynnej zmesi odchádzali z absorpčnej kolónky otvorom 7. Plynná zmes sa z absorpčnej kolónky viedla cez dve premývačky zapojené do série a naplnené vodným roztokom $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, ktorý veľmi citlivo reaguje s HCl za vzniku zrazeniny.



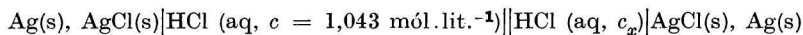
Obr. 1. Schéma reakčnej nádoby a absorpčnej kolónky.

1. reakčná nádoba, 2. vzdušný termostat, 3. frit, 4. absorpčná kolónka, 5. chlorostrieborná elektróda, 6. spojovacia U-trubička, 7. otvor absorpčnej kolónky.



Obr. 2. Ciachovacia krivka galvanického článku použitého pri meraní koncentrácie absorbovaného HCl, vyjadrujúca závislosť elektromotorickej sily od koncentrácie HCl v kvapalnej fáze absorpčnej kolónky.

Pri meraní potenciálu chlorostriebornej elektródy ako porovnávaciu elektródu sme použili chlorostriebornú elektródu ponorenú do 1,043 M vodného roztoku HCl. Množstvo HCl absorbovaného vo vode sa teda zistilo na základe hodnoty elektromotorickej sily koncentračného článku:



Elektromotorickú silu uvedeného článku sme merali technickým kompenzátorom (vzor QTK, Metra-Blansko). Koncentrácia absorbovaného HCl sa vypočítala z nameranej elektromotorickej sily na základe výsledkov ciachovacích meraní. Galvanický článok sa ciachoval dynamicky, t. j. za prietoku čistého nosného plynu absorpčnou kolónkou naplnenou vodným roztokom HCl o známej koncentrácii. Výsledok ciachovania je na obr. 2 vyjadrený grafom funkcie $\text{EMS} = f(\log c)$, kde EMS je elektromotorická sila v mV a c je koncentrácia roztoku HCl vyjadrená v milimóloch na jeden liter roztoku. Graf uvedenej funkcie je v oblasti vysokých koncentrácií HCl zakrivený v dôsledku vysokej hodnoty iónovej sily roztoku (znížených hodnôt aktivných koeficientov). Zakrivenie v oblasti nízkych koncentrácií je dôsledkom vysokého vnútorného odporu meraného článku (nedokonalosť meracieho prístroja). V oblasti stredných koncentrácií je graf lineárny. Lineárnu časť grafu vyjadruje rovnica

$$\lg \frac{c}{\text{mmól.lit.}^{-1}} = 3,324 - 1,452 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{\text{EMS}}{\text{mV}} \quad (a)$$

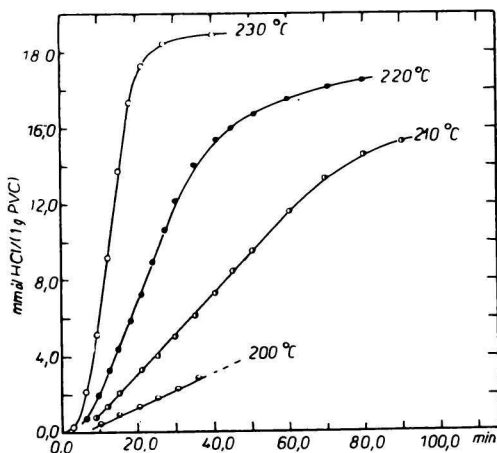
Výsledky statického ciachovania sa rovnajú výsledkom dynamických meraní.

Presné hodnoty návažkov práškoveho PVC pri všetkých pokusoch sa pohybovali v intervale $(0,1500 \pm 0,0100)$ g. Návažky PVC, objem vody v absorpčnej kolónke a koncentráciu roztoku porovnávacej elektródy sme volili tak, aby výsledky meraní sa pohybovali v lineárnej časti závislosti $\log c = f(\text{EMS})$. Hodnoty koncentrácií HCl odpovedajúce nameraným elektromotorickým silám sa počítali podľa rovnice (a). Rýchlosť prietoku nosného plynu pri všetkých pokusoch bola $76,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Pri tejto prietokovej rýchlosti odštiepený HCl sa pomerne rýchlo dostane do absorpčnej kolónky a absorpčnou kvapalinou prechádza nízkou rýchlosťou. Objem absorpčnej fázy a rozmery kolónky treba voliť tak, aby plynná fáza bola čo najdlhšie v styku s absorpčnou kvapalnou fázou.

Výsledky a diskusia

Výsledky sledovania kinetiky odštiepovania HCl z práškoveho PVC v prietoku kyslíka, vzduchu a argónu potenciometrickou metódou sú uvedené na obr. 3, 4 a 5 grafmi funkcií $m = f(\tau, t = \text{konšt.})$, kde m je množstvo odštiepeného HCl pri danej teplote t vyjadrené v milimóloch na jeden gram PVC a τ je čas.

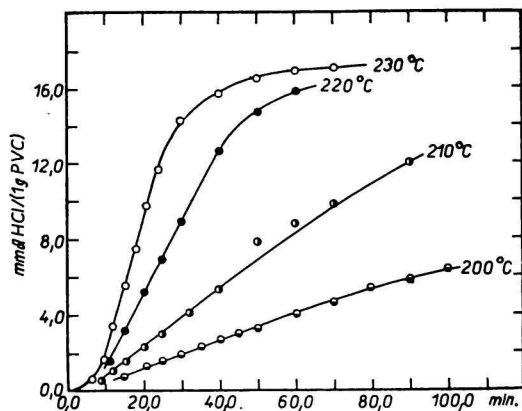
Kinetické krivky odštiepovania HCl v prietoku kyslíka (obr. 3) majú tvar S.



Obr. 3. Závislosť relatívneho množstva odštiepeného HCl vyjadreného v milimóloch na jeden gram PVC pri rôznych teplotách v prietoku kyslíka od času.

Zakrivenie kriviek v počiatočných časoch je spôsobené teplotnou zotrvačnosťou vyhrievaného reagujúceho systému. Čím nižšia je teplota, tým menšie je počiatočné zakrivenie. Lineárna oblasť kriviek odpovedá stálej rýchlosti odštiepovania HCl. Klesanie rýchlosti odštiepovania po dlhších časových

intervaloch je dôsledkom znižovania počtu nerozložených makromolekúl PVC. Kvalitatívne úplne analogický je priebeh kinetických kriviek odštiepovania HCl v prietoku vzduchu a argónu (obr. 4 a 5).



Obr. 4. Závislosť relatívneho množstva odštiepeného HCl vyjadreného v milimóloch na jeden gram PVC pri rôznych teplotách v prietoku vzduchu od času.

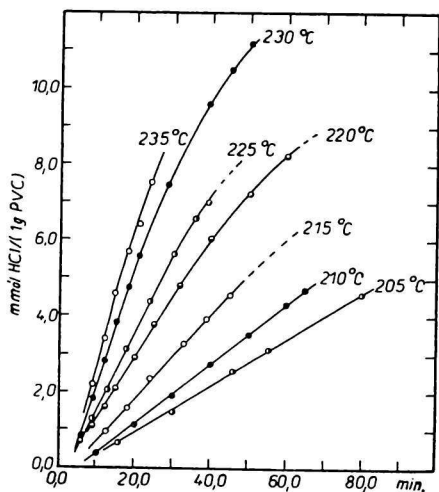
Hodnotu strednej aktivačnej energie odštiepovania HCl v prietoku argónu sme vypočítali podľa Arrheniovej rovnice:

$$\lg \frac{dm/d\tau}{(\text{mmol HCl}) \cdot \text{min.}^{-1}/(1 \text{ g PVC})} = A - \frac{E}{2,303 \cdot R \cdot T}, \quad (b)$$

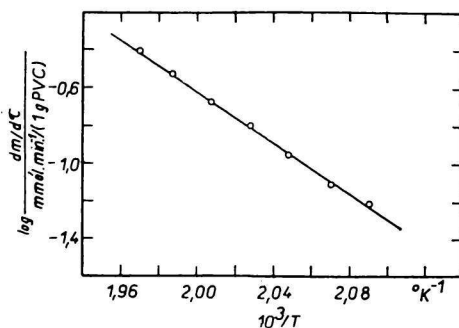
kde $dm/d\tau$ = relatívna rýchlosť odštiepovania HCl, E = stredná aktivačná energia, R = plynová konštanta a T = teplota vyjadrená v °K. Hodnoty relatívnych rýchlostí odštiepovania HCl sa zistili na základe smerníc lineárnych oblastí funkcií $m = f(\tau, t = \text{konšt.})$. Graf funkcie $\lg(dm/d\tau) = F(T^{-1})$ je pre argón uvedený na obr. 6. Lineárny priebeh grafu tejto funkcie svedčí, že presnosť meraní je vyhovujúca. Hodnota strednej aktivačnej energie odštiepovania HCl v prietoku argónu, vypočítaná podľa rovnice (b), je 30,4 kcal/(mól HCl). Tento výsledok je vo veľmi dobrej zhode s výsledkami zistenými pri deštrukcii PVC vo vákuu [4, 5] masovospektroskopickými metódami.

Na základe výsledkov kinetických meraní predpokladáme, že odštiepovanie HCl štartuje na koncoch makromolekúl. Kinetika odštiepovania je prvého poriadku vzhľadom na počet nerozložených makromolekúl, t. j. vzhľadom na počet koncových skupín reťazcov makromolekúl. Mechanizmus tohto procesu je pravdepodobne reťazový „zipsového“ charakteru. Prudké zvýšenie rýchlosti odštiepovania HCl v prostredí kyslíka v počiatočných časoch (obr. 3) nie je

dôsledkom len teplotnej zotrvačnosti reagujúceho systému. V tejto fáze procesu pravdepodobne dochádza vplyvom kyslíka a teploty k trhaniu reťazcov nerozložených makromolekúl a k zvýšeniu počtu koncových skupín. Je možné, že v týchto časových intervaloch odštiepovanie HCl vplyvom kyslíka štartuje nielen na koncoch, ale aj v strede makromolekúl.



Obr. 5. Závislosť relatívneho množstva odštiepeného HCl vyjadreného v milimóloch na jeden gram PVC pri rôznych teplotách v prietoku argónu od času.



Obr. 6. Závislosť logaritmu relatívnej rýchlosti odštiepovania HCl vyjadrenej v milimóloch na jeden gram PVC za jednu minútu od prevrátenej hodnoty teploty v prietoku argónu.

Podstatný rozdiel medzi hodnotami relatívnych rýchlostí svedčí, že prostredie, v ktorom prebieha deštrukcia PVC, podstatne ovplyvňuje proces odštiepovania HCl. Ďalej je zrejmé, že HCl v prostredí kyslíka sa odštiepuje z makromolekúl PVC, ktorých vlastnosti sa podstatne líšia od makromolekúl, z ktorých sa HCl odštiepuje v atmosfére argónu.

Súhrn

Vypracovala sa potenciometrická metóda na stanovenie množstva odštiepeného plynného chlorovodíka pri tepelnej deštrukcii polyvinylchloridu, vhodná pre sledovanie kinetiky. Presnosť metódy sa overila sledovaním kinetiky odštiepovania plynného HCl z polyvinylchloridu pri rôznych teplotách v prostredí kyslíka, vzduchu a argónu. Na základe výsledkov kinetických meraní a vypočítanej hodnoty aktivačnej energie sa predpokladá, že mecha-

nizmus odštiepovania plynného HCl pri termickej deštrukcii PVC je radikálový „zipsového“ charakteru.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ОТШЕПЛЕНИЯ ГАЗООБРАЗНОГО ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

М. ЛИСИ, Ш. ВАРГА

Кафедра физической химии Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Выводы

Разработан потенциометрический метод определения количества отщепленного хлористого водорода при термической деструкции поливинилхлорида, удобный для кинетических исследований. Точность метода была проверена исследованием кинетики отщепления газообразного хлористого водорода из поливинилхлорида при различных температурах в средах кислорода, воздуха и аргона. На основании результатов кинетических измерений и вычисленного значения энергии активации предполагается, что механизм отщепления газообразного хлористого водорода при термической деструкции поливинилхлорида, радикального «ципсового» характера.

Поступило в редакцию 21. 6. 1959 г.

POTENTIOMETRISCHE METHODE FÜR DAS STUDIUM DES ABSPALTENS GASFÖRMIGEN HCl BEI DER THERMISCHEN DESTRUKTION VON POLYVINYLCHLORID

M. LISÝ, Š. VARGA

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde eine potentiometrische Methode für die Mengenbestimmung abgespaltenen gasförmigen Chlorwasserstoffs bei der Wärmedestruktion von Polyvinylchlorid ausgearbeitet, welche für die Untersuchung der Kinetik geeignet ist. Die Genauigkeit dieser Methode wurde durch Untersuchung der Kinetik der Abspaltung gasförmigen HCl aus Polyvinylchlorid bei unterschiedlichen Temperaturen im Medium Sauerstoff, Luft und Argon geprüft. Auf der Grundlage der Ergebnisse kinetischer Messungen und der berechneten Werte der Aktivierungsenergie wird angenommen, dass der Mechanismus des Abspaltens gasförmigen HCl bei der thermischen Destruktion des PVC radikalartig etwa dem Charakter eines „Reissverschlusses“ nach verläuft.

In die Redaktion eingelangt den 21. 6. 1959

LITERATÚRA

1. Arlman E. J., J. Polymer Sci. 12, 547 (1954). — 2. Baum B., Wartman L. H., J. Polymer Sci. 28, 537 (1958). — 3. Drusedow D., Gibbs C. F., Mod. Plast. 123 (1953). — 4. Stronberg R. R., Straus S., Achhamer B. G., J. Polymer Sci. 35, 355 (1959). — 5. Grassie N., Chem. Ind. (London) 161, Febr. 6 (1954).

Do redakcie došlo 21. 6. 1959

Adresa autorov:

Inž. Mikuláš Lisý, inž. Štefan Varga, kandidát chemických vied, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.