

Kinetika termického odštepovania chlorovodíka z polyvinylchloridu v toku dusíka

M. LISÝ

Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

Kinetiku odštepovania chlorovodíka pri termickej deštrukcii polyvinylchloridu (ďalej len PVC) do vysokých stupňov premeny zatiaľ sledovali len G. Talamini a G. Pezzin [1]. V ostatných prácach [2—5] je kinetika odštepovania HCl z PVC v inertnom prostredí opísaná len do nízkych stupňov premeny.

Názory na kinetiku odštepovania chlorovodíka účinkom tepla v inertnom prostredí nie sú jednotné. Podľa B. Bauma a L. H. Wartmana [2] koncentrácia reaktívnych skupín schopných odštiepiť HCl pri nízkych stupňoch premeny je stála a rýchlosť odštepovania možno vyjadriť rovnicou

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k \cdot Z,$$

kde t = čas,

Z = molárna koncentrácia dvojitych väzieb na koncoch reťazcov makromolekúl,

k = rýchlostná konštanta.

Uvedená rovnica platí za predpokladu, že odštepovanie iniciujú len dvojité koncové väzby. Calagero Corso [6] však vyjadruje rýchlosť odštepovania chlorovodíka pri nízkych stupňoch premeny rovnicou

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot x,$$

kde x = množstvo odštiepeného HCl v čase t ,

k = rýchlostná konštanta.

G. Talamini a G. Pezzin [1] zistili, že rýchlosť odštepovania asi po 30 % stupeň premeny je stála:

$$\frac{dx}{dt} = k.$$

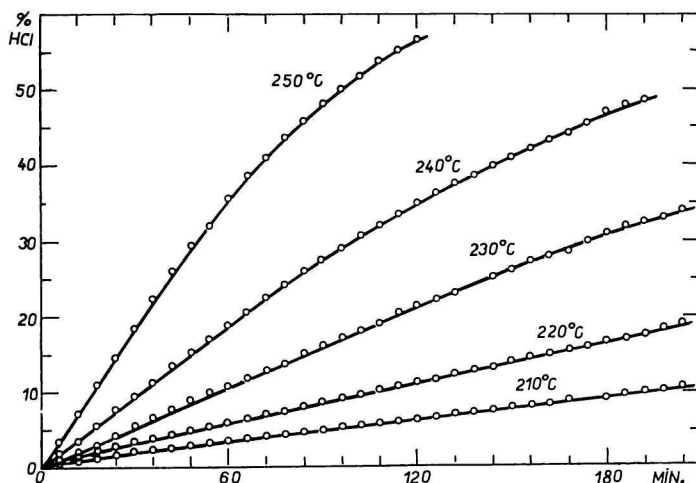
Experimentálna časť

Kinetika odštepovania chlorovodíka v toku dusíka, zbaveného kyslíka, vlhkosti i mechanických nečistôt, sledovala sa potenciometrickou metódou [7]. Rýchlosť toku dusíka pri jednotlivých pokusoch bola stála (9,0 — 14,0 ml . min.⁻¹). Skúmaný polymér

bol zahraničnej výroby dodávaný pod obchodným názvom „Pevikon KL-2“. Pri 230 °C sa sledovala kinetika odštiepovania HCl aj z domáceho polyméru PVC S, pripraveného emulznou polymerizáciou. Zvyšky nečistôt sa z polymérov odstraňovali extrakciou s vodou a metanolom za studena. Vzorky sa po extrakcii sušili pri laboratórnej teplote v toku dusíka a potom za zníženého tlaku pri teplote nižšej než 50 °C. Návažky polymérov vo forme veľmi jemných práškov sa pohybovali od 0,05 g do 0,03 g.

Výsledky a diskusia

Výsledky meraní pri 210, 220, 230, 240 a 250 °C sú uvedené na obr. 1. Pri 230, 240 a 250 °C je rýchlosť odštiepovania chlorovodíka konštantná asi po 20 % odštiepeného HCl (stupeň premeny je vypočítaný na základe teoretického obsahu chlóru v PVC). Pri ďalšom odštiepovaní rýchlosť klesá. Pri 220

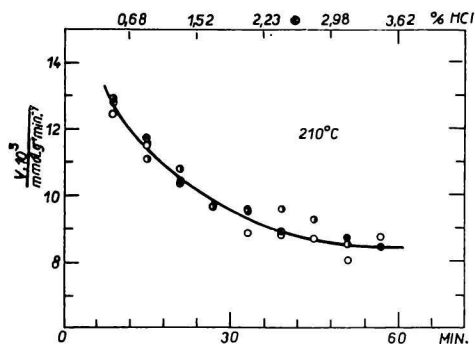


Obr. 1.
Závislosť množstva
odštiepeného chloro-
vodíka od času.

a 210 °C rýchlosť klesá asi po 3,5 % stupeň premeny a odštiepovanie potom pokračuje stálou rýchlosťou asi po 20 % stupeň premeny ako pri vyšších teplotách. Meranie množstva odštiepeného chlorovodíka pri 210 °C sa viackrát opakovalo, pričom sa menila hodnota návažku, rýchlosť toku dusíka i koncentrácia HCl v absorpčnom roztoku pred meraním. Pri týchto meraniach sa zistilo, že veľkosť návažku, rýchlosť toku dusíka i zmena podmienok absorpcie odštiepeného chlorovodíka nemá vplyv na priebeh odštiepovania. Niektoré výsledky týchto meraní sú na obr. 2 vyjadrené graficky závislosťou strednej rýchlosti odštiepovania od času a stupňa premeny.

Odštiepovanie HCl je reťazový proces [2, 8]. Pokles rýchlosti odštiepovania v počiatočných fázach procesu svedčí, že počet kinetických reťazcov pri níz-

kých stupňoch premeny sa s časom zmenšuje, pretože na začiatku reakcie sú iniciované i krátke kinetické reťazce. Na priebeh odštepovania chlorovodíka majú teda veľký vplyv iniciačné centrá — ich počet i poloha. Čím bližšie sú iniciačné centrá na uvažovanej makromolekule k sebe, tým kratšie sú kinetické reťazce.



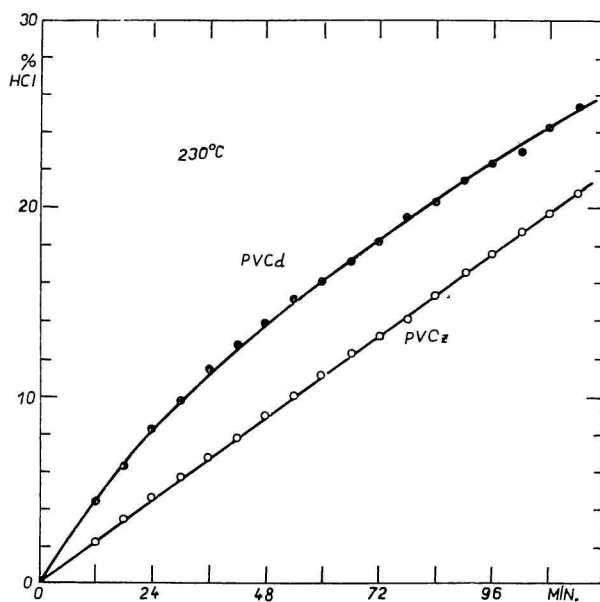
Obr. 2. Závislosť strednej rýchlosti odštepovania chlorovodíka od času a stupňa premeny. Nanesené body zodpovedajú výsledkom troch navzájom nezávislých meraní.

M. Imoto a T. Otsu [3] zistili, že počiatočná rýchlosť odštepovania HCl klesá s hodnotou polymerizačného stupňa, čo potvrdzuje predstavu o iniciácii odštepovania na koncoch reťazcov makromolekúl. Podľa B. Bauma a L. H. Wartmana [2] miestom iniciácie sú aj miesta vetvenia makromolekuly. Takisto je známe, že odštepovanie iniciujú aj peroxydy vbudované do reťazcov makromolekúl alebo nízkomolekulové peroxydy prítomné vo vzorke ako prímies. Otázku vplyvu prítomnosti peroxydických látok na priebeh odštepovania chlorovodíka skúmal E. J. Arlman [4]. Po pridaní benzoylperoxydu do skúmanej vzorky počiatočná rýchlosť odštepovania je vyššia než v čistej vzorke, neskôr klesá a nadobudne stálu hodnotu, ale vyššiu ako v čistej vzorke.

Ak predpokladáme, že iniciácia odštepovania HCl v prevažnej miere nastáva na koncoch reťazcov makromolekúl, rozhodujúci vplyv na priebeh kinetickej krivky má tvar distribúcie podľa molekulových váh. Pri frakciovaných vzorkách, ktorých distribučná krivka je úzka a strmá (fyzikálna polydisperzita vzorky je zanedbateľná), bude rýchlosť odštepovania chlorovodíka pri nízkych stupňoch premeny stála. V prípade vzoriek s veľkou fyzikálnou polydisperzitou rýchlosť odštepovania bude najvyššia na začiatku degradácie a so stupňom premeny bude klesať. Ak uvažujeme úzku frakciu PVC, podobný vplyv na priebeh odštepovania má „distribúcia“ postranných reťazcov pozdĺž vetvenej makromolekuly a ich dĺžky. Ak miesta vetvenia sú pravidelne rozložené pozdĺž makromolekuly a postranné reťazce sú pomerne dlhé, rýchlosť odštepovania pri nízkych stupňoch premeny je stála. Dĺžka lineárneho úseku kinetických kriviek v tomto prípade závisí od dĺžok postranných makromolekulových reťazcov a od ich pomeru k počtu monomérnych jednotiek medzi iniciačnými

centrami v miestach vetvenia. Ak postranné reťazce o rôznej dĺžke sú nepravidelne rozložené pozdĺž hlavného reťazca makromolekuly, na kinetickej krivke sa vôbec neobjaví lineárny úsek. Pridaním peroxydickej nízkomolekulovej látky zvýši sa počet iniciačných centier. Uvažujme vzorku PVC obsahujúcu lineárne makromolekuly o rovnakej dĺžke. Ak pridaný peroxyd iniciuje odštiepovanie chlorovodíka na reťazcoch makromolekúl v miestach rovnako vzdialených od seba, ako aj od koncov makromolekúl, rýchlosť odštiepovania pri nízkych stupňoch premeny bude stála. Taký prípad v skutočnosti nie je možný (rozdelenie nových iniciačných centier je náhodné) a rýchlosť odštiepovania so stupňom konverzie klesá. Ak vzhľadom na počet koncových skupín makromolekúl pridáme malé množstvo peroxydu, na začiatkoch kinetických kriviek sa objavia nelineárne úseky, ktorých dĺžka s množstvom pridaného peroxydu stúpa.

Uvedená predstava o dĺžkach kinetických reťazcov nie je v rozpore s radikálovým [8] ani s molekulovým [2] mechanizmom odštiepovania chlorovodíka. Z tejto predstavy vyplýva, že rýchlosť odštiepovania HCl v nijakom prípade nemôže so stupňom premeny stúpať. V závislosti od rozloženia iniciačných centier v určitých časových intervaloch klesá alebo je konštantná. V niektorých prípadoch lineárny úsek na kinetickej krivke vôbec nepozorujeme, ako je to na obr. 3, kde sú uvedené kinetické krivky odštiepovania HCl z PVC domácej a zahraničnej výroby. Pribeh odštiepovania chlorovodíka z PVC domácej výroby je podobný priebehu kinetických kriviek degradácie PVC, ktoré zistili R. R. Stromberg, S. Straus a B. G. Achhammer [9] meraním váhového úbytku skúmanej vzorky vo vákuu pri teplotách od 235 °C do 260 °C. Váhový úbytok je v prevažnej miere spôsobený odštiepaním chlorovodíka [10].



Obr. 3. Porovnanie kinetiky odštiepovania chlorovodíka z polyvinylchloridu domácej (PVCd) a zahraničnej (PVCz) výroby.

Významnú úlohu môžu pri terminácii kinetických reťazcov zohrať aj nepatrné množstvá prímiesí schopných terminovať reťazovú reakciu odštepovania. Keďže rozloženie týchto prímiesí vzhľadom na polohu iniciačných centier je náhodné, terminácia pri nízkych stupňoch premeny prejaví sa znižovaním rýchlosti odštepovania.

Efektívna aktivačná energia odštepovania chlorovodíka z PVC v toku dusíka sa vypočítala podľa Arrheniovej rovnice:

$$\log \frac{v}{\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}} = A - \frac{E}{2,303 \cdot R \cdot T},$$

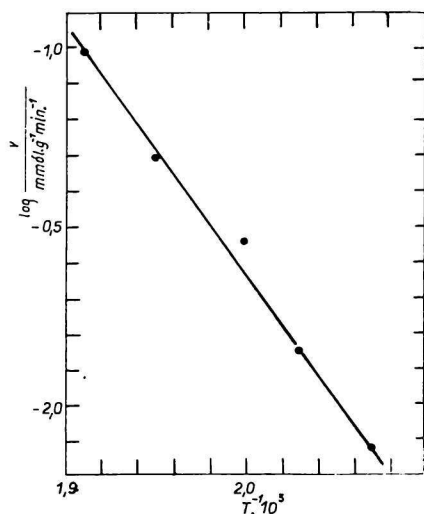
kde v = rýchlosť odštepovania HCl na lineárnych úsekoch kinetických kriviek,

R = plynová konštanta,

E = efektívna aktivačná energia,

T = teplota vyjadrená v °K.

Hodnoty štandardných odchýlok rýchlostí pri jednotlivých teplotách boli menšie než 3 %. Na obr. 4 je graficky znázornená závislosť logaritmu rýchlosti



Obr. 4. Závislosť rýchlosti odštepovania chlorovodíka od prevrátenej hodnoty teploty.

v od prevrátenej hodnoty absolútnej teploty. Hodnota efektívnej aktivačnej energie vypočítaná metódou najmenších štvorcov je 31 kcal . mól⁻¹. Podľa E. J. Arlmana [4] jej hodnota je 34 kcal . mól⁻¹ a G. Talamini a G. Pezzin uvádzajú 34 kcal . mól⁻¹. N. Grassie [11] na základe výsledkov meraní kinetiky degradácie polyvinylacetátu pre aktivačnú energiu odštepovania chlorovodíka z PVC predpokladá hodnotu 28 kcal . mól⁻¹. R. R. Stromberg, S. Straus a B. G. Achhammer [9] na základe meraní kinetiky váhových úbytkov vo vákuu pre vzorky PVC pripravené rozdielnymi spôsobmi zistili hodnoty 26, 30 a 32 kcal . mól⁻¹.

Súhrn

Uvádzajú sa výsledky meraní kinetiky odštepovania chlorovodíka z polyvinylchloridu v toku dusíka pri teplotách od 210 °C do 250 °C. Rýchlosť odštepovania klesá asi po 3,5 % stupeň premeny a potom jej hodnota je stála

asi po 20 % odštiepeného chlóru. Tento priebeh odštepovania HCl sa vysvetľuje rozložením iniciačných centier na reťazcoch makromolekúl — stupňom vetvenia, prítomnosťou peroxydov a tvarom distribúcie podľa molekulových váh. Nameraná hodnota efektívnej aktivačnej energie ($31 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) súhlasí s hodnotami uvedenými v literatúre.

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЩЕПЛЕНИЯ HCl ОТ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ТОКЕ АЗОТА

М. Лиси

Кафедра физической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Приводятся результаты измерений кинетики отщепления HCl от поливинилхлорида в токе азота в интервале температур 210—250°C. Скорость отщепления понижается, приблизительно, до 3,5 %-ной степени превращения, а после этого ее значение постоянно, приблизительно, до 20 % отщепленного хлора. Отщепление HCl таким способом объясняется расположением инициативных центров на цепях макромолекул — степенью разветвления, присутствием перекисей и формой распределения по молекулярным весам. Полученное значение эффективной энергии активации ($31 \text{ kkal} \cdot \text{моль}^{-1}$) находится в согласии литературными данными.

KINETIK DER THERMISCHEN ABSPALTUNG VON HCl AUS POLYVINYLCHLORID IM STICKSTOFFSTROM

М. Lisý

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse der Messung der Kinetik der Abspaltung von HCl aus Polyvinylchlorid im Stickstoffstrom bei Temperaturen von 210 bis 250 °C angeführt. Die Geschwindigkeit der Abspaltung sinkt etwa bis zu einem 3,5 %igen Umwandlungsgrad, und hierauf ist deren Wert etwa bis zu 20 % abgespaltenen Chlors stabil. Dieser Verlauf des Abspaltens von HCl wird durch die Verteilung der Startreaktionszentren auf den Ketten der Makromoleküle — durch den Grad der Verzweigung, die Anwesenheit von Peroxyden, und durch die Distributionsform gemäss den Molekulargewichten erklärt. Der gemessene Wert der effektiven Aktivierungsenergie ($31 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$) stimmt mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.

LITERATÚRA

1. Talamini G., Pezzin G., *Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden IV*, A1. Verlag Chemie, Weinheim 1959.
2. Baum B., Wartman L. H., *J. Polymer Sci.* **28**, 537 (1958).
3. Imoto M., Otsu T., *J. Inst. Polyt. Osaka*, **4C**, 124 (1953).
4. Arlman E. J., *J. Polymer Sci.* **12**, 547 (1954).
5. Cittadini A., Paolillo P., *Chim. e Ind.* **41**, 980 (1959).
6. Calagero Corso, *Chim. e Ind.* **43**, 8 (1961).
7. Lisý M., *Sborník prác Chemickej fakulty SVŠT I*, 75. Bratislava 1962.
8. Winkler D. E., *J. Polymer Sci.* **35**, 3 (1959).
9. Stromberg R. R., Straus S., Achhamer B. G., *J. Polymer Sci.* **35**, 355 (1959).
10. Bersch Ch. F., Harvey M. R., Achhamer B. G., *J. Research Nat. Bur. Standards* **60**, 481 (1958).
11. Grassie N., *Chem. Ind.* **1954**, № 2, 161.

Do redakcie došlo 22. 10. 1962

Adresa autora:

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