

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:542.944

АВТОМАТИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Непочатых О. В., Абдуллин М. И., Минскер К. С., Заиков Г. Е.

Описана высокочувствительная автоматическая установка, позволяющая измерять скорость дегидрохлорирования хлорсодержащих полимеров.

Основной реакцией деструкции хлорсодержащих полимеров (гомо- и сополимеров винилхлорида (ВХ), хлорированного ПЭ, полихлоропрена, хлорбутилкаучука и др.) является дегидрохлорирование макромолекул. При изучении деструкции указанных полимерных продуктов при относительно невысоких температурах 313–403 К или при дегидрохлорировании полимеров с низким содержанием хлора приходится сталкиваться с проблемой измерения весьма низких значений скоростей элиминирования HCl, что предопределяет необходимость использования методов с высокой чувствительностью и желательно автоматизированных.

Традиционные методики определения HCl, основанные на титровании щелочью или солями Hg, неприемлемы ввиду их относительно низкой чувствительности ($\sim 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л HCl).

Наиболее удобным для автоматизации методом является потенциометрия, поскольку результаты измерений представлены непосредственно в виде электрических сигналов. Однако при использовании серийных ион-селективных электродов и электродов сравнения этот метод не обеспечивает требуемую точность кинетических измерений, так как ион-селективные электроды и электроды сравнения обладают значительными непостоянными диффузионными потенциалами и загрязняют исследуемый раствор хлорид-ионами вследствие утечки или диффузии внутриэлектродных электролитов. Применение солевых мостиков не исключает загрязнения анализируемого раствора и дополнительно вызывает возникновение диффузионных потенциалов.

Из изложенного выше следует, что электроды для кинетических измерений должны отвечать следующим требованиям: не содержать растворов галогенидов, которые могут дифундировать сквозь чувствительную мембрану или фритту (электролитический контакт) электрода; обладать минимальными диффузионными потенциалами.

Указанным требованиям отвечают ион-селективные электроды, чувствительная мембрана которых сформирована на металлической подложке, поскольку такие электроды не содержат электролита и не загрязняют исследуемый раствор. В качестве электрода сравнения можно применять насыщенный ртутно-сульфатный электрод или систему без переноса.

Разработана многоканальная высокочувствительная автоматическая установка, позволяющая изучать кинетику распада галоидсодержащих полимеров в автоматическом режиме (рис. 1). Она содержит терmostатируемые реакторы 1, электродные ячейки 2 с усилителями 3, коммутатор 4, фильтр постоянного тока 5, цифровой вольтметр В7-16А 6, устройство управления 7, кварцевый таймер СТЦ-1 8, устройство ввода информации в ЭВМ 9 и микро-ЭВМ 10 с оперативной памятью 128 Кбайт.

В электродных системах использованы ртутно-галогенидные ион-селективные электроды, приготовленные следующим образом. На впаянную в стеклянную трубку платиновую проволоку осаждена металлическая ртуть из подкисленного азотной кислотой раствора $Hg_2(NO_3)_2$ переменным током со скважностью 0,7–0,8 (соотношение действующих напряжений отрицательных и положительных полупериодов) при токе 1–5 мА, после чего ртутное покрытие анодируют током такой же формы, силой 0,5 мА в 0,1 н. растворе HCl.

В качестве противоэлектродов использованы насыщенные ртутно-сульфатные или стеклянные электроды.

Указанные электродные системы не загрязняют исследуемый раствор галогенид-ионами, не обладают изменяющимися диффузионными потенциалами, характеризу-

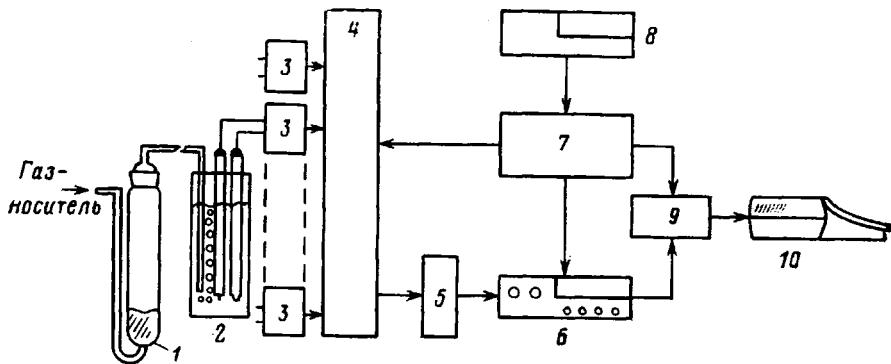


Рис. 1

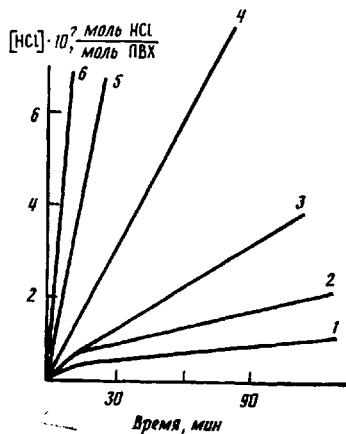


Рис. 2

Рис. 1. Структурная схема установки. Обозначения в тексте

Рис. 2. Кинетические зависимости дегидрохлорирования ПВХ в атмосфере O_2 при 333 (1), 343 (2), 353 (3), 363 (4), 373 (5) и 383 К (6)

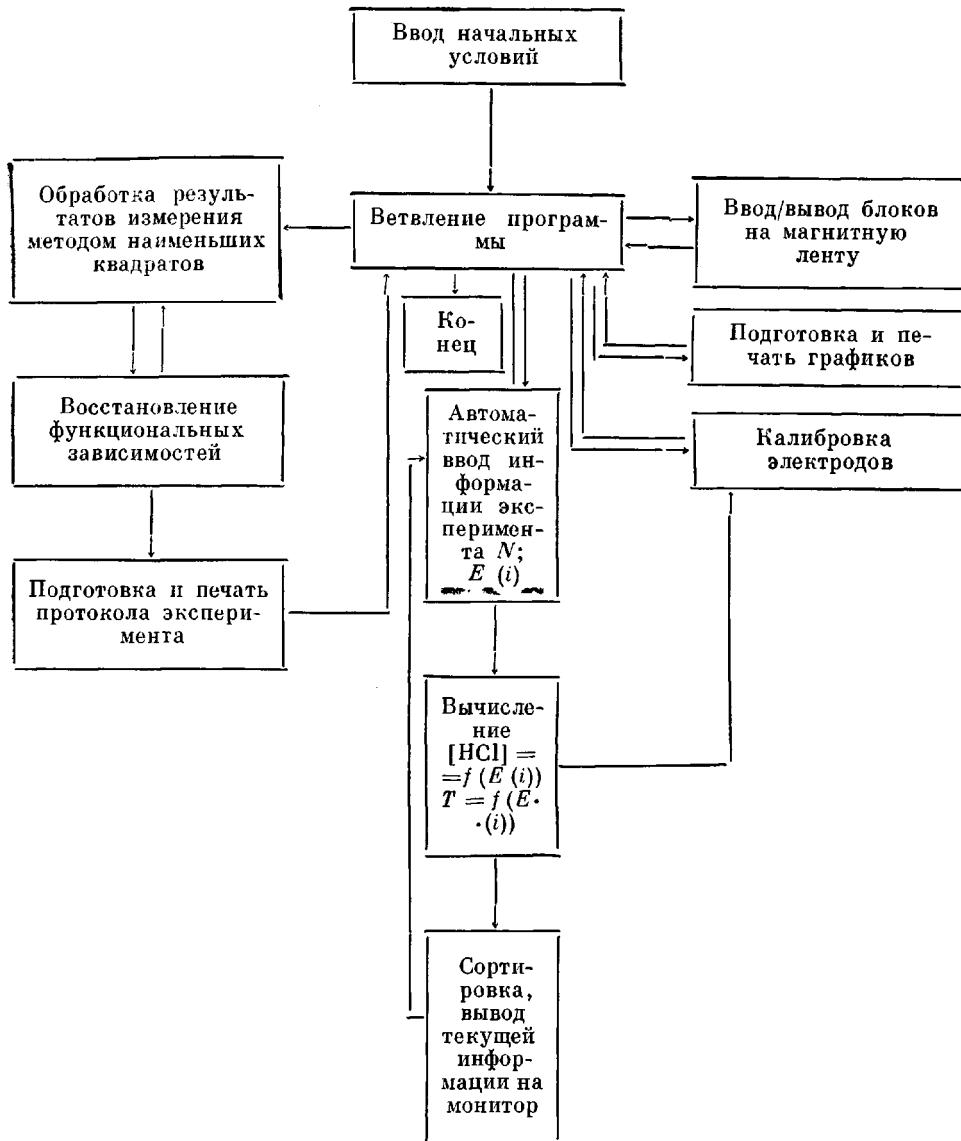
ются высокой чувствительностью вследствие малой растворимости галогенидов ртути (I).

Установка функционирует следующим образом. Выделяющийся в процессе деструкции полимера HCl уносится из зоны реакции током газа-носителя (N_2 , Ar, O_2 или другой газ) и поглощается в электродной ячейке, содержащей точно известное количество бидистилированной воды. ЭДС электродной системы усиливается соответствующим высокомощным усилителем и посредством коммутатора через фильтр постоянного тока поступает на вход цифрового вольтметра. Устройство управления, связанное с кварцевым таймером, вырабатывает сигналы управления коммутатором, запуска цифрового вольтметра, сигнал ввода в ЭВМ номера канала измерения и сигнал ввода показаний вольтметра в ЭВМ. Результат каждого измерения передается в ЭВМ в виде информации в 5 байтов: байт 1 — номер канала измерения, байты 2—5 — ввод показаний цифрового вольтметра по порядку.

Устройство управления снабжено переключателями, обеспечивающими выбор необходимого для работы числа каналов измерения. Электродные усилители, коммутатор, устройство управления и устройство ввода в ЭВМ оригинальные и собраны на микросхемах серий K284 и K155.

Установка работает с применением языка БЕЙСИК-ЗА, расширенного под программами в машинных кодах: 1, 2 — ввод, вывод текстовой информации; 3, 4 — вызов расширенной памяти ЭВМ; 5 — обслуживание ввода информации в эксперименте; 6 — координатная адресация маркера дисплея. Ниже приведена блок-схема программы CLOR, обеспечивающая выполнение автоматических измерений, калибровку электродов, сортировку и математическую обработку результатов. Предусмотрена возможность регистрации температуры в реакторах с помощью термопар параллельно с регистрацией выделяющегося HCl, результаты выводятся на дисплей или печать в виде констант, графических зависимостей или таблиц.

С помощью описанного выше прибора изучена, например, низкотемпературная (при 313—403 К) термоокислительная деструкция ПВХ. Реальная чувствительность прибора составила $\sim 1 \cdot 10^{-13}$ моль HCl/моль ПВХ·с⁻¹ (чувствительность методом титрования лишь $\sim 1 \cdot 10^{-8}$ моль HCl/моль ПВХ·с⁻¹) при объеме воды в электродной ячейке 5 мл, павеске ПВХ 1 г и времени эксперимента 2 ч.



Кинетические зависимости дегидрохлорирования ПВХ при 333–383 К приведены на рис. 2; при температурах 353 К и ниже на начальных участках наблюдается нелинейная зависимость количества выделившегося HCl от времени деструкции полимера. По-видимому, это связано с процессом десорбции из ПВХ HCl, который мог накопиться в полимере в процессе его хранения. Начиная со времени >15 мин кинетика деструкции ПВХ характеризуется линейной зависимостью.

Принято считать [1, 2], что закономерности деструкции ПВХ при относительно низких температурах (ниже 373–383 К) принципиально ничем не отличаются от деструкции при более высоких температурах, а энергия активации процесса низкотемпературной деструкции совпадает с энергией активации, полученной при изучении деструкции ПВХ в области более высоких температур.

Результаты проведенных экспериментов не согласуются с этим выводом. Выше 363 К энергия активации процесса E термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ равна 139 ± 2 кДж/моль. При более низких температурах наблюдается изменение E ; при ≤ 353 К $E = 151 \pm 3$ кДж/моль.

Таким образом, разработанная высокочувствительная автоматическая установка позволяет проводить прямые измерения скорости деструкции полимеров ВХ при температурах, близких к эксплуатационным. Следует отметить, что при применении соответствующих ион-селективных электродов установка может быть с успехом использована не только для изучения деструкции хлорсодержащих полимеров, но и других хлор-, бром-, иод-содержащих полимерных или низкомолекулярных продуктов, характеризующихся низкими скоростями элиминирования галоидоводорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Palma G., Carenza M. // J. Appl. Polymer Sci. 1970. V. 14. № 7. P. 1737.
2. Kisbore K., Prasad G. // Colloid. Polymer Sci. 1980. № 2. P. 125.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию:
20.XI.1986:

AUTOMATIC PLANT FOR STUDY OF LOW-TEMPERATURE DEHYDROCHLORINATION OF CHLORINE-CONTAINING POLYMERS

Nepochatykh O. V., Abdullin M. I., Minsker K. S., Zaikov G. Ye.

Summary

The high-sensitive automatic plant permitting to measure the rate of dehydrochlorination of chlorine-containing polymers is described.