

EXPERIMENTE ÜBER HEIMISCHE HERSTELLUNG VON NACHCHLORIERTEM PVC

Von

Z. CSÜRÖS, M. GROSZMANN und B. ZSUFFA

Organisch-Chemisches Technologisches Institut der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 2. November 1957)

Einführung

Das PVC zeichnet sich auch unter den sich auf allen Gebieten der Technik verbreitenden Kunststoffarten durch seine außerordentlich vielseitige Verwendbarkeit aus. Neben seinen vielen vorteilhaften Eigenschaften wurde seine relativ schwache filmbildende Eigenschaft resp. Löslichkeit dadurch erhöht, daß der Chlorgehalt des Polymers mit Nachchlorieren ungefähr auf 65% gesteigert wurde; auf diese Weise erreicht man ein solches Produkt, welches in den meisten der industriellen Lösungsmittel löslich ist und nach Eintrocknen einen dauerhaften Film liefert.

Der Gebrauch des nachchlorierten PVC-s ist in erster Linie bei Kleben von PVC zu PVC verbreitet, aber auch auf anderen Gebieten (z. B. Schuhindustrie) ausgedehnt. In nicht feuergefährlichem Lösungsmittel gelöst, bietet es ein vorzügliches Klebemittel.

Alle bei uns verwendeten, nachchlorierten PVC-Sorten sind ausländischer Herkunft und obwohl inländische Versuche zwecks heimischer Herstellung durchgeführt wurden, ist es bis jetzt nicht gelungen, auf diesem Gebiete eine endgültige Lösung zu finden. Der Zweck dieser Arbeit war, die optimalen Parameter der Herstellung von nachchloriertem PVC (PC) in Laboratoriumsmaße auszumessen, ferner die Forderungen der Wirtschaftlichkeit in Betracht ziehend, solche Angaben zu liefern, welche — über die in Lizenzen niedergelegten Verfahren — geeignet sind, Grundlage industrieller Herstellung zu sein.

Literatur

Es wäre unzweckmäßig, die in der Fachliteratur beschriebenen oder in Lizenzen niedergelegten Verfahren bekanntzugeben; wir werden nur die sich im Laufe der Jahre herausgebildeten wichtigeren Herstellungsverfahren zusammenfassen.

Gemäß den ersten Patenten der I. G. [1] war das Ausgangsmaterial ein in Butylazetat bis 10%ig lösbares PVC. Dies wurde in verschiedenen chlorier-

ten Lösungsmitteln (z. B. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dichloräthan) suspendiert, dann wurde Chlor in Gegenwart von Chlorübertäger (PCl_5 , PCl_3 , SbCl_5 , SbCl_3 , BF_3 , AlCl_3) durch die zum Sieden gebrachte Suspension geblasen. Nach Verlauf vom Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels abhängender verschiedener Zeitdauer (in einem Lösungsmittel von höherem Siedepunkt nach kürzerer Zeit) geschah das Chlorieren unter gleichzeitiger Salzsäure-Entwicklung, was durch die Lösbarkeit einer ausgenommenen Probe kontrolliert wurde. Der Prozeß wurde beendet, als das Produkt sich in Azeton vollständig aufgelöst hatte. Das Chlorsäuregas und das Chlorgas wurden mit Hilfe von N_2 - oder CO_2 -Einblasen in großem entfernt, dann wurde der Lösung Methanol zugegeben und das ausgeschiedene PC filtriert. Nach Trocknen wurde das PC in Mischungen verschiedener Verhältnisse von Methylenchlorid, Aethylazetat bzw. Zylohexanon — dem Ziel der Verwendung des Klebemittels entsprechend — aufgelöst. Im Laufe des bei höherer Temperatur durchgeführten Chlorierens wurde das Molekül abgebaut, was auch deswegen vorteilhaft ist, weil aus einem Produkt kleineren Molekulargewichtes eine Lösung mit höherem Trockensubstanzgehalt hergestellt werden kann.

Der Nachteil des Prozesses ist, daß er mit großen Lösungsmittel-Mengen arbeitet und das Lösungsmittel vor einer neueren Verwendung vom Fällungsmittel fraktioniert werden muß.

Ein anderer Prozeß [2] beruht darauf, daß das sich im Laufe des Chlorierens in Suspendierungsmedien lösende Produkt nicht abgeschieden wird, sondern solch eine Ausgangskonzentration gewählt wird, welche die unmittelbare Aufwendung der fertigen Lösung zwecks Kleben ermöglicht. Der Nachteil dieses zweifellos billigeren Verfahrens besteht darin, daß das Entfernen des Chlors bzw. der Chlorsäure aus dem System Schwierigkeiten bereitet.

Ein weiteres Verfahren [3] beruht auf kontinuierlichem Chlorieren. Die PVC-Lösung und das Chlor werden durch ein Chlorübertragungsmittel enthaltendes Rohr geleitet und das Chlorieren bzw. der Molekülabbau werden in gewünschtem Maße durch Regulierung der Temperatur erreicht.

Es gibt auch zahlreiche, wenig bedeutende Prozesse [4, 5], laut welcher das gewünschte Chlorieren bzw. der erforderliche Abbau mit Hilfe von verschiedenen Kunstgriffen zu erreichen ist.

Es ist zu bemerken, daß die Chlorierungsreaktion sehr empfindlich ist. Es kommt häufig vor, daß die Reaktion gar nicht beginnt, wogegen in anderen Fällen auch der Abbau oder die Verkohlung des Produkts erfolgen kann. Deswegen müssen die Parameter des Chlorierens ausgemessen und in der Hand gehalten werden.

Eigene Versuche

Es wurden Informationsversuche im wesentlichen auf Grund der I. G.-Patente durchgeführt. Es wurde festgestellt, daß unter den Katalysatoren das PCl_5 sehr aktiv, wogegen das AlCl_3 nur schwach katalysiert. Mit Hinsicht darauf, daß die Arbeit mit PCl_5 gefährlich und unbequem ist, wurde auch das TiCl_4 ausprobiert. Auch damit konnten gute Erfolge erzielt werden.

Von den verwendeten Lösungsmitteln lieferten das Chloroform und der Tetrachlorkohlenstoff wegen ihrer niedrigen Siedepunkte zu lange Chlorierungszeiten. Als das beste bewährte sich das Dichloräthan (etwa bei 120°C), wogegen in Tetrachloräthan das Material sich schon bei 150°C zersetzte.

Die optimale Zeitdauer der Reaktion betrug etwa 6 Stunden. Obgleich es möglich ist, diese Zeitdauer abzukürzen, sind doch in diesem Falle die Eigenschaften des gewonnenen Produktes nicht befriedigend. Das Chlorieren wurde in jedem Falle bis zu einem Chlorgehalt von 65% durchgeführt. Die erhaltenen Daten wurden in den Tabellen I, II und III zusammengefaßt.

Tabelle I

Die Wirksamkeit verschiedener Katalysatoren beim Chlorieren von PVC »P« in Funktion der Chlorierungszeit. Lösungsmittel: Dichloräthan; Temperatur: 118°C ; Katalysatormenge: 5 %

Katalysator	Chlorierungszeit	Lösbarkeit des Produktes in Azeton
PCl_5	6 Stunden	vollständig löslich
PCl_3	8 ..	vollständig löslich
FeCl_3	12 ..	unlöslich*
AlCl_3	12 ..	unlöslich*
TiCl_4	8 ..	vollständig löslich
TiCl_4	6 ..	teilweise löslich
$\text{TiCl}_4 + \text{PCl}_5$	5 ..	vollständig löslich

* Der Chlorgehalt hat sich nicht erhöht.

Aus den obigen Angaben ist es ersichtlich, daß im Falle von Anwendung eines Mischkatalysators die Chlorierungszeit ein wenig herabgesetzt wird.

Die Anwendung von großen Katalysatormengen ist nicht zweckmäßig, da deren Entfernen aus dem fertigen Produkt zu schwer ist.

Es ist zu ersehen, daß der Chlorierungsgrad sich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff auch nicht nach 12 Stunden als genügend erwies, wogegen in Tetrachloräthan auch der Zerfall des Produktes schnell erfolgte.

Es ist ersichtlich, daß eine zehnfache bzw. zwanzigfache Lösungsmittelmenge keinen bedeutenden Unterschied hervorruft; es ist daher zweckmäßig,

Tabelle II

Die Abhängigkeit der Chlorierungszeit des PVC »P« von der Qualität des Lösungsmittels.
Katalysator: 5% TiCl_4

Lösungsmittel	Temperatur °C	Chlorierungszeit Stunden	Charakter des Produktes
Chloroform	69	12	in Azeton unlöslich
Tetrachlorkohlenstoff	80	12	in Azeton teilweise löslich
Dichloräthan	118	8	in Azeton vollständig löslich
Tetrachloräthan	150	2	schwarz-braun, zersetzt

Tabelle III

Eigenschaften von PVC »P«-Mustern verschiedener Chlorierungszeiten. Katalysator: 5% TiCl_4 ; Lösungsmittel: Dichloräthan; Temperatur: 118° C

Chlorierungszeit Stunden	Lösungs- mittel PVC	Charakter des Produktes
2	10 : 1	in Azeton teilweise löslich
2	20 : 1	teilweise löslich
4	10 : 1	löslich mit wenigem Rückstand
4	20 : 1	fast vollständig löslich
8	10 : 1	vollständig löslich
8	20 : 1	vollständig löslich

eine zehnfache Lösungsmittelmenge zu verwenden. Kleinere Lösungsmittelmengen dürfen nicht angewendet werden, weil in solchem Falle das Bobbeln des Chlors ungleich wäre.

Experimenteller Teil

Ein Sulfonierungskolben von 1,5 l Inhalt wurde mit Mischer, Rückfluß-Kühler, Thermometer und Gaseinleitungsrohr versehen. Zur Heizung wurde Ölbad verwendet. Das Chlor wurde aus einer Bombe durch einen schwefelsäurigen Blasenähler-Wascher eingeleitet. Um das entstandene Chlorsäuregas und den Chlorgasüberfluß zu binden, wurde dem Rückfluß-Kühler ein PVC Ableitungsrohr zugeschaltet, welches über das Niveau einer 10%igen NaOH-Lösung reichte; die NaOH-Lösung befand sich in einem größeren Gefäß (zylindrischer Behälter von 10 l Inhalt). 100 g PVC »P« (Molekulargewicht: 70 000) wurde in 1 l Lösungsmittel suspendiert, in den Kolben eingemessen und dann langsam zum Sieden gebracht. Nachher wurde die Einführung des

Chlors mit einer Geschwindigkeit von ca. 1 Blase/Sekunde angefangen. Vor der Zugabe des Katalysators wurden die Heizung und die Chloreinführung eingestellt, um das Aufschäumen zu vermeiden. Im Laufe der Reaktion wurden zeitweise — zweckmäßig durch den Thermometerstutzen — Proben genommen und ihre Löslichkeit wurde in Azeton geprüft.

Nach Beendigung des Chlorierens wurde durch die noch heiße Lösung Stickstoff geleitet, um das Chlor und die Chlorsäure aus dem System je erfolgreicher zu entfernen. Während des Chlorierens hat sich das PVC aufgelöst und es entstand eine viskose, schwach braun gefärbte Lösung, die nach Abkühlen noch zähflüssiger wurde. Das Produkt erwies sich ziemlich heterogen; mit Hilfe von fraktionierter Fällung (z. B. durch Methanol-Zugabe) wurden mehrere Fraktionen von verschiedenen Molekulargewichten separiert. Für die Praxis ist es entsprechend, wenn das Produkt in Azeton vollständig löslich ist und über einen Trockensubstanzgehalt von 12% verfügt. Verwendete Chemikalien: in Schkopau hergestelltes PVC »P« mit einem Molekulargewicht von ca. 70 000, Lösungsmittel: CHCl_3 , CCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, außerdem Methanol und Azeton von »purum« Reinheitsgrad, und von »Import«-Qualität. Katalysatoren: PCl_5 , PCl_3 , FeCl_3 , AlCl_3 , TiCl_4 in »Puriss.« Qualität.

Zusammenfassung

Es wurden die Nachchlorierungsverhältnisse des PVC in verschiedenen Lösungsmitteln, mit verschiedenen Katalysatoren, in Abhängigkeit der Zeit geprüft. Es wurde festgestellt, daß sich die Reaktion in Lösungsmitteln von höherem Siedepunkt schneller abspielt, die Verwendung einer höheren Temperatur ist aber ohne die Gefahr des Zersetzens des Produktes nicht empfehlenswert. Außer den in der Fachliteratur erwähnten Katalysatoren wurde auch eine Katalysatormischung ausprobiert. Es wurde festgestellt, daß mit Hilfe eines Mischkatalysators von TiCl_4 - PCl_5 eine kürzere Chlorierungszeit erreicht werden kann, als einzelweise mit den zwei Komponenten. Die Reaktion ist sehr empfindlich, deshalb müssen die Angaben über Temperatur, Konzentration und Chlorierungszeit zwecks Gewinnung eines Endproduktes gleichen Charakters genau eingehalten werden.

Literatur

1. HENCKEL, A.: D. R. P. 1,556,719.
2. MÜLLER, H.: D. R. P. 1,656,547.
3. WYSS, N.: Norsk Patent 22,681.
4. GRIGNARD: Chimie Organique, Bd. 16, S. 625. Verlag Masson, Paris 1935.
5. KRÜGER, K.: Kunststoffe, 35, 115 (1952).

Prof. Z. CSÜRÖS }
 M. GROSZMANN } Budapest, Műegyetem rakpart 3.
 B. ZSUFFA }

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki felelős: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1958. I. 2. — Terjedelem: 5,75 (A/5) ív, 24 ábra

Akadémiai Nyomda, Budapest, V., Cserlőczy u. 2. — 44332/58 — Felelős vezető: Bernát György