

# EXPERIMENTE ÜBER HERSTELLUNG VON NACHCHLORIERTEM PVC. II

Von

Z. CSÚRÓS, M. GROSZMANN und B. ZSUFFA

Institut für Organisch-chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 21. Mai 1958)

In einer vorangehenden Mitteilung [1] referierten wir über die das Nachchlorieren des PVC beeinträchtigenden Parameter. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über unsere Untersuchungen über Chlorgehalt und Molekulargewicht des nachchlorierten PVC.

Wir chlorierten das PVC in Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthan, Dichloräthan und Monochlorbenzol. Als Katalysator verwendeten wir Titan-tetrachlorid, Phosphor-pentachlorid, Antimon-trichlorid und Bor-trifluorid. In der Auswahl der Lösungsmittel waren Anschaffungsmöglichkeit und Wirtschaftlichkeit die Hauptgesichtspunkte.

Die erste Versuchsreihe führten wir in Lösung in Tetrachlorkohlenstoff beim Siedepunkt des Lösungsmittels aus. Die Versuchsergebnisse sind aus Tab. I ersichtlich.

Tabelle I

Chlorierung in Kohlenstofftetrachlorid mit verschiedenen Katalysatoren. Temperatur 78° C.  
Die Produkte sind in Aceton unlöslich

| Nr. | Katalysator       | Dauer<br>des<br>Chlorierens<br>Stunde | Chlor<br>% | Mol. Gew. in<br>1000 |
|-----|-------------------|---------------------------------------|------------|----------------------|
| 1   | PCl <sub>5</sub>  | 12                                    | 57,0       | 33                   |
| 2   | SbCl <sub>5</sub> | 8                                     | 56,2       | 52                   |
| 3   | TiCl <sub>4</sub> | 8                                     | 56,7       | 52                   |

Wie aus der Tabelle ersichtlich, nahm das Produkt trotz langer Chlorierungsdauer und hoher Konzentration der Katalysatoren kaum Chlor auf (ursprünglicher Chlorgehalt 55%), und auch das Molekulargewicht änderte sich praktisch nicht.

In der zweiten Versuchsreihe führten wir die Chlorierung in der Lösung in Dichloräthan aus. Die Ergebnisse sind aus Tab. II ersichtlich.

Wie ersichtlich, konnte unter den gegebenen Versuchsbedingungen ein Chlorgehalt von 64—65% nicht erreicht werden. Zwischen dem Chlorgehalt und dem Molekulargewicht der Produkte zeigt sich kein enger Zusammen-

Tabelle II

Chlorieren in Dichloräthan mit verschiedenen Katalysatoren. Chlorierungsdauer 5 Stunden  
Temperatur 82—84° C. Die Produkte sind in Aceton löslich

| Nr. | Katalysator<br>Benennung | Menge<br>% | Chlor<br>% | Mol. Gew. in<br>1000 |
|-----|--------------------------|------------|------------|----------------------|
| 4   | —                        | —          | 57,9       | 47                   |
| 5   | TiCl <sub>4</sub>        | 1          | 58,9       | 50                   |
| 6   | TiCl <sub>4</sub>        | 3          | 62,2       | 40                   |
| 7   | TiCl <sub>4</sub>        | 5          | 60,3       | 46                   |
| 8   | PCl <sub>5</sub>         | 3          | 59,8       | 41                   |
| 9   | PCl <sub>5</sub>         | 5          | 61,0       | 50                   |
| 10  | SbCl <sub>3</sub>        | 5          | 60,0       | 49                   |
| 11  | BF <sub>3</sub>          | 3          | 60,0       | 50                   |

hang. Es kann festgestellt werden, daß bei dieser Temperatur durch Verwendung von Katalysatoren etwa 2% mehr Chlor eingeführt werden konnte als ohne Katalysatoren. Das beste Ergebnis wurde im Versuch 6 unter Verwendung von 3% Titan-tetrachlorid erhalten. Weitere Erhöhung der Konzentration des Katalysators erhöht den Chlorgehalt nicht wesentlich.

Die dritte Versuchsreihe wurde in Tetrachloräthan ausgeführt. Die Ergebnisse zeigt Tab. III.

Tabelle III

Chlorierung in Tetrachloräthan mit verschiedenen Katalysatoren. Chlorierungsdauer 3,5 Stunden,  
Temperatur 130—136° C. Die Produkte sind in Aceton löslich

| Nr. | Katalysator<br>Benennung | Menge<br>% | Chlor<br>% | Mol. Gew. in<br>1000 |
|-----|--------------------------|------------|------------|----------------------|
| 12  | —                        | —          | 62,7       | 42                   |
| 13  | TiCl <sub>4</sub>        | 1          | 60,9       | 49                   |
| 14  | TiCl <sub>4</sub>        | 3          | 62,5       | 51                   |
| 15  | TiCl <sub>4</sub>        | 5          | 61,7       | 39                   |
| 16  | SbCl <sub>3</sub>        | 3          | 61,3       | 39                   |
| 17  | SbCl <sub>3</sub>        | 5          | 64,7       | 29                   |
| 18  | PCl <sub>5</sub>         | 5          | 61,0       | 52                   |
| 19  | TiCl <sub>4</sub>        | 3          | 60,7       | 46                   |

Die Chlorierung wurde nicht beim Siedepunkt (146,3° C) ausgeführt, um die Bildung etwaiger Zersetzungsprodukte zu vermeiden. Wie ersichtlich, geht die Degradierung des Moleküls nicht immer parallel mit der Chloraufnahme. Das am stärksten chlorierte Produkt erhielten wir im Versuch 17.

Im Versuch 19 chlorierten wir in höherer Konzentration (240 g/Liter), um festzustellen, ob die Chlorierung des PVC auch bei höheren Trockensubstanzgehalt ausführbar sei. Die Chloraufnahme war befriedigend. Wenn demnach sonstige Eigenschaften (Präzipitierbarkeit) des Produktes entsprechend sind, verwendet man bei Chlorierung in industriellem Ausmaß zweckmäßig weniger Lösungsmittel.

Die vierte Versuchsreihe wurde in Monochlorbenzol ausgeführt. Tab. IV zeigt die Versuchsergebnisse.

Tabelle IV

Chlorierung in Monochlorbenzol mit verschiedenen Katalysatoren. Temperatur 130—132° C. Chlorierungsdauer 4,5 Stunden. Die erhaltenen Produkte sind in Aceton löslich

| Nr. | Katalysator Benennung | Menge % | Chlor % | Mol. Gew. in 1000 |
|-----|-----------------------|---------|---------|-------------------|
| 20  | —                     | —       | 59,2    | 52                |
| 21  | TiCl <sub>4</sub>     | 1       | 58,2    | 48                |
| 22  | TiCl <sub>4</sub>     | 3       | 59,3    | 50                |
| 23  | TiCl <sub>4</sub>     | 5       | 59,4    | 49                |
| 24  | SbCl <sub>3</sub>     | 5       | 58,3    | 50                |
| 25  | BF <sub>3</sub>       | 5       | 59,3    | 50                |

Beim Vergleich der in Tab. III und IV enthaltenen Daten ist zu ersehen, daß die Chloraufnahme und die Degradation des Moleküls im Chlorbenzol wesentlich geringer sind als in Tetrachloräthan, bei sonst gleichen Versuchsbedingungen.

In der fünften Versuchsreihe verwendeten wir als Katalysator ein Gemisch aus TiCl<sub>4</sub> und BF<sub>3</sub>. Die Chlorierungen wurden in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt. Die Versuchsergebnisse zeigt Tab. V.

Tabelle V

Chlorierung mit gemischtem Katalysator in verschiedenen Lösungsmitteln. Zusammensetzung des Katalysatorgemisches : 3% TiCl<sub>4</sub> und 2% BF<sub>3</sub>. Wir verwendeten den Anisolkomplex des BF<sub>3</sub>

| Nr. | Lösungsmittel   | Temp. °C | Chlorierungs-dauer Stunden | Chlor % | Mol. Gew. in 1000 |
|-----|-----------------|----------|----------------------------|---------|-------------------|
| 26  | Chlorbenzol     | 130—132  | 4,5                        | 60,2    | 48                |
| 27  | Dichloräthan    | 82—84    | 5                          | 58,5    | 50                |
| 28  | Tetrachloräthan | 130—132  | 3,5                        | 60,7    | 49                |

Die Daten der Tabelle zeigen, daß durch Verwendung vom Mischkatalysatoren nur mäßige Ergebnisse in bezug auf Chlorierung und Degradation zu erzielen sind.

### Versuchsmethodik

Zur Chlorierung verwendeten wir den in unserer früheren Mitteilung [1] beschriebenen Apparat.

Zur Entfernung chlorhaltiger Spuren des Lösungsmittels wurden die zur Analyse verwendeten Anteile der herauspräparierten Produkte durch wiederholtes Lösen in Methanol bei 0° C und Präzipitieren gereinigt. Die Chlorbestimmung erfolgte nach PIRIA [2]. 0,1—0,2 g Substanz wurde mit Kalk geglüht, wodurch der Chlorgehalt der Substanz in CaCl<sub>2</sub> überführt wurde. Dieser wurde in wässriger Lösung als Chlorid bestimmt.

Das Molekulargewicht bestimmten wir viskosimetrisch. Wir arbeiteten nach der Molekulargewichtsbestimmung für PVC von DOTY und MISCHUK [3]. Im untersuchten Konzentrationsbereich besteht ein Linearer Zusammenhang zwischen  $\frac{\eta_{\text{spez.}}}{C}$  und der Konzentration in g/Liter.

### Anhang

Die Berechnung der Grenzwiskosität ( $\eta$ ) erfolgte nach der Gleichung von SCHULZ und BLASCHKE [4]:

$$(\eta) = \frac{\eta_{\text{spez.}}}{C(1 + K \cdot \eta_{\text{spez.}})}$$

Liegt der Wert von  $\eta_{\text{spez.}}$  zwischen 0,1—0,3, so ist der Wert von  $K$  gleich 0,5. Nach STAUDINGER ist die Grenzwiskosität linearer Kettenmoleküle dem Molekulargewicht proportional.

$$(\eta) = K_m \cdot M \text{ bzw.}$$

$$(\eta) = K_m \cdot M^a$$

wo  $K_m$  und  $a$  von dem Polymeren und vom Lösungsmittel abhängige Konstanten bedeuten. Bei der Viskositätsmessung von PVC in Cyklohexanon erhielten RUTOWSKI und TSCHEBOTARWSKI [5] folgenden Zusammenhang:

$$\eta_{\text{cyclohexanon}} = 1,16 \cdot 10^{-5} \cdot M^{-0,85},$$

worin  $K_m = 1,16 \cdot 10^{-5}$ ,  
 $a = 0,85$  ist.

Hieraus ergibt sich das Molekulargewicht  $M = 6,9 \cdot 10^{-5} (\eta)^{-1,18}$ .

Zur Molekulargewichtsbestimmung des PC bedienten wir uns obigen Zusammenhanges.

Die Einwaagen betragen 0,05 g/50 ml. Um die Lösung der Substanz zu sichern, wurde 48 Stunden vor der Messung eingewogen. Die Auslaufzeit der Lösungen betrug 2—3 Minuten.

### Zusammenfassung

1. Wir untersuchten die Änderung des Chlorgehaltes und des Molekulargewichtes von in verschiedenen Lösungsmitteln nachchlorierten PVC in Abhängigkeit von Menge und Qualität des verwendeten Katalysators.

2. Wir stellten fest, daß die Katalysatoren besonders in Lösungen des PVC in Dichloräthan ihre Wirkung ausübten. Die Erhöhung der Konzentration des Katalysators über 3% steigert nicht die Chlorierungsgeschwindigkeit.

3. Die Degradation des Moleküls ist wahrscheinlich in erster Reihe von der Temperatur abhängig. Als optimale Temperatur kommt 130° C in Betracht. Hier erfolgt eine maximal 20%ige Abnahme des Molekulargewichtes.

### Literatur

1. Csűrös, Z.—Groszmann, M.—Zsuffa, B. : Periodica Polytechnica Vol. 2. Nr. 1, 59 (1958).
2. Erdey, L. : Einführung in die chemische Analyse S. 245, Budapest. (1954).
3. Doty, P.—Mischuk, E. : J. Am. Chem. Soc. 69, 1631 (1947).
4. Schulz, G.—Blaschke, F. : J. Prakt. Chem. 158, 150 (1946).
5. Rutowski, B. N.—Tschebotarowski, W. W. : Kunststoffe 207, 30 (1951).

Prof. Dr. Z. Csűrös,

M. Groszmann,

B. Zsuffa

} Budapest, XI. Műegyetem rakpart 3., Ungarn.