

Messung der Geschwindigkeit der Dehydrochlorierung des Polyvinylchlorids bei niedrigen Konversionsgraden

M. LISÝ

*Institut für physikalische Chemie der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava 1*

Eingegangen am 2. Februar 1970

Die Kinetik der Dehydrochlorierung des Polyvinylchlorids wird oftmals in der Weise untersucht, daß der abgespaltene Chlorwasserstoff mittels eines gewählten Trägergases [1–5] aus dem Reaktionsgefäß ausgespült wird. Der abgespaltene Chlorwasserstoff wird aus dem Trägergas in wäßriger Lösung absorbiert, in welcher dessen Menge titrimetrisch, konduktometrisch oder potentiometrisch bestimmt wird. In der vorliegenden Arbeit wird auf den Einfluß der Adsorption des abgespaltenen Chlorwasserstoffs an der Oberfläche des gläsernen Reaktionsgefäßes und an anderen gläsernen Teilen der benutzten Vorrichtung auf die Ergebnisse der Messungen hingewiesen. Des weiteren wird eine Vorrichtung für die Gegenstromabsorption des Chlorwasserstoffs aus dem Trägergas in Silbernitratlösungen, wie solche bei der potentiometrischen Titrationsmethode [4] Verwendung finden, beschrieben.

The kinetics of dehydrochlorination of polyvinyl chloride is frequently monitored by means of hydrogen chloride which is split off and expelled from the reaction vessel with the appropriate carrier gas. Hydrogen chloride is in turn trapped in an aqueous solution and its amount is determined by conductometric or potentiometric titration. This paper points out the influence of the eliminated hydrogen chloride by its adsorption on the surface of glass parts of the device on results of the measurement. A device for countercurrent absorption of hydrogen chloride from the carrier gas in silver nitrate solutions is also described.

Die kinetischen Kurven, welche die Abhängigkeit der Menge des abgespaltenen Chlorwasserstoffs von der Zeit erfassen, gehen gewöhnlich zu Anfang des Koordinatensystems infolge des Temperaturbeharrungsvermögens, aber des öfteren auch zufolge der Chlorwasserstoffadsorption an der Oberfläche des gläsernen Reaktionsgefäßes und auch an der Oberfläche des Röhrchens, durch die das Trägergas in die Absorptionslösung einströmt, nicht über. Durch eine Erniedrigung der Einwaage des zu untersuchenden pulverförmigen Polymeren wird der Einfluß der Diffusion des Chlorwasserstoffs aus dem Polymeren auf die Ergebnisse der Messungen verringert und die Reproduzierbarkeit der Bedingungen der Dehydrochlorierung verbessert. Bei niedrigen Einwaagen ist die Konzentration des abgespaltenen Chlorwasserstoffs im Trägergas gering und dessen Adsorption am Glas kann während einer relativ langen Zeit verlaufen. Die Adsorption des Chlorwasserstoffs am Glas kann dann bedeutsam die Ergebnisse der Messungen verzerren, wenn die Menge des abgespaltenen Chlorwasserstoffs zu jenem Zeitpunkt bestimmt wird, an dem

die Glasoberfläche noch nicht mit Chlorwasserstoff gesättigt ist. Gemäß der derartig gemessenen kinetischen Kurven gelangt man unausweichlich in die Lage, unrichtige Schlußfolgerungen bezüglich der Geschwindigkeit der Dehydrochlorierung bei niedrigen Konversionsgraden zu ziehen.

Die Erniedrigung der Einwaage des Polyvinylchlorids macht des weiteren eine Vervollkommnung des Prozesses der Chlorwasserstoffabsorption in einer gewählten Lösung erforderlich. Üblicherweise muß man eine sehr kleine Chlorwasserstoffmenge konduktometrisch oder potentiometrisch bestimmen. Durch die Verringerung des Volumens der Absorptionslösung erhöht sich die Empfindlichkeit der Chlorwasserstoffbestimmung, wohingegen sich die Bedingungen der Absorption verschlechtern.

Experimenteller Teil

Die Bedeutsamkeit der Chlorwasserstoffadsorption an der Glasoberfläche der Apparatur wurde bei der Dehydrochlorierung eines aus der industriellen Fabrikation entstammenden Polymeren im Stickstoffstrom bei 175°C mittels der titrations-potentiometrischen Methode [4] untersucht. Vor der Messung wurde das Polymer extraktiv gereinigt. Die Messungsergebnisse bei Einwaagen von 60,6 bis zu 168,4 mg werden in Abb. 1 angeführt. Bei einer Einwaage von 100,4 mg wurde die Oberfläche des Reaktionsgefäßes und ebenso des Röhrchens, durch welches das Trägergas mit dem Chlorwasserstoff

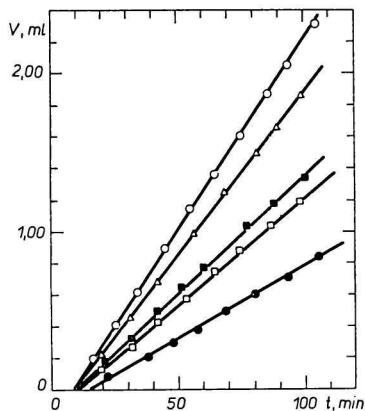


Abb. 1. Abhängigkeit der Menge des abgespaltenen Chlorwasserstoffs von der Zeit bei der Dehydrochlorierung des Polyvinylchlorids im Stickstoffstrom bei einer Temperatur von 175°C. Die Menge des Chlorwasserstoffs wird durch das Äquivalenzvolumen der Silbernitratlösung von einer Konzentration $0,0121 \text{ Mol l}^{-1}$ ausgedrückt. Die Abhängigkeiten entsprechen folgenden Einwaagen: ○ 168,4 mg; △ 143,4 mg; ■ 100,4 mg; □ 96,5 mg; ● 60,6 mg.

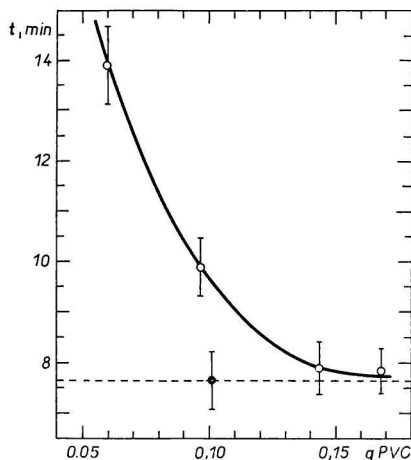


Abb. 2. Abhängigkeit der Werte der Schnittpunkte der kinetischen Geraden der Dehydrochlorierung bei einer Temperatur von 175°C im Stickstoffstrom mit der Zeitachse von der Einwaage des Polyvinylchlorids.

Bei dem mit ● bezeichneten Punkt wurde die Apparatur vor der Messung mit gasförmigem Chlorwasserstoff gesättigt.

in die Absorptionslösung einströmt, vor dem Versuch mit Chlorwasserstoff bei 175°C gesättigt. Die restlichen Messungen wurden ohne eine vorhergegangene Sättigung der Glasoberfläche mit Chlorwasserstoff durchgeführt. Die Geschwindigkeit der Dehydrochlorierung im angeführten Zeitintervall ist konstant. Sämtliche Messungen wurden unter gleichen Bedingungen bewerkstelligt: d. i. bei der gleichen Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases, ferner wiesen die Reaktionsgefäße und die übrigen Teile der Vorrichtung die gleichen Dimensionen und das gleiche Gewicht auf, ebenso arbeitete der Thermostat mit der gleichen Füllmenge und bei denselben Leistungen. Dessen ungeachtet ist auch zu ersehen, daß sich die größte Verschiebung der gemessenen Geraden in Richtung zur Zeitachse bei der niedrigsten Einwaage bemerkbar macht. Mittels der Methode der kleinsten Quadrate [6, 7] wurden die Konstanten der Gleichungen der gemessenen Abhängigkeiten sowie auch der entsprechenden Varianzen, Kovarianzen und Zuverlässigkeitsbanden (confidence bands) berechnet. Auf Abb. 2 wird die Abhängigkeit der Schnittpunkte dieser Geraden mit der Zeitachse angeführt. Mit der Erhöhung der Einwaage verkleinert sich der Wert des Schnittpunkts der kinetischen Gerade mit der Zeitachse, weil sich die Konzentration des abgespaltenen Chlorwasserstoffs im Trägergas erhöht und dieser rascher an der Glasoberfläche adsorbiert wird. Jener Punkt, der einer Einwaage von 100,4 mg entspricht, bei welchem die Apparatur vor dem Versuch mit Chlorwasserstoff gesättigt wurde, kommt einer Verschiebung von 7,5 Minuten zu: es ist dies eine Verschiebung, die vor allem durch das Temperaturbeharrungsvermögen bewirkt wird. Die Verschiebung, die durch die Adsorption des Chlorwasserstoffs verursacht wird, kann auch bei höheren Einwaagen bedeutungsvoll sein, bei niedrigen Chlorwasserstoffkonzentrationen im Trägergas, d. i. bei hohen Geschwindigkeiten des Trägergasstroms und bei einer beträchtlichen Adsorptionsoberfläche. Falls man den abgespaltenen, in der Lösung absorbierten Chlorwasserstoff zu jenem Zeitintervall ermittelt, wenn die Glasoberfläche nicht mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, so erhält man kinetische Kurven,

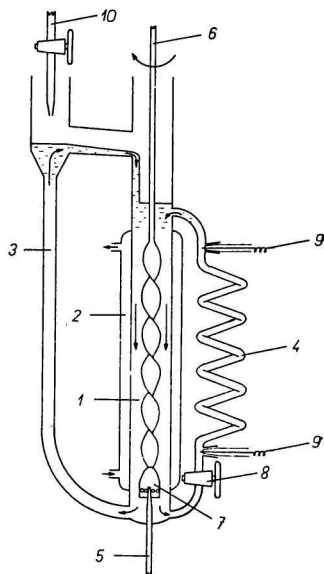


Abb. 3. Schema der Vorrichtung für die Gegenstrom-Fällungsabsorption des Chlorwasserstoffs in einer Silbernitratlösung.

gemäß denen die Geschwindigkeit der Dehydrochlorierung scheinbar ansteigt. In Wirklichkeit kann die Geschwindigkeit der Dehydrochlorierung konstant sein, wogegen die Geschwindigkeit der Adsorption des Chlorwasserstoffs am Glas sinkt.

Die Wirksamkeit der Absorption des abgespaltenen Chlorwasserstoffs in der Absorptionslösung hängt naturgemäß vor allem von der Zeitdauer des Kontakts der gasförmigen und flüssigen Phase und von der Größe der Interphasenoberfläche ab. Bei der Differentialtitrationmethode [4] wird der Chlorwasserstoff in einer Lösung absorbiert, die eine genau bekannte Menge an Silbernitrat enthält. In Abb. 3 wird das Schema der Vorrichtung für die Gegenstromabsorption des Chlorwasserstoffs aus dem Trägergas veranschaulicht. Analog wie bei der Gleichstromabsorption [4] befindet sich an der Absorptionskolonne 1, versehen mit einem temperierten Mantel 2, ein Arbeitsschenkel 3 und ein Meßschenkel 4 angeschmolzen. Das Trägergas mit dem abgespaltenen Chlorwasserstoff tritt in die Kolonne durch die Kapillare 5 ein. Die Lösung wird bei hohen Umdrehungszahlen mittels des Rührers 6 durchgemischt. Durch die Wirkung des Rührers zirkuliert die Lösung sowohl in der Kolonne als auch in den Schenkeln, wie dies auf der Abbildung in der Gegenrichtung zur Bewegung der Gasphase verbildlicht wird. Die Strömungsgeschwindigkeit der Lösung im Meßschenkel, der mit Chlorsilberelektroden 9 ausgestattet ist, wird mit dem Hahn 8 reguliert. Die Indizierung des Äquivalenzpunktes—Zeit gründet sich auf das Prinzip der differential-potentiometrischen Titration [4]. Die Silbernitratlösung von bekannter Konzentration wird aus der Bürette 10 zugegeben. Der Rührer 6 ist mit einer kleinen glockenförmigen Turbine 7 versehen, die das Trägergas in der Lösung wirksam dispergiert und somit die Interphasenoberfläche erhöht. Das Gegenstromsystem der Absorption erhöht gleichfalls die Zeitdauer des Kontakts der Phasen. Dieses Absorptionsverfahren läßt eine Erniedrigung der Höhe der Absorptionskolonne zu, d. h. es erlaubt eine Erniedrigung des Volumens der Absorptionslösung und damit eine Steigerung der Empfindlichkeit und Verlässlichkeit der Indizierung des Äquivalenzpunktes—Zeit. Das Volumen der Absorptionslösung bei der Differentialtitrationmethode mit Gegenstromabsorption beträgt 20—25 ml.

Literatur

1. Arlman E. J., *J. Polym. Sci.* **12**, 543 (1954).
2. Talamini G., Pezzin G., *Makromol. Chem.* **39**, 26 (1960).
3. Janovskij D. M., Popova Z. V., *Vysokomol. Sojedin.* **2**, 210 (1960).
4. Lisý M., *Chem. Zvesti* **19**, 84 (1965).
5. Braun D., Tallmaier M., *Kunststoffe* **56**, 80 (1966).
6. Wentworth W. E., *J. Chem. Educ.* **42**, 96 (1965).
7. Deming W. E., *Statistical Adjustment of Data*. Interscience, New York 1943. (Also available as a Dover reprint, 1964.)

Übersetzt von K. Ullrich