

DEHYDROCHLORINATIE VAN PVC IN IONISCHE VLOEISTOFFEN

Dehydrochlorination of PVC in ionic liquids

Promotor:

Prof. Dirk De Vos

Departement Microbiële en Moleculaire Systemen

Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse

Masterproef voorgedragen

tot het behalen van het diploma van

Master of science in de bio-ingenieurswetenschappen:

milieutechnologie

Joris Hulsbosch

juni 2013

"Dit proefschrift is een examendocument dat na de verdediging niet meer werd gecorrigeerd voor eventueel vastgestelde fouten. In publicaties mag naar dit proefwerk verwezen worden mits schriftelijke toelating van de promotor, vermeld op de titelpagina."

Dankwoord

Na een jaar thesiswerk is het einde bijna in zicht. Daarom zou ik graag alle mensen bedanken die mij dit jaar geholpen hebben.

Eerst en vooral bedank ik graag mijn promotor, Prof. Dirk De Vos voor zijn begeleiding en de vele ideeën die hij aanleverde bij de besprekingen. Verder dank ik hem voor zijn enthousiasme en dagelijkse vriendelijkheid.

Een grote blijk van dank gaat uit naar mijn begeleider Daan Glas. Doorheen het jaar gaf hij de nodige sturing tijdens het labowerk en het schrijven maar hij liet mij ook de vrijheid om zelf wat te beslissen wanneer en hoe ik alles deed. Zijn kennis van zake, opmerkzaamheid en losse manier van doen maakten samenwerken gemakkelijk en aangenaam. Verder wil ik nog de mensen van het COK en de faculteit chemie bedanken voor de hulp bij de metingen.

Mijn medethesisstudenten en de mensen op het bureau wil ik danken voor de goede sfeer op de werkvloer. Mijn vrienden van thuis wil ik bedanken en ook mijn kotgenoten Juan, Thomas, Kristof en de rest voor het goeie kotjaar en nodige vertier.

Ten slotte gaat mijn dank nog uit naar pa en ma, broer en zus, de bomma's en alle anderen voor de interesse en steun. En als laatste maar allerbelangrijkste wil ik natuurlijk nog Sien bedanken voor mij te steunen en aan het lachen te krijgen en voor al de rest. Al deze mensen en het gevoel eindelijk eens iets nuttigs gedaan te hebben in Leuven maakten dit drukke jaar aangenaam en voldoende.

Joris

Samenvatting

De verwerking van PVC afval brengt specifieke problemen met zich mee die aanpassingen vragen aan de verbrandingsinfrastructuur zodat die weerstand kan bieden aan corrosieve gassen. Een oplossing hiervoor is de verwijdering van het chloor door dehydrochlorinatie. In dit werk wordt de dehydrochlorinatie van PVC in ionische vloeistoffen (ILs) onderzocht. ILs kunnen nuttig aangewend worden als solvent en katalysator voor de dehydrochlorinatie van PVC. In eerste instantie werd CPE als modelcomponent gebruikt. Op basis van een screening van fosfonium ILs werden een aantal ILs zoals $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ geselecteerd die interessant waren om verdere testen op uit te voeren. De rol van het kation en anion in de katalytische werking van de IL kon opgehelderd worden op basis van waterstofbinding accepterende eigenschappen en nucleofiliteit van het anion en de alkylketenlengte van het kation. Er werden tijdreeksen aangemaakt om de dehydrochlorinatie van CPE, PVC en stabPVC in ILs te kwantificeren. De IL $[P_{4444}][Cl]$ bereikte de hoogste conversies met 80 %, 95 % en 94 % voor respectievelijk CPE na 60 minuten, PVC na 60 minuten en stabPVC na 4 uur. De stabiliteit van $[P_{4444}][Cl]$ werd aangetoond met hergebruikstesten en NMR-metingen. Bij alle tijdreeksen stijgt de conversie snel in het begin waarna deze afvlakt. In $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ werd een dehydrochlorinatiegraad van 73% bereikt na 60 minuten voor CPE maar stabiliteitstesten toonden aan dat het anion wordt uitgewisseld met Cl^- . Een verhoging van de temperatuur zorgt voor een hogere conversie met een ideale temperatuur van 180°C. Kinetische testen toonden aan dat de dehydrochlorinatie deels een evenwichtsreactie is. Er vormen zich ook crosslinks in de polymeerstructuur. Deze vertragen de reactie. De test waarbij hogere hoeveelheden gestabiliseerd PVC werden gedehydrochlorineerd per hoeveelheid IL toonde aan dat dit tot minimaal 0,6 g polymeer per g IL nuttig kan zijn. De residu analyse die werd uitgevoerd met behulp van MAS ^{13}C -NMR toonde aan dat quasi alle Cl van de polymeerketen kan verwijderd worden. Er worden bovendien stabiele dubbele bindingen gevormd. De FTIR-metingen bevestigden deze resultaten.

Samengevat kunnen fosfonium ILs nuttig aangewend worden bij de (voor)behandeling van PVC afval. Ze zijn herbruikbaar, katalyseren de reactie en zijn 'groener' dan conventionele solventen. Quasi alle Cl kan verwijderd worden van het polymeer. Door de afwezigheid van Cl kunnen de hierboven gestelde problemen opgelost worden.

Abstract

During the treatment of residual PVC a number of issues arise concerning the larger equipment cost of incineration and the formation of corrosive gasses. A solution to these problems would be the removal of the chlorine by dehydrochlorination. In this thesis the dehydrochlorination of PVC using phosphonium ionic liquids (ILs) is studied. ILs can be useful as solvents and catalysts for the dehydrochlorination of PVC. In the first research phase CPE is used as a model component. Based on a screening of phosphonium ILs, a number of promising ILs like $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ are selected for further testing. The role of the cation and anion in the catalytic activity is explained by the hydrogen bond accepting properties and nucleophilicity of the anion and the chain lengths of the alkyl groups on the cation. The dehydrochlorination of CPE, PVC and stabilised PVC using ILs was quantified by making time series of the reaction. The IL $[P_{4444}][Cl]$ reached the highest conversions with 80 %, 95% and 94 % for CPE, PVC and stabilised PVC respectively. The stability of $[P_{4444}][Cl]$ was proven by reuse tests and NMR-measurements. In the time series, the conversion rises quickly in the beginning and then levels off. An increase of the temperature improves conversion, with an ideal temperature of 180°C. In $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ a good conversions of 73 % was reached after 60 minutes for CPE. However, this IL was proven unstable. The anion exchanges with the Cl^- from the dehydrochlorination. Kinetic tests showed that the dehydrochlorination is an equilibrium reaction to some extent. Crosslinks formed during the reaction slow down the dehydrochlorination. The tests on higher mass ratios of polymer in the IL showed that it is useful to minimally increase the ratio to 0,6 g of polymer per g of IL. The MAS ^{13}C -NMR analysis of the residue confirmed that almost all Cl can be removed from the polymer. Moreover, there is formation of stable double bonds. These results were confirmed by FTIR-measurements.

To conclude, phosphonium ILs can be used efficiently for the (pre)treatment of residual PVC. They are reusable, catalyse the reaction and are more environmentally friendly than conventional solvents. All Cl can be removed from the polymer and due to the absence of Cl in the dehydrochlorinated product; the earlier stated problems can be solved.

Lijst met gebruikte afkortingen

[BMIM][BF ₄]	1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroboraat
[BMIM][Cl]	1-butyl-3-methylimidazolium chloride
[BMIM][OH]	1-butyl-3-methylimidazolium hydroxide
[BMIM][PF ₆]	1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfaat
[EMMIM][Tf ₂ N]	1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
[HMMIM][Tf ₂ N]	1-hexyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
[OMIM][Tf ₂ N]	1-octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
[P ₍₁₄₎₆₆₆][N(CN) ₂]	trihexyltetradecylfosfonium dicyaanamide
[P ₄₄₄₁][CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃]	tri-isobutylmethylfosfonium tosylaat
[P ₄₄₄₍₁₄₎][Cl]	tributyltetradecylfosfonium chloride
[P ₄₄₄₁][CH ₃ OSO ₃]	tributylmethylfosfonium methylsulfaat
[P ₄₄₄₂][Et ₂ PO ₄]	tributylethylfosfonium diethylfosfaat
[P ₄₄₄₄][Br]	tetrabutylfosfonium bromide
[P ₄₄₄₄][Cl]	tetrabutylfosfonium chloride
[P ₄₄₄₄][Tf ₂ N]	tetrabutylfosfonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
[P ₆₆₆₍₁₄₎][CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COO]	trihexyltetradecylfosfonium dodecanoaat
[P ₆₆₆₍₁₄₎][CH ₃ (CH ₂) ₈ COO]	trihexyltetradecylfosfonium decanoaat
[P ₆₆₆₍₁₄₎][Cl]	trihexyltetradecylfosfonium chloride
[P ₈₈₈₈][Br]	tetraoctylfosfonium bromide
CPE	gechlorineerd polyethyleen
CP-MAS-NMR	cross polymerization magic angle spinning kernspinresonantie
CSTR	continuous stirred tank reactor
DINP	diisononylftalaat
DPVC	gedehydrochlorineerd PVC
EDC	1,2-dichloorethaan
GC-FID	gaschromatografie-vlamionisatiedetector
HPMC	hydroxypropyl methylcellulose
IL	ionische vloeistof
NMR	nucleaire magnetische resonantie/kernspinresonantie
PCB's	polychloorbifenyls
PVA	polyvinylacetaat
PVC	polyvinylchloride
st	stearaat
stabPVC	gestabiliseerd PVC
<i>t</i> -BuOK	kalium <i>tert</i> -butoxide
TGA	thermogravimetrische analyse
THF	tetrahydrofuraan
TMS	tetramethylsilaan
VCM	vinylchloride monomeer
wt%	gewichtspersent

Inhoudstafel

Dankwoord	<i>i</i>
Samenvatting	<i>ii</i>
Abstract	<i>iii</i>
Lijst met gebruikte afkortingen	<i>iv</i>
Inhoudstafel	<i>v</i>
1. Inleiding	1
2. Literatuurstudie	3
2.1 Polyvinylchloride productie en recyclage	3
2.1.1 Inleiding	3
2.1.2 Productie	4
2.1.2.1 VCM productie.....	5
2.1.2.2 PVC productie.....	7
2.1.2.3 Additieven in PVC	9
2.2 Recyclage van PVC	13
2.2.1 Mechanische recyclage en scheiding	14
2.2.2 Chemische recyclage	15
2.2.2.1 Pyrolyse	15
2.2.2.2 Gasificatie	18
2.2.2.3 Oxidatieve degradatie	18
2.3 PVC dehydrochlorinatie	19
2.3.1 Ionische vloeistoffen	20
2.3.1.1 Algemene eigenschappen	20
2.3.1.2 Ionische vloeistoffen bij PVC dehydrochlorinatie	22
2.3.2 Andere methodes voor PVC dehydrochlorinatie	23
2.3.2.1 Andere katalysatoren	23
2.3.2.2 Base	26
2.3.2.3 Reacties in PVC tijdens dehydrochlorinatie	27
2.4 Doel van de thesis	28
3. Materiaal en methoden	29
3.1 Chemicaliën	29
3.2 Experimentele procedures	30
3.2.1 Droging ILS	30

3.2.2 Kwalitatieve screening van ILs	30
3.2.2 Tijdreeksen en andere testen	31
3.2.3 Kinetiek en reactieverloop	32
3.2.4 IL stabiliteit testen	33
3.2.5 Analyse van het residu	34
3.3 Analysemethoden	34
3.3.1 NMR	34
3.3.2 Infrarood metingen	36
3.4 Reactiekenmerken	36
3.4.1 Conversie	36
3.4.2 Reactiesnelheidsconstanten en theoretische berekening	37
4. Resultaten en discussie	38
4.1 kwalitatieve screening van ILs	38
4.2 CPE dehydrochlorinatie	44
4.2.1 CPE tijdreeksen	44
4.2.1.1 CPE dehydrochlorinatie bij 180°C	45
4.2.1.2 CPE dehydrochlorinatie bij 150°C	47
4.2.1.3 CPE dehydrochlorinatie in $[P_{4442}][Et_2PO_4]$	49
4.2.2 Dehydrochlorinatie kinetiek	50
4.2.2.1 Variatie van het kopvolume	50
4.2.2.2 Crosslinking testen	53
4.2.2.3 Snelheidsconstanten	55
4.2.2.4 Theoretische evenwichtsberekening	56
4.2.3 Screening van stabilisatoren	57
4.2.4 Stabiliteit van $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ tijdens dehydrochlorinatie van CPE	58
4.3 PVC dehydrochlorinatie	63
4.3.1 PVC en gestabiliseerd PVC tijdreeksen	63
4.3.1.1 PVC dehydrochlorinatie in $[P_{4442}][Et_2PO_4]$	63
4.3.1.2 PVC dehydrochlorinatie in $[P_{4444}][Cl]$	65
4.3.1.3 Gestabiliseerd PVC dehydrochlorinatie in $[P_{4444}][Cl]$	66
4.3.1.4 Berekenende initiële snelheidsconstanten PVC en stabPVC	67
4.3.2 Verder onderzoek dehydrochlorinatie gestabiliseerd PVC	68
4.3.2.1 Temperatuurreeks in $[P_{4444}][Cl]$	68
4.3.2.2 Hogere massa polymeer per massa IL	69
4.3.2.3 Effect van weekmaker op dehydrochlorinatie	70
4.3.2.4 Effect van chloridezouten op dehydrochlorinatie	71
4.3.3 Stabiliteit van $[P_{4444}][Cl]$ tijdens dehydrochlorinatie	71

4.3.4 Residu analyse	73
4.3.4.1 MAS ¹³ C-NMR	74
4.3.4.2 FTIR-spectroscopie	76
5. Besluit	78
Referenties	
Bijlages	

1. Inleiding

Duurzaamheid wordt steeds belangrijker in de huidige maatschappij. Het besef groeit dat de huidige consumptiemaatschappij zonder die duurzaamheid zijn houdbaarheidsdatum wel eens snel zou kunnen bereiken. Allerlei milieuproblemen leggen een zware last op de planeet en zijn inwoners, één van de grote uitdagingen is dan ook deze milieuproblemen terug te dringen.

Een van de grootste milieuproblemen is de steeds groeiende afvalberg. Wanneer de afvalproductie niet afneemt zit er niks anders op dan dit afval te verwerken omdat voor storten al lang geen plaats meer is. Allerlei verwerkingsmethodes werden ontwikkeld, waaronder recyclage, afvalverbranding, enzovoort. Industriële innovatie speelt een belangrijke rol omdat de afvalverwerkingsmethodes niet altijd specifiek voor een bepaald afvaltype ontwikkeld zijn.

Een veel gebruikt polymeer in onder andere de bouw en als verpakkingsmateriaal is polyvinylchloride (PVC). De verwerking van PVC afval is echter niet vanzelfsprekend. Bij de verbranding van huishoudelijk afval vormt het aanwezige PVC een probleem omdat er veel energie nodig is om het te verbranden, omdat het corrosieve gassen vormt en omdat de chloor uit PVC een rol kan spelen in de vorming van de zeer toxische polychloorbifenyls (PCB's). Omwille van die redenen is het gewenst om de verwerking van PVC te verbeteren. Een van de mogelijkheden is om chloor te verwijderen uit de polymeerstructuur onder de vorm van bruikbaar HCl. Deze reactie heet dehydrochlorinatie en is in feite een ongewenst, traag degradatieproces dat spontaan optreedt in PVC.

Op het vlak van mogelijke solventen en katalysatoren voor deze dehydrochlorinatiereactie komen ionische vloeistoffen (ILs) in beeld. In tegenstelling tot conventionele solventen voor PVC hebben ionische vloeistoffen een zeer lage dampspanning, zijn ze minder toxisch en kunnen ze bovendien zelf als katalysatoren fungeren. Ze kunnen daarom als groene alternatieven gebruikt worden voor heel wat solventen en katalysatoren.

In deze thesis wordt dieper ingegaan op het verwerken van PVC en het dehydrochlorineren van PVC in ionische vloeistoffen. In de literatuurstudie wordt gefocust op de chemie van PVC, de verwerking ervan en mogelijke katalysatoren voor de dehydrochlorinatie. In het

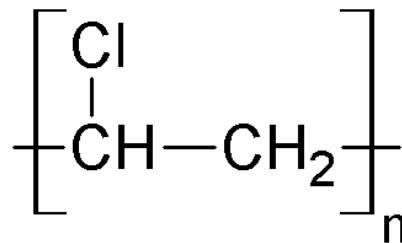
onderzoek wordt de dehydrochlorinatie van PVC in ionische vloeistoffen geoptimaliseerd. De nadruk zal hierbij liggen op de veelbelovende, thermisch stabielere fosfonium ionische vloeistoffen.

2. Literatuurstudie

2.1 Polyvinylchloride productie en recyclage

2.1.1 Inleiding

Polyvinylchloride (PVC) is wereldwijd het 3^e meest geproduceerde synthetisch polymeer, na polyethyleen en polypropyleen (Allsopp *et al.*, 2012). PVC bestaat uit een koolstofketen met chlooratomen. Onderstaande figuur geeft de structuur van PVC weer.



Figuur 2.1: Structuur PVC

Met een wereldwijde productie van 35.000.000 ton per jaar (Saeki *et al.*, 2001) speelt PVC een zeer belangrijke rol in allerlei domeinen zoals constructie, geneeskunde en consumententoepassingen (Wilkes *et al.*, 2005). De Europese PVC-sector produceert jaarlijks 8.000.000 ton PVC producten, goed voor een marktwaarde van om en bij de 80 miljard euro. Daarnaast is het eveneens een belangrijk exportproduct. In de westerse landen groeide de vraag naar PVC vorig decennium met gemiddeld 3 % terwijl in landen zoals China een groei van 10 % kon opgetekend worden, tot de economische crisis de groei wereldwijd vertraagde (Pvcinfo, 2012).

PVC is dankzij een hoge kostenefficiëntie, performantie en versatiliteit bruikbaar in veel verschillende toepassingen. Het is eveneens het meest energie-efficiënte plastic qua productie (Worrell *et al.*, 2000). PVC kan door toevoeging van additieven in allerlei configuraties worden gemaakt, gaande van harde varianten voor het maken van buizen tot zachte folies voor bijvoorbeeld bloedzakken. Met meer dan 50 % is constructie de grootste verbruiker van PVC. Het wordt vooral gebruikt bij het maken van pijpleidingen en raamprofielen (Rahman, 2007).

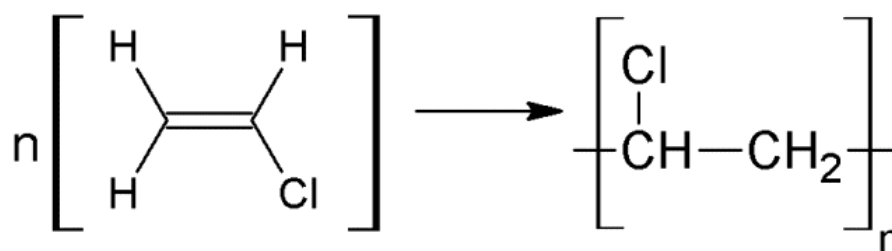
PVC werd toevallig uitgevonden in de 19e eeuw door Henri Victor Regnault en Eugen Baumann: in een fles vinylchloride werd onder invloed van zonlicht een witte stof gevormd. Het duurde tot de vroege jaren 30 vooraleer commerciële industriële toepassingen werden ontwikkeld in Duitsland en de VS. De grote doorbraak van PVC kwam er tussen de jaren 40 en 60 afhankelijk van het werelddeel (Chanda *et al.*, 2007).

PVC wordt gemaakt vanuit vinylchloride monomeer (VCM). Dit kan gebeuren door suspensiepolymerisatie, door emulsiepolymerisatie of door bulk polymerisatie (Saeki *et al.*, 2001; Zimmermann, 1996). PVC is een grotendeels amorfe thermoplast met 10 % rest kristallijne zones (Grossman, 2008).

PVC kan op verschillende manieren gerecycleerd worden gaande van mechanische recyclage naar low-grade polymeer-grondstof tot chemische recyclage naar hoogwaardige basisgrondstoffen voor de chemische industrie. Per jaar wordt in Europa ongeveer 200.000 ton PVC gerecycleerd (Vinylplus, 2012). De EU heeft met het Vinylplus initiatief een recyclage van 800.000 ton in 2020 vooropgesteld (Vinylplus, 2012).

2.1.2 Productie

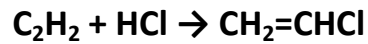
PVC wordt op 3 manieren gepolymeriseerd vanuit vinylchloride monomeer: door suspensiepolymerisatie, door emulsiepolymerisatie en door bulk polymerisatie met respectievelijk 80 %, 10-12 % en 8-10 % van het totaal aandeel (Saeki *et al.*, 2001, Zimmermann, 1996). Alle methodes maken gebruik van onderstaande reactie:



Figuur 2.2: Polymerisatie VCM

2.1.2.1 VCM productie

VCM kan op verschillende manieren worden geproduceerd. Een eerste mogelijkheid is via reactie van acetyleen met HCl:

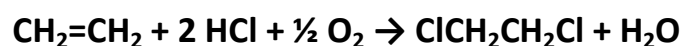


Dit is een exotherme reactie die plaatsvindt bij 150°C over een HgCl katalysator (Saeki *et al.*, 2001). Deze methode werd in de jaren 30 ontwikkeld en werd tot de jaren 60 gebruikt om VCM te maken. Acetyleen kon in die tijd redelijk goedkoop uit steenkool gemaakt worden. Door de stijgende olie-ontginning werd ethyleen echter goedkoper dan acetyleen. Hierdoor werden methodes die gebruik maakten van ethyleen economisch interessanter. Onderstaande methode maakt gebruik van zowel acetyleen en ethyleen. Ethyleen reageert eerst met chloorgas over een FeCl₃ katalysator tot 1,2-dichloorethaan (EDC). EDC wordt dan bij 500°C en 7-40 bar gepyrolyseerd tot VCM en HCl:



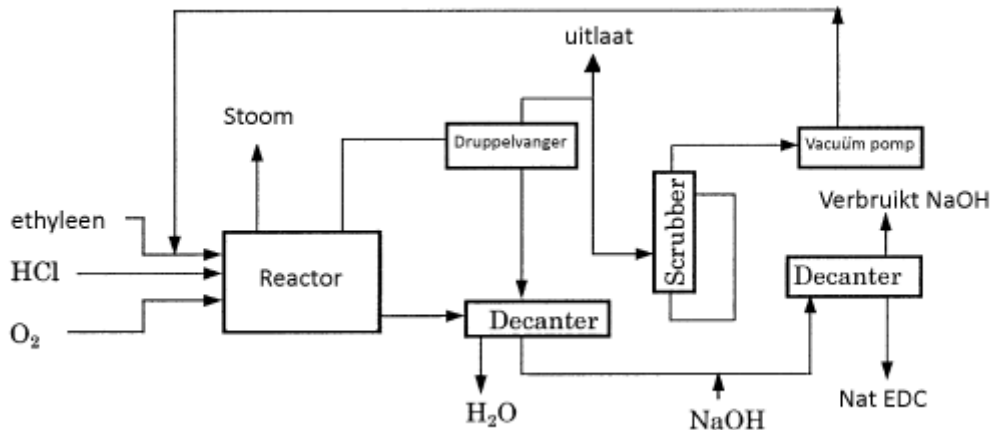
Het gevormde HCl kan gebruikt worden om acetyleen te chloreren. De reactie van EDC tot VCM is sterk endotherm, terwijl de reactie van acetyleen met HCl exotherm is. Het combineren van deze reacties zorgt voor een hogere energie-efficiëntie. Deze methode levert een lagere zuiverheid en opbrengst dan die waarbij alleen vertrokken wordt van acetyleen maar is door de lage kostprijs van ethyleen toch kostenefficiënter (Saeki *et al.*, 2001).

In een derde methode om VCM te produceren reageert ethyleen met HCl en O₂ over een CuCl₂ katalysator tot EDC:



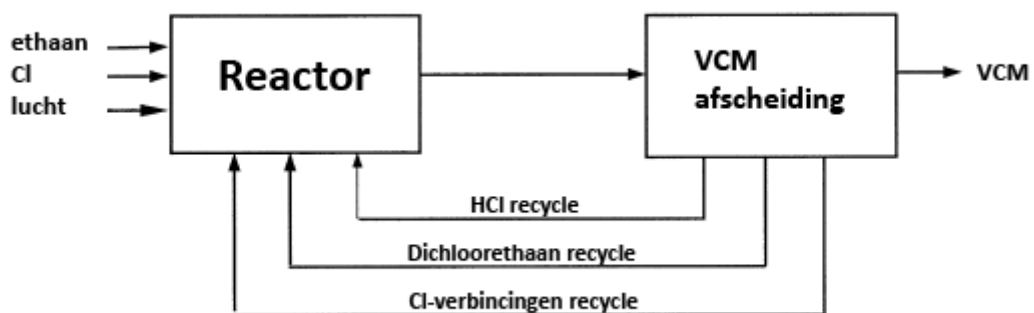
Deze methode wordt de oxychlorinatie methode genoemd en werd in de jaren 60 ontwikkeld door Dow Chemical, Stauffer en Goodrich in de VS en wordt nog steeds gebruikt in huidige VCM-plants. Ethyleen, HCl en zuurstof reageren in de gasfase in nabijheid van

actieve alumina met CuCl_2 als katalysator. Dit gebeurt in fluidised of fixed bed reactoren bij 200°C - 250°C (Saeki *et al.*, 2001). De reactie is zeer exotherm. Na reactie vinden er een aantal purificatie- en scheidingsstappen plaats en wordt EDC gepyrolyseerd tot VCM. Ook deze methode levert minder zuiver VCM dan de reactie met acetyleen maar is kostenefficiënter. Onderstaand schema illustreert het oxychlorinatieproces:



Figuur 2.1: Schema oxychlorinatieproces (Saeki *et al.*, 2001)

Een 4^e methode om VCM te produceren is het ethaan-proces. Vanwege de relatief grote voorraden ethaan in aardgas en de lage prijs ervan zal deze methode in de toekomst aan belang winnen (Saeki *et al.*, 2001). Onderzoek naar deze methode begon in de jaren 70 door Lummus en Armstrong Cork. Via de directe chlorinatie van ethaan ter productie van VCM zou de hoogste conversie en zuiverheid moeten kunnen behaald worden. Er werd getracht een VCM productiemethode te ontwikkelen vanuit ethaan, chloorgas en lucht. Onderstaand schema illustreert het proces:



Figuur 2.2: Schema ethaanproces (Saeki *et al.*, 2001)

Er wordt gebruik gemaakt van een gesmolten zout bij 500°C voor de aanbreng van chloor. In het Lummus-Transcat proces wordt hier bijvoorbeeld CuCl voor gebruikt (Wilkes *et al.*, 2005). Het probleem is dat de reactie zeer exotherm is waardoor de temperatuur in de reactor zeer hoog wordt. Als de reactortemperatuur boven 500°C uitstijgt veroorzaakt dit corrosie (Keane *et al.*, 1973; Saeki *et al.*, 2001). Hierdoor was de route via ethyleen lange tijd economisch en praktisch superieur. Het bedrijf EVC international (huidig Ineos Chlorvinyl) is er echter in geslaagd met een katalysator de reactietemperatuur te verlagen tot 450°C. Bij deze temperatuur wordt reactorcorrosie vermeden. De katalysator bestaat typisch uit een combinatie van Cu, K en Ce zouten op een inerte alumina drager. Pilotprojecten leverden goede resultaten: er werden zuurstofconversies van 90 % en ethaanconversies van 90-95 % bereikt (Clegg *et al.*, 1998). De kostprijs voor ethaan bedraagt 1/3^e van die van ethyleen. De verwachting is dat bij constante prijzen voor beide gasen het ethaanproces de ethyleen methodes zal verdringen in een tijdspanne van 20 jaar (Clegg *et al.*, 1998; Wilkes *et al.*, 2005).

2.1.2.2 PVC productie

PVC kan geproduceerd worden volgens 3 belangrijke methodes: suspensiepolymerisatie, emulsiepolymerisatie en bulk polymerisatie. Het merendeel van de PVC productie gebeurt via suspensiepolymerisatie, gevolgd door emulsiepolymerisatie en bulk polymerisatie, met zoals eerder vermeld respectievelijk 80 %, 10-12 % en 8-10 % van het totaal (Saeki *et al.*, 2001; Zimmermann, 1996).

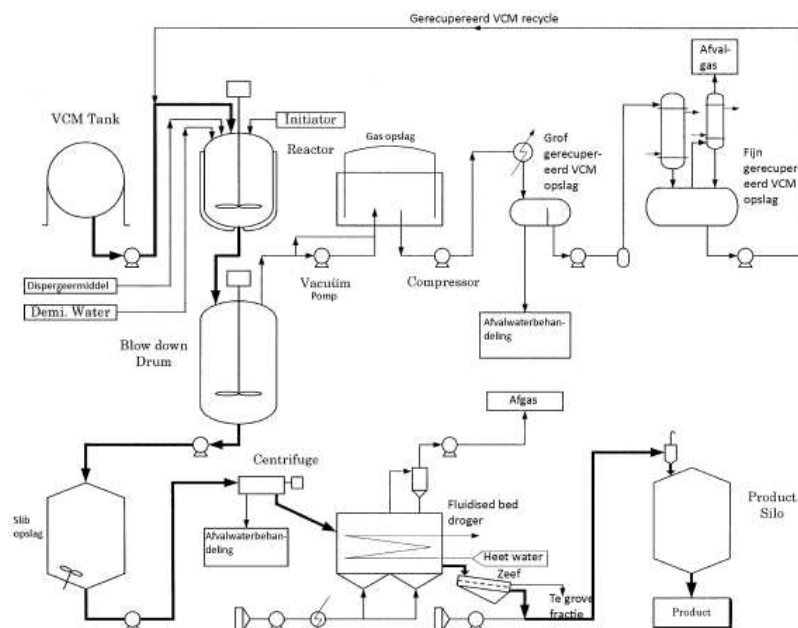
Bij suspensiepolymerisatie en emulsiepolymerisatie wordt VCM gedispergeerd in het water door agitatie en surfactanten. Bij suspensiepolymerisatie gebeurt de polymerisatie in de monomeerdruppels in het reactorwater, bij emulsiepolymerisatie gebeurt de polymerisatie in de waterfase (Saeki *et al.*, 2001). Bulk polymerisatie vindt plaats in puur VCM (Yildirim, 2005). Het voordeel van bulk polymerisatie ten opzichte van andere polymerisatiemethodes is dat er geen reactiemedium is, waardoor er geen of minder scheidingen moeten gebeuren en afvalwaterzuivering niet nodig is. Dit zorgt voor een eenvoudiger en goedkoper systeem. Het nadeel van het bulkproces is de moeilijke hitte-verwijdering waardoor de polymerisatie minder efficiënt gebeurt. De controle van het polymerisatieproces is gemakkelijker te regelen via het reactiemedium en de emulgatoren en surfactanten (Yildirim, 2005). In kleine

mate kan ook gebruik gemaakt worden van een vierde polymerisatiemethode, namelijk oplossingspolymerisatie waarbij het monomeer wordt opgelost in het reactiemedium. Het medium bestaat uit organische solventen zoals tetrahydrofuraan (THF) (Pauwels, 2004). Vanwege het gebruik van solventen is oplossingspolymerisatie het meest complex en het duurst, omwille van het behandelen en recirculeren van het solvent (Saeki *et al.*, 2001)(Langsam *et al.*, 1985). Vanwege het belang van suspensiepolymerisatie zal verder enkel worden ingegaan op deze polymerisatietechniek.

Suspensiepolymerisatie

Bij suspensiepolymerisatie van PVC wordt VCM gedispergeerd in water met behulp van suspenderende middelen. Voorbeelden hiervan zijn polyvinylacetaat (PVA) en hydroxypropyl methylcellulose (HPMC). Met behulp van deze suspenderende middelen en sterk roeren wordt VCM in suspensie gebracht. De reactie wordt gestart door het toevoegen van een radicalaire initiator (peroxide) en de reactietemperatuur wordt op circa 60°C gehouden. Na reactie wordt ongereageerd VCM gerecupereerd en wordt het gevormde PVC afgescheiden (Langsam *et al.*, 1985).

Onderstaand schema geeft het proces weer:

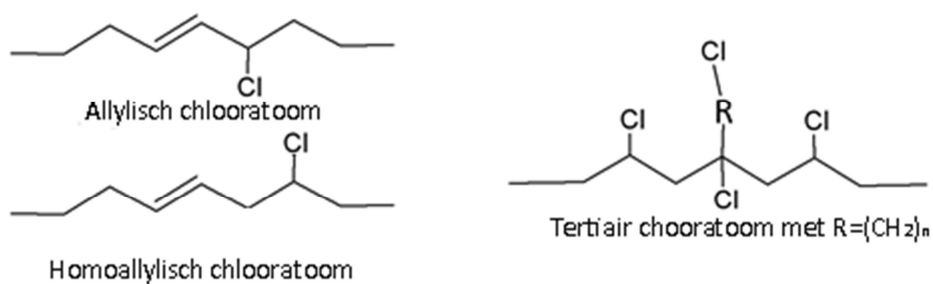


Figuur 2.3: Schema suspensiepolymerisatie (Saeki *et al.*, 2001)

2.1.2.3 Additieven in PVC

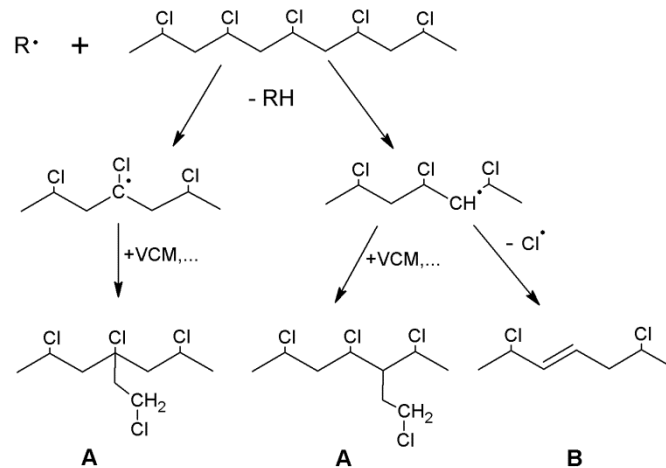
Het brede toepassingsgebied van PVC is in hoge mate te danken aan het gebruik van additieven. Deze additieven passen de eigenschappen van PVC aan zodat ze voldoen aan de specifieke eisen voor een bepaalde toepassing. Er bestaat een groot gamma aan additieven die voor vele doeleinden worden gebruikt, zoals weekmakers, stabilisatoren (warmte, UV,...), vlamvertragers, antioxidanten, enz. (Grossman, 2008).

Een eerste groep belangrijke additieven in PVC zijn de warmte-stabilisatoren. PVC zal vanaf 70°C of onder invloed van UV-licht beginnen degraderen met vrijzetting van HCl (Grossman, 2008). Het mechanisme van dehydrochlorinatie is uitvoerig onderzocht. Algemeen wordt aangenomen dat de initiatie van de dehydrochlorinatie vooral gebeurt bij defecten in de polymeerketen, zoals bij (homo)allylische chlooratomen (Braun, 1981; Fisch *et al.*, 1999) en bij tertiaire chloorgroepen (Starnes, 2002).



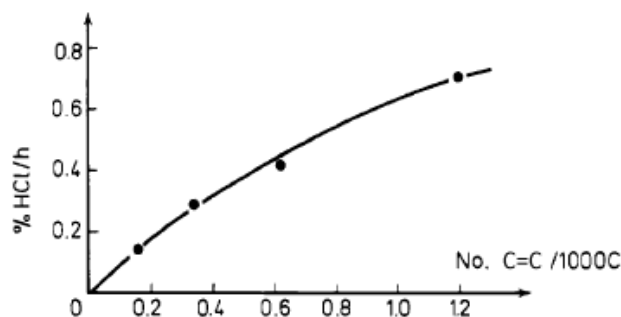
Figuur 2.4: (Homo)allylische en tertiaire chlooratomen in PVC-keten

HCl wordt niet afgesplitst van een defectloze PVC-keten onder 200°C (Braun, 1981). Bij de productie van PVC moet het ontstaan van deze defecten vermeden worden. Bij uitputting van VCM tijdens de polymerisatie kunnen bijvoorbeeld massaal allylische -Cl groepen ontstaan (Hjertberg, 1983). Figuur 7 geeft de vorming van allylische -Cl groepen (B) en tertiaire -Cl groepen (A) weer.



Figuur 2.5 : Vorming van allylische -Cl groepen (B) en tertiaire -Cl groepen (A)

Experimenten hebben aangetoond dat willekeurige dubbele bindingen met allylische chlooratomen de meest waarschijnlijke plaatsen zijn voor initiatie van de dehydrochlorinatie (Braun, 1981). Onderstaande grafiek geeft de dehydrochlorinatiesnelheid weer in functie van het aantal dubbele bindingen per 1000 C-atomen:

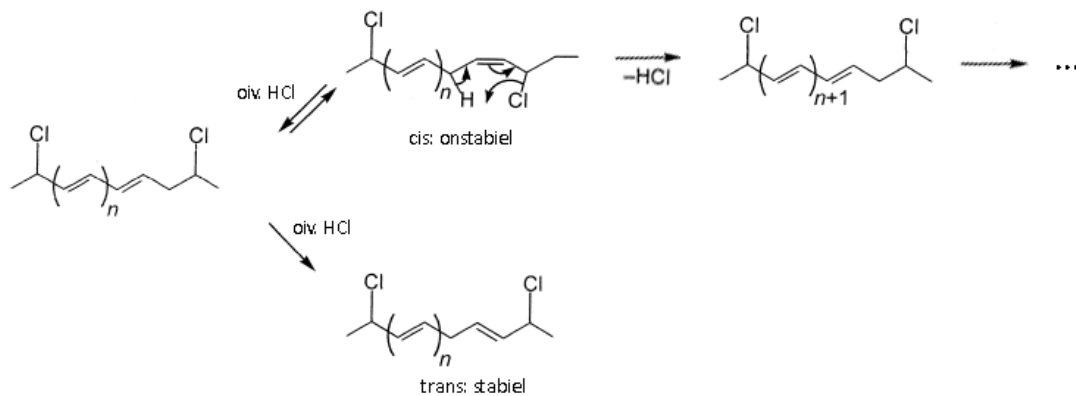


Figuur 2.6: Dehydrochlorinatiesnelheid in functie van het aantal dubbele bindingen per 1000 C-atomen (Braun, 1981)

Uit de grafiek blijkt dat de dehydrochlorinatiesnelheid toeneemt met het aantal dubbele bindingen. Andere sites waar dehydrochlorinatie start zijn keteneindes met een overblijvende initiator of geoxideerde koolstofatomen in de polymeerketen.

Vrijgezet HCl zal de verdere vrijzetting van HCl en vorming van polyenen catalyseren. Er werd aangetoond dat HCl vooral als katalysator werkt in zones in het polymeer waar al dubbele bindingen waren en niet in een intacte PVC-keten (Braun, 1981; Yanborisov *et al.*,

2005; Fisch *et al.*, 1999). Het precieze mechanisme van dehydrochlorinatie werd onderzocht door onder andere Fisch *et al.* (1999), Raghavachari *et al.* (1982) en Tüdös (1974), zij bekwamen respectievelijk een geconcentreerd, een ionisch en een radicalair mechanisme. Het gecontereerde mechanisme wordt door de meeste wetenschappers ondersteund. Er bestaan echter ook sterke aanwijzingen dat vanaf een bepaalde graad aan dehydrochlorinatie, het radicalaire mechanisme een grote rol gaat spelen (Starnes, 2002). Onderstaand schema geeft de geconcentreerde dehydrochlorinatie-reactie weer:

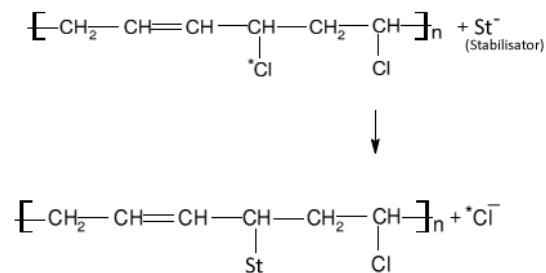


Figuur 2.7: Geconcentreerd mechanisme voor PVC dehydrochlorinatie

Omwille van de katalyserende werking van HCl op de dehydrochlorinatie moet vrijgekomen HCl geneutraliseerd worden. Daarnaast moeten ook onstabiele groepen zoals allylische chlooratomen gestabiliseerd worden.

Om de vrijzetting van HCl te verhinderen worden stabilisatoren toegevoegd aan het PVC-hars. Primaire stabilisatoren werken ter hoogte van de onstabiele-Cl groepen. Voorbeelden zijn organotinverbindingen, complexen van verschillende metalen, complexen van organotinverbindingen of zink met stearaten en andere, niet-metallische stabilisatoren zoals diethyleenglycol en bis(β -aminocrotonaat) (Grossman, 2008). Secundaire stabilisatoren neutraliseren vrijgekomen HCl. Voorbeelden zijn diverse basen. Peroxide co-stabilisatoren kunnen zowel vrij HCl neutraliseren als labiele Cl-groepen verwijderen (Grossman, 2008). De meest gebruikte stabilisatoren zijn organotinverbindingen. Vroeger werden loodverbindingen gebruikt maar die werden in West-Europa uitgefaseerd omwille van gezondheidsrisico's in verband met lood. Primaire stabilisatoren werken volgens

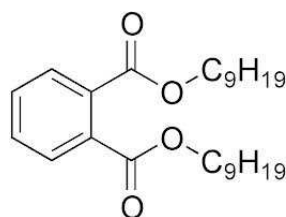
onderstaande reactie met als stabilisator bijvoorbeeld zinkstearaat (ZnSt_2). Het stearaat St^- vervangt de labiele chloorgroep en ZnSt^+ bindt de vrijgekomen Cl^- .



Figuur 2.8: Werking warmte-stabilisator

Het aandeel warmte-stabilisatoren in een PVC-mengsel bedraagt typisch 0,3 (buizen) tot 3 (folie) gewichtsprocent (Grossman, 2008).

Een andere zeer belangrijke groep additieven zijn de weekmakers. Weekmakers worden tijdens het productieproces in de polymeer-matrix geïncorporeerd. Ze verlagen daar de vanderwaalskrachten tussen de polymeerketens en zorgen zo voor meer flexibiliteit naar analogie met het gebruik van smeerolie tussen bewegende onderdelen in machines. Belangrijke weekmakers zijn: ftalaten, alifatische dicarboxylesters, fosfaten, epoxides en andere. Het aandeel weekmakers in een PVC-mengsel bedraagt voor algemene flexibele toepassingen typisch 55 delen diisononylftalaat per 100 delen PVC (Grossman, 2008).



Figuur 2.9: Diisononylftalaat (DINP)

Veelgebruikte ftalaten met een laag tot middelhoog moleculair gewicht zijn: dibutylftalaat (DBP), di-isobutylftalaat (DIBP), butylbenzylftalaat (BBP) en di(2-ethylhexyl)ftalaat (DEHP). Ftalaten met een hoger moleculair gewicht zijn: di-isodecylftalaat (DIDP) en het hierboven afgebeelde diisononylftalaat (DINP). De keuze van weekmakers hangt af van de specifieke toepassing van het PVC, kosten-baten analyses, milieuoverwegingen, enz. Zo werd het

gebruik van bepaalde ftalaten zoals DEHP door een aantal landen verboden omwille van mogelijke hormonale werkingen ervan. Het gebruik van deze ftalaten wordt uitgedoofd ten gunste van ftalaten met een hoger moleculair gewicht zoals DIDP. De ftalaten met een laag moleculair gewicht maken nog ongeveer 15 % uit van de markt in weekmakers. 90 % van de weekmaker industrie is gericht op PVC (Grossman, 2008; Cadogan *et al.*, 2000).

2.2 Recyclage van PVC

PVC kan op verschillende manieren verwerkt worden: verbranden, storten en recyclen. Het verbranden van PVC is echter moeilijk (zie verder). Storten wordt in het algemeen wettelijk gelimiteerd omwille van de plaats inname van stortplaatsen en het risico op grondwatervervuiling, het storten van chloorhoudend afval is nog sterker gelimiteerd. Na dehydrochlorinatie kan dit eventueel wel een optie zijn. De recyclage van PVC is zowel economisch als ecologisch de beste oplossing om PVC te verwerken. Er bestaan zowel mechanische als chemische recyclagetechnieken. Bij mechanische technieken wordt de chemische structuur van het materiaal bewaard, terwijl dit bij chemische recyclage niet het geval is. Na mechanische recyclage wordt het polymeer hergebruikt. Na chemische recyclage wordt een grondstof voor de chemische industrie of een brandstof geproduceerd (Grause *et al.*, 2011).

Door het chloor in PVC zijn de chemische recyclage en herbruikbaarheid minder evident dan bij andere polymeren zonder halogenen. Het gevormde HCl kan voor corrosieproblemen zorgen wanneer het PVC wordt gedegradeerd of bij hergebruik van de recyclageproducten (Lingaiah, 2001). Ook zorgt het hoge Cl-gehalte in PVC (56 %) ervoor dat het relatief moeilijk volledig te verbranden is: hiervoor is een temperatuur van 1430°C noodzakelijk (Grause *et al.*, 2011). Bij onvolledige verbranding bestaat het risico op vorming van PCB's en andere zeer toxische milieuvervuilende stoffen. Daarom is het nodig dat bij de chemische recyclage van PVC zoveel mogelijk van het chloor verwijderd wordt vooraleer het product kan gebruikt worden als grondstof of brandstof. Bovendien kan het vrijkomen van HCl bij de verbranding van PVC voor corrosieproblemen zorgen in afvalverbrandingsinstallaties voor huishoudelijk afval. PVC is de bron van 80 % van het organisch gebonden chloor in huishoudelijk afval (Keane, 2007). Daarom is het nuttig PVC voor de verbrandingsstap te dehydrochlorineren om

zo de onderhoudskosten aan de verbrandingsinstallatie te verlagen (Grause *et al.*, 2011). Dit proces wordt in sectie 2 meer in detail besproken.

2.2.1 Mechanische recyclage en scheiding

Bij de mechanische recyclage van PVC wordt getracht de additieven en hulpstoffen te verwijderen uit het afval zonder de structuur van het PVC te veranderen. Zo wordt een zuivere PVC fractie bekomen die verder kan verwerkt of hergebruikt worden. Er bestaan veel mogelijkheden om PVC mechanisch te recyclen. Het succes van de methode hangt in grote mate af van de zuiverheid van de PVC afvalstroom (Chanda *et al.*, 2007) (Scheirs, 1998). Daarin spelen scheidingstechnieken een belangrijke rol. Scheidingstechnieken voor de recyclage van PVC houden meestal een aantal stappen in zoals vermalen, bezinktanks, cyclonen, magneten om ferrometalen te verwijderen, trilplaten etc. Ook wordt PVC vaak cryogeen van dragers verwijderd zoals bij vloerbekleding waarbij de vloerbekleding eerst ruw wordt versnipperd en vervolgens cryogeen tot poeder wordt vermalen (Scheirs, 1998). Dit poeder kan vervolgens gemakkelijker verder gescheiden worden in de verschillende bestanddelen. Het doel is het bekomen van een zuivere PVC fractie die bijvoorbeeld kan gebruikt worden bij de co-extrusie van PVC-buizen, waarbij een fractie van de grondstof voor de buis wordt vervangen door gerecupereerd PVC. Het gerecycleerde PVC wordt hierbij tussen 2 lagen nieuw PVC (Scheirs, 1998) of vermengd met nieuw PVC geëxtrudeerd (Chanda *et al.*, 2007).

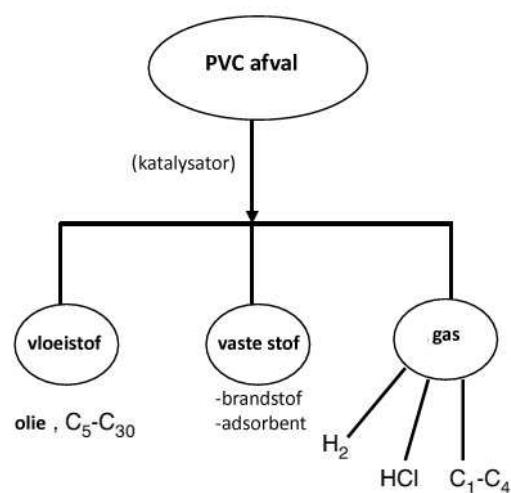
Naast de conventionele scheidingsstappen worden er nieuwe methodes ontwikkeld die toelaten om een zuiverdere PVC-fractie te bekomen. Een van deze scheidingstechnieken is laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) (Grause *et al.*, 2011). Hierbij wordt een laser gebruikt om een polymeer afvalstroom te sorteren. De laser veroorzaakt plasma-emissies van de polymeren waarna een detector de verhouding koolstof-waterstof atomen bepaald en hiermee het type polymeer.

2.2.2 Chemische recyclage

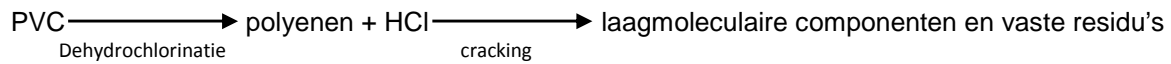
Tijdens de chemische recyclage van PVC wordt de chemische structuur van het polymeer afgebroken ter vorming van een aantal mogelijke producten. Afhankelijk van het proces kunnen deze producten herbruikbaar zijn als brandstof en/of als grondstof voor de chemische industrie. De recyclageproducten kunnen echter pas gebruikt worden na verwijdering van Cl-houdende componenten zoals chloorbenzeen, chloorbutaan en HCl. In de literatuur zijn verschillende manieren beschreven om PVC chemisch te recyclen: pyrolyse, vergassing, chemolyse, enz.

2.2.2.1 Pyrolyse

Bij pyrolyse wordt PVC thermisch omgezet in een mengsel van olie, wassen, vast residu en gassen waaronder HCl. Het proces wordt uitgevoerd onder zuurstofarme condities waardoor het PVC thermisch gaat degraderen maar niet oxideren. De atmosfeer kan bestaan uit N_2 , CO_2 en andere gassen of uit stoom (Grause *et al.*, 2011). Er kan gebruik gemaakt worden van katalysatoren (zie 2). Cheng *et al.* toonden bijvoorbeeld aan dat bij het gebruik van de metaalchlorides $ZnCl_2$ of $BaCl_2$ de dehydrochlorinatie versneld werd tijdens de pyrolyse (Cheng *et al.*, 2000). Ook werd het aandeel hoogmoleculaire producten substantieel verminderd. De pyrolyse van PVC kan volgens onderstaande schema's samengevat worden:



Figuur 2.10: Schema pyrolyse PVC (Grause *et al.*, 2011)



Onderstaande tabel geeft de productverdeling weer van de pyrolyse van PVC bij verschillende temperaturen. In dit experiment door Cheng *et al.* (2000) werd PVC bij toenemende temperaturen gepyrolyseerd en werden de gasproducten geanalyseerd met behulp van gaschromatografie/massaspectrometrie.

Tabel 2.1: Productsamenstelling pyrolyse (Cheng *et al.*, 2000)

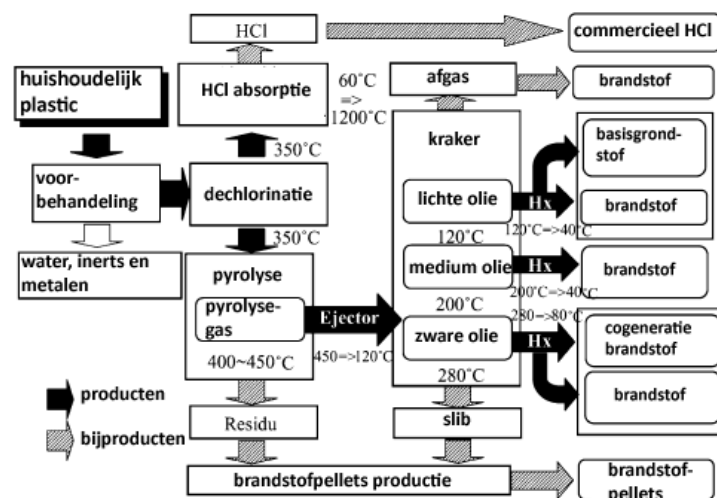
Gasproducten	Massa %
220°C-250°C; 4,4 % massaverlies	
HCl	98,8
Benzeen	1,2
250°C-300°C; 48,6 % massaverlies	
HCl	65,07
Benzeen	34,32
Tolueen	0,6
300°C-350°C; 10,6 % massaverlies	
HCl	58,1
Benzeen	39,73
Tolueen	2,55
Naftaleen	0,14
350°C-400°C; 9,8 % massaverlies	
HCl	58
Benzeen	10,71
Tolueen	11,37
Ethylbenzeen	2,05
1,3-dimethylbenzeen	0,76
Styreen	1,37
p-Xyleen	3,85
2-propenylbenzeen	0,32
Propylbenzeen	0,46
Indaan	0,71
Butylbenzeen	0,42
1-methyl-2-propylbenzeen	0,403
Naftaleen	1,82
1-methylnaftaleen	0,66

Vooraf in de eerste fase van de pyrolyse, bij temperaturen van 220°C tot 300°C gebeurt er veel dehydrochlorinatie en komt er veel HCl vrij. Boven 400°C komt geen HCl meer vrij uit het polymeer. De organische producten die tijdens de pyrolyse van PVC gevormd worden

kunnen onderverdeeld worden in de volgende groepen: alifatische koolwaterstoffen, aromatische koolwaterstoffen, gechloreerde alifatische koolwaterstoffen en gechloreerde aromatische koolwaterstoffen zoals chloorbenzeen en chloortolueen.

Cheng *et al.* toonden eveneens aan dat wanneer de pyrolyse werd uitgevoerd in reducerende omstandigheden (in aanwezigheid van H_2), de verdere degradatie van polyenen na dehydrochlorinatie versneld werd en de vorming van vast residu verminderd werd.

Vanwege de vaak variabele inhoud van plastic-afvalstromen is het bij huishoudelijk afval niet economisch rendabel om aan monomeer recuperatie te doen (Grause *et al.*, 2011) (Patel *et al.*, 2000). Daarom kan pyrolyse nuttig zijn om bovenstaande organische stoffen te recupereren die als brandstof of basisgrondstof kunnen gebruikt worden (Miskolczi *et al.*, 2009). In elk geval is een gescheiden PVC fractie wenselijk omdat bijmenging van andere plastics het degradatiegedrag kunnen beïnvloeden. De ideale temperatuur om PVC te pyrolyseren kan anders zijn dan die van het bijgemengde plastic, waardoor de degradatie niet optimaal verloopt. Bij pyrolyse van gemengde plastics moet PVC afgescheiden worden omdat het ongewenste gehalogeneerde pyrolyseproducten levert en voor corrosie van de installatie zorgt (Miskolczi *et al.*, 2009). Een installatie die geen PVC te verwerken krijgt zal minder corrosie-resistent gebouwd kunnen worden, hetgeen waarschijnlijk de kostprijs drukt. Onderstaand schema geeft de pyrolyse van gemengde plastic weer:



Figuur 2.13: Schema pyrolyse (Grause *et al.*, 2011)

Pyrolyse vindt doorgaans plaats in reactoren met een goede warmteoverdracht. Dit leidt tot een hogere efficiëntie. Voorbeelden zijn de wervelbed (fluidized bed) reactor en draaitrommeloven (rotary kiln) reactor (Grause *et al.*, 2011).

PVC kan ook gepyrolyseerd worden met behulp van degraderende extrusie (Kuwabara *et al.*, 1999). Hierbij wordt een mengsel van PE en PVC en eventueel andere polymeren in gesmolten staat door een extruder geperst waarbij het PVC thermisch en mechanisch degradeert. Pyrolyseproducten zijn laagmoleculaire gassen vergelijkbaar met de producten van normale pyrolyse. Dechlorinatiepercentages van 100 % kunnen bereikt worden op deze manier (Menges *et al.*, 1991).

2.2.2.2 Gasificatie

Bij gasificatie wordt de productie van een gasmengsel van hoogcalorische gassen beoogd. Dit gebeurt in een O₂-arme atmosfeer van bijvoorbeeld stoom of CO₂. De gasvormige producten zijn onder andere CO en H₂ (synthesegas). Mogelijke vaste producten zijn actieve kool en nanotubes (Grause *et al.*, 2011).

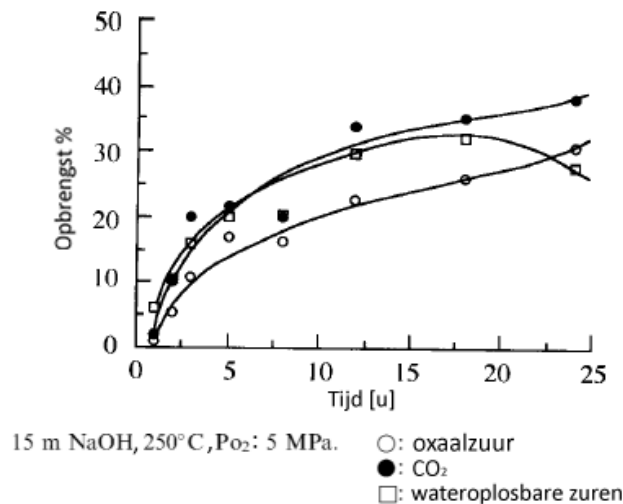
In een studie door Slapak *et al.* werd een gasificatie-installatie ontworpen om 50 000 ton PVC per jaar te verwerken tot HCl, CO en H₂. Hierbij werd het synthesegas gebruikt als brandstof en werd de helft van het HCl opgevangen. De andere helft van het HCl werd opgevangen onder de vorm van CaCl₂ en dit moest gedumpt worden (Slapak *et al.*, 2000). In een studie door Kamo werd de gasificatie van PVC in aanwezigheid van basen onderzocht. De reactie werd uitgevoerd bij 560°C en 660°C en onder een N₂-druk van 0,3MPa. Er werd bevonden dat KOH en NaOH de opbrengst H₂ sterk verhoogden (Kamo, 2006).

2.2.2.3 Oxidatieve degradatie

PVC kan ook oxidatief gedegradeerd worden met behulp van zuurstof in basische waterige oplossingen (Braun, 2002; Yoshioka *et al.*, 2000). Oxidatieve degradatie vindt typisch plaats bij temperaturen tussen 150°C en 260°C en bij zuurstofdrukken van 1-10MPa. Producten zijn onder andere oxaalzuur en CO₂. Er kon een maximale opbrengst aan oxaalzuur van 45 %

bereikt worden terwijl er maximaal 42 % van het vrijgekomen HCl geïncorporeerd werd. De dehydrochlorinatie wordt bevorderd door O_2 .

Onderstaande grafiek geeft de productopbrengsten weer in functie van de tijd (Yoshioka *et al.*, 2000):



Figuur 2.1411: Productopbrengsten oxidatieve degradatie (Yoshioka *et al.*, 2000)

Sogbaike *et al.* onderzochten de oxidatieve degradatie van PVC bij 190°C in aanwezigheid van geëpoxydeerde plantaardige olie en barium, cadmium, lood en zink afgeleide zepen (stearaten) van de olie. Het PVC degradeert via verlies aan laagmoleculaire koolstofverbindingen zoals benzeen en toluen, via verlies aan HCl en door oxidatieve ketensplitsing en crosslinking van de gevormde polyeenstructuren. De studie toont aan dat metaalstearaten de hoeveelheid onverzadigde verbindingen verlagen in het gedegradeerde polymeer en voor een lager gemiddeld moleculair gewicht van de eindproducten zorgen (Sogbaike *et al.*, 2004).

2.3 PVC dehydrochlorinatie

Zoals eerder gesteld is de vorming van corrosief HCl tijdens de chemische recyclage (en tijdens de verbranding) het grootste probleem voor de afvalverwerking van PVC. Dehydrochlorinatie kan dit HCl verwijderen voor deze processen plaatsvinden, waardoor de installaties veel minder met HCl in contact komen, wat een aanzienlijke besparing kan

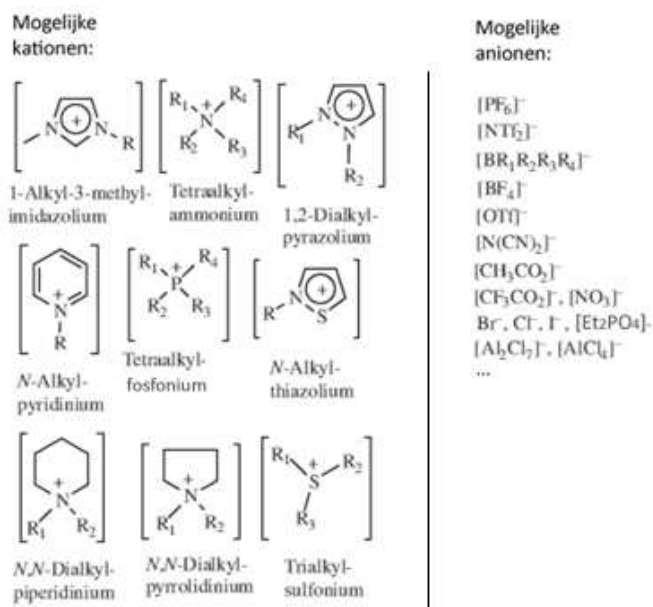
opleveren. In dit hoofdstuk wordt dieper ingegaan op die dehydrochlorinatie. Diverse studies werden uitgevoerd waarbij de dehydrochlorinatie van PVC onder invloed van verschillende solventen en katalysatoren werd onderzocht. Een van de mogelijke solventen zijn ionische vloeistoffen (ILs). Vanwege het belang van ionische vloeistoffen in deze thesis worden deze verder in detail besproken, naast andere mogelijke katalysatoren en processen.

2.3.1 Ionische vloeistoffen

2.3.1.1 Algemene eigenschappen

Ionische vloeistoffen zijn een klasse van zouten die bij een relatief lage temperatuur vloeibaar zijn. Deze temperatuur wordt meestal arbitrair op 100°C gesteld. Ionische vloeistoffen worden ook vloeibare organische zouten genoemd (Stark *et al.*, 2007). Ze kunnen gebruikt worden als solvent en katalysator voor een aantal chemische reacties, waaronder de dehydrochlorinatie van PVC (Wang *et al.*, 2010).

Een ionische vloeistof bestaat uit een kation en een anion; voorbeelden hiervan zijn weergegeven in figuur 16:



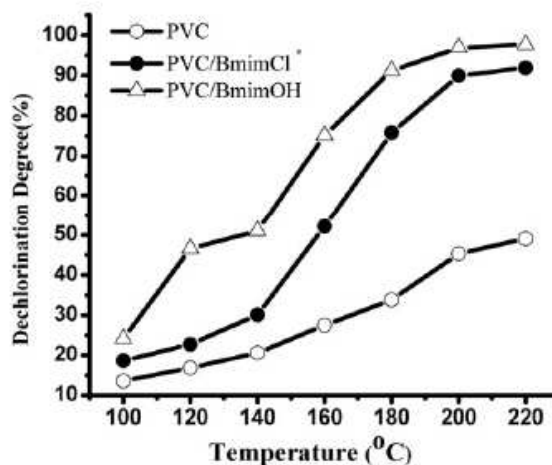
Figuur 2.15: Een aantal mogelijke kationen en anionen van ionische vloeistoffen (Stark *et al.*, 2007)

Chemische eigenschappen van de ionische vloeistof worden meer bepaald door het anion, fysische eigenschappen door het kation (Stark *et al.*, 2007; Seddon *et al.*, 2008). Zo hangt de viscositeit van imidazolium ILs vooral af van de alkylketenlengte van het kation en slechts voor een deel van het soort anion (Stark *et al.*, 2007). Ionische vloeistoffen bestaan vaak uit zwak coördinerende ionen, waardoor ze kunnen gebruikt worden als polaire, niet coördinerende solventen. Belangrijk bij het gebruik van ionische vloeistoffen is dat de eigenschappen ervan als solvent of katalysator bij verschillende reacties kunnen gestuurd worden door de keuze van het kation of het anion. Doordat vele combinaties mogelijk zijn tussen kationen en anionen kunnen zeer veel verschillende ionische vloeistoffen worden gemaakt met al dan niet verschillende eigenschappen. Hierdoor zouden ionische vloeistoffen flexibel kunnen worden ingezet bij verschillende toepassingen (Seddon *et al.*, 2008). Mogelijk kunnen zij een aantal conventionele solventen vervangen in bepaalde processen; het grote voordeel hierbij is dat deze conventionele solventen vaak vluchtig en milieubelastend zijn terwijl ionische vloeistoffen een te verwaarlozen dampspanning hebben en als minder milieubelastend worden beschouwd. Door hun ionische aard hebben ionische vloeistoffen een hoge elektrische geleidbaarheid, wat mogelijkheden biedt in bijvoorbeeld batterijen en elektrochemische reacties (Tetsuya *et al.*, 2007, Welton, 1999, Stark *et al.*, 2007).

Zhu *et al.* nuanceren echter het groene karakter van ionische vloeistoffen (Zhu *et al.*, 2009). Ten eerste is de productie van ionische vloeistoffen vaak milieubelastender dan die van conventionele solventen en worden er bij de productie ook vaak conventionele solventen gebruikt. Sommige ionische vloeistoffen zijn bovendien ecotoxisch, bioaccumulatief en slecht afbreekbaar. Zo breken [BMIM][BF₄] en [BMIM][PF₆] in water af tot fosforzuur en HF. Sommige ionische vloeistoffen zoals [OMIM][Tf₂N], [EMMIM][Tf₂N] en [HMMIM][Tf₂N] hebben hoge octanol-water-partitiecoëfficiënten wat erop wijst dat ze kunnen bioaccumuleren. De onderzoekers wijzen erop dat bij het ontwikkelen van nieuwe toepassingen in verband met ionische vloeistoffen de volledige levenscyclus in rekening moet worden genomen.

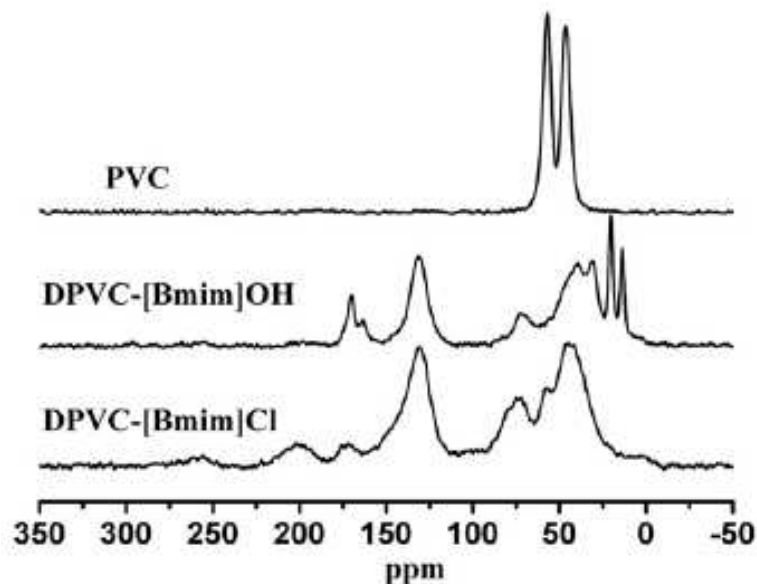
2.3.1.2 Ionische vloeistoffen bij PVC dehydrochlorinatie

Wang *et al.* gebruikten de ionische vloeistoffen 1-butyl-3-methylimidazolium chloride of [BMIM][Cl] en 1-butyl-3-methylimidazoliumhydroxide of [BMIM][OH] voor de katalytische dehydrochlorinatie van PVC (Wang *et al.*, 2010, 2012). Tijdens de reacties werden geen andere solventen of katalysatoren gebruikt. Het PVC (2,7wt%) werd als poeder in de ionische vloeistof gebracht en de reactie werd gedurende een uur uitgevoerd bij temperaturen tussen 100°C en 220°C. Het PVC residu werd gewassen en gedroogd en vervolgens werd het chloorgehalte ervan bepaald door het residu te verbranden en het chloride te meten met een Cl-selectieve electrode. Er werd via kernspinresonantie (NMR) bevonden dat de IL niet werd gedegradeerd en er werd aangetoond dat de IL kon worden afgescheiden en hergebruikt. In eerdere papers (zie 1.3.2) werd aangetoond dat dehydrochlorinatie in aanwezigheid van basen sneller en vollediger verloopt. Dit blijkt ook uit het onderzoek door Wang *et al.*, waarbij met de hydroxide IL een hogere dehydrochlorinatiegraad behaald wordt dan met de chloride IL. Onderstaande grafiek (figuur 17) toont het potentieel aan van ILs bij de dehydrochlorinatie. In de grafiek is te zien dat bij 100°C het effect van de IL maximum 10 % verschil in dehydrochlorinatie bedraagt en is de dehydrochlorinatie voor 25 % voltooid bij gebruik van [BMIM][OH]. Bij 180°C is het PVC in aanwezigheid van [BMIM][OH] voor 90 % gedehydrochlorineerd en is het PVC zonder IL slechts voor 30 % gedehydrochlorineerd. Bij 220°C wordt PVC voor 95 % gedehydrochlorineerd met behulp van [BMIM][OH] en is het PVC zonder IL voor 45 % gedehydrochlorineerd. Dit toont duidelijk het katalytisch effect van de IL aan.



Figuur 2.16: PVC dehydrochlorinatie met [BMIM]Cl (Wang *et al.*, 2012)

De samenstelling van het gedegradieerd PVC (DPVC) werd opgemeten met vaste stof ^{13}C cross polymerization (CP) magic angle spinning (MAS) NMR spectroscopie en had structuren gelijkaardig aan polyacetyleen. Onderstaande figuur toont de bekomen ^{13}C CP MAS NMR spectra.



Figuur 2.17: ^{13}C CP MAS NMR spectra PVC en DPVC in de verschillende ILs (Wang *et al.*, 2012)

Ongedegradieerd PVC toont 2 pieken bij 47 ppm en 57 ppm; deze zijn te wijten aan CH_2 en CHCl . Bij gedehydrochlorineerd PVC is er een nieuwe piek bij 132 ppm die te wijten is aan de gevormde $\text{C}=\text{C}$ bindingen. Daarnaast valt er een piek op te merken bij 72 ppm in het spectrum van het met $[\text{BMIM}][\text{OH}]$ gedehydrochlorineerd PVC. Deze piek is te wijten aan substitutie van Cl door hydroxide ionen. De pieken bij 170 ppm en 200 ppm duiden op oxidatieve nevenreacties. Bij het gebruik van $[\text{BMIM}][\text{OH}]$ kan imidazolium teruggevonden worden (14, 20, 31 en 40ppm) (Wang *et al.*, 2010, 2012).

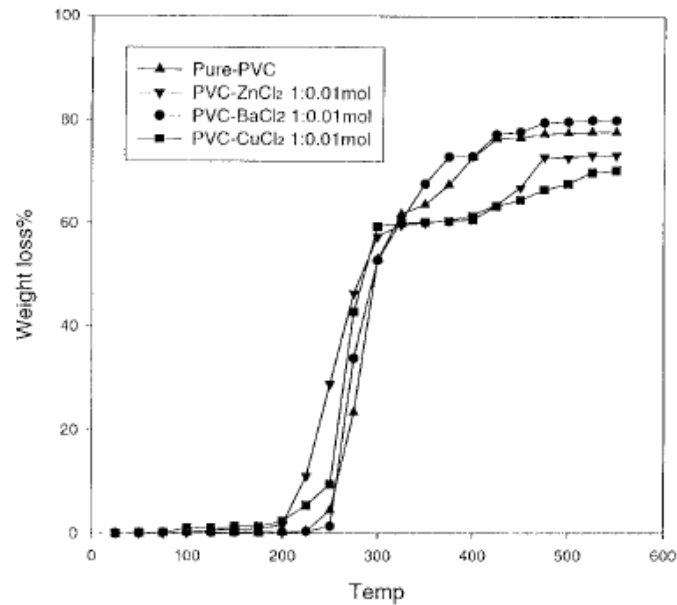
2.3.2 Andere methodes voor PVC dehydrochlorinatie

2.3.2.1 Andere katalysatoren

Metaalchlorides en metalen

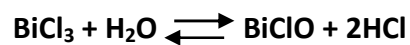
Metaalchlorides zoals ZnCl_2 (Cheng *et al.*, 2000; Owen, 1989) (zie 1.3.2.1), BaCl_2 (Cheng *et al.*, 2000) (zie 1.3.2.1) en BiCl_3 (Uemichi *et al.*, 1991) kunnen de dehydrochlorinatie van PVC

katalyseren. Het gebruik van ZnCl_2 en BaCl_2 resulteerde in een snellere en efficiëntere dehydrochlorinatie. Het effect van ZnCl_2 was bij lagere temperatuur zichtbaar dan dat van BaCl_2 (Fig. 19).

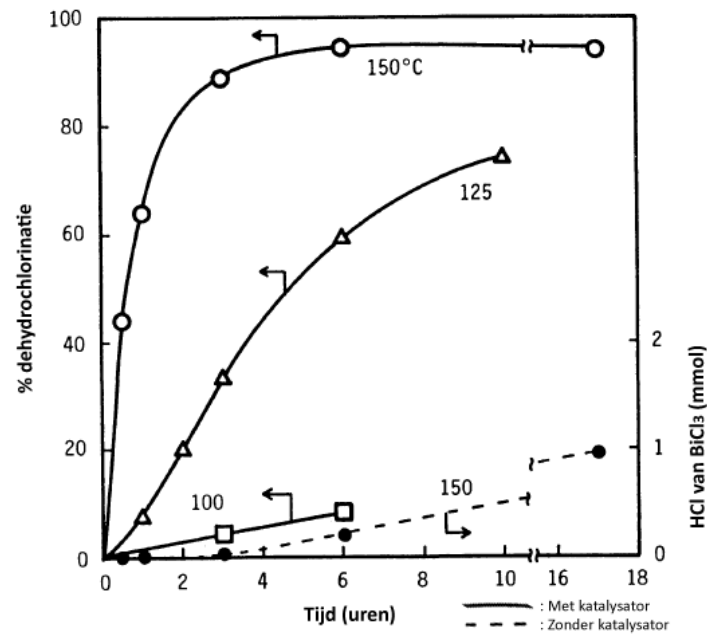


Figuur 2.18: Gekatalyseerde PVC dehydrochlorinatie met ZnCl_2 , BaCl_2 en CuCl_2 (Cheng et al., 2000)

Met BiCl_3 als katalysator kunnen dehydrochlorinatiepercentages van 97 % bereikt worden (Uemichi et al., 1991). In dit onderzoek werd poedervormig PVC en BiCl_3 in een U-vormige reactor tot reactie gebracht en werd het gevormde HCl getitreerd. Er werd bevonden dat BiCl_3 in normale omstandigheden bij aanwezigheid van waterdamp wordt gedeactiveerd tot BiClO volgens de reactie:



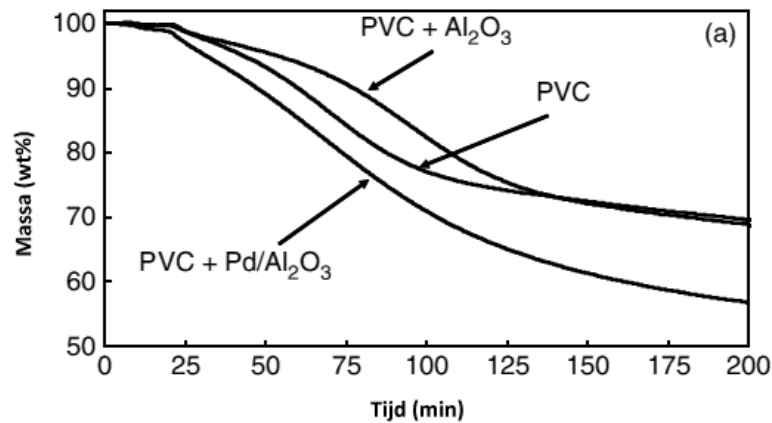
Er ontstaat tijdens de dehydrochlorinatie van PVC echter voldoende HCl om voorgaande reactie te beperken, waardoor de vorming van BiClO beperkt blijft en het BiCl_3 zijn katalytische activiteit behoudt (Uemichi et al., 1991). Dit is positief vanuit praktisch oogpunt omdat de toleranties inzake de atmosfeer waarin gedehydrochlorineerd wordt minder streng worden. Figuur 20 geeft het potentieel van BiCl_3 als katalysator weer.



Figuur 2.19: gekatalyseerde PVC dehydrochlorinatie met BiCl_3 (Uemichi et al., 1991)

Alumina + Pd

Keane onderzocht de katalytische activiteit van $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ op de PVC dehydrochlorinatie (Keane, 2007). Dit onderzoek werd gedaan door middel van thermogravimetrische analyse (TGA) gekoppeld met massaspectrometrie. PVC werd bij verschillende temperaturen geanalyseerd in een continuous stirred tank reactor (CSTR) onder een inerte atmosfeer van He of Ar en met en zonder toevoeging van katalysator. Uit de analyse bleek dat PVC vanaf 260°C begon te dehydrochlorineren. Een klein deel van de verloren massa van het PVC was ook te wijten aan het verlies van een hoeveelheid laagmoleculaire koolwaterstoffen. Beneden de 350°C dehydrochlorineerde het PVC tot polyeen structuren. Boven de 350°C begonnen deze verder te degraderen tot cyclische en aromatische koolwaterstoffen. Het effect van de Pd katalysator is duidelijk te zien in figuur 20.



Figuur 2.20: Gekatalyseerde PVC dehydrochlorinatie met Pd/Al₂O₃. Opwarmingssnelheid van 10°C/min tot 260°C (Keane, 2007)

MgO + lanthaan

Met behulp van magnesiumoxide met lanthaan (La-MgO) kan een PVC/polypropyleen mengsel katalytisch gedehydrochlorineerd en gedegradeerd worden (Zhou *et al.*, 2007). Hierbij werd een hoeveelheid polymere mengsel met of zonder katalysator bij oplopende temperatuur in een inerte atmosfeer tot reactie gebracht. De temperatuur werd geleidelijk verhoogd van kamertemperatuur tot 400°C. Vloeibare reactieproducten werden geanalyseerd met behulp van GC-FID en het gevormde HCl werd opgevangen in een NaOH-oplossing en gemeten met een Cl⁻ selectieve electrode. Er werd gevonden dat de katalysator de dehydrochlorinatie en degradatie tot vloeibare pyrolyseproducten sterk versnelt. De pyrolyseproducten werden ook lichter. Bij gebruik van de La-MgO katalysator werd quasi 100 % van de Cl-inhoud van het PVC gebonden in het vaste residu, terwijl het chloor zich zonder katalysator voor 80 % in de gasfase en voor 20 % in de vloeistoffase bevond. De La-MgO katalysator is stabiel en kan worden hergebruikt (Zhou *et al.*, 2007).

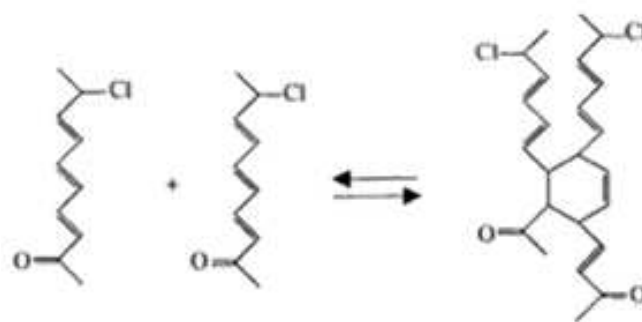
2.3.2.2 Base

Zimmerman beschrijft de katalytische dehydrochlorinatie van PVC met behulp van de base kalium *tert*-butoxide (*t*-BuOK) (Zimmerman *et al.*, 1991). Hiertoe werden proeven uitgevoerd met een oplossing van PVC in THF bij verschillende temperaturen (23-67°C). Het *t*-BuOK

werd ofwel in het reactievat zelf gemaakt uit K-metaal en *tert*-butanol (*in situ*) of werd direct toegevoegd. De graad van dehydrochlorinatie werd bepaald door de hoeveelheid Cl^- te meten in de reactieproducten. Er werd bevonden dat de dehydrochlorinatie versneld wordt door *t*-BuOK, dat optreedt als een sterke base. Bij 23°C was het PVC na 2 uur voor 92 % gedehydrochlorineerd bij rechtstreekse toevoeging van *t*-BuOK aan het reactiemengsel. Bij gebruik van de *in situ* methode was dit slechts 22 %. In dit geval is de vorming van *t*-BuOK de limiterende stap en wordt de dehydrochlorinatie vertraagd. Als de temperatuur verhoogd wordt naar 67°C wordt met de *in situ* methode na 2 uur een dehydrochlorinatie van 92 % bereikt. Dit wordt verklaard door het feit dat het metallisch K bij 63°C smelt, hetgeen de vorming van *t*-BuOK versneld (Zimmerman *et al.*, 1991).

2.3.2.3 Reacties in PVC tijdens dehydrochlorinatie

Tijdens de dehydrochlorinatie van PVC kunnen de gevormde polyenen intra- en intermoleculair reageren. Intramoleculaire cyclisatiereacties ter vorming van ongesubstitueerde aromaten vinden plaats bij temperaturen boven 220°C (Montaudo *et al.*, 1991). Intermoleculaire crosslinks worden reeds bij lagere temperaturen gevormd (Yanborisov *et al.*, 2002; Bengough, 1963). Hierdoor ontstaan gel- en cokesachtige structuren. Kelen *et al.* en Yanborisov *et al.* toonden aan dat bij afwezigheid van radicalaire activators, crosslinking kan gebeuren via Diels-Alder reacties (Kelen *et al.*, 1978; Yanborisov *et al.*, 2002). Bij voldoende hoge concentraties aan polyeen en HCl ontstaan echter zeer reactieve polyenyl kationen die, naast een autokatalytisch effect op de dehydrochlorinatie, ook aanleiding geven tot meer intermoleculaire crosslinks (Starnes *et al.*, 2004)



Figuur 2.21: Crosslinking tijdens dehydrochlorinatie (Yanborisov *et al.*, 2002)

2.4 Doel van de thesis

In vergelijking met conventionele solventen voor PVC zoals tetrahydrofuraan bieden ILs een aantal voordelen zoals een lage dampspanning, vermoedelijk een lagere toxiciteit, enz. Omwille van deze redenen is het nuttig ILs te zoeken die deze solventen kunnen vervangen in bepaalde processen. Een proces waarin het gebruik van ionische vloeistoffen interessant kan zijn is de dehydrochlorinatie van PVC. In de literatuur werden reeds een aantal weinig stabiele imidazolium ILs die PVC niet oplossen getest als katalysator voor de dehydrochlorinatie (Wang, 2010)

De toepasbaarheid van stabielere fosfonium ILs voor de dehydrochlorinatie van PVC zal in deze thesis worden onderzocht. Dit gebeurt in eerste instantie op basis van een screening waarin de begintemperatuur van de dehydrochlorinatie reactie en de oplosningstemperatuur van het polymeer in de ILs wordt nagegaan. Op basis van de resultaten van deze screening worden verdere kwantificerende testen uitgevoerd om de dehydrochlorinatiegraad in verschillende ILs en bij verschillende omstandigheden te onderzoeken en zo te bepalen welke IL en in welke omstandigheden PVC het meest efficiënt gedehydrochlorineerd kan worden.

In de loop van deze thesis wordt ook onderzoek gedaan naar het mechanisme van de dehydrochlorinatie reactie en wordt de chemische en thermische stabiliteit van de gebruikte ILs nagegaan. Ten slotte zal ook de structuur van het gemaakte polymeerresidu na dehydrochlorinatie onderzocht worden.

3. Materiaal en methoden

3.1 Chemicaliën

Product	Afkorting	Firma	Zuiverheid/omschrijving
Aceton		VWR	>99 %
Acetylaceton		Sigma-Aldrich	>99 %
Bismuttrichloride	Bi(Cl) ₃	Fluka	>97 %
Broomcresol purper		Merck	
Broomcresol thymolblauw		Merck	
Calciumcarbonaat	CaCO ₃	Acros Organics	>98,5 %
Cesiumchloride	CsCl	Sigma-Aldrich	99,9 %
Gechloreerd polyethyleen	CPE	Dow Chemical	[a]
Cycloheptanon		Janssen Chimica	>99 %
Diëthylether		Chem-Lab	>99,5 %
Diisononylftalaat	DINP	TCI	Mengsel van isomeren
Ethanol	EtOH	VWR	99,9 %
Gedeutereerd acetonitril	CD ₃ CN	Fluka	99,9 %
Gedeutereerd chloroform	CDCl ₃	Sigma-Aldrich	>99 %
Gedeutereerd methanol	CD ₃ OD	Sigma-Aldrich	99,9 %
Gedeutereerd water	D ₂ O	Sigma-Aldrich	99,9 %
Gestabiliseerd PVC	stabPVC	Ineos	[b]
Magnesiumstearaat	MgSt	Acros Organics	3,8-5 % Mg
Methanol	MeOH	Chem-Lab	>99,8 %
Natriumhydroxide	NaOH	Fisher Chemicals	>99 %
Phenylether		Janssen Chimica	>99 %
Polyvinylchloride	PVC	Sigma-Aldrich	
Waterstofchloride diethylether oplossing	HCl(anh)	Sigma-Aldrich	1,0M
Waterstofchloride waterige oplossing 37 %	HCl(aq)	VWR	37 %
Zinkdichloride	Zn(Cl) ₂	Acros Organics	98,5 %
Zinkstearaat	ZnSt	Applichem	>99 %

IL	Afkorting	Firma	Zuiverheid
Tetrabutylfosfonium chloride	[P ₄₄₄₄][Cl]	Io-Li-Tec	>95 %
Tetrabutylfosfonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	[P ₄₄₄₄][Tf ₂ N]	[c]	
Tetrabutylfosfonium bromide	[P ₄₄₄₄][Br]	Io-Li-Tec	>95 %
Tetraoctylfosfonium bromide	[P ₈₈₈₈][Br]	Io-Li-Tec	>95 %
Tributylethylfosfonium diethylfosfaat	[P ₄₄₄₂][Et ₂ PO ₄]	Io-Li-Tec	>95 %
Tributylmethylfosfonium methylsulfaat	[P ₄₄₄₁][CH ₃ OSO ₃]	Io-Li-Tec	>95 %
Tributyltetradecylfosfonium chloride	[P ₄₄₄₍₁₄₎][Cl]	Io-Li-Tec	>95 %
Trihexyltetradecylfosfonium decanoaat	[P ₆₆₆₍₁₄₎][CH ₃ (CH ₂) ₈ COO]	Io-Li-Tec	>95 %
Trihexyltetradecylfosfonium dodecanoaat	[P ₆₆₆₍₁₄₎][CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COO]	Io-Li-Tec	>95 %
Trihexyltetradecylfosfonium chloride	[P ₆₆₆₍₁₄₎][Cl]	Io-Li-Tec	>95 %
Trihexyltetradecylfosfonium dicyaanamide	[P ₍₁₄₎₆₆₆][N(CN) ₂]	Io-Li-Tec	>95 %
Tri-isobutylmethylfosfonium tosylaat	[P ₄₄₄₁][CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃]	Io-Li-Tec	>95 %

[a] Naam: Tyrin® 3611P, Cl-gehalte: 36,11 %. Bevat Ba-Cd stabilisator, geëpoxydeerde soya-olie, fosfiet chelator en smeermiddel.

[b] Naam: PVC56706, Cl-gehalte: 55,9 %. Bevat 1,5 deel calciumstearaat stabilisator per 100 delen PVC.

[c] Bereid door Laboratorium Coördinatiechemie, Departement Chemie, KU Leuven.

3.2 Experimentele procedures

3.2.1 Droging van ILs

De gebruikte ionische vloeistoffen werden voor gebruik eerst gedroogd bij 80°C onder vacuüm in een Schlenk-opstelling.

3.2.2 Kwalitatieve screening van ILs

Kwalitatieve testen werden uitgevoerd van verschillende mengsels van fosfoniums met gechloneerd polyethyleen (CPE) en PVC. De dehydrochlorinatie van gechloneerde polymeren in verschillende ionische vloeistoffen met tetra-alkylfosfonium kationen werd getest door 5 wt% CPE of PVC in een IL te brengen in een vial van 1,5 ml. Het gebruikte CPE bevatte een Ba-Cd stabilisator. De gesloten vial werd geflusht met argon. Vervolgens werd de vial bij 70°C in een koperblok geplaatst, waarna om de 10 minuten de temperatuur werd verhoogd met 10°C tot 150°C werd bereikt. De temperatuur waarbij de eerste zichtbare verkleuring van het polymeer of mengsel optrad werd als onset-temperatuur voor de dehydrochlorinatie genomen. Deze verkleuring was zichtbaar vanaf 0,1 % conversie naar polyacetyleen (Zimmerman, 1991). Daarnaast werd ook de temperatuur waarbij het polymeer volledig opgelost is in de ILs bijgehouden. De geteste ILs waren; [P₄₄₄₄][Br], [P₄₄₄₄][Cl], [P₄₄₄₍₁₄₎][Cl], [P₆₆₆₍₁₄₎][Cl], [P₈₈₈₈][Br], [P₄₄₄₂][Et₂PO₄], [P_{1(i-4)}]₃[CH₃C₆H₄SO₃], [P₄₄₄₁][CH₃OSO₃], [P₍₁₄₎₆₆₆][N(CN)₂], [P₄₄₄₄][Tf₂N], [P₄₄₄₁][CH₃C₆H₄SO₃], [P₆₆₆₍₁₄₎][CH₃(CH₂)₈COO] en [P₆₆₆₍₁₄₎][CH₃(CH₂)₁₀COO].

Een aantal screening testen in verband met stabilisatoren werd op analoge wijze uitgevoerd als bovenstaande procedure. In deze gevallen werd een reactiemengsel van 0,05 g CPE en 0,5 g stabilisator in 1 g IL in 10 ml vial onder Ar gebruikt. De gebruikte stabilisator-IL koppels waren zinkstearaat (ZnSt) in [P₄₄₄₁][CH₃C₆H₄SO₃], magnesiumstearaat (MgSt) in [P₄₄₄₂][Et₂PO₄] en CaCO₃ in [P₄₄₄₂][Et₂PO₄]. De testen werden uitgevoerd met PVC.

3.2.2 Tijdreeksen en andere testen

Voor de experimenten om tijdreeksen te maken van de dehydrochlorinatie in ionische vloeistoffen en voor een aantal andere testen werd volgende standaardprocedure gevolgd. Gestabiliseerd CPE, PVC of gestabiliseerd PVC (1,47 wt% calciumstearaat, stabPVC) en IL werden bij elkaar gevoegd in een gesloten vial van 10 ml. Het CPE en PVC werden als poeder gebruikt. Het gestabiliseerd PVC kwam in de vorm van 4 mm³. Er werden ook enkele testen uitgevoerd met poedervormig gestabiliseerd PVC.

Typisch werd 0,025 g CPE of PVC (5 wt%) opgelost in 0,5 g IL. Hierop werden later variaties aangebracht zoals het verhogen van de hoeveelheid polymeer per eenheid IL tot bijvoorbeeld 60 %. Ook werd in een test 0,01 g diisononylfataat weekmaker aan het mengsel toegevoegd en bij enkele testen in verband met het katalytisch effect van chloridezouten werd 0,025 g CsCl, ZnCl₂ of BiCl₃ aan het standaardmengsel toegevoegd. De vial met het reactiemengsel werd geflusht met Ar. Hierna vond de reactie plaats in een koperblok bij verschillende tijdstippen en temperaturen. Er werden reacties uitgevoerd gedurende 5 tot circa 4000 minuten, bij temperaturen gaande van 120°C tot 250°C. De gebruikte ionische vloeistoffen waren fosfoniums: [P₄₄₄₂][Et₂PO₄], [P₆₆₆₁₄][Cl], [P₄₄₄₄][Cl], [P₄₄₄₄][Br], [P₄₄₄₁₄][Cl] en [P₄₄₄₁][CH₃C₆H₄SO₃]. Na de reactie werd de vial afgekoeld en werd 5 ml gedestilleerd water ingespoten om het vrijgekomen HCl te vangen. Vervolgens werd getitreerd met een 0,1 M NaOH-oplossing tot pH 7 of tot het omslagpunt van de indicator broomcresol purper. De gebruikte methode was afhankelijk van de ionische vloeistof waarin de dehydrochlorinatie werd uitgevoerd. Bij [P₄₄₄₂][Et₂PO₄] werd gebruik gemaakt van de indicator. Bij [P₄₄₄₄][Br], [P₄₄₄₄][Cl], [P₄₄₄₍₁₄₎][Cl], [P₆₆₆₍₁₄₎][Cl] en [P₄₄₄₁][CH₃C₆H₄SO₃] interfereerde de indicator met de IL of werden twee fases gevormd (indicator+IL-fase en waterfase) waardoor het gebruik ervan onmogelijk werd. Bij deze ILs werd bijgevolg een pH-meter gebruikt. Het effect van de zuurheid van het gebruikte water werd getest en werd als nihil beschouwd. Er werd eveneens een referentie gemaakt in verband met de zuurheid van de IL door een gekende hoeveelheid te titreren op analoge wijze als de andere tests, maar zonder polymeer. De hoeveelheid toegevoegde base om de zuurheid te neutraliseren was gelijk aan de zuurheid van de IL en die van het gevormde HCl. Met behulp van de referentie, de massa polymeer en het percentage chloor kon het percentage verwijderde chloor

berekend worden. Ter controle werd een gekende hoeveelheid HCl toegevoegd aan een mengsel van IL en CPE. Deze gekende hoeveelheid kon door titratie opgemeten worden.

Er werd een tijdlijn opgesteld van de dehydrochlorinatie van CPE in een conventioneel solvent om het katalytisch effect van de IL aan te tonen. Dit werd getest met phenylether, acetylaceton, cycloheptanon en andere. Bij enkele van deze solvents ontstond na toevoeging van water en de pH indicator een 2-fase systeem waardoor niet getitreerd kon worden. Bij acetylaceton was de kleuromslag van broomcresol purper niet duidelijk op te merken. Bij gebruik van broomcresol thymolblauw als indicator in plaats van broomcresol purper kon een tijdlijn met acetylaceton opgesteld worden bij 150°C.

Er werd ook een dehydrochlorinatietest gedaan met de IL $[P_{4444}][Tf_2N]$ die in de screening geen dehydrochlorinatie activiteit vertoonde. Deze test had eveneens als bedoeling de katalytische activiteit van de andere fosfonium ILs aan te tonen.

3.2.3 Kinetiek en reactieverloop

De kinetiek en het reactieverloop van de dehydrochlorinatie werd op verschillende manieren onderzocht. In een eerste reeks testen werd het kopvolume in de vials gevarieerd. Het effect van dit kopvolume op het evenwicht in de dehydrochlorinatie werd getest door een GC-vial (1,5 ml) compleet (zonder lucht) te vullen met $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ en CPE (5 wt%), waarna reactie plaatsvond bij 120°C in een drukreactor. Vervolgens werd het gevormde HCl op analoge wijze gemeten als bij de tijdsreeksen. Dit resultaat werd vergeleken met de eerdere testen voor deze IL en dit polymeer bij 120°C.

Het kopvolume kan ook uitgebreid worden. Deze testen werden uitgevoerd in een opstelling waarin een vial onder een stikstofstroom gebracht werd. In de vial bevond zich standaard 1 g $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ of $[P_{4444}][Cl]$ en 0,05 g CPE of PVC bij 120°C. Het geproduceerde HCl werd opgevangen in een bubbelaar gevuld met een NaOH-oplossing. Het systeem was open aan de lucht waardoor er geen drukopbouw was. Na reactie werd de NaOH-oplossing teruggetitreerd met een pH 1 oplossing. Deze titratie werd opgevolgd met behulp van een pH-meter. Via het verschil in begin en eind-basiciteit kon het gevormde HCl afgeleid worden.

Verder werd het effect van crosslinking en vooroplossing onderzocht. De test in verband met de crosslinking gebeurde door eenzelfde standaard reactiemengsel als in de tijdreeksen eerst bij een lagere temperatuur van 120°C te laten reageren om vervolgens hetzelfde staal te laten doorreageren bij 180°C. Hierna werd het staal gemeten op analoge wijze als bij de tijdreeks experimenten. Bij de test in verband met het vooroplossen van polymeer werd de eerste stap bij 70°C uitgevoerd.

3.2.4 IL Stabiliteit testen

Om de stabiliteit en herbruikbaarheid van $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ te testen werd 3 g IL gebruikt om 0,15 g PVC te dehydrochlorineren, werd het mengsel vervolgens gefilterd en gewassen met water, ethanol of methanol en werd de IL gescheiden van de vloeistoffractie door afdamping in de rotavap en de Schlenck-opstelling. In deze test werd de dehydrochlorinatie vier keer herhaald met de hoeveelheid IL die overbleef na de wasprocedure en een equivalente hoeveelheid polymeer als in het begin (5 wt%).

Bij de IL $[P_{4444}][Cl]$ werd de herbruikbaarheid getest door in een 10 ml vial 0,15 g gestabiliseerd PVC (1,47 wt% CaSt) te dehydrochlorineren in 3 g IL. De reactie werd uitgevoerd gedurende 30 minuten bij 180°C. Vervolgens werd zoveel mogelijk van de IL overgepipetteerd in een nieuwe vial terwijl het gedehydrochlorineerde polymeer achterbleef. In deze overblijvende IL werd een verse hoeveelheid polymeer gebracht aan dezelfde verhouding als in het begin. Deze procedure werd 4 keer herhaald. Na de laatste dehydrochlorinatie reactie werd de overblijvende IL een laatste maal afgescheiden en werd het in de IL aanwezige HCl overnacht geflusht met N_2 bij 180°C. Deze stap diende ook om de thermische stabiliteit extra te testen.

De overblijvende ILs $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ en $[P_{4444}][Cl]$ werden geanalyseerd via NMR (zie 3.2) en werden gebruikt om CPE of gestabiliseerd PVC te dehydrochlorineren.

De stabiliteit van $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ werd ook geëvalueerd door deze IL in contact te brengen met grote hoeveelheden HCl in een met stikstof geflushte opstelling. Dit HCl werd ofwel als waterige oplossing ofwel als mengsel met diethylether toegevoegd aan de ionische vloeistof. In beide gevallen werd om de 2 minuten 0,1 ml HCl-oplossing toegevoegd. Dit gebeurde 10

keer na elkaar. Er werd bij een temperatuur van 180°C gewerkt. De resulterende stoffen werden geanalyseerd met NMR.

3.2.5 Analyse van het residu

Een staal zuiver PVC werd gedehydrochlorineerd in $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ gedurende 30 minuten. Een tweede staal zuiver PVC werd gedehydrochlorineerd in $[P_{4444}][Cl]$ gedurende 4 uur bij 180°C. Twee stalen gestabiliseerd PVC werden gedehydrochlorineerd in $[P_{4444}][Cl]$ gedurende 30 minuten en overnacht bij 180°C. Het residu van elke test werd gefilterd en gewassen en vervolgens overnacht gedroogd in de vacuümoven bij 80 graden. Op het residu van 4 uur gedehydrochlorineerd PVC werden MAS-NMR spectroscopiemetingen uitgevoerd alsook van ongereageerd PVC als standaard. Op het residu van 30 minuten gedehydrochlorineerd PVC werden infrarood (FTIR) spectroscopiemetingen uitgevoerd. Op het residu van gestabiliseerd PVC werden FTIR spectroscopiemetingen uitgevoerd alsook op ongereageerd gestabiliseerd PVC (zie 3.3).

3.3 Analysemethoden

3.3.1 NMR

Nucleaire magnetische resonantie (NMR) is gebaseerd op het fenomeen dat kernen met een oneven aantal protonen en/of neutronen een magnetisch moment bezitten. Deze kernen worden in een extern magnetisch veld geplaatst, hierbij kan het magnetisch moment van de kern zich in een aantal mogelijke richtingen plaatsen (bv. 2 bij 1H). Vervolgens wordt het staal bestraald met pulserende radiogolven met bepaalde frequenties. Bij zekere energieniveaus aan radiostraling gaan bepaalde magnetische momenten van richting veranderen. De energieniveaus waarbij dit gebeurt, hangen af van de omgeving van de kern. Bij het wegvallen van de radiostraling gaan deze magnetische momenten terugklappen ter uitzending van eigen specifieke radiogolven. Deze worden gemeten en omgerekend in de chemical shift, waarbij een standaard wordt gebruikt naargelang de kern die gemeten wordt. De moleculaire structuur kan gerelateerd worden aan de chemical shift.

¹H-NMR

Er werden ¹H-NMR metingen uitgevoerd om de stabiliteit van [P₄₄₄₂][Et₂PO₄] en [P₄₄₄₄][Cl] tijdens de dehydrochlorinatie te controleren. Als solvent werd hier CDCl₃, CD₃OD, D₂O of CD₃CN voor gebruikt. 15 tot 30 mg IL werd in 0,7 ml solvent opgelost. De ¹H-NMR metingen werden uitgevoerd met een Bruker AMX-300 bij 300 MHz. Tetramethylsilaan (TMS) werd als standaard gebruikt. De stabiliteit werd getest door de NMR-spectra van de ILs van voor en na dehydrochlorinatie te vergelijken.

Er werden ¹H-NMR metingen gemaakt van [P₄₄₄₂][Et₂PO₄] voor reactie, van eenmaal gebruikt [P₄₄₄₂][Et₂PO₄], van 4 maal hergebruikt [P₄₄₄₂][Et₂PO₄], van [P₄₄₄₄][Cl] voor reactie, van 5 maal hergebruikt en geflusht [P₄₄₄₂][Et₂PO₄], van 4 maal hergebruikt [P₄₄₄₄][Cl], en van 2 stalen [P₄₄₄₂][Et₂PO₄] die in contact werden gebracht met een overmaat waterige en niet waterige HCl-oplossing.

Vaste stof kruispolarisatie (CP) magische hoekrotatie (MAS) ¹³C-NMR

Er werden vaste stof CP MAS ¹³C-NMR metingen uitgevoerd op PVC en gedehydrochlorineerd PVC. Hiertoe werd PVC gedurende 4 uur bij 180°C in [P₄₄₄₄][Cl] gedehydrochlorineerd. De reactiemengsels bestonden uit vier keer 1 g IL en 0,05 g PVC. Na reactie werd het residu gewassen met gedestilleerd water, methanol of ethanol, gedroogd in de vacuümoven bij 80°C en gemeten. Het staal werd in een 4mm zirconium rotor gebracht. De metingen werden uitgevoerd met een Bruker Avance DSX400 (9.4 T). De rotorfrequentie was 10000 Hz. Vanwege de aanwezigheid van pieken in het NMR-spectrum die vermoedelijk te wijten waren aan de IL werd het residu een tweede keer gewassen en gemeten. Via de vergelijking tussen de spectra van onveranderd PVC en gedehydrochlorineerd PVC kan aangetoond worden of de dehydrochlorinatie volledig verloopt.

¹³C-NMR

In het CP MAS ¹³C-NMR spectrum van gedehydrochlorineerd PVC waren pieken te zien die vermoedelijk op de aanwezigheid van resterend IL in het residu duiden. Om dit aan te tonen werden ¹³C-NMR metingen gemaakt van [P₄₄₄₄][Cl]. Dit gebeurde in CD₃OD. 20 mg IL werd opgelost in 0,7 ml solvent. Van 4 maal hergebruikt [P₄₄₄₄][Cl] werden metingen gemaakt in CDCl₃. Hierbij werd 20 mg IL opgelost in 0,7 ml solvent. De metingen werden uitgevoerd met behulp van een Bruker AMX-300 bij een frequentie van 75,5 MHz.

³¹P-NMR

Om de stabiliteit van [P₄₄₄₂][Et₂PO₄] tijdens dehydrochlorinatie beter te analyseren werden ³¹P-NMR metingen gemaakt van 4 maal hergebruikt [P₄₄₄₂][Et₂PO₄]. Als solvent werd CDCl₃ gebruikt. 20 mg IL werd opgelost in 0,7 ml solvent. Er werd gebruik gemaakt van een Bruker Avance met een BBI5 probe bij een frequentie van 161 MHz.

3.3.2 IR-metingen

Er werden FTIR-metingen uitgevoerd van PVC, gestabiliseerd PVC, 30 minuten gedehydrochlorineerd PVC, 30 minuten gedehydrochlorineerd gestabiliseerd PVC, en overnacht gedehydrochlorineerd gestabiliseerd PVC. Hiervoor werd gebruik gemaakt van een Bruker IFS 66/v/S spectrometer.

3.4 Reactiekaracteristieken

3.4.1 Conversie

De conversie of dehydrochlorinatiegraad Y van gebonden Cl naar HCl door dehydrochlorinatie kon berekend worden met behulp van volgende formule:

$$Y = \frac{(\text{gemeten zuurheid [mol]}) - (\text{zuurheid IL[mol]})}{(\text{massa polymeer [g]} * \text{wt\% Cl} * (\frac{1}{35,5} [\frac{\text{mol}}{\text{g}}]))}$$

Het wt% Cl in CPE was 36 %, in PVC was dit 56,7 % en in gestabiliseerd PVC was dit 55,9 %.

3.4.2 Reactiesnelheidsconstanten en theoretische berekening

Er werden initiële reactiesnelheidsconstanten berekend voor de dehydrochlorinatie van CPE, PVC en gestabiliseerd PVC in een aantal ILs en bij verschillende temperaturen. Er werd van een 1^e orde kinetiek uitgegaan aan het begin van de reactie. Het natuurlijk logaritme $\ln(\text{gebonden Cl})$ werd uitgezet ten opzichte van de tijd. Er werd gebruik gemaakt van de eerste 5 minuten van de metingen. De richtingscoëfficiënt van het lineaire stuk werd berekend. Deze was gelijk aan de snelheidsconstante k maal -1 .

Er werd een theoretische evenwichtsberekening gemaakt van de dehydrochlorinatie van chloorbutaan naar buteen. Hiervoor werd gebruik gemaakt van de volgende thermodynamische data voor de reagentia en de volgende formules.

Tabel 3.1: Thermodynamische data

Gas	ΔG (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)
Chloorbutaan	-12,78	-38,6
Buteen	15,05	-2,67
HCl	-22,77	-22,06

$$\Delta G = RT \ln(K)$$

$$K_{T_2} = K_{T_1} * \exp \left(\left(\frac{\Delta H}{R} * \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right) \right)$$

4. Resultaten en discussie

4.1 Kwalitatieve screening van ILs

Uit eerder onderzoek aan het COK is gebleken dat fosfonium ILs veelbelovend zijn als solvent en katalysator voor de dehydrochlorinatie van PVC. Dit komt omdat sommige fosfonium ILs PVC kunnen oplossen. Daardoor wordt meer chloor beschikbaar voor dehydrochlorinatie. Daarnaast zijn fosfonium ILs ook stabiel dan de in de literatuur gebruikte imidazolium ILs (Wang, 2012; Downard, 2002). Dit kan een voordeel zijn indien bij hoge temperaturen dient gewerkt te worden. Door deze voordelen wordt er in dit thesisonderzoek voor gekozen de dehydrochlorinatie reactie in fosfonium ILs grondig te bestuderen.

In een eerste fase van het onderzoek werden een reeks fosfonium ILs kwalitatief gescreend naar hun toepasbaarheid als dehydrochlorinatiemedium en katalysator. Deze testen werden uitgevoerd met twee gechlorideerde polymeren: PVC en gechlorideerd polyethyleen (CPE). CPE is een polymeer dat gemaakt wordt door polyethyleen te chloreren. Hierdoor ontstaat een polymeer met 36 % chloor. De testen werden uitgevoerd door polymeer in een IL te brengen en dit mengsel stapsgewijs op te warmen tot 150°C. Tijdens deze testen werd het uitzicht van het mengsel geobserveerd: de temperatuur waarbij het polymeer volledig oplost en de temperatuur waarbij de eerste kleurverandering van het polymeer optrad werden genoteerd. Die kleurverandering duidt op de vorming van geconjugeerde bindingen door dehydrochlorinatie. Bij PVC kan de dehydrochlorinatie al vanaf 0,1 % conversie visueel waargenomen worden (Zimmerman, 1991). Aangezien de Cl-atomen willekeurig over het CPE verdeeld staan zullen ook daarin geconjugeerde bindingen gevormd worden tijdens de dehydrochlorinatie. Ook hier kan de kleurverandering, zij het in mindere mate, waargenomen worden. De resultaten van de screening zijn weergegeven in tabel 4.1.

Tabel 4.1: screening fosfonium ILs ^[a]

IL	CPE		PVC	
	onset T (°C) ^[b]	oplos T (°C)	onset T (°C) ^[b]	oplos T (°C)
[P ₄₄₄₄][Br]	115	125	100	/
[P ₄₄₄₄][Cl]	120	140	80	90
[P ₄₄₄₍₁₄₎][Cl]	130	140	80	90
[P ₆₆₆₍₁₄₎][Cl]	130	120	90	90
[P ₈₈₈₈][Br]	120	130	80	100
[P ₄₄₄₂][Et ₂ PO ₄]	80	80	80	80
[P ₄₄₄₁][CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃]	150	80	120	80
[P ₄₄₄₁][CH ₃ OSO ₃]	/	140	130	90
[P ₍₁₄₎₆₆₆][N(CN) ₂]	150	90	150	110
[P ₄₄₄₄][Tf ₂ N]	/	/	/	/
[P ₆₆₆₍₁₄₎][CH ₃ (CH ₂) ₈ COO]	75	/	75	130
[P ₆₆₆₍₁₄₎][CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COO]	120	120	120	120

[a] reactiemengsel: 0,025 g polymeer in 0,5 g IL in 10 ml vial

[b] onset T: temperatuur waarbij zichtbare verkleuring optrad, begin dehydrochlorinatie

In tabel 4.1 is te zien dat veel van de geteste fosfonium ILs de gechloreerde polymeren oplossen en dehydrochlorineren vanaf een bepaalde temperatuur. Wat daarnaast opvalt is dat [P₄₄₄₄][Br] PVC niet oplost. Wanneer het polymeer niet oplost en toch efficiënt gedehydrochlorineerd wordt is het systeem heterogeen katalytisch. In een eventueel industrieel proces is dit een positief gegeven omdat de katalysator en het product eenvoudiger te scheiden zijn van elkaar dan wanneer ze zich beiden in dezelfde fase zouden bevinden. Het niet-oplossen van het polymeer kan problematisch zijn indien dit zorgt voor een te lage dehydrochlorinatiegraad doordat de reactie niet ver genoeg kan worden doorgedreven. Daarnaast zijn er ook een aantal ILs (bv. [P₈₈₈₈][Br] en [P₄₄₄₁][CH₃C₆H₄SO₃]) waarin de PVC dehydrochlorinatie al aanvat alvorens het polymeer volledig in de IL opgelost is.

Uit de kwalitatieve screening blijkt dat [P₄₄₄₂][Et₂PO₄] het meest veelbelovend is voor de dehydrochlorinatie (tabel 4.1). Het lost zowel CPE als PVC op bij 80°C en bij diezelfde temperatuur vat ook de dehydrochlorinatie aan. Dit laatste is te wijten aan het licht basisch karakter van Et₂PO₄⁻ waardoor de nucleofiele eliminatie van HCl wordt bevorderd. Het basische karakter van een anion wordt beschreven door de pK_a waarde van het geconjugeerde zuur. Hoe zwakker het zuur en dus hoe hoger deze waarde, hoe sterker de

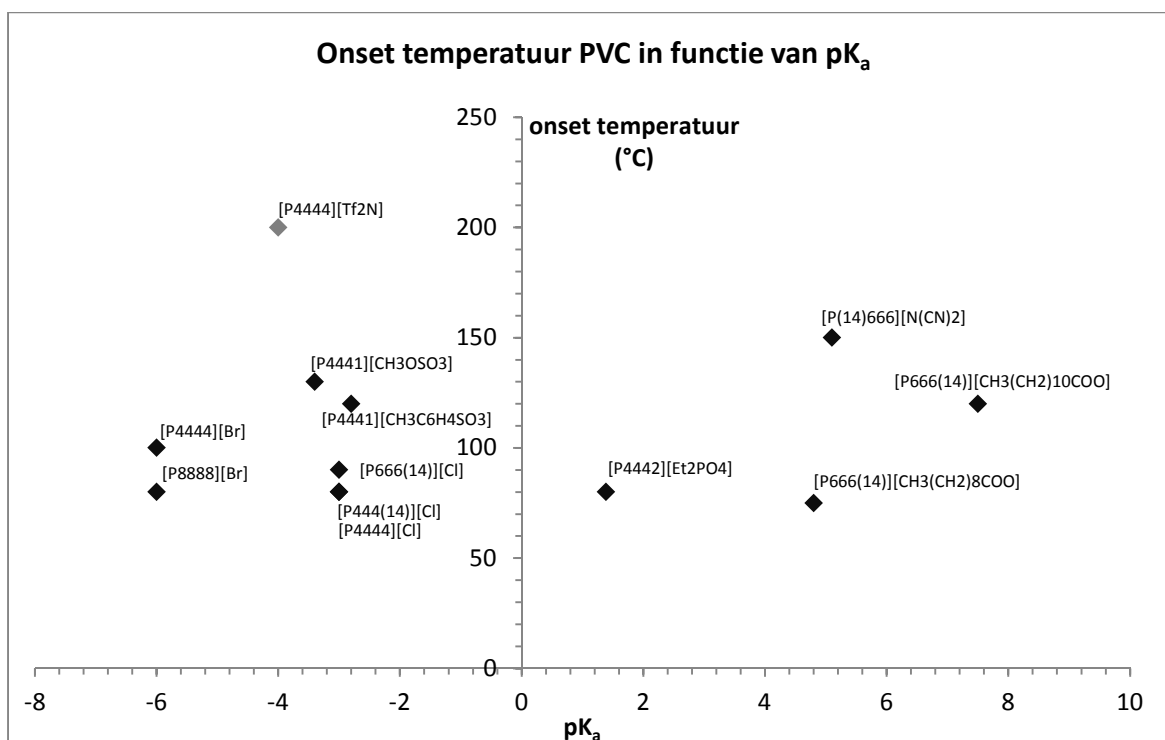
basische eigenschappen van het anion. Deze waarden worden weergegeven in tabel 4.2. De pK_a waarde van het geconjugeerde zuur $\text{Et}_2\text{PO}_4\text{H}$ is 1,39 (Lee, 2011). $[\text{P}_{66614}][\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COO}]$ met een pK_a van 4,8 vertoont ook dehydrochlorinatiepotentieel bij een lage temperatuur van 75°C maar lost het CPE niet op. Aan het andere uiteinde van de pK_a schaal is bv. het sterke zuur HTf_2N te vinden (pK_a -4). $[\text{P}_{4444}][\text{Tf}_2\text{N}]$ vertoont geen katalyserende werking op de dehydrochlorinatie van CPE en PVC. Deze observatie is nuttig omdat de IL later kan gebruikt worden om een nul-referentie te bepalen ter vergelijking met de ILs die wel werkzaam zijn.

Tabel 4.2: pK_a van geconjugeerde zuren van IL anionen

Anion	Geconjugeerd zuur	pK_a	β
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	7,5 ^b	
$\text{N}(\text{CN})_2$	$\text{HN}(\text{CN})_2$	5,1 ^a	0,64 ^d
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COO}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	4,8 ^b	
Et_2PO_4	$\text{Et}_2\text{PO}_4\text{H}$	1,39 ^c	
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OH}$	-2,8 ^a	
Cl	HCl	-3 ^a	0,95 ^d
CH_3OSO_3	$\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{OH}$	-3,4 ^a	0,75 ^d
Tf_2N	HTf_2N	-4 ^a	0,42 ^d
Br	HBr	-6 ^a	0,87 ^d

a: Macfarlane, 2006; b: Sha, 1999; c: Lee, 2011; d: Spange, 2008

Er blijkt op het eerste zicht dus een mogelijk verband te zijn tussen een hoge pK_a en een sterke dehydrochlorinerende werking van de IL. Om dit verband visueel weer te geven werd een plot gemaakt die de onset temperatuur van de dehydrochlorinatie van PVC weergeeft in functie van de pK_a van de verschillende anionen (figuur 4.1). De onset temperatuur van de PVC dehydrochlorinatie in $[\text{P}_{4444}][\text{Tf}_2\text{N}]$ werd niet opgemeten maar werd arbitrair op 200°C gesteld om deze toch in de plot te kunnen weergeven.

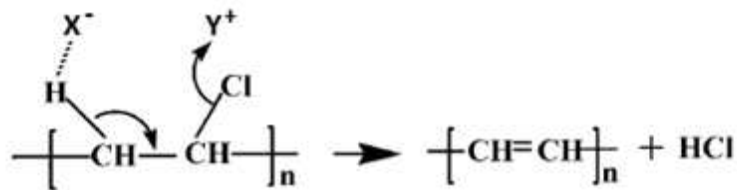


Figuur 4.1: Onset^[a] temperaturen van PVC in functie van pK_a

[a] onset Temperatuur: temperatuur waarbij zichtbare verkleuring optrad, begin dehydrochlorinatie

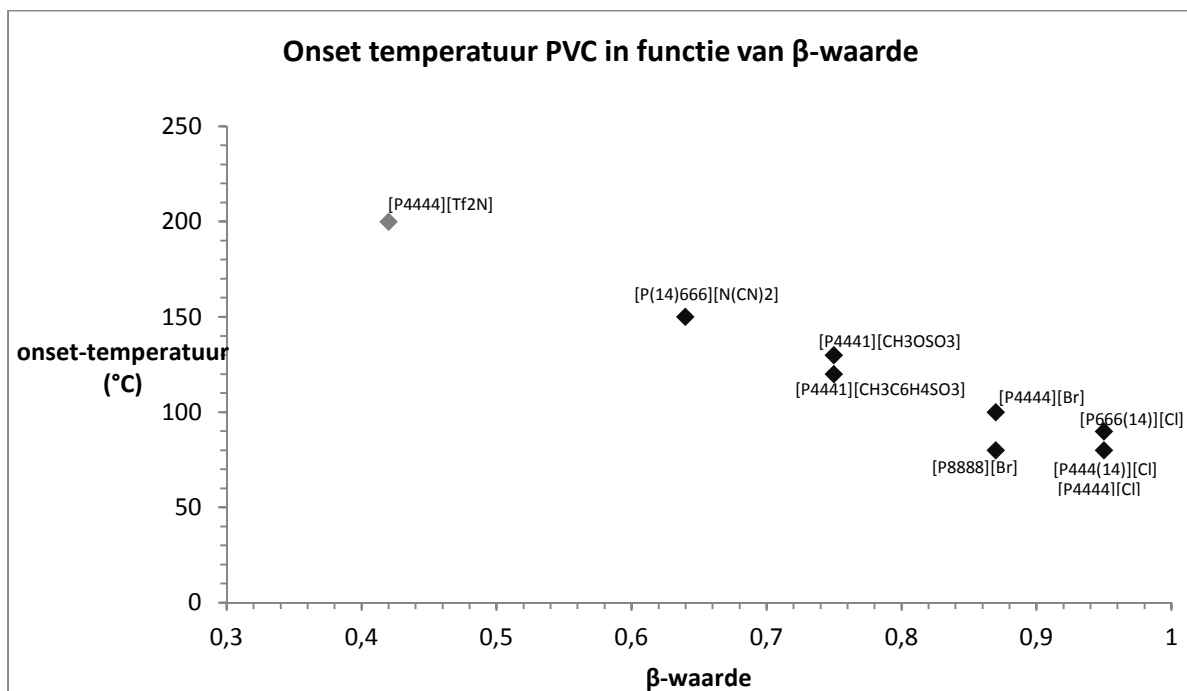
Uit figuur 4.1 valt echter op te maken dat er niet echt een duidelijk verband is tussen de pK_a van het geconjugeerde zuur van het anion en de temperatuur waarbij de dehydrochlorinatie van PVC start in de verschillende ILs. Deze temperatuur bedraagt bij de fosfonium halides 80 tot 100°C terwijl zowel HCl als HBr sterke zuren zijn. Met een pK_a van respectievelijk -3 en -6 zijn de respectievelijke anionen Cl^- en Br^- dus zwakke basen. Toch start de dehydrochlorinatie van gechlorideerde polymeren in deze ILs reeds bij de eerder genoemde lage temperaturen. Over de IL $[P_{(14)666}][N(CN)_2]$ valt het omgekeerde op te merken: met een pK_a van het geconjugeerde zuur van het anion van 5,1 wordt verwacht dat de dehydrochlorinatie reeds bij lage temperaturen zou starten. Dit blijkt echter niet het geval want de dehydrochlorinatie van PVC start pas bij 150°C. De nucleofiliteit van het anion is dus niet de enige factor die een rol speelt in de katalytische werking van de IL in de dehydrochlorinatiereactie. Andere factoren die mogelijk een rol kunnen spelen zijn de waterstofbinding accepterende eigenschappen, de ladingsverdeling en de polariteit van het anion.

Het vermogen van het anion om als waterstofbindingsacceptor te fungeren kan dus zoals net vermeld van belang zijn (Wang, 2010). Deze eigenschap kan een verklaring geven voor een aantal resultaten die bekomen worden in de verdere experimenten en die niet te verklaren zijn op basis van de basiciteit. Door vorming van waterstofbindingen met de protonen op de polymeerketen kan het anion de C-H bindingssterkte verlagen en zo de HCl-eliminatie vergemakkelijken (Wang, 2010). Figuur 4.2 verduidelijkt dit.



Figuur 4.2: gekatalyseerde dehydrochlorinatie mechanisme (Wang, 2010)

De β -waarden voor een aantal anionen zijn in tabel 4.2 opgelijst. Figuur 4.3 geeft de onset temperaturen van PVC in functie van de β -waarden voor een aantal ILs.



Figuur 4.3: Onset^[a] temperaturen van PVC in functie van β -waarde

[a] onset Temperatuur: temperatuur waarbij zichtbare verkleuring optrad, begin dehydrochlorinatie

Uit figuur 4.3 blijkt duidelijk dat er een verband is tussen de β -waarde en de onset temperatuur. De waterstofbinding accepterende eigenschappen van het anion spelen dus een belangrijke rol in de dehydrochlorinatie. Van de ILs met gekende β -waarde worden in de chlorides met β -waarde 0,95 de laagste onset temperaturen behaald voor PVC. Gezien de goede werking van $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ kan gesteld worden dat de β -waarde van het anion $Et_2PO_4^-$ mogelijk in de buurt van 0,95 zal liggen, al zal de basiciteit van dit anion ook een belangrijke rol spelen. De lage activiteiten van de ILs $[P_{(14)666}][N(CN)_2]$ en $[P_{4444}][Tf_2N]$ kunnen verklaard worden door de relatief lage β -waardes van respectievelijk 0,64 en 0,42. In de bromides start de dehydrochlorinatie bij hogere temperaturen dan in de chlorides. Dit kan verklaard worden door de lagere β -waarde van 0,87. De uitleg is analoog voor $[P_{4441}][CH_3OSO_3]$ en $[P_{4441}][CH_3C_6H_4SO_3]$.

Ten slotte kan ook het kation een rol spelen tijdens de dehydrochlorinatie. De alkylketenlengte van het fosfonium bepaald de mate waarin het kation de polymeerketen kan benaderen. Bij deze benadering kan het kation de Cl-groep complexeren waardoor de C-Cl bindingssterkte vermindert. Langere kationketens verhinderen deze complexatie zodat kortere kationketens een voordeel kunnen zijn. In figuur 4.3 is ook het effect van het kation te zien. Bij vergelijking van de ILs $[P_{666(14)}][Cl]$ en $[P_{44414}][Cl]$ is duidelijk te zien dat in de IL met langere alkylketens een hogere onset temperatuur wordt bekomen. Gezien het duidelijk positief verband tussen een hoge β -waarde en een lage onset temperatuur kan het nuttig zijn om ILs te ontwikkelen die bestaan uit een anion met een hoge β -waarde en een kation met korte alkylketens.

Er dient natuurlijk opgemerkt te worden dat in deze eerste testen enkel naar de temperatuur waarbij de dehydrochlorinatie start werd gekeken en de verdere efficiëntie niet onderzocht werd. Dit gebeurt in het vervolg van deze thesis, zodat een duidelijk beeld kan gevormd worden van de eigenschappen van de verschillende ILs.

4.2 CPE dehydrochlorinatie

Volgend op de kwalitatieve screening van de fosfonium ILs werden er tijdreeksen opgesteld van de dehydrochlorinatie van CPE bij verschillende temperaturen in de ILs die goede resultaten opleverden in de screening. CPE is een polymeer dat qua structuur op PVC lijkt. Het bevat slechts 36 % chloor i.p.v. 57 % bij PVC en wordt industrieel voor gelijkaardige toepassingen gebruikt (Dow plastics, 2012). Het werd in dit onderzoek in eerste instantie gebruikt als modelcomponent voor PVC omdat het moeilijker dehydrochlorineert vanwege het lager aantal Cl-groepen en defecten. Omdat de dehydrochlorinatie van CPE trager gaat kunnen de verschillen in dehydrochlorinatiesnelheden tussen de ILs beter geobserveerd worden. Wanneer PVC katalytisch wordt gedehydrochlorineerd ontstaat er bij de verwijdering van een Cl-groep een defect waardoor de dehydrochlorinatie vanaf dit defect sterk versneld doorgaat. Doordat CPE veel geïsoleerde Cl-groepen heeft, ontstaan bij de verwijdering van een van deze Cl-groepen minder defecte allylische Cl-groepen die gemakkelijk dehydrochlorineren en is de verwijdering van elke Cl-groep een relatief moeilijke reactie.

4.2.1 CPE tijdreeksen

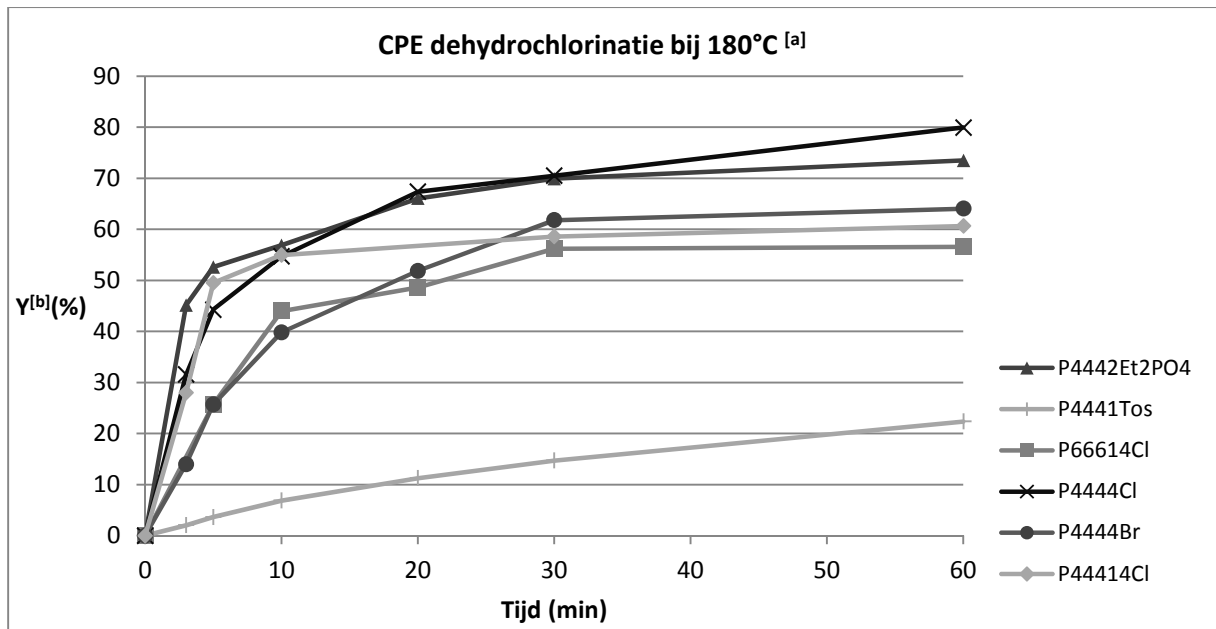
Er werden tijdreeksen van de dehydrochlorinatie van CPE opgesteld. Hiervoor werd gebruik gemaakt van de volgende ILs: [P₄₄₄₂][Et₂PO₄], [P₄₄₄₄][Cl], [P₄₄₄₄][Br], [P₆₆₆₁₄][Cl], [P₄₄₄₁₄][Cl] en [P₄₄₄₁][CH₃C₆H₄SO₃]. Ter vergelijking werd ook een tijdreeks gemaakt van de dehydrochlorinatie in een organisch solvent; acetylaceton. Er werd gewerkt bij de temperaturen 120°C, 150°C, 180°C, 220°C en 250°C. Het reactiemengsel bestond telkens uit 0,025 g CPE in 0,5 g solvent. Niet alle ILs werden bij alle temperaturen getest. Tabel 4.3 geeft de combinaties tussen IL of solvent en temperatuur weer waarvan een tijdreeks werd gemaakt.

Tabel 4.3: Combinaties IL-temperatuur

IL	Temperatuur (°C)				
	120	150	180	220	250
[P ₄₄₄₄][Br]			X		
[P ₄₄₄₄][Cl]			X		
[P ₄₄₄₁₄][Cl]			X		
[P ₆₆₆₁₄][Cl]		X	X		
[P ₄₄₄₂][Et ₂ PO ₄]	X	X	X	X	X
[P ₄₄₄₁][Tos]		X	X		
Acetylaceton		X			

4.2.1.1 CPE dehydrochlorinatie bij 180°C

Figuur 4.4 geeft de dehydrochlorinatie van CPE weer in [P₄₄₄₂][Et₂PO₄], [P₄₄₄₄][Cl], [P₄₄₄₄][Br], [P₆₆₆₁₄][Cl], [P₄₄₄₁₄][Cl] en [P₄₄₄₁][Tos]. De grafiek toont de resultaten van de testen bij 180°C.



Figuur 4.4: CPE dehydrochlorinatie bij 180°C

[a] reactiemengsel: 0,025 g CPE in 0,5 g IL in 10 ml vial onder Ar

[b] dehydrochlorinatiegraad

In de grafiek is te zien dat in [P₄₄₄₄][Cl] de hoogste conversie bereikt wordt met 80 % na 60 minuten. Uit de resultaten blijkt dat de katalytische werking van de ILs zoals eerder gesteld niet enkel op basis van de basiciteit van het anion kan verklaard worden. Zo heeft CH₃C₆H₄SO₂OH een pK_a van -2,8 en HCl een pK_a van -3 (Macfarlane, 2006). Beide zijn dus sterke zuren, dus de anionen CH₃C₆H₄SO₂O₃⁻ en Cl⁻ zijn zwakke basen. Er kan verwacht worden dat beide ILs een gelijkaardig effect hebben op de dehydrochlorinatie van CPE. Toch is de conversie na 60 min in [P₄₄₄₄][Cl] 80 % terwijl deze in [P₄₄₄₁][CH₃C₆H₄SO₃] slechts 22 % is. Als verklaring kunnen de β-waardes aangehaald worden: die van Cl⁻ is 0,95 is en van die van CH₃C₆H₄SO₃⁻ kan verwacht worden dat die in de buurt van die van CH₃SO₃ (0,85) zal liggen (Spange, 2008). Cl⁻ vormt dus beter waterstofbindingen dan CH₃SO₃, waardoor de C-H bindingssterkte meer verzwakt wordt. De sterke katalytische werking van [P₄₄₄₄][Cl] kan dus verklaard worden door de goede waterstofbinding accepterende eigenschappen. Daarnaast heeft het kation relatief korte ketens. In [P₄₄₄₂][Et₂PO₄] wordt een conversie van 73 % na 60 minuten bereikt. In [P₄₄₄₂][Et₂PO₄] stijgt de dehydrochlorinatiegraad wel sneller dan in [P₄₄₄₄][Cl] in het begin (zie berekende snelheidsconstanten, sectie 4.2.2.3). Mogelijk is deze tragere initiële reactiesnelheid te wijten aan het feit dat de dehydrochlorinatie een evenwichtsreactie is (zie sectie 4.2.2). De aanwezigheid van het reactieproduct Cl⁻ als deel van het solvent kan de reactie vertragen. Wanneer gekeken wordt naar [P₆₆₁₄][Cl] valt op dat in deze IL een lagere dehydrochlorinatiegraad van 56 % wordt bereikt in vergelijking met die van [P₄₄₄₂][Et₂PO₄]. Het effect van de langere alkylketens van [P₆₆₁₄][Cl] en de hogere nucleofiliteit van [P₄₄₄₂][Et₂PO₄] doen hier het effect van de hogere β-waarde van Cl⁻ teniet.

In [P₄₄₄₄][Br] wordt een conversie van 64 % bereikt na 60 minuten. Uit de vergelijking tussen [P₄₄₄₄][Br] en [P₄₄₄₄][Cl] kan nogmaals geconcludeerd worden dat het anion zeker een rol speelt in de katalyse van de dehydrochlorinatie-reactie. In het chloride wordt een 16 % hogere dehydrochlorinatiegraad bereikt dan in het bromide. Hier spelen waarschijnlijk 2 effecten mee: enerzijds het effect van de Cl⁻ op het evenwicht (zie sectie 4.2.2) en anderzijds het feit dat het chloride voor een snellere dehydrochlorinatie zorgt door zijn hogere nucleofiliteit en waterstofbinding accepterende eigenschappen. Cl⁻ heeft een hogere nucleofiliteit omdat de pK_a van HBr gelijk is aan -6 en die van HCl -3 (Macfarlane, 2006). De

β -waarde voor Cl^- is 0,95 en die voor Br^- is 0,87 (Spange, 2008). Dit toont aan dat Cl^- beter waterstofbindingen aangaat en daardoor de C-H bindingssterkte verlaagt.

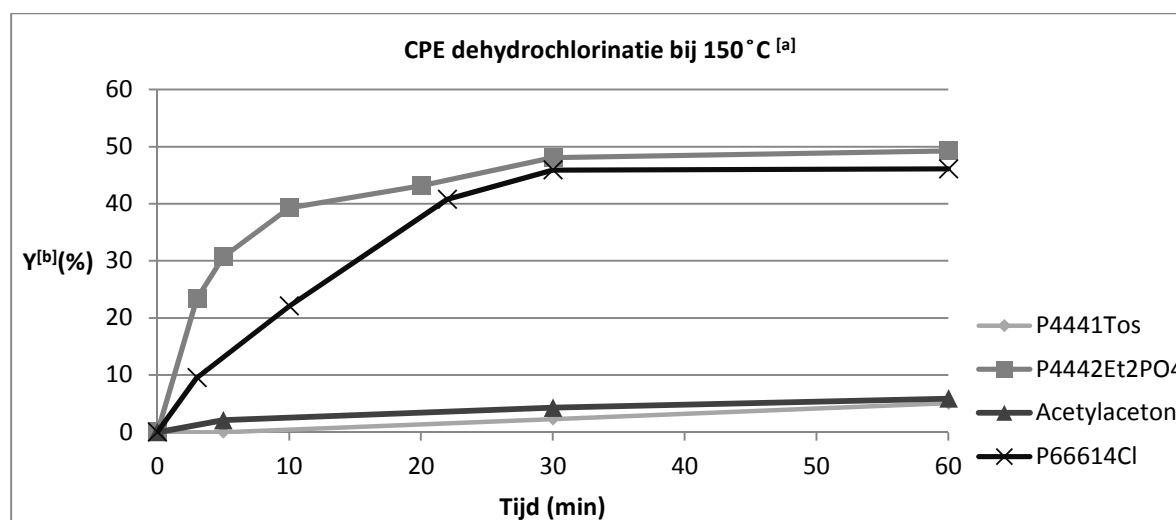
In $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$ wordt een conversie van 56 % bereikt na 60 minuten. In $[\text{P}_{44414}][\text{Cl}]$ bereikt de conversie 61 % na 60 minuten en in $[\text{P}_{4444}][\text{Cl}]$ is deze 80 %. Uit de vergelijking tussen de 3 chlorides met verschillende fosfonium-kationen blijkt dat het kation belangrijk is voor de katalytische werking van de IL. De rol van het kation in de katalyse kan zijn dat het lewis zure complexatie vertoont met de partieel negatief geladen Cl-groep op het polymeer, waardoor de C-Cl binding verzwakt wordt (Wang, 2010). Het kation van $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$ heeft langere alkylketens dan het kation van $[\text{P}_{4444}][\text{Cl}]$, dit kan ervoor zorgen dat het grote kation meer sterische hindering ondervindt bij benadering van de polymeerketen waardoor zijn actieve complexerende P^+ centrum minder dicht bij de Cl-groep raakt. Hierdoor wordt de katalytische werking verminderd. De resultaten bevestigen het effect van de lengte van de alkylketens van het fosfonium op de katalytische werking. Het $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$ ondervindt de meeste hinder en het $[\text{P}_{4444}][\text{Cl}]$ de minste, $[\text{P}_{44414}][\text{Cl}]$ ligt hier tussenin. Ook zijn er bij gebruik van een groter kation verhoudingsgewijs minder katalytische centra aanwezig in het mengsel. Bij $[\text{P}_{4444}][\text{Cl}]$ zijn er bijgevolg het meeste katalytische centra aanwezig, gevolgd door $[\text{P}_{44414}][\text{Cl}]$ en $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$.

Er werd een standaard test uitgevoerd met de IL $[\text{P}_{4444}][\text{Tf}_2\text{N}]$ bij 180°C , omdat deze geen activiteit vertoonde in de screening. Ook in de kwantitatieve test vertoonde deze IL geen katalytisch effect. Dit bevestigt de katalytische werking van de andere ILs. Het niet werkzaam zijn van deze IL kan verklaard worden door de lage β -waarde van 0,42 voor het anion.

4.2.1.2 CPE dehydrochlorinatie bij 150°C

Figuur 4.5 geeft de dehydrochlorinatie van CPE bij 150°C weer in $[\text{P}_{4442}][\text{Et}_2\text{PO}_4]$, $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$, $[\text{P}_{4441}][\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]$ en acetylaceton. De vergelijking tussen $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$ en $[\text{P}_{4441}][\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]$ werd gemaakt om de relatieve effecten van het kation en het anion verder in detail te onderzoeken. Wanneer naar de basiciteit van het anion wordt gekeken zouden in beide ILs gelijkaardige dehydrochlorinatiegraden moeten kunnen bereikt worden. Als enkel naar het

kation wordt gekeken zou het $[P_{4441}][CH_3C_6H_4SO_3]$ beter moeten werken vanwege de kortere alkylketens. De weergegeven data wordt telkens beperkt tot 60 minuten.



Figuur 4.5: CPE dehydrochlorinatie bij 150°C^[a]

[a] reactiemengsel: 0,025 g CPE in 0,5 g IL in 10 ml vial onder Ar

[b] dehydrochlorinatiegraad

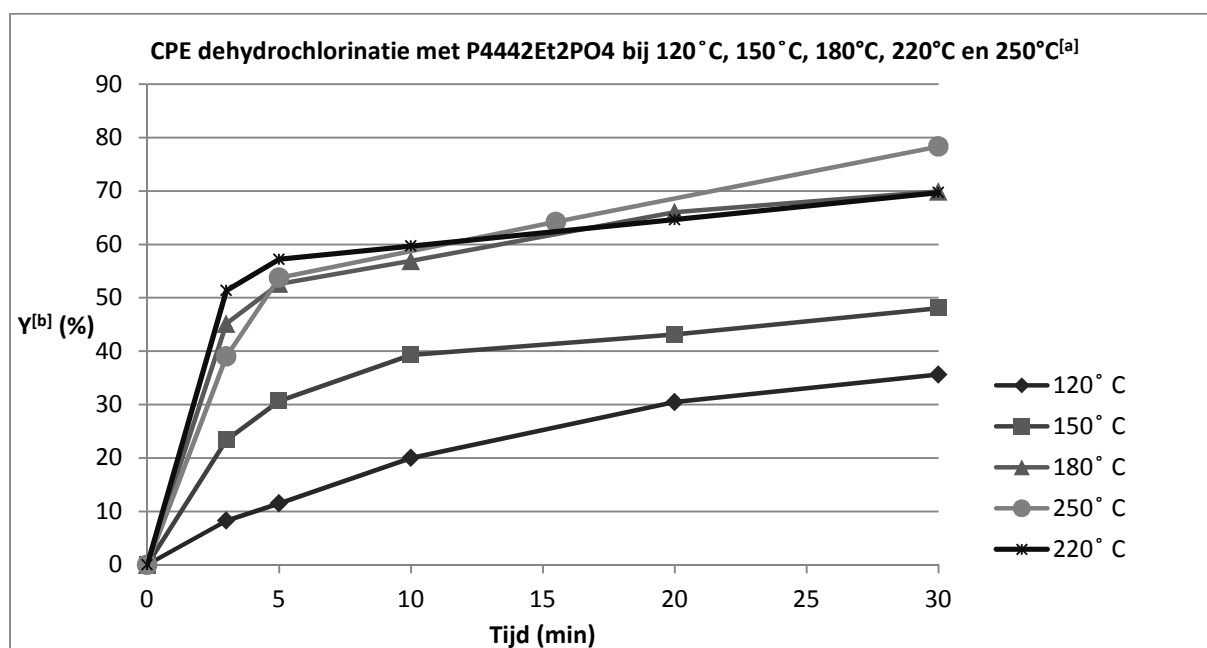
In de grafiek is te zien dat in $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ een dehydrochlorinatiegraad van 49 % bereikt wordt na 60 minuten. In de IL $[P_{66614}][Cl]$ bereikt de conversie een gelijkaardig niveau van 46 % maar de reactie verloopt trager in de eerste 10 minuten. Deze tragere initiële reactiesnelheid kan zoals bij de testen bij 180°C verklaard worden door de hogere basiciteit van $Et_2PO_4^-$ en de langere alkylketens van $[P_{66614}][Cl]$. Het effect van de langere alkylketens en hogere nucleofiliteit doen ook hier het effect van de hogere β -waarde van Cl^- teniet. Uit de pK_a van Et_2PO_4H kan opgemerkt worden dat in aanwezigheid van H^+ de neutrale geprotoneerde vorm aanwezig zal zijn. Dit heeft belang in de stabiliteit van de IL $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ en wordt verder besproken in de sectie over stabiliteit van de ILs (4.2.4).

In de testen met acetylaceton is de dehydrochlorinatie bij 150°C beperkt en wordt na een uur een efficiëntie van 6 % bereikt. Dit bewijst het katalyserend effect van de ILs. Acetylaceton vertoont nog enige katalyserende werking door zijn basiciteit (pK_a 9) (Jencks, 1973). Testen met acetylaceton bij 180°C werden niet uitgevoerd vanwege het kookpunt van 140°C en de druktoleranties van normale vials. Er werden ook andere solventen met een hoger kookpunt getest maar er traden problemen op met de analysemethode (zie sectie

3.2.2). Het fosfoniumtosylaats $[P_{4441}][CH_3C_6H_4SO_3]$ vertoont bij $150^\circ C$ weinig tot geen katalyserend effect. Er kan opgemerkt worden dat volgens de initiële screening (tabel 4.1) de dehydrochlorinatie van CPE in deze IL bij $120^\circ C$ zou moeten beginnen. De screening gebeurde echter op basis van de eerste tekenen van kleurverandering, die ontstaat door de aanwezigheid van geconjugeerde dubbele bindingen. Deze kleurverandering ontstaat echter al bij een lage conversie. De lage katalytische werking van het tosylaat zou verklaard kunnen worden door de lage nucleofiliteit aangezien het de geconjugeerde base is van een sterk zuur. Het verschil met het $[P_{66614}][Cl]$ wordt verklaard door het verschil in waterstofbinding accepterende eigenschappen (zie 4.2.1.1) en eventueel ook de polariteit en de ladingsverdeling van het anion (Wang, 2010).

4.2.1.3 CPE dehydrochlorinatie in $[P_{4442}][Et_2PO_4]$

Vanwege de goede resultaten van $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ in de beginfase van de tijdreeksen werd de IL $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ uitvoerig getest. Figuur 4.6 geeft de dehydrochlorinatiegraad Y van CPE in $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ weer bij $120^\circ C$, $150^\circ C$, $180^\circ C$, $220^\circ C$ en $250^\circ C$ in functie van de tijd. De tijdsduur op de grafiek is beperkt tot 30 minuten. Er werden eveneens langere testen gedaan van 120, 1000 en 4000 minuten.



Figuur 4.6: CPE dehydrochlorinatie met $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ ^[a]
 [a] reactiemengsel: 0,025 g CPE in 0,5 g IL in 10 ml vial onder Ar
 [b] dehydrochlorinatiegraad

Uit de metingen blijkt dat de dehydrochlorinatie van CPE in $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ sneller gaat bij een hogere temperatuur en een semi-plafond bereikt bij een bepaalde tijdsduur. Hierna gaat de dehydrochlorinatie nog traag verder. Na 30 minuten wordt bij 120°C een conversie van 35 % bereikt. Bij 150°C stijgt dit tot 48 % en bij 180°C tot 70 %. Het verschil in uiteindelijke dehydrochlorinatiegraad tussen 180°C en 220°C is miniem. Er is weinig verschil tussen de curves voor 180°C, 220°C en 250°C zodat 180°C als de optimale dehydrochlorinatie temperatuur kan worden aangenomen. In het geval van 250°C is na 30 minuten nog geen duidelijk plateau bereikt. Er werden geen langere testen uitgevoerd bij 250°C omwille van praktische redenen. Na 60 minuten worden dehydrochlorinatiegraden bereikt van 39 %, 50 % en 73 % voor respectievelijk 120°C, 150°C en 180°C. Een dehydrochlorinatiegraad van meer dan 80 % kan bereikt worden na 1000 minuten op 180°C. Nog langere reactietijden verhoogden de dehydrochlorinatiegraad niet verder. Andere eindpunten zijn voor 120°C en 150°C respectievelijk 40 % en 52 %. De dehydrochlorinatie reactie werd ook onderzocht in een niet inerte atmosfeer. Onder lucht werd in $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ bij 120°C een conversie van 35 % gemeten. Dit resultaat is identiek aan dit van de test onder Ar. De dehydrochlorinatie wordt op het eerste zicht dus niet beïnvloed door O_2 . De samenstelling van het residu verandert wel (zie sectie 4.3.4).

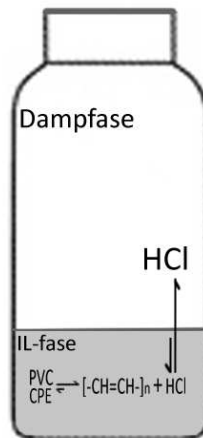
4.2.2 Dehydrochlorinatie kinetiek

In een volgende reeks experimenten werd de kinetiek van de dehydrochlorinatie reactie onderzocht. Er werd nagegaan of de dehydrochlorinatie van CPE in een IL een evenwichtsreactie is en wat het effect is van intra- en intermoleculaire bindingen die mogelijk gevormd worden in het reactieproduct. Daarnaast werden er reactiesnelheidsconstanten berekend en werd een theoretische berekening gemaakt van de reactie van chloorbutaan naar buteen en HCl, als modelreactie voor de dehydrochlorinatie van CPE.

4.2.2.1 Variatie van het kopvolume

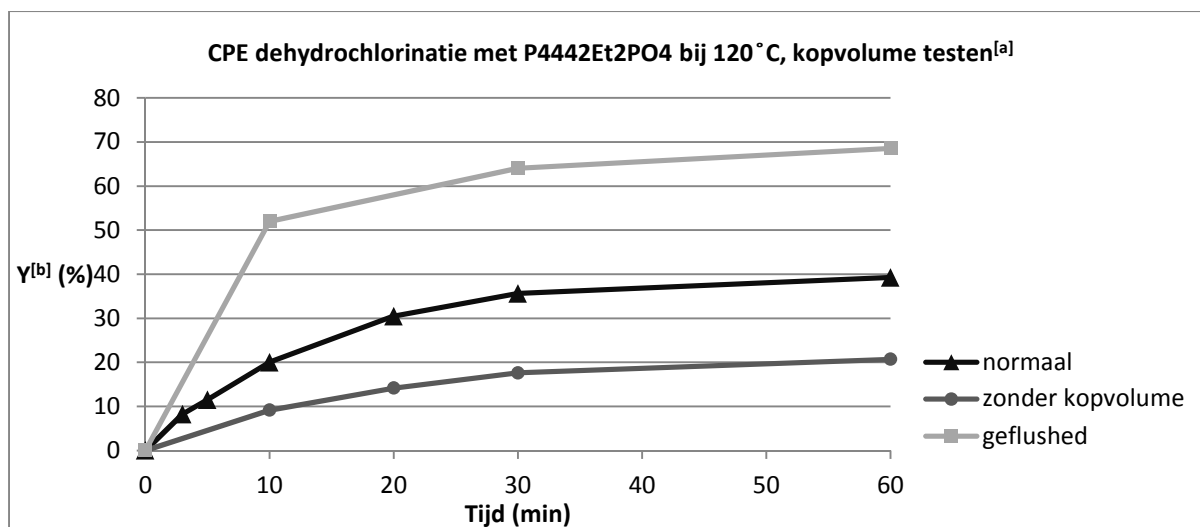
Bij het maken van de tijdreeksen werden experimenten uitgevoerd met een reactiemengsel (0,025 g CPE in 0,5 g IL) in 10 ml vials waardoor een relatief groot kopvolume ontstond. De

hypothese werd gevormd dat een deel van het tijdens de dehydrochlorinatie gevormde HCl in dit kopvolume gaat, waardoor het evenwicht wordt verschoven en de reactie beter opgaat. Figuur 4.7 illustreert dit proces.



Figuur 4.7: Illustratie evenwichtsreactie met dampfase evenwicht

Het valt te verwachten dat het kopvolume verder vergroten de conversie zal verhogen. Om dit grondig na te gaan werden testen uitgevoerd waarbij het kopvolume werd geminimaliseerd en werden proeven gedaan waarbij het gevormde HCl constant afgevoerd (geflushed) en opgevangen werd in een basische oplossing. Bij deze testen werd $[\text{P}_{4442}][\text{Et}_2\text{PO}_4]$ gebruikt omdat de dehydrochlorinatie van CPE in deze IL hoge initiële reactiesnelheden vertoonde en de IL al bij lage temperaturen begon met dehydrochlorineren. Dit maakte deze IL geschikt voor een kinetische studie omdat in dit geval verschillen duidelijker zichtbaar zijn. Er werd bij 120°C gewerkt. De resultaten van beide testen werden vergeleken met de bekomen waarden voor CPE dehydrochlorinatie in $[\text{P}_{4442}][\text{Et}_2\text{PO}_4]$ bij 120°C zoals beschreven in de sectie over tijdreeksen. Figuur 4.8 geeft de dehydrochlorinatiegraad Y van de testen in verband met het kopvolume weer.



Figuur 4.8: Kopvolume testen

[b]dehydrochlorinatiegraad

[a] reactiemengsels: normaal: 0,025 g CPE in 0,5 g IL in 10 ml vial onder Ar

zonder kopvolume: 0,1 g CPE in 2 g IL in 2 ml vial

geflushed: 0,025 g CPE in 0,5 g IL, N₂ geflushed

Uit de experimenten blijkt dat het kopvolume een grote invloed heeft op de dehydrochlorinatie-reactie (figuur 4.8). Wanneer het kopvolume onbestaande is wordt na 60 minuten een maximale conversie van 20,7 % bereikt. Dit is 18,5 % lager dan de normale waarde van 39,2 % die bekomen werd in de standaardexperimenten. Dit komt omdat het tijdens de dehydrochlorinatie gevormde HCl direct in het reactiemengsel aanwezig blijft waardoor de reactie minder ver opgaat en vroeger een evenwicht wordt bereikt. Dit beperkt de dehydrochlorinatieconversie. Bij voldoende hoge HCl-druk vormt zich wel een aparte gasfase van HCl.

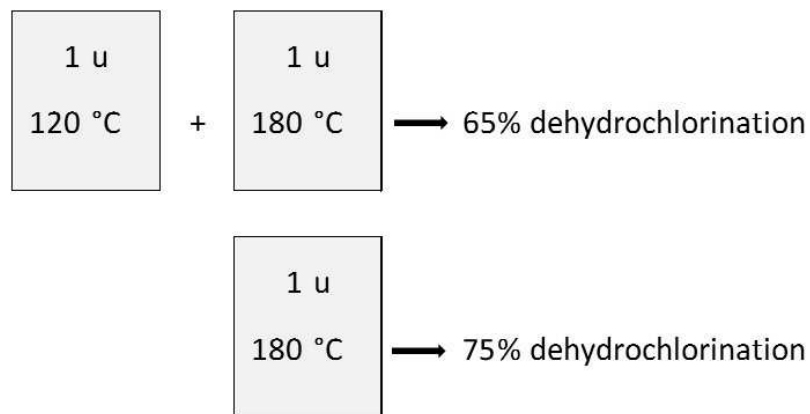
Wanneer het kopvolume constant wordt geflushed met N₂ wordt na 60 minuten een conversie van 64 % bereikt. Dit is 28,5 % hoger dan normaal. Hieruit blijkt dat wanneer het gevormde HCl systematisch uit het reactiemengsel wordt verwijderd, de evenwichtsconversie verhoogd kan worden. Voor een eventuele industriële toepassing van het proces dient dus niet onder druk gewerkt te worden. Hieruit blijkt nog een voordeel van ILs, namelijk dat bij gebruik van conventionele solventen zoals THF het niet onder druk werken niet mogelijk is vanwege de vaak lage kookpunten van de solventen. Verder zou eventueel met lucht geflushed kunnen worden aangezien de standaard dehydrochlorinatie-test onder lucht aantoonde dat lucht geen invloed had op de conversie.

Daarnaast kan uit de reactie mogelijk zeer zuivere niet-waterige HCl gewonnen worden omdat de IL een te verwaarlozen dampspanning heeft. Aangezien het HCl direct verwijderd wordt uit het reactiemedium en er toch een hogere conversie bereikt wordt, toont deze test ook aan dat in een geflushte omgeving de autokatalytische degradatie van het polymeer door HCl geen rol speelt.

Uit deze metingen kan geconcludeerd worden dat de dehydrochlorinatie-reactie van CPE in ILs minstens ten dele een evenwichtsreactie is en dat het bereikte plateau niet volledig te wijten is aan kinetische beperkingen door bijvoorbeeld crosslinking. Door het gevormde HCl weg te voeren kan de conversie van CPE (en PVC) waarschijnlijk in alle ILs verhoogd worden.

4.2.2.2 Crosslinking testen

Er werd nagegaan of het plateau dat bereikt wordt in de dehydrochlorinatiegraad te wijten kan zijn aan kinetische beperkingen door crosslinking. Door de dehydrochlorinatie worden ketens met dubbele bindingen gevormd. Deze kunnen intra- en intermoleculaire bindingen aangaan ter vorming van vernette, cokes-achtige structuren met een zekere mate aan aromaticiteit (Montaudo *et al.*, 1991; Yanborisov *et al.*, 2002; Bengough, 1963). Hierdoor kunnen bepaalde Cl-groepen moeilijk bereikbaar worden voor de IL. Deze test werd uitgevoerd door de conversiewaarde voor 60 minuten bij 180°C in [P₄₄₄₂][Et₂PO₄] gedehydrochlorineerd CPE te vergelijken met eenzelfde staal dat eerst 60 minuten bij 120°C heeft gereageerd en vervolgens 60 minuten bij 180°C. De hypothese was hierbij dat bij de stap van 120°C crosslinks gevormd worden en een plateau wordt bereikt, waarna de crosslinking ervoor zorgt dat bij de nareactie bij 180°C de eindwaarde lager ligt. Figuur 4.9 verduidelijkt het testopzet en de resultaten.

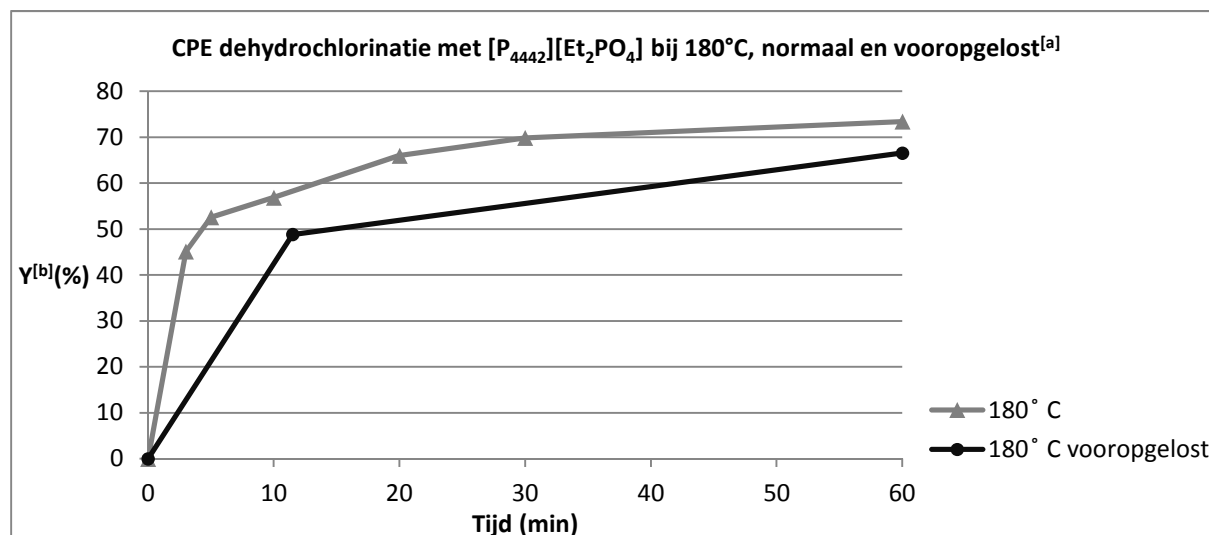


Figuur 4.9: Crosslinking test en resultaat

De conversiewaarde voor het staal met één stap bij 180°C was 75 % terwijl deze bij het staal met 2 stappen 65 % was. Dit verschil van 10 % toont aan dat het plateau dat bereikt wordt in de dehydrochlorinatiegraad ook deels te wijten is aan kinetische beperkingen door crosslinking naast het thermodynamisch evenwicht. Door crosslinking zou het evenwicht van de reactie ook naar rechts kunnen gedreven worden. Er verdwijnen namelijk dubbele bindingen door intermoleculaire reacties tussen de polymeerketens. Dit blijkt echter niet op te wegen tegen de hinder die de reactie ondervindt door de aanwezigheid van crosslinks.

Tijdens de tijdreeks experimenten werd opgemerkt dat CPE niet oplost in $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ wanneer het rechtstreeks bij 180°C wordt gedehydrochlorineerd, terwijl het normaal bij lagere temperaturen al oplost. Dit kan te wijten zijn aan de snelle vorming van polyacetyleen dat vernet tot de onoplosbare cokes-achtige structuren. Om dit te onderzoeken werd een experiment gedaan om het effect van het vooroplossen van CPE in $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ op de dehydrochlorinatie na te gaan. In een test gelijkaardig aan de voorgaande werd het CPE bij 70°C in de IL $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ gebracht. Na 15 minuten lost het polymeer onder deze omstandigheden op. Wanneer het polymeer vervolgens bij 180°C wordt gedehydrochlorineerd is de dehydrochlorinatiegraad lager dan wanneer er niet wordt vooropgelost. Dit is te zien in figuur 4.10. Dit kan verklaard worden door het feit dat wanneer CPE wordt vooropgelost het vanaf de start van de eigenlijke dehydrochlorinatie bij 180°C in nauwer contact staat met het gevormde HCl. Bij 180°C kan dit HCl crosslinking in de polymeerstructuur veroorzaken. Een andere verklaring had kunnen zijn dat bij de

oplossingsstap bij 70°C al vernetting is opgetreden. De screening toont echter aan dat de dehydrochlorinatie van CPE in $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ pas begint bij 80°C.



Figuur 4.10: Effect vooroplossen van CPE op dehydrochlorinatie

[a] reactiemengsel: 0,025 g CPE in 0,5 g IL in 10 ml vial onder Ar

[b] dehydrochlorinatiegraad

4.2.2.3 Snelheidsconstanten

Onderstaande tabel geeft de berekende initiële snelheidsconstanten weer op basis van de tijdreeksen. Er werd gebruik gemaakt van de metingen die binnen de eerste 5 minuten gebeurden. Er werd van een eerste orde kinetiek uitgegaan voor het begin van de curves.

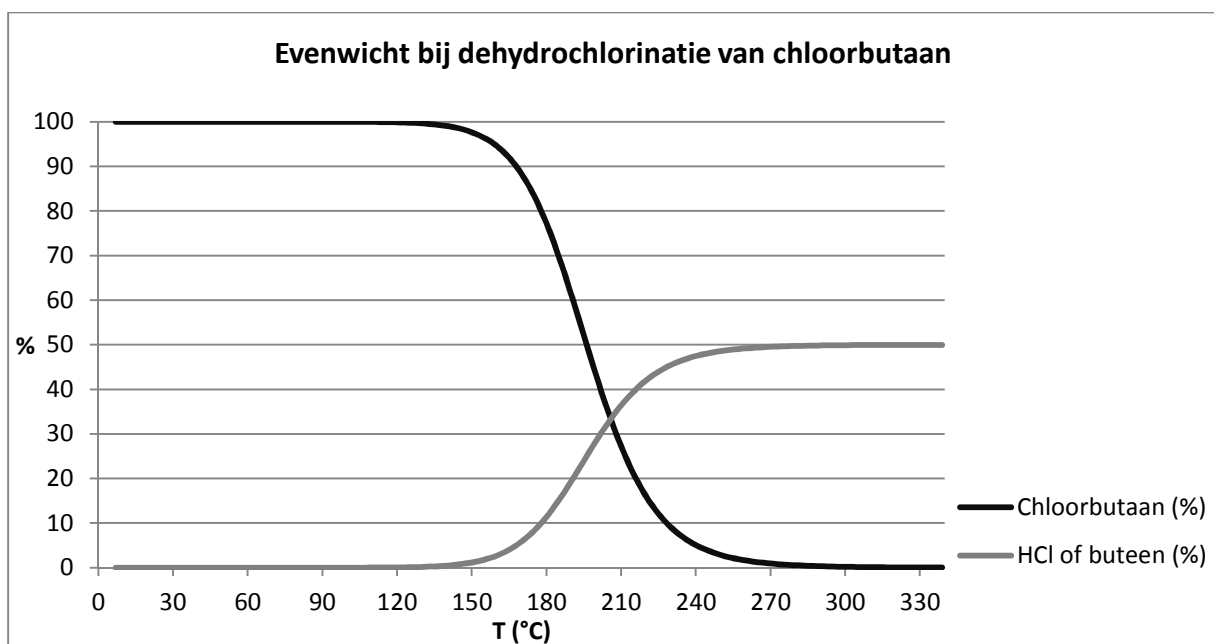
Tabel 4.4: snelheidsconstanten CPE

IL	Temperatuur	Snelheidsconstante (min^{-1})
$[P_{4442}][Et_2PO_4]$	120	0,02
	150	0,07
	180	0,15
$[P_{666(14)}][Cl]$	150	0,03
	180	0,13
$[P_{4444}][Cl]$	180	0,12
$[P_{4444}][Br]$	180	0,06
$[P_{444(14)}][Cl]$	180	0,14

Uit de berekende snelheidsconstanten blijkt dat de CPE dehydrochlorinatie in $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ met $0,15 \text{ min}^{-1}$ bij 180°C de hoogste initiële reactiesnelheid behaalt. Op de tweede plaats komt $[P_{444(14)}][Cl]$ met een snelheidsconstante van $0,14 \text{ min}^{-1}$.

4.2.2.4 Theoretische evenwichtsberekening

Er werd een theoretische evenwichtsberekening gemaakt van de dehydrochlorinatie van gasvormig chloorbutaan tot buteen en HCl. Deze reactie werd gebruikt als model voor de dehydrochlorinatie van CPE en PVC. Deze berekening had als doel meer inzicht te krijgen in deze reactie. Onderstaande grafiek plot de percentages chloorbutaan en HCl in functie van de temperatuur. Het percentage HCl is gelijk aan dat van buteen. Als evenwichtsconstante bij 25°C of K_{298} werd een waarde van $2,84787 \times 10^{-9}$ bekomen. De evenwichtsconstante is 1 bij 207°C .



Figuur 4.11: Theoretische evenwichtsberekening

Zoals te zien is in de grafiek is bij het evenwicht dat bereikt wordt bij 180°C 24 % van het chloorbutaan omgezet in HCl en buteen. Bij de dehydrochlorinatie van CPE in $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ is bij 180°C wanneer het plateau wordt bereikt al meer dan 72 % van het gebonden chloor

omgezet in HCl. Uiteindelijk wordt een evenwicht bereikt bij 80 %. De werkelijke dehydrochlorinatie-reactie van vast of in de IL opgelost CPE bereikt dus een hoger evenwicht dan de modelreactie in de gasfase. Het feit dat de berekende waarden voor de dehydrochlorinatie van chloorbutaan-gas voor alle temperaturen onder de experimentele waarden voor CPE liggen toont aan dat de ionische vloeistoffen waaronder $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ een katalytische werking hebben op de dehydrochlorinatie van CPE en de conversie verhogen.

4.2.3 Screening van stabilisatoren

Er werden experimenten uitgevoerd om na te gaan of de in PVC gebruikte stabilisatoren als base kunnen gebruikt worden tijdens de dehydrochlorinatie om HCl te neutraliseren en de gevormde dubbele bindingen stabiel te houden. Dit met het oog op het verder gebruik van het dehydrochlorinatieresidu als bron van alkenen. Eerst werd getest welke stabilisatoren oplossen in welke ILs. Er werd zinkstearaat (ZnSt) gebruikt in $[P_{4441}][CH_3C_6H_4SO_3]$, magnesiumstearaat (MgSt) in $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ en $CaCO_3$ in $[P_{4442}][Et_2PO_4]$. Tabel 4.4 geeft de resultaten weer.

Tabel 4.5: screening stabilisatoren + ILs ^{[a], [b]}

IL+stabilisator	onset T (°C)	oplos T (°C)	opmerking
$[P_{4442}][Et_2PO_4]$ +MgSt	80	80	verkleurt niet verder
$[P_{4442}][Et_2PO_4]$ + $CaCO_3$	80	80	wordt zwart
$[P_{4441}][CH_3C_6H_4SO_3]$ +ZnSt	130	/	wordt zwart

[a] reactiemengsel: 0,05 g CPE en 0,5g stabilisator in 1 g IL in 10 ml vial onder Ar

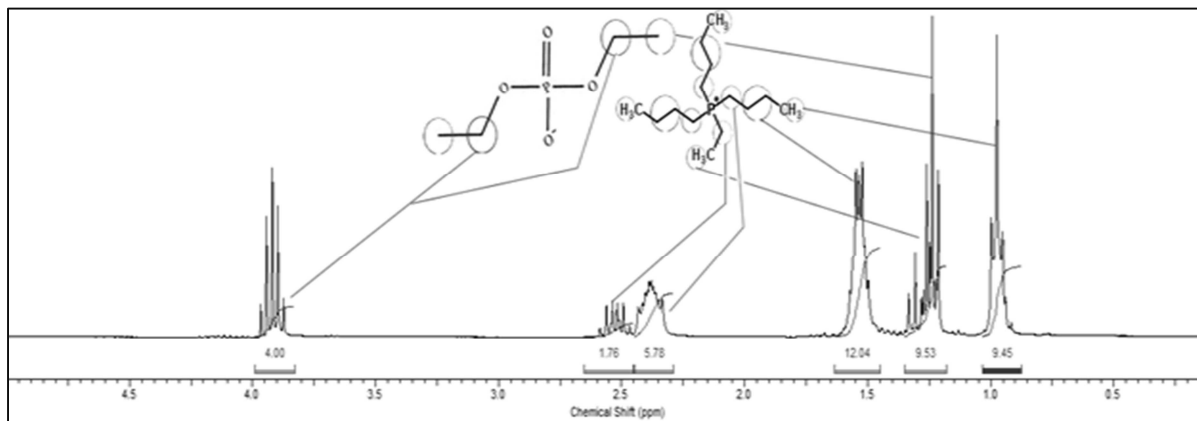
[b] reactiecondities: 70°C tot 130°C met stappen van 10°C om de 10 minuten

In tabel 4.5 is te zien dat MgSt voor een afremming en stabilisatie zorgt van de reactie vanwege dat het mengsel geel bleef en niet verder verkleurde naar oranje/rood, wat in de standaardreacties het geval is. Er is een mate van dehydrochlorinatie maar deze is beperkt. De MgSt stabilisator kan waarschijnlijk functioneren als base en stabiliseert de gevormde dubbele bindingen. ZnSt verhoogt de onset temperatuur van de CPE dehydrochlorinatie in

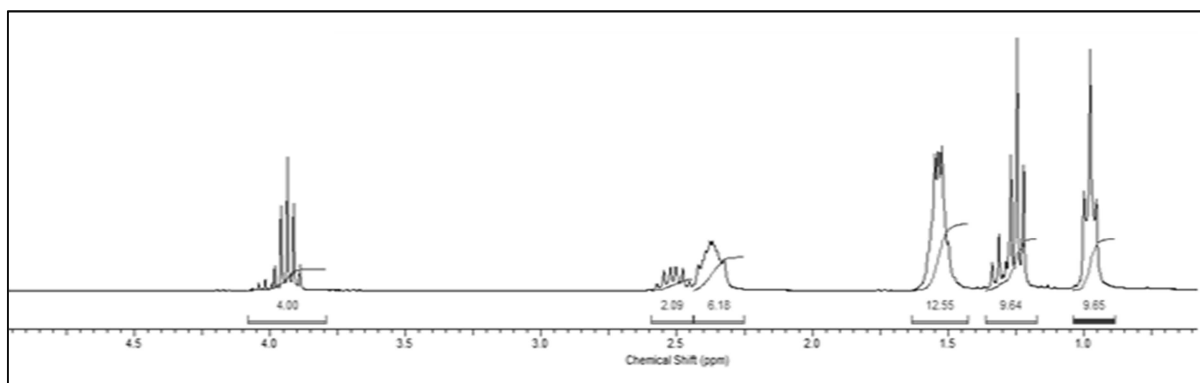
$[P_{4441}][CH_3C_6H_4SO_3]$ met $10^\circ C$ maar beperkt de verdere dehydrochlorinatie verder niet. $CaCO_3$ lijkt geen effect te hebben.

4.2.4 Stabiliteit van $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ tijdens dehydrochlorinatie van CPE

Om als herbruikbaar dehydrochlorinatiemedium gebruikt te worden moet de IL $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ stabiel blijven tijdens herhaalde reacties. Er werden testen uitgevoerd om de stabiliteit van $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ tijdens de dehydrochlorinatie reactie na te gaan. In eerste instantie werden er 1H -NMR scans genomen van $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ voor en na één reactie. Figuur 4.12 en 4.13 geven de metingen weer. De verschillende pieken zijn aangeduid met hun overeenkomstige H-kernen en zijn geïntegreerd.



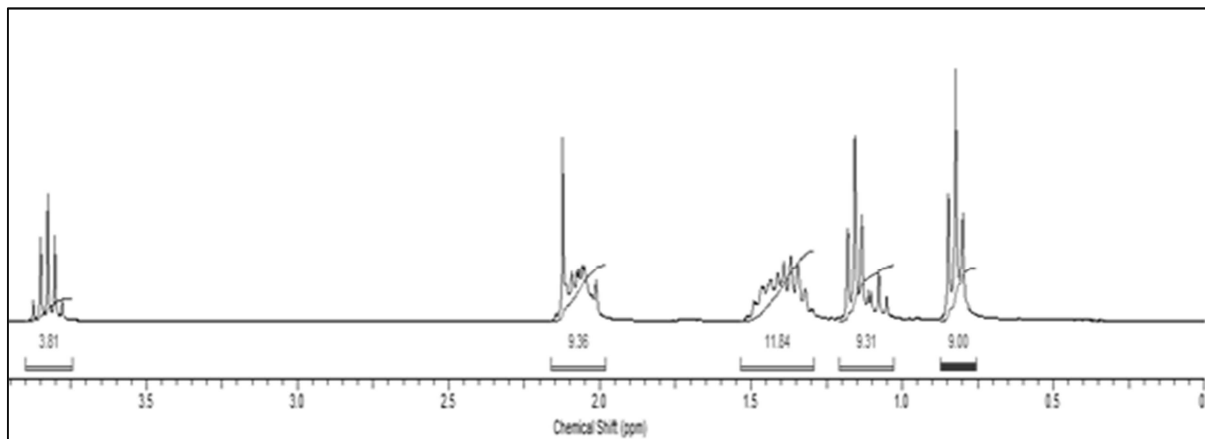
Figuur 4.12: standaard $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ 1H -NMR spectrum ^[a]
 [a] staal meting: 0,02 g IL in 0,7 ml $CDCl_3$



Figuur 4.13: 1H -NMR spectrum van eenmaal gebruikt $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ ^{[a], [b], [c]}
 [a] reactiemengsel: 0,025 g CPE in 0,5 g IL in 10 ml vial onder Ar
 [b] staal meting: 0,02 g IL in 0,7 ml $CDCl_3$
 [c] reactiecondities: tijdsduur: 4 uur, temperatuur: $180^\circ C$

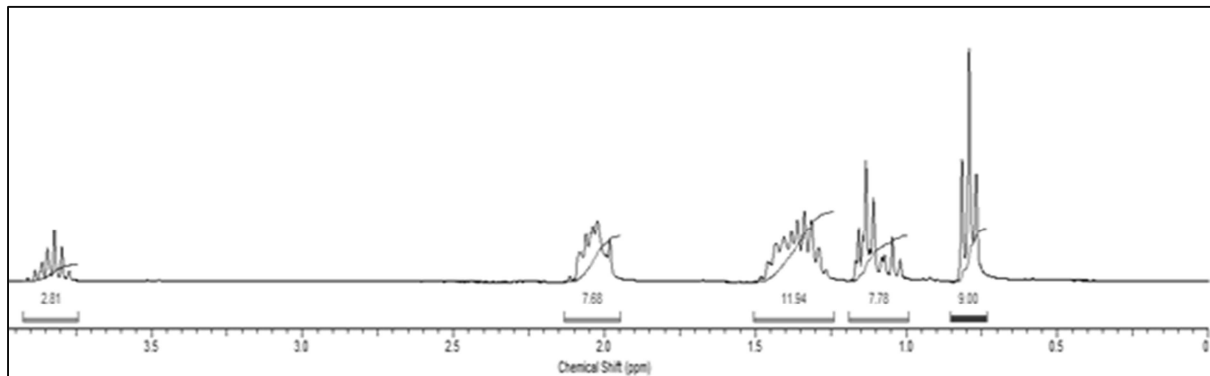
Uit de metingen blijkt dat $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ na 1 dehydrochlorinatie reactie van CPE geen degradatie vertoont (figuur 4.12 en 4.13). Er is geen wezenlijk verschil tussen de spectra van voor en na de reactie. Er zijn geen extra pieken te zien en de verhoudingen in H-kernen is gelijk.

Er werd een test gedaan waarbij $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ 4 maal hergebruikt werd om PVC te dehydrochlorineren. De IL werd na elke reactie gefilterd en gewassen en het spoelwater werd afgedampt in de rotavap en de Schlenk-opstelling. Vervolgens werd de IL hergebruikt of werden na de 4^e reactie 1H -NMR metingen gedaan. Met de 4 maal hergebruikte IL werd getracht CPE te dehydrochlorineren in een test analoog aan de testen om de tijdreeksen te bepalen. Figuur 4.14 geeft het standaard 1H -NMR spectrum weer van $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ gemeten in D_2O . Deze meting werd gedaan omdat de verdere metingen in verband met de stabiliteit van $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ ook in dit solvent werden gemaakt. In de spectra gemaakt in D_2O overlappen de pieken bij 2,5 ppm (figuur 4.14 t.o.v. figuur 4.12).



Figuur 4.14: standaard 1H -NMR spectrum van $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ ^[a]
 [a] staal meting: 0,02g IL in 0,7ml D_2O

Figuur 4.15 geeft het 1H -NMR spectrum weer van 4 maal hergebruikt $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ gemeten in D_2O . De verschillende pieken zijn geïntegreerd.



Figuur 4.15: $^1\text{H-NMR}$ spectrum van 4 maal gebruikt $[\text{P}_{4442}][\text{Et}_2\text{PO}_4]$ ^{[a], [b], [c]}

[a] reactiemengsel: 0,2 g CPE in 4 g IL in 2x10 ml vial

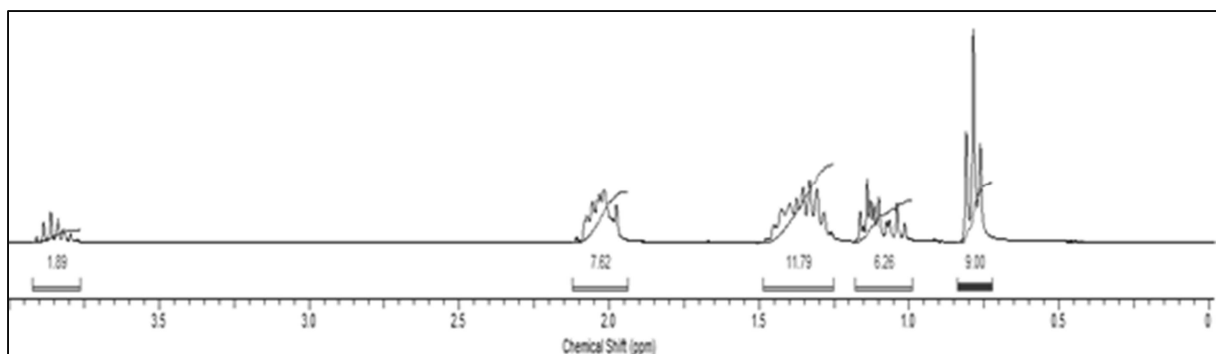
[b] reactiecondities en procedure: tijdsduur per reactie: 30 minuten, temperatuur: 180°C, na elke reactie werd gewassen met water, ethanol of methanol en werd de IL gedroogd in rotavap en Schlenk-opstelling

[c] staal meting: 0,02 g IL in 0,7 ml D_2O

Bij het vergelijken van figuur 4.14 en 4.15 kan opgemerkt worden dat de pieken bij 1,1 en 3,8 ppm van de H-kernen van het anion Et_2PO_4^- in intensiteit dalen. Het anion is dus gedegradieerd of uitgewisseld. Na vergelijking van de relatieve aantallen kernen die enkel tot het anion behoren, kan geconcludeerd worden dat 27 % van het oorspronkelijk anion is uitgewisseld met het tijdens de dehydrochlorinatie gevormde Cl^- . Wanneer van 27 % uitwisseling wordt uitgegaan kan de resulterende IL omschreven worden als $[\text{P}_{4442}][\text{Et}_2\text{PO}_4]_{0,73}[\text{Cl}]_{0,27}$. De uitwisseling kan plaats vinden omdat het geconjugeerde zuur van het oorspronkelijk anion Et_2PO_4^- een pK_a heeft van 1,39. In aanwezigheid van H^+ wordt het anion deels omgezet in het geconjugeerde zuur. Tijdens de afdamping van het spoelwater dat gebruikt is om de IL van het gedehydrochlorineerde polymeer te scheiden zullen vluchtige componenten die mee in het spoelwater zijn gekomen verdampen. De van belang zijnde componenten zijn HCl en $\text{Et}_2\text{PO}_4\text{H}$. Van deze twee is $\text{Et}_2\text{PO}_4\text{H}$ het vluchtigst bij 180°C in de IL. Ook zal bij het wassen een deel van het Et_2PO_4^- recombineren met water. Dit gebeurt ook met HCl maar in mindere mate. Hierdoor zal bij iedere afdampingsstap een deel van het Et_2PO_4^- verloren gaan in de vorm van $\text{Et}_2\text{PO}_4\text{H}$ en zal Et_2PO_4^- uitgewisseld worden met Cl^- . Het viermaal gedehydrochlorineerd $[\text{P}_{4442}][\text{Et}_2\text{PO}_4]$ was van kleur veranderd en stonde grotendeels bij kamertemperatuur, dit in tegenstelling tot vers $[\text{P}_{4442}][\text{Et}_2\text{PO}_4]$. De chlorides $[\text{P}_{4444}][\text{Cl}]$ en $[\text{P}_{444(14)}][\text{Cl}]$ zijn ook vast bij kamertemperatuur. Dit toont ook aan dat $[\text{P}_{4442}][\text{Et}_2\text{PO}_4]$ niet stabiel is en het Et_2PO_4^- wordt uitgewisseld met Cl^- ter vorming van een mengsel.

Met het gevormde mengsel werd getracht CPE te dehydrochlorineren. Deze test werd analoog uitgevoerd aan de standaard tijdreeks testen. Er kon geobserveerd worden dat de IL werkzaam was omdat het CPE verkleurde. Het gevormde HCl kon echter niet opgemeten worden. Het mengsel $[P_{4442}][Et_2PO_4]_x[Cl]_{1-x}$ bezat een van gewoon $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ afwijkende basiszuurheid. Dit had opgelost kunnen worden door een nieuwe standaard te maken van het mengsel. Bij de titratie ontstonden echter problemen omdat enerzijds de indicator niet werkte door de aanwezigheid van het $[P_{4442}][Cl]$, anderzijds was titratie met een pH meter niet mogelijk omdat $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ een bufferzone bezit bij pH7. Daardoor kon de zuurheid van het spoelwater met het gevormde HCl en het mengsel in niet nauwkeurig met een pH-meter gemeten worden omdat het HCl naar pH7 getitreerd moest worden terwijl pH7 in het bufferbereik van $Et_2PO_4^- / Et_2PO_4H$ ligt.

Om de anionuitwisseling verder te bestuderen werden testen met zuiver HCl in $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ uitgevoerd. $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ werd bij 180°C met behulp van een N_2 geflushte opstelling in contact gebracht met grote hoeveelheden HCl. Dit HCl werd in het eerste geval toegevoegd als waterige oplossing en in het 2^e geval watervrij als mengsel met diethylether. Onderstaande figuren 4.16 en 4.17 tonen respectievelijk het 1H -NMR spectrum van $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ dat in contact werd gebracht met een overmaat waterige HCl-oplossing en van $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ dat in contact werd gebracht met een overmaat HCl opgelost in diethylether.

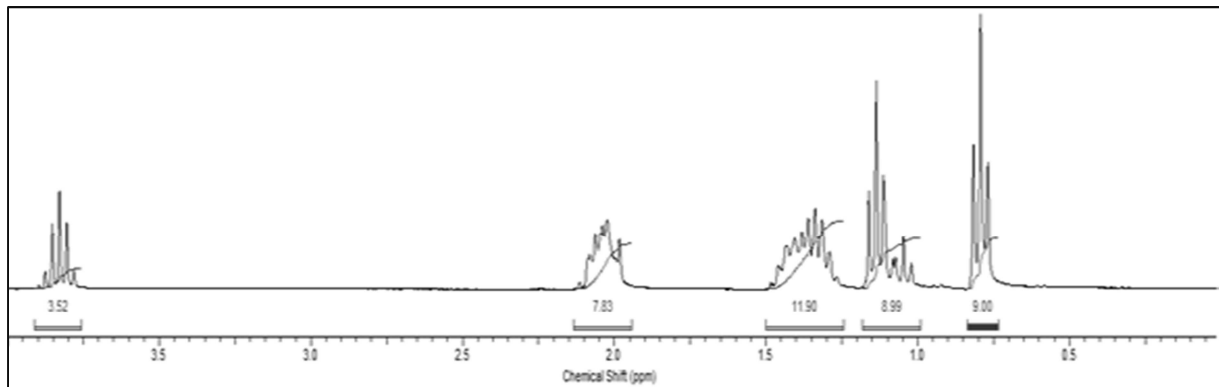


Figuur 4.16: 1H -NMR spectrum van $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ in contact met waterig HCl^{[a], [b], [c]}

[a] reactiemengsel: 0,5 g IL in 10 ml vial, N_2 geflusht

[b] staal meting: 0,02 g IL in 0,7 ml D_2O

[c] reactiecondities en procedure: temperatuur: 180°C, om de 2 minuten 0,1 ml HCl oplossing toegevoegd, 10 x



Figuur 4.17: $^1\text{H-NMR}$ spectrum van $[\text{P}_{4442}][\text{Et}_2\text{PO}_4]$ in contact met watervrij HCl ^{[a], [b], [c]}

[a] reactiemengsel: 0,5 g IL in 10 ml vial, N_2 geflusht

[b] staal meting: 0,02 g IL in 0,7 ml D_2O

[c] reactiecondities en procedure: temperatuur: 180°C , om de 2 minuten 0,1 ml HCl oplossing toegevoegd, $10 \times$

Uit de relatieve aantallen H-kernen die kunnen bepaald worden na integratie van de pieken blijkt dat ook hier uitwisselingen zijn gebeurd. In het geval van $[\text{P}_{4442}][\text{Et}_2\text{PO}_4]$ dat in contact heeft gestaan met een overmaat waterig HCl is 50 % van het oorspronkelijk anion uitgewisseld met Cl^- . Ook was de IL in dit geval van kleur veranderd en viskeuzer geworden. Uit het spectrum van het $[\text{P}_{4442}][\text{Et}_2\text{PO}_4]$ dat in contact heeft gestaan met een overmaat watervrij HCl blijkt dat hier veel minder uitwisseling is gebeurd. De verklaring hiervoor kan zijn dat door de hoge vluchtigheid van diethylether en HCl de contacttijd tussen de IL en HCl te laag was om voor veel uitwisseling te zorgen. De IL stonde wel in dit geval en veranderde eveneens van kleur.

Bij het al dan niet herhaaldelijk gebruik van $[\text{P}_{4442}][\text{Et}_2\text{PO}_4]$ als solvent en katalysator voor de PVC of CPE dehydrochlorinatie wordt het anion deels of na x aantal stappen volledig uitgewisseld met het tijdens de dehydrochlorinatie gevormd Cl^- . Er wordt dus in feite een op de geteste IL $[\text{P}_{4444}][\text{Cl}]$ gelijkende stof gemaakt met als formule $[\text{P}_{4442}][\text{Et}_2\text{PO}_4]_x[\text{Cl}]_{1-x}$. Deze stof is nog steeds een IL. In het begin van het thesisonderzoek lag de nadruk op $[\text{P}_{4442}][\text{Et}_2\text{PO}_4]$ vanwege de hoge initiële dehydrochlorinatiesnelheid. Na de hierboven gedane observaties werd afgestapt van $[\text{P}_{4442}][\text{Et}_2\text{PO}_4]$ en kwam de nadruk te liggen op de IL $[\text{P}_{4444}][\text{Cl}]$ omdat in deze IL gelijkaardige conversies bereikt worden als in $[\text{P}_{4442}][\text{Et}_2\text{PO}_4]$ en er geen anionuitwisseling kan plaatsvinden.

4.3 PVC dehydrochlorinatie

In het voorgaande deel werden alle testen uitgevoerd met CPE. Dit polymeer diende als modelcomponent voor de dehydrochlorinatie van PVC. In dit deel wordt de dehydrochlorinatie van PVC en gestabiliseerd PVC onder de loep genomen. Er werden, net als bij CPE, tijdreeksen gemaakt van de dehydrochlorinatie van PVC en gestabiliseerd PVC in verschillende ionische vloeistoffen en bij verschillende temperaturen.

Verder werden snelheidsconstanten berekend op basis van de tijdreeksen, werd een temperatuurreeks opgesteld van de dehydrochlorinatie van gestabiliseerd PVC en werden testen gedaan waarbij de massa te dehydrochlorineren polymeer per massa IL werd verhoogd. Het effect van weekmakers en chloridezouten op de dehydrochlorinatie werd getest.

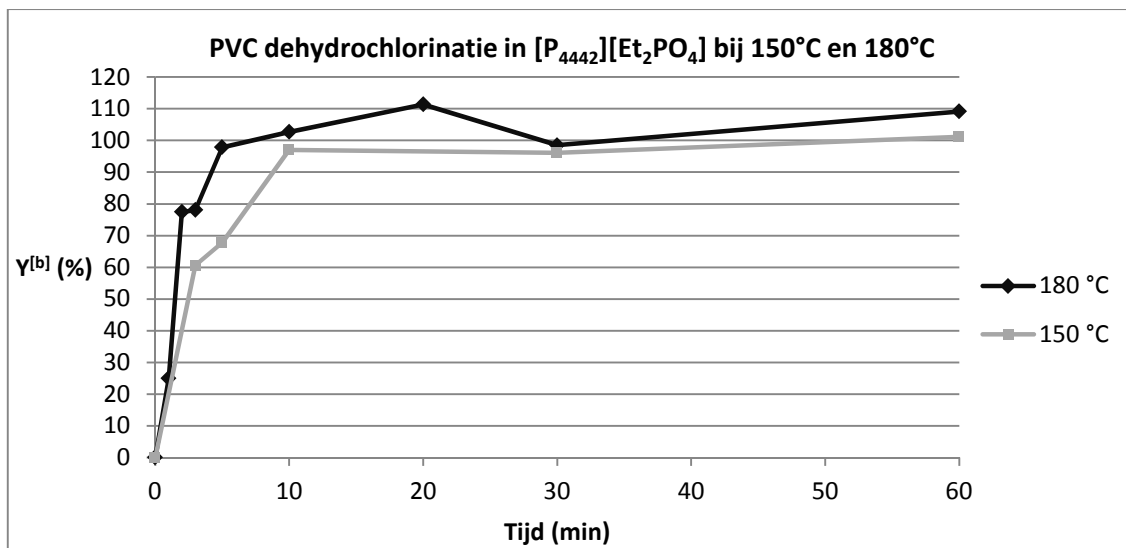
De stabiliteit en herbruikbaarheid van $[P_{4444}][Cl]$ tijdens de dehydrochlorinatie werd onderzocht door middel van testen waarbij de IL werd hergebruikt en NMR metingen. Ten slotte werd het dehydrochlorinatieresidu onderzocht.

4.3.1 PVC en gestabiliseerd PVC tijdreeksen

Net als bij CPE werden er in eerste instantie tijdreeksen van de dehydrochlorinatie van PVC en gestabiliseerd PVC opgesteld in verschillende ILs. Deze waren $[P_{4442}][Et_2PO_4]$, $[P_{4444}][Cl]$ en $[P_{66614}][Cl]$. In het geval van $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ werd gewerkt bij 150°C en 180°C. Deze testen vonden plaats alvorens de anionuitwisseling van deze IL geobserveerd werd. In het geval van $[P_{4444}][Cl]$, en $[P_{66614}][Cl]$ werd gewerkt bij 180°C.

4.3.1.1 PVC dehydrochlorinatie in $[P_{4442}][Et_2PO_4]$

Figuur 4.18 geeft de dehydrochlorinatiegraad Y van PVC in $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ weer bij 150°C en 180°C in functie van de tijd. De afgebeelde metingen zijn beperkt tot 60 minuten.



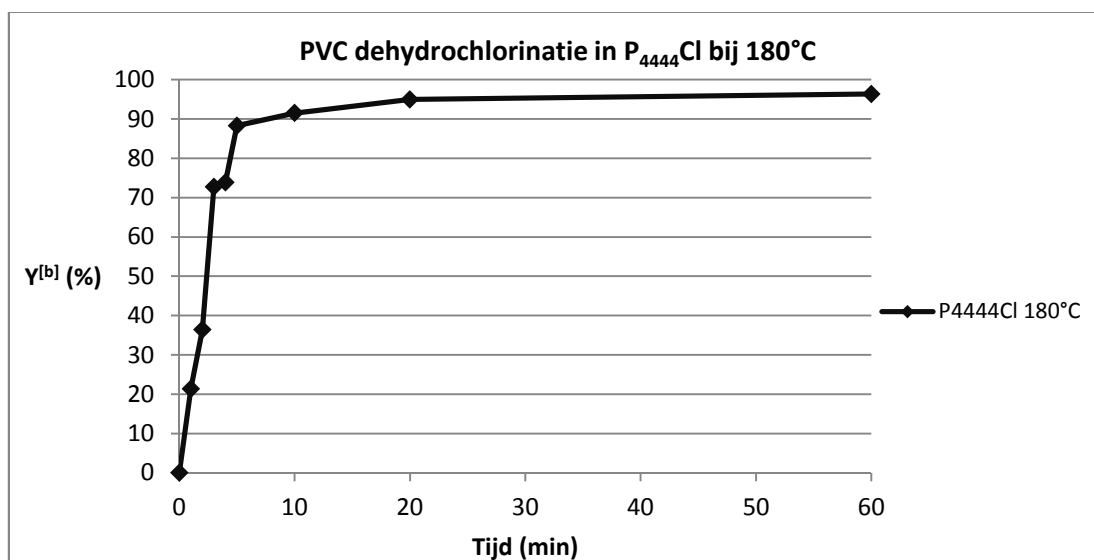
Figuur 4.18: PVC dehydrochlorinatie met $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ ^{[a], [b]}
 [a] reactiemengsel: 0,025 g PVC in 0,5 g IL in 10 ml vial onder Ar
 [b] dehydrochlorinatiegraad

Zoals te zien is op de grafiek stijgt de dehydrochlorinatiegraad zeer snel naar hoge waarden. Na 10 minuten werd bij 150°C een conversie van 97 % bereikt. Bij 180°C werd na 5 minuten al een conversie van 98 % bereikt. De gemeten waarden bij langere reactietijden kwamen echter boven de 100 % uit. Dit werd veroorzaakt door een praktisch probleem met de titratiemethode. Bij de dehydrochlorinatie van PVC werd gebruik gemaakt van poedervormig PVC. Na dehydrochlorinatie werd dit poeder zwart waardoor het in de vial ingespoten water ook zwart kleurde. Hierdoor was de kleuromslag bij gebruik van de indicator broomcresol purper niet meer zichtbaar en kon er niet met indicator gewerkt worden. Daarom werd gebruik gemaakt van de pH-meter, hier ontstond echter het probleem dat de bufferzone van het $Et_2PO_4^- / Et_2PO_4H$ bij pH 7 lag, waardoor het gevormde HCl niet nauwkeurig kon worden opgemeten. Uit de in deze experimenten gedane metingen kunnen geen strikte kwantificerende conclusies getrokken worden. Het is wel duidelijk dat PVC goed dehydrochlorineert in $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ vanwege de snelle en sterke zwartkleuring van het polymeer. Gezien de resultaten van de PVC dehydrochlorinatie in $[P_{4444}][Cl]$ (zie verder) en de eerdere observatie dat $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ ongeveer even goed CPE dehydrochlorineert als $[P_{4444}][Cl]$ kan er vanuit worden gegaan dat de dehydrochlorinatiegraad van PVC in $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ tussen circa 93 % en 100 % ligt na 20 minuten. Vanwege de moeilijkheden die ontstonden bij gebruik van $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ en het feit dat de IL tijdens de dehydrochlorinatie

door anionuitwisseling verandert in een sterk op $[P_{4444}][Cl]$ gelijkende IL, werden verdere testen met $[P_{4444}][Cl]$ uitgevoerd.

4.3.1.2 PVC dehydrochlorinatie in $[P_{4444}][Cl]$

Figuur 4.19 geeft de dehydrochlorinatiegraad Y van PVC in $[P_{4444}][Cl]$ weer bij $180^{\circ}C$ in functie van de tijd.



Figuur 4.19: PVC dehydrochlorinatie met $[P_{4444}][Cl]$ ^{[a], [b]}
 [a] reactiemengsel: 0,025 g PVC in 0,5 g IL in 10 ml vial onder Ar
 [b] dehydrochlorinatiegraad

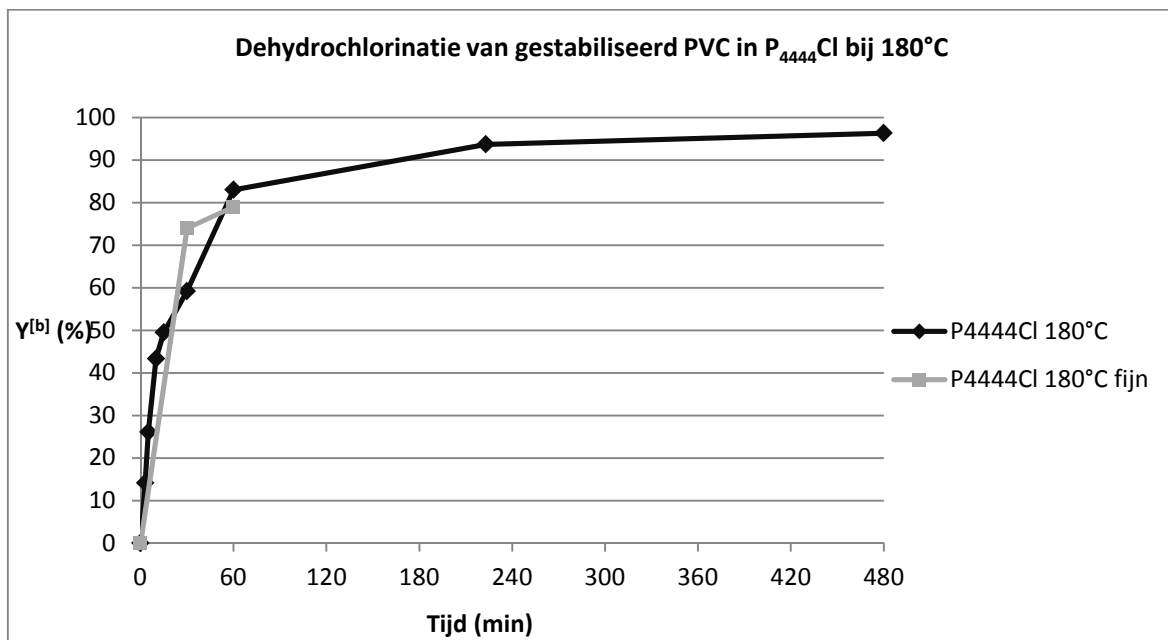
In de grafiek is te zien dat de conversie na circa 20 minuten een plateau bereikt van 95 %. Hierna stagneert de dehydrochlorinatie (figuur 4.16). Ter vergelijking, Wang *et al.* rapporteren een dehydrochlorinatiegraad van 75 % na 60 minuten dehydrochlorinatie bij $180^{\circ}C$ gebruikmakend van de IL $[BMIM][Cl]$ en 90 % conversie na 60 minuten bij $180^{\circ}C$ in de IL $[BMIM][OH]$. Zij gebruikten echter slechts 0,027 g polymeer per g IL in plaats van 0,05 g/g. Deze vergelijking toont aan dat het fosfonium kation wel degelijk een grote rol speelt in de katalyse.

Er werd eveneens één enkele dehydrochlorinatietest gedaan met het chloride $[P_{66614}][Cl]$. De conversiewaarde bij deze test was na 30 minuten 50 %. Dit toont aan dat ook bij PVC dehydrochlorinatie het kation een rol speelt. Ook hier zorgen langere alkylketens voor een

lagere katalytische werking door meer sterische hindering bij benadering van de polymeerketen.

4.3.1.3 Gestabiliseerd PVC dehydrochlorinatie in $[P_{4444}][Cl]$

Figuur 4.20 geeft de dehydrochlorinatiegraad Y van gestabiliseerd PVC in $[P_{4444}][Cl]$ weer bij $180^{\circ}C$ in functie van de tijd. Het gestabiliseerd PVC werd gebruikt in de vorm van vlokken van 4 mm^3 . Er werden eveneens testen uitgevoerd met fijngemalen gestabiliseerd PVC. Deze laatste test werd uitgevoerd omdat de hypothese werd gesteld dat een fijner verdeeld polymeer een hogere dehydrochlorinatiegraad zou bereiken door het hogere contactoppervlak.



Figuur 4.20: PVC dehydrochlorinatie met $[P_{4444}][Cl]$ ^{[a], [b]}

[a] reactiemengsel: 0,025 g gestabiliseerd PVC in 0,5 g IL in 10 ml vial onder Ar

[b] dehydrochlorinatiegraad

Uit de metingen blijkt dat de dehydrochlorinatie trager gaat dan bij het ongestabiliseerd PVC. De maximale dehydrochlorinatiegraad wordt echter niet verlaagd. De dehydrochlorinatie begint te stagneren bij 83 % na 60 minuten. Er wordt een plateau bereikt bij 94 % na circa 4 uur. Hierna gaat de dehydrochlorinatie nog traag verder. Overnacht wordt een conversie van 96 % bereikt. Op het eerste zicht zou de tragere reactie kunnen worden

verklaard door de calciumstearaat stabilisator. Wanneer de stabilisator een grote rol zou spelen, zou er in het begin van de metingen echter een duidelijke lagfase moeten zijn. Na deze lagfase, waarin de stabilisator de defecten in de polymeerstructuur herstelt, kan de dehydrochlorinatie versnellen. Dit is niet het geval. Bijgevolg kan gesteld worden dat de tragere reactie waarschijnlijk eerder te wijten is aan het gebruik van de relatief grote vlokken polymeer. De tijdreeks werd gemaakt met vlokken gestabiliseerd PVC van 4 mm^3 . De hypothese is dat bij dehydrochlorinatie van een vlok, de buitenkant van de vlok zwelt, gedeeltelijk oplost en dehydrochlorineert. Hierbij wordt een in de IL onoplosbaar gedehydrochlorineerd product gevormd dat een beschermende laag rondom de vlok zal vormen waardoor de IL het ingesloten polymeer minder goed kan bereiken. Bij de test met fijner gemalen gestabiliseerd PVC is duidelijk te zien dat de dehydrochlorinatie sneller gaat in het begin dan bij de test met grotere vlokken. Na 30 minuten wordt een conversie van 74 % behaald. Dit is 15 % hoger dan de conversie na 30 minuten bij grover verdeeld PVC. Echter na 60 minuten is de waarde voor beiden gelijkaardig. Hieruit kan geconcludeerd worden dat een fijnere verdeling van het PVC de initiële dehydrochlorinatiesnelheid vergroot. Het fijner malen heeft daarentegen geen invloed op de uiteindelijke dehydrochlorinatiegraad omdat ook in het geval van de vlokken van 4 mm^3 de IL nog altijd alle polymeer kan bereiken, zij het dan trager.

4.3.1.4 Berekende initiële snelheidsconstanten PVC en gestabiliseerd PVC

Onderstaande tabel geeft de berekende initiële snelheidsconstanten weer op basis van de tijdreeksen voor PVC en gestabiliseerd PVC (stabPVC). Er werd gebruik gemaakt van de metingen tijdens de eerste 5 minuten van de dehydrochlorinatie-reactie. Er werd van een eerste orde kinetiek uitgegaan voor het begin van de curves.

Tabel 4.6: snelheidsconstanten PVC en gestabiliseerd PVC

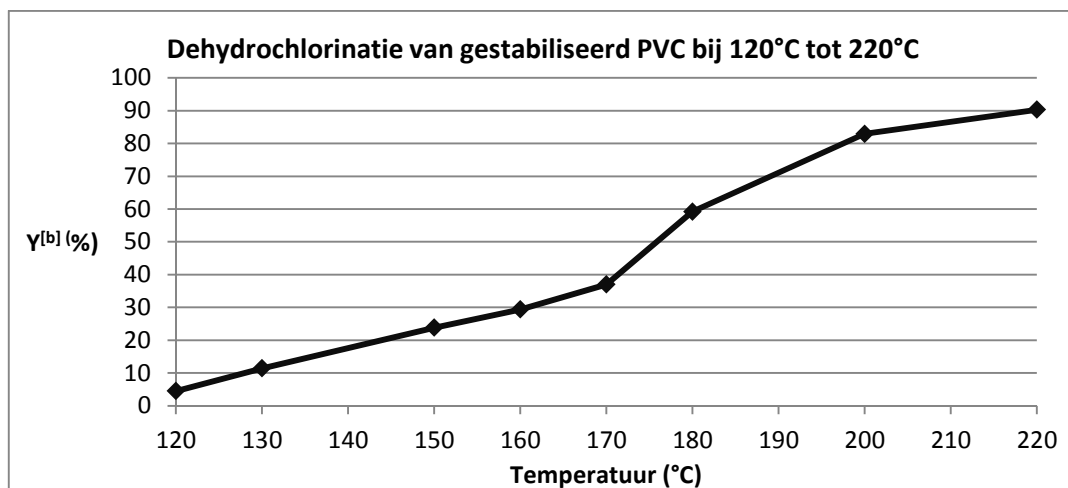
IL+polymeer	Temperatuur	Snelheidsconstante (min^{-1})
[P ₄₄₄₂][Et ₂ PO ₄]+PVC	150	0,23
	180	0,75
[P ₄₄₄₄][Cl]+PVC	180	0,43
[P ₄₄₄₄][Cl]+ stabPVC	180	0,06

Uit de berekende snelheidsconstanten blijkt dat de PVC dehydrochlorinatie in $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ met 0,75 bij 180°C de hoogste initiële reactiesnelheid behaalt. Dit is waarschijnlijk te wijten aan de nucleofiliteit van het $Et_2PO_4^-$ anion. Op de tweede plaats komt $[P_{4444}][Cl]$ met snelheidsconstante 0,43 voor PVC dehydrochlorinatie bij 180°C. De dehydrochlorinatie van gestabiliseerd PVC gaat veel trager dan die van PVC. De reactiesnelheidsconstante hiervoor in $[P_{4444}][Cl]$ bij 180°C is 0,06.

4.3.2 Verder onderzoek dehydrochlorinatie gestabiliseerd PVC

4.3.2.1 Temperatuurreeks in $[P_{4444}][Cl]$

In een volgende reeks testen werd het effect van de temperatuur op de dehydrochlorinatie van gestabiliseerd PVC in $[P_{4444}][Cl]$ geanalyseerd. Deze testen werden op analoge wijze uitgevoerd als bij de opstelling van de tijdreeks. Er werd telkens gedurende 30 minuten gedehydrochlorineerd. Figuur 4.21 geeft de resultaten van deze testen weer.



Figuur 4.21: PVC dehydrochlorinatie met $[P_{4444}][Cl]$ ^{[a], [b]}

[a] reactiemengsel en tijd: 0,025 g gestabiliseerd PVC in 0,5 g IL in 10 ml vial onder Ar, tijd: 30 min

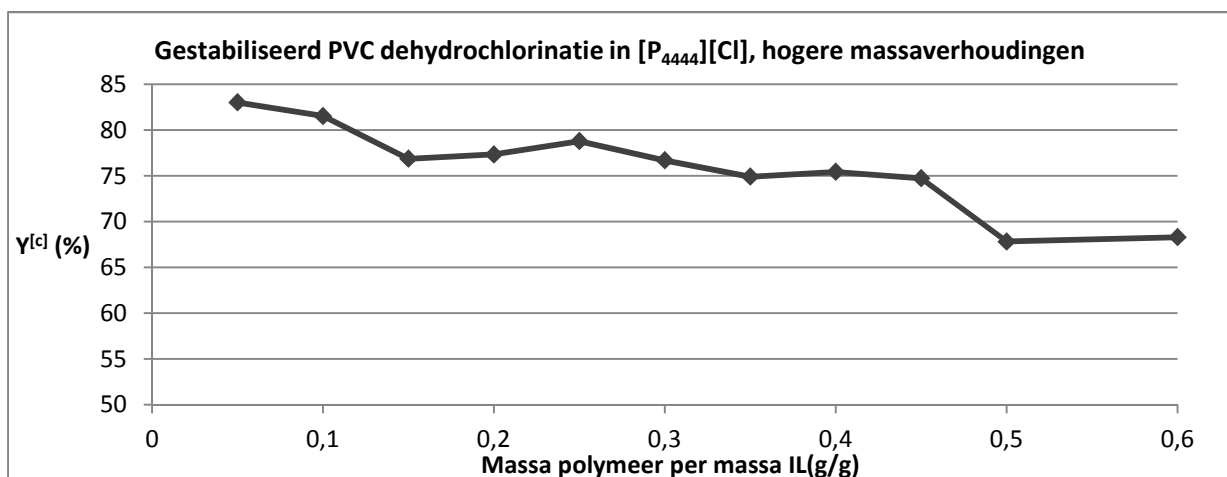
[b] dehydrochlorinatiegraad

Uit de grafiek blijkt dat de conversie toeneemt met de temperatuur. Dit is in lijn met de resultaten bij CPE en de theoretische evenwichtsberekening die werd uitgevoerd op de dehydrochlorinatie van chloorbutaan. Van 120°C tot 170°C neemt de conversie lineair toe.

Vanaf 170°C stijgt de conversie sneller met de temperatuur, maar het effect wordt hoe langer hoe kleiner.

4.3.2.2 Hogere massa polymeer per massa IL

Ionische vloeistoffen zijn relatief duur. In een eventueel industrieel proces zou de kostprijs gedrukt kunnen worden door dezelfde hoeveelheid IL een groot aantal keren te hergebruiken (zie sectie 4.3.3) of door meer polymeer te behandelen per hoeveelheid IL. Dit werd in deze test onderzocht. Figuur 4.22 toont de resultaten van de test waarbij hogere massaverhoudingen polymeer/IL werden gebruikt bij de dehydrochlorinatie reactie. De dehydrochlorinatiegraad is geplot in functie van de massaverhoudingen. De reactie werd telkens 60 minuten uitgevoerd bij 180°C. De gebruikte IL was [P₄₄₄₄][Cl].



Figuur 4.22: PVC dehydrochlorinatie met [P₄₄₄₄][Cl], conversie vs verschillende massaverhoudingen ^{[a], [b], [c]}

[a] reactiemengsel: 0,025-0,301 g gestabiliseerd PVC in 0,5 g IL in 10 ml vial onder Ar

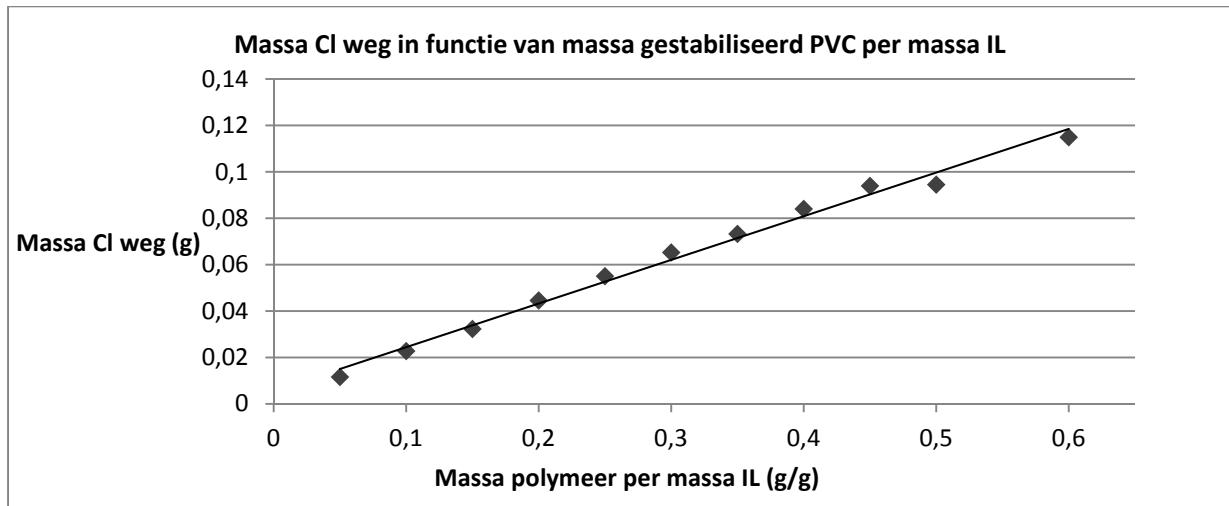
[b] reactiecondities: tijd: 60 minuten, temperatuur: 180°C

[c] dehydrochlorinatiegraad

Uit de experimenten blijkt dat als de massaverhouding verhoogd wordt de conversie daalt. Deze daling bedraagt 15 % wanneer de massaverhouding verhoogd wordt van 0,05 tot 0,6 g PVC per g IL. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de lagere hoeveelheid katalysator per massa polymeer, waardoor een lagere dehydrochlorinatiegraad wordt bereikt bij dezelfde reactieduur. Ook zorgt de hogere massa polymeer ervoor dat het mengsel moeilijker geroerd kan worden en ontstaat er een grotere vaste massa gecrosslinkt polymeer. Dit kan

ervoor zorgen dat de IL moeilijker kan doordringen tot diep in de polymeerkorrels waardoor de katalytische werking wordt beperkt door transportbeperkingen.

Onderstaande figuur 4.23 plot de massa (g) Cl die verwijderd is van het polymeer in functie van de massaverhouding tussen gestabiliseerd PVC en IL in het mengsel.



Figuur 4.23: PVC dehydrochlorinatie met $[P_{4444}][Cl]$, verschillende massaverhoudingen^{[a], [b]}
 [a] reactiemengsel: 0,025-0,301 g gestabiliseerd PVC in 0,5 g IL in 10 ml vial
 [b] reactiecondities: tijd: 60 minuten, temperatuur: 180°C

In de figuur is een lineair verband te zien tussen de massa verwijderde Cl en de massaverhouding. Hieruit kan geconcludeerd worden dat het nuttig is de massaverhouding te verhogen om meer PVC te dehydrochlorineren met dezelfde hoeveelheid IL ook al daalt de conversie. De mogelijkheid om meer polymeer te dehydrochlorineren per hoeveelheid IL rechtvaardigt de daling in conversie van 15 % gaande van 0,05 g polymeer per g IL tot 0,6 g polymeer per g IL.

4.3.2.3 Effect van weekmaker op dehydrochlorinatie

Typisch zit in flexibel PVC 55 delen weekmaker op 100 delen PVC (Grossman, 2008). Er werd getest of deze weekmakers een effect hebben op de dehydrochlorinatie-reactie. Hiervoor werden testen uitgevoerd analoog aan die van de tijdreeksen. Als weekmaker werd 5 w% diisononylfataat gebruikt. De reactie werd gedurende 30 minuten uitgevoerd bij 180°C. De

resulterende conversie was 62 %. De conversiewaarde voor dezelfde test zonder weekmaker bedroeg 59 %. Er kan besloten worden dat de weekmaker geen grote effecten teweeg brengt op de dehydrochlorinatie van gestabiliseerd PVC.

4.3.2.4 Effect van chloridezouten op dehydrochlorinatie

Gebaseerd op de positieve resultaten van studies in verband met de katalytische werking van bepaalde chloridezouten zoals CsCl, ZnCl₂ en BiCl₃ op de dehydrochlorinatie van PVC (Cheng *et al.*, 2000; Owen, 1989; Uemichi *et al.*, 1991), werden testen hierop uitgevoerd. Er werd 5 w% zout toegevoegd aan het standaardmengsel van [P₄₄₄₄][Cl] met gestabiliseerd PVC. De reactie werd gedurende 30 minuten bij 180°C uitgevoerd. In het geval van CsCl bedroeg de dehydrochlorinatiegraad 57 %, in het geval van ZnCl₂ was deze 54 % en in het geval van BiCl₃ was deze 55 %. Zonder de zouten bedroeg deze 59 %. Hieruit blijkt dat de chloridezouten in combinatie met de IL [P₄₄₄₄][Cl] niet voor een verhoging zorgen van de dehydrochlorinatiegraad.

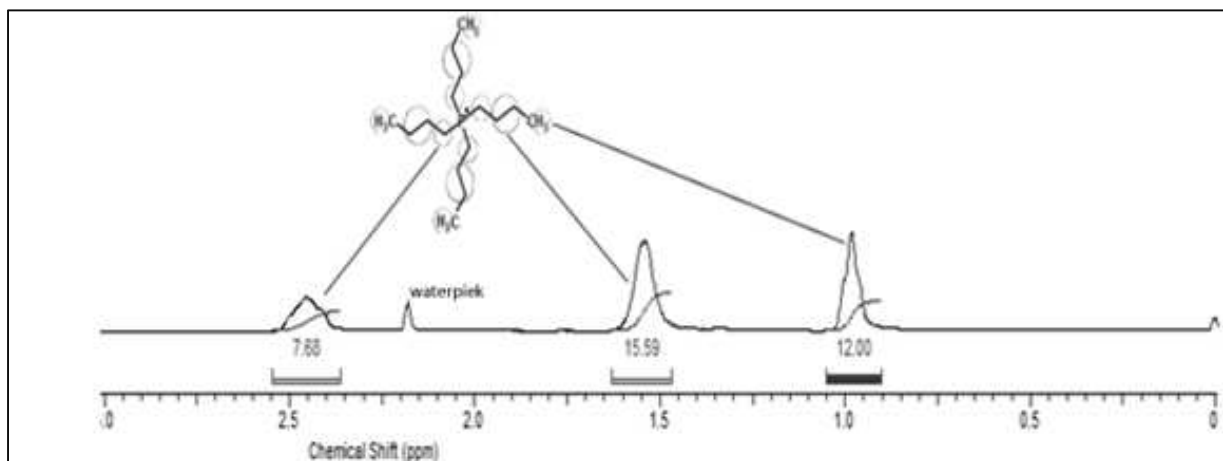
4.3.3 Stabiliteit van [P₄₄₄₄][Cl] tijdens dehydrochlorinatie

Er werden testen uitgevoerd om de stabiliteit van [P₄₄₄₄][Cl] tijdens de dehydrochlorinatiereactie na te gaan. De herbruikbaarheid van de IL werd getest door een hoeveelheid [P₄₄₄₄][Cl] 4 keer te hergebruiken om gestabiliseerd PVC te dehydrochlorineren. Met de resulterende IL werd getracht gestabiliseerd PVC te dehydrochlorineren in een test analoog aan die van de tijdreeks gedurende 30 minuten bij 180°C. Van de resulterende IL werden eveneens ¹H-NMR en ¹³C-NMR metingen gedaan en deze werden vergeleken met eerdere metingen van ongebruikt [P₄₄₄₄][Cl].

Het gestabiliseerd PVC loste slechts in kleine mate op maar ook het niet opgeloste polymeer dehydrochlorineerde zoals bleek uit de tijdreeks testen. Omdat het polymeer gedeeltelijk oplost wordt de IL na elke reactie zwarter maar er kon geen opvallende verandering in de viscositeit waargenomen worden. Zoals ongebruikt [P₄₄₄₄][Cl] stelde de hergebruikte IL na korte tijd bij kamertemperatuur.

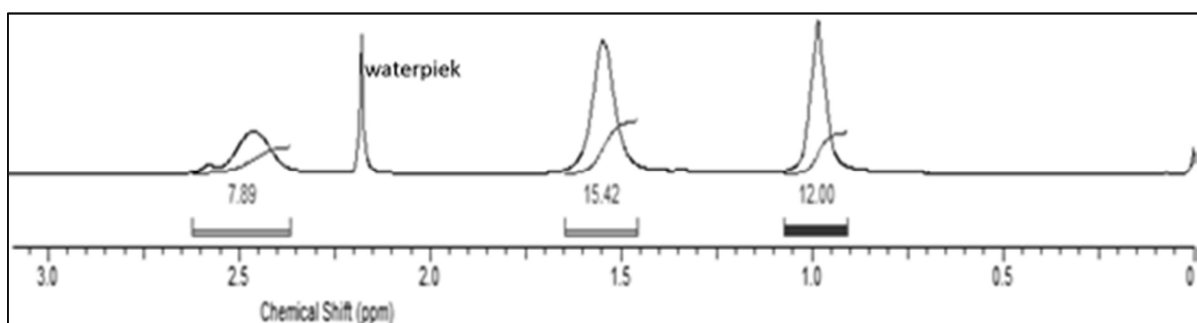
De dehydrochlorinatietest die werd uitgevoerd op gestabiliseerd PVC gebruikmakend van de viermaal hergebruikte IL gedurende 30 minuten bij 180°C leverde een conversie op van 59 %. Dit resultaat is identiek aan de waarde die bekomen werd met ongebruikt [P₄₄₄₄][Cl] in dezelfde omstandigheden. Er is dus na viermaal hergebruik van de IL geen verlies in katalytische activiteit.

Figuur 4.24 geeft het standaard ¹H-NMR spectrum weer van ongebruikt [P₄₄₄₄][Cl] ter vergelijking. De verschillende pieken zijn aangeduid met hun overeenkomstige H-kernen en de pieken in de ¹H-NMR metingen zijn geïntegreerd.



Figuur 4.24: ¹H-NMR spectrum van ongebruikt [P₄₄₄₄][Cl] ^[a]
 [a] staal meting: 0,02 g IL in 0,7 ml CDCl₃

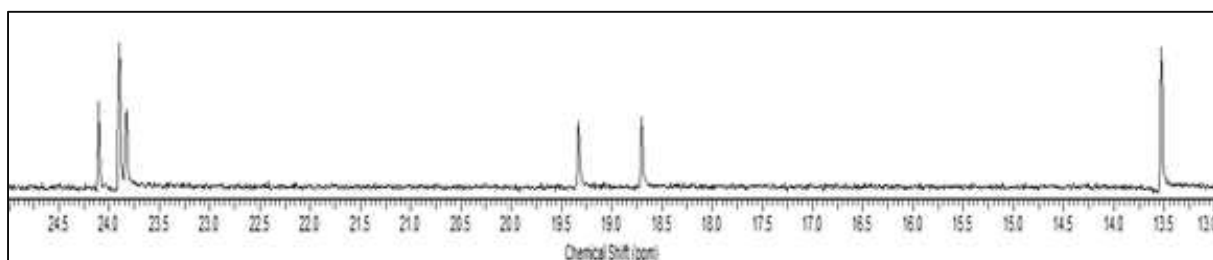
Onderstaande figuur 4.25 geeft het ¹H-NMR spectrum weer van viermaal hergebruikt [P₄₄₄₄][Cl].



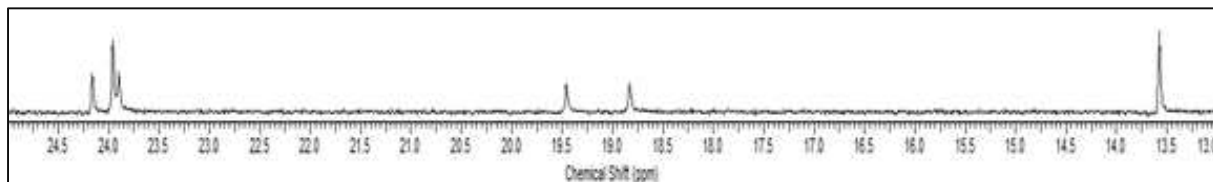
Figuur 4.25: ¹H-NMR spectrum van viermaal hergebruikt [P₄₄₄₄][Cl] ^{[a], [b], [c]}
 [a] staal meting: 0,02 g IL in 0,7 ml CDCl₃
 [b] reactiemengsel: 4x 0,15 g stabPVC in 3 g IL in 10 ml vial onder Ar
 [c] reactiecondities: 4x 30 minuten bij 180°C, overnacht bij 180°C

In bovenstaand spectrum komen geen nieuwe pieken voor en de respectievelijke geïntegreerde oppervlakken van de verschillende H-kernen blijven even groot. Er kan geconcludeerd worden dat de IL $[P_{4444}][Cl]$ stabiel is tijdens opeenvolgende dehydrochlorinatie-reacties bij 180°C.

Figuur 4.26 geeft het standaard ^{13}C -NMR spectrum weer van ongebruikt $[P_{4444}][Cl]$. Figuur 4.27 geeft het ^{13}C -NMR spectrum weer van viermaal hergebruikt $[P_{4444}][Cl]$. Uit de vergelijking tussen de 2 spectra kan eveneens geconcludeerd worden dat $[P_{4444}][Cl]$ stabiel is.



Figuur 4.26: ^{13}C -NMR spectrum van ongebruikt $[P_{4444}][Cl]$ ^[a]
 [a] Staal meting: 0,02 g IL in 0,7 ml $CDCl_3$



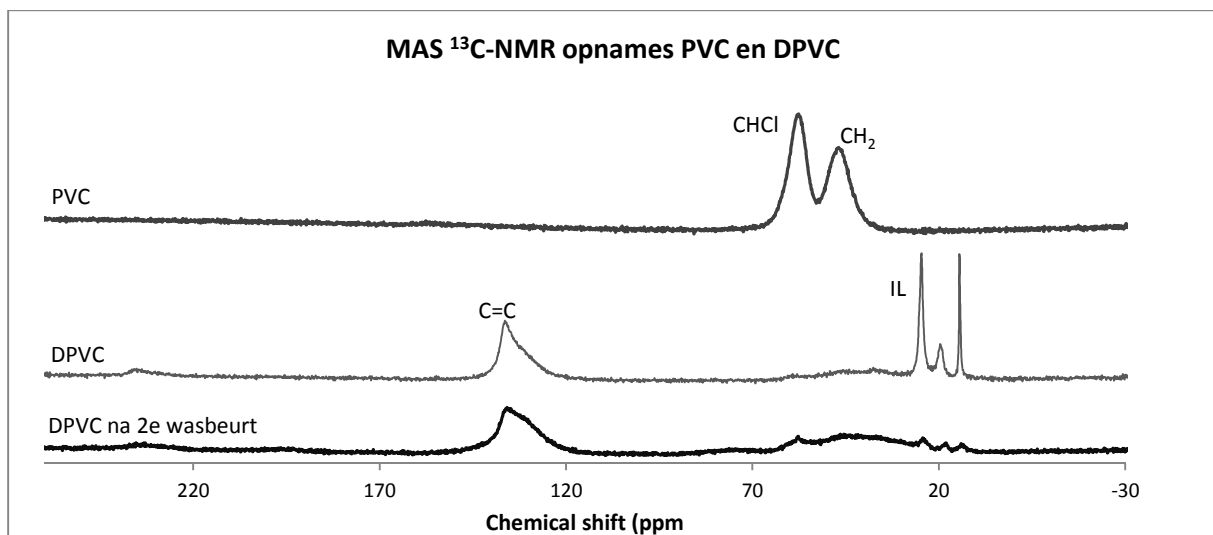
Figuur 4.27: ^{13}C -NMR spectrum van viermaal hergebruikt $[P_{4444}][Cl]$ ^{[a], [b], [c]}
 [a] staal meting: 0,02 g IL in 0,7 ml $CDCl_3$
 [b] reactiemengsel: 4x 0,15 g stabPVC in 3 g IL in 10 ml vial onder Ar
 [c] reactiecondities: 4x 30 minuten bij 180°C, overnacht bij 180°C

4.3.4 Residu analyse

Om na te gaan of de in de tijdreeks gemeten dehydrochlorinatiewaarden kloppen werd het residu dat overblijft na de dehydrochlorinatie-reactie van PVC geanalyseerd. Dit gebeurde ten eerste met behulp van vaste stof kruispolarisatie (CP) magische hoekrotatie (MAS) ^{13}C -NMR en ten tweede met FTIR-spectroscopie. Het doel was het residuele chloorgehalte te bepalen en de structuur van het residu te onderzoeken.

4.3.4.1 MAS ^{13}C -NMR

Er werd een MAS ^{13}C -NMR meting gedaan van een staal zuiver PVC. Dit diende later als standaard ter vergelijking met de NMR-meting van het gedehydrochlorineerde staal. De spectrums van zuiver PVC, gedehydrochlorineerd PVC en gedehydrochlorineerd PVC na een 2^e wasbeurt zijn weergegeven in Figuur 4.28. De pieken overeenkomstig met de CHCl en CH₂ kernen in zuiver PVC zijn weergegeven op de figuur. De dehydrochlorinatie gebeurde in [P₄₄₄₄][Cl], gedurende 4 uur bij 180°C. Het gedehydrochlorineerde PVC werd gewassen en onder vacuüm gedroogd bij 80°C. De pieken overeenkomstig met de C=C binding en de pieken te wijten aan overblijvende IL zijn weergegeven op de figuur.



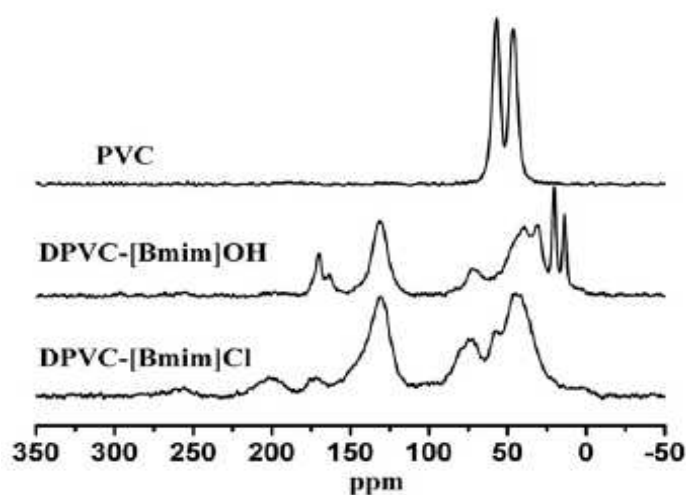
Figuur 4.28: ^{13}C -opname zuiver PVC, DPVC en DPVC na 2^e keer wassen ^{[a], [b]}

[a] reactiemengsel: 4x0,05 g PVC in 4x1 g IL in 10 ml vials onder Ar

[b] reactiecondities: tijdsduur: 4 uur, temperatuur: 180°C

Uit de vergelijking tussen de 2 bovenste spectra kan bevestigd worden dat de dehydrochlorinatie zo goed als volledig opgaat. De piek te wijten aan de C-Cl binding is duidelijk verdwenen. Dit bevestigt de hoge dehydrochlorinatiepercentages die werden bekomen in de andere kwantificerende experimenten. De dubbele bindingen die gevormd zijn door de dehydrochlorinatie zijn ook duidelijk te zien rond 135 ppm en zijn te wijten aan de vorming van *trans*-polyacetyleen (Mehring *et al.*, 1983). Mogelijk zijn deze dubbele bindingen ook gedeeltelijk te wijten aan de vorming van aromatische structuren door

intramoleculaire reacties. Verder zijn tussen de 30 en 60 ppm geoxideerde structuren te zien. De 3 pieken bij 25, 20 en 14 ppm zijn te wijten aan het kation van $[P_{4444}][Cl]$ dat nog aanwezig is. Omwille van de detectie van de IL werd het staal gedehydrochlorineerde PVC een tweede keer intensief gewassen om na te gaan of de IL pieken te wijten zijn aan het onvoldoende wassen of aan substitutie van de fosfoniums op de polymeerketen zoals beschreven in de literatuur (Wang *et al.*, 2012). Wang *et al.* voerden gelijkaardige NMR-metingen uit op gedehydrochlorineerd PVC. Op het resulterende spectrum was het kation imidazolium van de IL die zij gebruikten te zien ($BMIM^+$). Figuur 4.29 geeft het door Wang bekomen spectrum weer. Bij het gebruik van $[BMIM][OH]$ voor de dehydrochlorinatie van PVC kon imidazolium teruggevonden worden bij 14, 20, 31 en 40 ppm (Wang *et al.*, 2010, 2012).

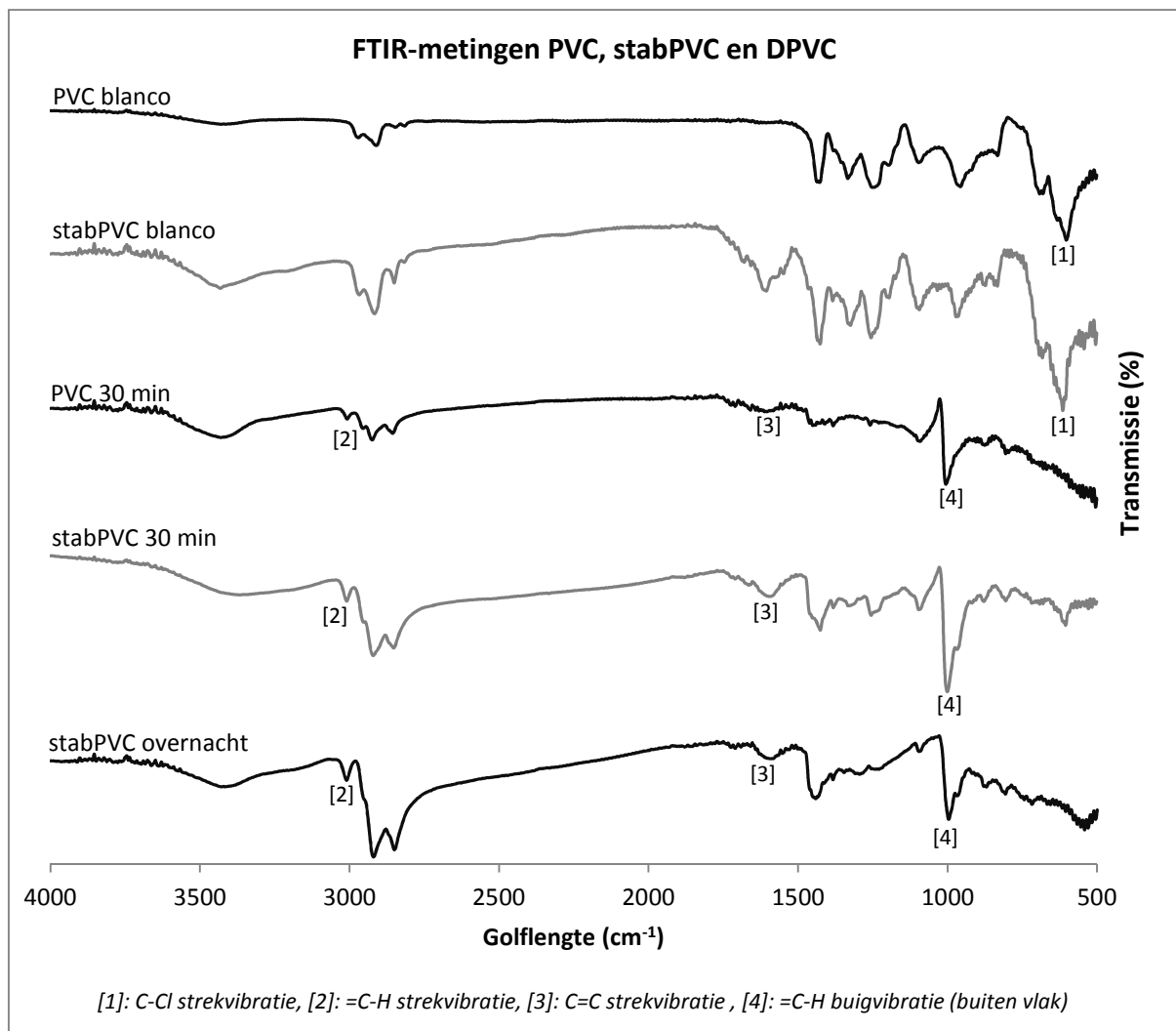


Figuur 4.29: ^{13}C CP MAS NMR spectra van PVC en gedehydrochlorineerd PVC in imidazolium ILs (Wang *et al.*, 2012)

De theorie van Wang *et al.* was dat in dit geval het kation de Cl-groep op de keten substitueert. Ook het anion OH^- zou substitueren maar dit is niet te zien op ^{13}C -NMR. Onze theorie was echter dat de pieken die te wijten waren aan het kation van de IL veroorzaakt werden door resten van niet uitgewassen IL in het staal voor de meting. Het spectrum van gedehydrochlorineerd PVC na een 2^e keer wassen is weergegeven in figuur 4.28 en toont aan dat de pieken te wijten aan de IL uit vorig spectrum inderdaad veroorzaakt werden door niet uitgewassen IL en dat er geen sprake is van substitutie op de keten zelf. Dit is te zien aan de sterk afgenomen intensiteit van de IL-pieken. De pieken die ontstaan zijn tussen 65 en 30 ppm zijn waarschijnlijk te wijten aan ongewenste oxidaties door het wassen

4.3.4.2 FTIR-spectroscopie

Er werden FTIR-metingen uitgevoerd van zuiver PVC, zuiver gestabiliseerd PVC en residu van de dehydrochlorinatie van beiden. De residu's werden gemaakt door PVC en gestabiliseerd PVC 30 minuten te dehydrochlorineren bij 180°C in [P₄₄₄₄][Cl] en door gestabiliseerd PVC overnacht te dehydrochlorineren bij 180°C in [P₄₄₄₄][Cl]. Voor de stalen werden reactiemengsels gemaakt analoog aan die van de tijdreeksen. Na reactie werd het residu uitgewassen en onder vacuüm gedroogd bij 80°C. Figuur 4.30 geeft het IR-spectrum weer.



Figuur 4.30: FTIR-opname gedehydrochlorineerd (gestabiliseerd) PVC ^{[a], [b]}
 [a] reactiemengsel: 0,025 g PVC in 0,5 g IL in 10 ml vials onder Ar
 [b] reactiecondities: tijdsduur: 30 minuten/overnacht, temperatuur: 180°C

Uit de metingen blijkt dat de C-Cl binding bij 600 cm^{-1} [1] is verdwenen bij de gedehydrochlorineerde stalen. Ook is de vorming van dubbele bindingen bij 1000 cm^{-1} [4], 1600 cm^{-1} [3] en 3000 cm^{-1} [2] te zien. Er kan geconcludeerd worden dat met behulp van de gekatalyseerde dehydrochlorinatie in en door $[P_{4444}][Cl]$ het merendeel van de Cl-groepen van het polymeer kunnen worden verwijderd en dat er vorming is van stabiele dubbele bindingen.

5. Besluit

In dit werk werd de dehydrochlorinatie van gechloreerde polymeren in ionische vloeistoffen onderzocht. ILs kunnen aangewend worden als solvent en katalysator voor de dehydrochlorinatie van PVC. Hierbij kunnen zij conventionele, milieuvriendelijke solventen vervangen. In eerste instantie werd CPE als modelcomponent gebruikt om de dehydrochlorinatie in ILs te onderzoeken. Later werd de dehydrochlorinatie van PVC en gestabiliseerd PVC in ILs onder de loep genomen.

In de beginfase van het onderzoek werd het gedrag van verschillende fosfonium ILs als dehydrochlorinatiemedium getest. De eigenschappen die als nuttig werden geacht waren lage temperaturen waarbij de gechloreerde polymeren oplossen en de dehydrochlorinatie aanvat. Op basis van die kwalitatieve screening konden zo de meest interessante ILs voor verdere testen geselecteerd worden. Vooral de testen in de IL $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ leverden goede resultaten op met een onset temperatuur van 80°C voor CPE en PVC. Een aantal vragen in verband met de rol van het kation en anion in de katalytische werking van de IL kon opgehelderd worden. Voor het anion zijn goede waterstofbinding accepterende eigenschappen van belang. Vooral het anion chloride is in dat opzicht nuttig omdat dit de beste waterstofbinding accepterende eigenschappen heeft. Dit blijkt ook uit de verdere resultaten. Daarnaast bewees ook een sterk nucleofiel anion in sommige gevallen een voordeel te zijn. Voor het kation is de alkylketenlengte van belang. Hoe korter de ketens, hoe sterker de katalytische activiteit. Ook dit effect werd later geobserveerd.

Volgend op de screening werden tijdreeksen aangemaakt van de dehydrochlorinatie van CPE in ILs. De IL $[P_{4444}][Cl]$ bereikte de hoogste conversie met 80% na 60 minuten. Ook de IL $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ werkte goed met conversies van 73 % na 60 minuten. Andere ILs zoals $[P_{4444}][Tf_2N]$ en $[P_{4441}][CH_3C_6H_4SO_3]$ werkten slecht of helemaal niet. De effecten van verschillende kationen en anionen konden duidelijk geobserveerd en verklaard worden op basis van de waterstofbinding accepterende eigenschappen, nucleofiliteit en alkylketenlengte. In iedere IL steeg de conversie relatief snel in het begin waarna een plateau werd bereikt met een trage voortzetting van de dehydrochlorinatie. Een verhoging van de temperatuur zorgt voor een hogere conversie. Bij temperaturen boven de 180°C was de winst echter klein.

Vervolgens werd dieper ingegaan op de kinetiek van de dehydrochlorinatie-reactie. Deze testen, in $[P_{4442}][Et_2PO_4]$, toonden aan dat de reactie deels een evenwichtsreactie is. Het systematisch verwijderen van het gevormde HCl kan de conversie verhogen. Hierdoor en door de aard van de IL hoeft de dehydrochlorinatie in ILs niet onder druk uitgevoerd te worden. Dit is een voordeel ten opzichte van conventionele solventen die gebruikt worden in de dehydrochlorinatie van PVC. Daarnaast ontstaan er door de dehydrochlorinatie gecrosslinkte structuren die verdere dehydrochlorinatie vertragen.

Uit de stabiliteitstesten en 1H -NMR metingen van $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ bleek dat deze IL bij eenmalig gebruik stabiel lijkt. Bij herhaaldelijk gebruik wordt het anion echter uitgewisseld met Cl^- . Na vier dehydrochlorinatie-reacties was 27 % van het anion uitgewisseld. Tijdens dit proces wordt een nieuwe IL gevormd die lijkt op $[P_{4444}][Cl]$. Vanwege de instabiliteit van $[P_{4442}][Et_2PO_4]$ en de goede dehydrochlorinatie-resultaten in $[P_{4444}][Cl]$ kwam de nadruk in het verdere onderzoek op deze IL te liggen.

Bij de tijdreeks testen die werden uitgevoerd in verband met de dehydrochlorinatie van PVC en gestabiliseerd PVC werden conversies behaald van 95 % in $[P_{4444}][Cl]$ na 20 minuten. Gestabiliseerd PVC werd trager gedehydrochlorineerd. Er werden maximale conversies behaald van 94 % na 4 uur. De tragere dehydrochlorinatie was waarschijnlijk te wijten aan de grotere vlokken polymeer die gebruikt werden en mogelijk ook deels aan de stabilisator. Tijdens de reactie vormt zich een beschermende, onoplosbare gecrosslinkte laag op het oppervlak van de vlok. Deze bemoeilijkt de indringing van de IL waardoor de dehydrochlorinatie trager verloopt. Net als bij de dehydrochlorinatie van CPE stijgt de conversie bij zowel PVC als gestabiliseerd PVC snel in het begin om vervolgens af te vlakken.

Een temperatuurreeks van gestabiliseerd PVC in $[P_{4444}][Cl]$ toonde aan dat de optimale temperatuur waarbij gedehydrochlorineerd kan worden rond $180^\circ C$ ligt. Tot aan $170^\circ C$ stijgt de conversie lineair met de temperatuur, daarna is de stijging sterker om vervolgens af te vlakken. De test waarbij hogere hoeveelheden gestabiliseerd PVC werden gedehydrochlorineerd per hoeveelheid IL toonde aan dat dit tot minimaal 0,6 g polymeer per g IL nuttig kan zijn. Doordat meer polymeer kan gedehydrochlorineerd worden met eenzelfde hoeveelheid IL zou de kostprijs gedrukt kunnen worden. Het effect van een aantal

chloridezouten op de dehydrochlorinatie werd getest en werd als nihil bevonden. Ook weekmakers in PVC hebben geen invloed op de dehydrochlorinatie in en door de IL.

De stabiliteit van $[P_{4444}][Cl]$ werd nagegaan door middel van hergebruik testen en NMR-metingen. Deze toonden aan dat de IL stabiel is. Na 4 reacties vertoonde het 1H -NMR spectrum geen veranderingen ten opzichte van het spectrum van verse IL. Deze hergebruikte IL bleek gestabiliseerd PVC daarenboven even goed te dehydrochlorineren als de verse IL.

De residu analyse die werd uitgevoerd op gedehydrochlorineerd PVC met behulp van MAS ^{13}C -NMR toonde aan dat quasi alle Cl van de polymeerketen kan verwijderd worden door dehydrochlorinatie in $[P_{4444}][Cl]$. Er wordt een structuur gelijkaardig aan die van *trans*-polyacetyleen gevormd. De dubbele bindingen bleken bovendien stabiel. FTIR-metingen van verschillende types residu toonden ook aan dat het Cl is verwijderd en dat dubbele bindingen worden gevormd bij de dehydrochlorinatie.

Samenvattend kunnen ILs nuttig aangewend worden bij de (voor)behandeling van PVC afval. Ze zijn herbruikbaar, katalyseren de reactie efficiënt en zijn groener dan conventionele solventen. De beste IL voor de dehydrochlorinatie bleek $[P_{4444}][Cl]$ te zijn. Quasi alle Cl kan verwijderd worden van het polymeer. Door de afwezigheid van Cl kunnen de problemen van de hoge energiekost bij verbranding van het PVC afval en de vorming van corrosief HCl vermeden worden. Het residu bevat stabiele dubbele bindingen en kan eventueel verder verwerkt worden tot grondstof voor de chemische industrie.

Referenties

Allsopp, M.W., Vianello, G. (2012). *Poly(Vinyl Chloride)*. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, Weinheim.

Bengough, W.I., Sharpe, H.M. (1963). *The thermal degradation of polyvinylchloride in solution. I. The kinetics of the dehydrochlorination reaction*. Die Makromolekulare Chemie, 66: 31-44.

Braun, D. (1981). *Recent developments in degradation and stabilization*. Pure and applied chemistry, 53: 549-566.

Braun, D. (2002). *Recycling of PVC*. Progress in Polymer Science, 27: 2171-2195.

Cadogan, D.F., Howick, C.J. (2000). *Plasticizers*. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Kroschwitz, J.I., Seidel, A. (eds). Wiley.

Chanda, M., Roy, S.K. (2007). *Plastics fabrication and recycling*. CRC press. 212p

Cheng, W., Liang, Y.C. (2000). *Catalytic Pyrolysis of Polyvinylchloride in the Presence of Metal Chloride*. Journal of Applied Polymer Science, 77: 2464-2471.

Clegg, I.M., Hardman, R. (1998). *Oxychlorination process*. US patent 5763710. 10p

Dow plastics (2012). *Product Safety Assessment TYRIN™ Chlorinated Polyethylene*. Beschikbaar op <http://www.dow.com/productsafety/pdfs/233-00460.pdf> [datum van opzoeking: 15/04/2013].

Downard, A. (2002). *Industrial preparation of phosphonium ionic liquids*. Green Chemistry, 5: 143–152.

Fisch, M., Bacaloglu, R. (1999). *Degradation and stabilization of poly(vinyl chloride). V. Reaction mechanism of poly(vinyl chloride) degradation*. Polymer Degradation and Stability, 47: 33-57.

Grause, G., Buekens, A. (2011). *Feedstock recycling of waste polymeric material*. Journal of Material Cycles and Waste Management, 13: 265-282.

- Grossman, R.F. (2008). *Handbook of vinyl formulating*. Wiley. 535p
- Hjertberg, T. (1983). *Head-to-head structures in poly(vinyl chloride)*. Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 4: 175-180.
- Jencks, W.P. (1973). *Ionization constants of acids and bases*. In: Handbook of biochemistry and molecular biology.
- Kamo, T. (2006). *Effect of steam and sodium hydroxide for the production of hydrogen on gasification of dehydrochlorinated poly(vinyl chloride)*. Fuel, 85: 1052-1059.
- Keane, D.P., Stobaugh, R.B. (1973). *Vinyl chloride*. Hydrocarbon Processing, 52: 99–110.
- Keane, M.A. (2007). *Catalytic conversion of waste plastics: focus on waste PVC*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 82: 787-795.
- Kelen, T., Tüdös, F. (1978). *Crosslinking and scission in thermooxidative degradation of PVC*. Polymer bulletin, 2: 83-88.
- Kuwabara, T., Isobe, K., Watanabe, Y. (1999). *Dechlorination of mixed plastics containing PVC by a circulating degradative extrusion process*. Proceedings of the International Symposium on Feedstock Recycling of Plastics, 1: 193-195.
- Langsam M. (1985). *PVC processes and manufacture*. In: Encyclopedia of PVC, p47–160. Nass, L.I., Heiberger, C.A. (eds). Marcel Dekker. New York.
- Lee, H.J. (2011). *Amperometric proton selective strip-sensors with a microelliptic liquid/gel interface for organophosphate neurotoxins*. Electrochemistry Communications, 13: 611-614.
- Lingaiah, N. (2001). *Catalytic dechlorination of chloroorganic compounds from PVC-containing mixed plastic-derived oil*. Applied Catalysis A: General, 207: 79-84.
- MacFarlane, D.R., Pringle, J.M., Johansson, K.M., Forsyth, S.A., Maria Forsyth, M. (2006). *Lewis base ionic liquids*. Chemical communications, 2006: 1905-1917.
- Mehring, M., Weber, H., Wegner, G. (1983). *High resolution ¹³C NMR in undoped cis- and trans-polyacetylen*. Solid state communications, 45: 1079-1083.

Menges, G., Emminger, H., Lackner, G. (1991). *Recycling of plastics*. International Journal of Materials and Product Technology, 6: 307-330.

Miskolczi, N., Angyal, A. (2009). *Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor*. Fuel Processing Technology, 90: 1032-1040.

Montaudo, G., Puglisi, C. (1991). *Evolution of aromatics in the thermal degradation of poly(vinyl chloride): A mechanistic study*. Polymer Degradation and Stability, 33: 229-262.

Owen, E.D. (1989). *Catalyzed degradation of poly(vinyl chloride), zinc(II)chloride catalysis*. Journal of polymer science, 27: 399-408.

Patel, M., Von Thienen, N., Jochem, E., Worell, E. (2000). *Recycling of plastics in Germany*. Resources, Conservation and Recycling, 29: 64-90.

Pauwels, K. (2004). *New aspects of the suspension polymerization of vinyl chloride in relation to the low thermal stability of poly(vinyl chloride)*. Ph.D.thesis. Rijksuniversiteit Groningen, Nederland. 194p.

Raghavachari, K., Haddon, C.R. (1982). *Primary event in the thermal dehydrochlorination of pristine poly(vinyl chloride): intermediacy of a cyclic chloronium ion*. Journal of the American Chemical Society, 104: 5054-5056

Rahman, S. (2004). *Thermoplastics at Work: A Comprehensive Review of Municipal PVC Piping Products*. Underground Construction: 56–61.

Saeki, Y., Emura, T. (2001). *Technical progresses for PVC production*. Progress in Polymer Science, 27: 2055-2131.

Scheirs, J. (1998). *Polymer recycling: science, technology and applications*. Wiley, Chichester. 591p.

Seddon, K.R., Plechkova, N. (2008). *Applications of ionic liquids in the chemical industry*. Chemical Society Reviews, 37: 123-150.

Sha, D.O. (1999). *Cooperativity among Molecules at Interfaces in Relation to Various Technological Processes: Effect of Chain Length on the pKa of Fatty Acid Salt Solutions*. Langmuir, 16: 172-177.

- Slapak, M.J.P., Van Kasteren, J.M.N. (2000). *Design of a process for steam gasification of PVC waste*. Resources, Conservation and Recycling, 30: 81-93.
- Sogbaïke, C. E., Okieïmen, F. E. (2004). *Thermo-oxidative degradation of poly(vinyl chloride) in the presence of derivatives of Khaya seed oil*. Polymer Degradation and Stability, 175-181.
- Spange, S. (2008). *A hydrogen bond accepting (HBA) scale for anions, including room temperature ionic liquids*. New Journal of Chemistry, 32: 392-394.
- Stark, A., Seddon, R.K. (2007). *Ionic liquids*. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Kroschwitz, J.I., Seidel, A. (eds). Wiley.
- Starnes, W.H.Jr. (2002). *Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride)*. Progress in polymer science, 27: 2133-2170.
- Starnes, W.H.Jr., Ge, X. (2004). *Mechanism of Autocatalysis in the Thermal Dehydrochlorination of Poly(vinyl chloride)*. Macromolecules, 37: 352-359.
- Tetsuya, T., Hussey, C.L. (2007). *Electrochemical Applications of Room-Temperature Ionic Liquids*. The Electrochemical Society Interface, 16: 42-49.
- Tüdös, F. (1974). *Polymer-analogous reactions of polyenes in poly(vinylchloride)*. Pure and applied chemistry, 38: 201-226.
- Uemichi, Y., Takuma, K., Sugioka, M. (1991). *Catalytic activity of bismuth(III)chloride for dehydrochlorination of poly(vinyl chloride)*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 64: 735-737.
- Van Kesteren, X. (2012). *De productie van PVC in Europa*. PVCinfo. Beschikbaar op <http://www.pvcinfo.be/home.asp> [datum van opzoeking: 15/11/2012].
- Vinylplus. (2012). *The Voluntary Commitment of the European PVC industry*. Beschikbaar op http://www.vinylplus.eu/uploads/Modules/Publications/vinylplus_voluntarycommitment_2011.pdf [datum van opzoeking: 15/11/2012].
- Wang, Y., Van Kasteren, J.M.N. (2010). *A highly efficient approach for dehydrochlorinating polyvinyl chloride: catalysis by 1-butyl-3-methylimidazolium chloride*. Green Chemistry, 12: 1062-1065.

Wang, Y., Van Kasteren, J.M.N. (2012). *Dechlorination of poly(vinyl chloride) by 1-butyl-3-methylimidazoliumhydroxide*. *Polymer Degradation and Stability*, 97: 145-148.

Welton, T. (1999). *Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis*. *Chemical Reviews*, 99: 2071-2083.

Wilkes, C.E.; Summers, J.W.; Daniels, C.A.; Berard, M. T. (2005). *PVC Handbook*. Hanser Verlag. 414p.

Worrell, E., Phylipsen, D., Einstein, D. (1994). *Energy Use and Energy Intensity of the U.S. Chemical Industry*. University of California. 40p.

Yanborisov, V.M., Minsker, K.S. (2002). *Some aspects of the thermal degradation of PVC. Crosslinking of macromolecules*. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 8: 176-179.

Yanborisov, V.M., Borisevich, S.S. (2005). *Quantum-chemical modeling of the mechanism of autocatalytic dehydrochlorination of PVC*. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 41: 352-358.

Yildirim, H.E. (2005). *Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers*. CRC press. 325p.

Yoshioka, T., Furukawa, K. (2000). *Chemical recycling of rigid-PVC by oxygen oxidation in NaOH solutions at elevated temperatures*. *Polymer Degradation and Stability*, 67: 285-290.

Zhou, Q., Wenwen, L., Du, A. (2007). *Lanthania promoted MgO: Simultaneous highly efficient catalytic degradation and dehydrochlorination of polypropylene/polyvinyl chloride*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 80: 141–146

Zhu, S., Chen, R., Zhang, X. (2009). *A Mini-Review on Greenness of Ionic Liquids*. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 23: 207-211.

Zimmerman, H., Behnisch, J. (1991). *Chemical dehydrochlorination of poly(vinyl chloride). Dehydrochlorination by alkali alkoxides*. *European Polymer Journal*, 27: 959-963.

Zimmermann H.J. (1996). *Poly(vinyl chloride) polymerization performance-enhancing initiators with emphasis on high activity grades and water-based dispersions*. *Vinyl Additive Technology*, 2: 287–294.

MELDINGSFORMULIER: RISICOANALYSE VOOR EXPERIMENT MET CHEMISCHE PRODUCTEN VAN RISICOKLASSE E3 EN E4

Vul het formulier elektronisch in, in overleg met het VGM-antennelid chemische veiligheid.

1. Identificatie van de afdeling (gebruikers)

Aanvrager/contactpersoon: Joris Hulsbosch
Tel: 0496530627
E-mail adres: joris.hulsbosch@student.kuleuven.be

Afdeling: Centrum voor oppervlaktechemie en katalyse
Magazijncode¹: INB1
Leidinggevende : Prof. Dirk De Vos

2. Identificatie experiment

Titel(benaming): PVC dehydrochlorinatie in ILs (maximaal 40 karakters)
Startdatum: 20/09/2012 Geplande einddatum: 31/05/2013

- Het betreft een nieuw experiment
 Het betreft een bestaand experiment zonder eerder opgestelde risicoanalyse
 Het betreft een wijziging/uitbreiding van een bestaand experiment met eerder opgestelde risicoanalyse

Deze wijziging/uitbreiding betreft (gelieve aan te duiden en verder in het formulier te beschrijven):

- personen
 lokalen waar het experiment plaatsvindt
 chemische producten
 andere risico's
 verlenging

Dossiernummer of referentienummer vorig advies: (indien gekend)

- Indien VGM-DOSSIER beschikbaar:
 experiment in het kader van een bestaande activiteit
Geef nummer van de activiteiten:
 experiment in het kader van een nieuwe activiteit (in overleg met VGM-antenne en Afdelingshoofd¹)
Geef naam van de nieuwe activiteit voor het VGM-dossier: (max. 40 karakters)

- Doorloopprouven (**onbewaakt** experiment binnen of buiten de diensturen)

¹ <https://admin.kuleuven.be/vgm/intranet/doc/antenne/antennemagazijncodes.xlsx/view>

Beschrijving van al de aangewende(of gevormde) chemische producten*

Productnaam	Casnummer	Fysische toestand (gas/vloeibaar/vast)	Aangewende hoeveelheid	Aangewende concentratie	Chemische risicoklasse product (E4/E3/E2/E1)
1. Triisobutylmethylfosfonium tosylaat	344774-05-6	Vloeibaar	0,5g	95%	E2
2. Acetylaceton	600-14-6	Vloeibaar	0,5 g	99%	E3
3. Bismuttrichloride	7787-60-2	vast	0,025 g	99%	E1
4. Tetrabutylfosfonium chloride	2304-30-5	vast	0,5 g	95%	E3
7. Methanol	67-56-1	Vloeibaar	1 l	98 %	E4
8. Vloeibare stikstof	7727-37-9	Vloeibaar			E1
9. Trihexyltetradecylfosfonium decanoaat	465527-65-5	Vloeibaar	0,5 g	95%	E3
10. Calciumcarbonaat	471-34-1	vast	0,025 g	99%	E1
11. Cesiumchloride	7647-17-8	vast	0,025 g	99%	E3
13. cycloheptanon	502-42-1	Vloeibaar	0,5 g	99%	E2
14. Diëthylether	60-29-7	Vloeibaar	0,5 g	99%	E4
15. Diisononylftalaat	28553-12-0	Vloeibaar	0,01g	99%	E1
16. Ethanol	64-17-5	Vloeibaar	1 l	98%	E3
17. Gedeuteerd acetonitril	2206-26-0	Vloeibaar	0,7 ml	99,9%	E3
18. Gedeuteerd chloroform	865-49-6	Vloeibaar	0,7 ml	99,9%	E4
19. Gedeuteerd methanol	811-98-3	Vloeibaar	0,7 ml	99,9%	E4
20. Gedeuteerd water	7789-20-0	Vloeibaar	0,7 ml	99,9%	E1
22. Magnesiumstearaat	557-04-0	vast	0,025 g	98%	E1
23. Natriumhydroxide	1310-73-2	vast	20 g	98%	E3
24. Phenylether	101-84-8	Vloeibaar	0,5 g	99%	E2
25. Polyvinylchloride	9002-86-2	vast	0,025 g	99%	E1
27. Waterstofchloride waterige oplossing 37 %	7647-01-0	Vloeibaar	1 l	0,001-1M	E3
28. Zinkdichloride	7646-85-7	vast	0,01 g	98%	E3
29. Zinkstearaat	557-05-1	vast	0,01 g	98%	E1
31. Tetrabutylfosfonium bromide	3115-68-2	vast	0,5 g	95%	E1
34. Tributylmethylfosfonium methylsulfaat	69056-62-8	vast	0,5 g	95%	E4

* Indien mogelijk de zeer gevaarlijke producten of processen vervangen door minder gevaarlijke !

Lokaalgegevens

Gebouw	Lokaal	Omschrijving deexperiment (bv. voorbereiding, eigenlijk experiment, nabehandeling, meting, ...)	Specificaties lokaal
331-01	02.60	1. Voorbereiding, uitvoeren experimenten, titraties, nabehandeling	<input checked="" type="checkbox"/> eigen afdeling <input type="checkbox"/> ruimte toegewezen aan andere afdeling
331-01	02.84	2. Vloeibare stikstof aftappen	<input checked="" type="checkbox"/> eigen afdeling <input type="checkbox"/> ruimte toegewezen aan andere afdeling
331-01	02.67	3. Vacuüm oven	<input checked="" type="checkbox"/> eigen afdeling <input type="checkbox"/> ruimte toegewezen aan andere afdeling
331-01	02.92	4. Drogen ionische vloeistof	<input checked="" type="checkbox"/> eigen afdeling <input type="checkbox"/> ruimte toegewezen aan andere afdeling

* indien manipulaties worden uitgevoerd in een ruimte toegewezen aan een andere afdeling dan moet het meldingsformulier ook naar dit afdelingshoofd gestuurd worden (in kopie).

Personen die het experiment zullen uitvoeren of voor een practicum het toezichhoudend personeel

Naam - voornaam	Geboorte- datum	Personeelsgroep
Glas Daan	25/04/1988	<input checked="" type="checkbox"/> KU <input type="checkbox"/> Student KU <input type="checkbox"/> UZ <input type="checkbox"/> VIB <input type="checkbox"/> Externen:
Hulsbosch Joris	27/02/1990	<input type="checkbox"/> KU <input checked="" type="checkbox"/> Student KU <input type="checkbox"/> UZ <input type="checkbox"/> VIB <input type="checkbox"/> Externen:
		<input type="checkbox"/> KU <input type="checkbox"/> Student KU <input type="checkbox"/> UZ <input type="checkbox"/> VIB <input type="checkbox"/> Externen:

3. Beschrijving experiment en risicoanalyse

Beschrijving handelingen en aangewende technieken:

Nummer* deel- experiment	Beschrijving handelingen en technieken	Gebruikte uitrusting	Nummers** gebruikte producten
1	Aanmaak reactiemengsels, uitvoeren reacties, titraties, metingen	331-01_02-60#RH3B	Alle, uitgez. 8
2	Vloeibare stikstof aftappen		8
3	Vacuüm drogen stalen	331-01_02-67#VO1	8
4	Drogen ionische vloeistof aan de Schlenk line	331-01_02-92#RH2A	8, 1,4,9,30- 40

* Nummer van het deexperiment zoals weergegeven onder "Lokaalgegevens"

** Nummer chemische producten zoals weergegeven onder "Beschrijving aangewende(of gevormde) chemische producten"

Frequentie uitvoering experiment:

- Dagelijks
 Wekelijks
 Maandelijks
 Minder dan maandelijks

Indien gewenst, kan u hier meer informatie over het experiment toevoegen (bv. reactieschema) of verwijzen naar een bijlage

Risico's verbonden aan de chemische producten

VÓÓR het gebruik van de chemische producten dienen de gevaren, R- of H- en S of P-zinnen, gekend te zijn!

Op te zoeken in de KULeuven gevaarlijke stoffendatabank (via KULOket, algemeen, gevaarlijke stoffen) of op de veiligheidsinformatiebladen van de fabrikant.



KATHOLIEKE
UNIVERSITEIT
LEUVEN

Voor de producten van risicoklasse E3 en E4 dienen de gevaren aangeduid te worden in onderstaande tabel.

Naam chemisch product	acetylaceton	Tetrabutylfosfonium chloride	Trihexyltetradecylfosfonium decanoaat	Methanol	Cesiumchloride	ethoxyethaan	ethanol	Gedeuteerd acetonitril	Gedeuteerd chloroform	Gedeuteerd methanol	natriumhydroxide	Waterstofchloride waterige oplossing 37 %	Zinkchloride	Tributylmethylfosfonium methylsulfaat
Explosie- en brandgevaar														
Zeer licht of licht ontvlambaar (H220, H222,224, H228, H225) / (R11, R12)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Ontvlambaar gas, aerosol, vaste stof(H221, H223, H228)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Ontvlambaar door zelfverhitting (H251,H252)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Brand, ontploffing met scherfwerking (H204, H202, H203), massa-explosie bij brand (H205)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Explosief (EUH001, EUH006, H200, H201) / (R1,R2,R3,R5) +brandb.stoffen (H271, H272) / (R9) + T†(H240, H241), afgesloten en T† (EUH044) / (R44)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Ontvlamb damp/lucht mengsel (EUH018)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Ontpofbare peroxiden	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

(EUH019)														
Incompatibel met water (EUH014, H260) / (R14, R15)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Vat spontaan vlam in contact met lucht (H250)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Explosief + metalen (R4) + O ₂ (R6)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Incompatibel met oxiderende stoffen (R16)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Instabiel product (R17, R18, R19)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Acuut gevaar voor gezondheid														
Zeer giftig (H300, H330, H310) / (R26, R27, R28) + zuur (EUH032) / (R32) Giftig (H311, H331, EUH070) / (R23, R24) + water (EUH029) / (R29) + zuur (EUH031) / (R31)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Ernstige brandwonden (H314) / (R35)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Gevaar voor gezondheid op langere termijn														
Kankerverwekkend of kanker niet uitgesloten (H350, H350i, H351) / (R40, R45, R49)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Teratogeen (H361d, H360D) / (R61, R63) en schade aan vruchtbaarheid (H361f, H360F) /	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

(R60, R62) , beide (H361fd, H360FD , H360Df , H360Fd)														
Mutageen (H341, H340) / (R46)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Schade aan bep organen (H371, H372, H370) bij herh of langd. blootstelling (H373)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Ernstige onherstelbare effecten (mogelijks) (R39, R68), Gezondheidssch ade bij langdurige blootstelling (R48)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Bijkomende opmerkingen voor bepaalde producten:

Andere risico's verbonden aan het experiment

- Verbranden, bevroren (hoge of lage temperaturen, cryogene stoffen, ...)
- Implosie, explosie (hoge drukken, lage drukken, onderdruk, ...)
- Brand (ovens, verwarmingsspiralen, bunzenbrander, oliebaden ...)
- Niet-ioniserende straling (NMR, lasers, UV-lampen, ...)
- Elektrocutie (naakte contacten, vochtige omgeving, hoge vermogens, ...)
- Valgevaar (opstellingen op hoogte, in de hoogte, moeilijk bereikbaar, ...)
- Biologisch risico (pathogene μ -organismen, GGO, cellen, bloed, proefdieren, ...)
- Ioniserende straling (X-stralen, radio-isotopen, ...)
- De kans bestaat dat bij een ernstig incident **NIET** zelfstandig alarm kan gegeven worden (bv. gebruik van zeer toxische dampen of gassen, explosierisico, aanwezigheid verstikkend gas, ...)
- Andere:

Voorzorgsmaatregelen toe te passen

Nummer Deelexperiment*	1	2	3	4
Collectieve beschermingsmiddelen				
- Gesloten systeem	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
- Zuurkast(trekkast)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
- Plaatselijke afzuiging	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
- Ruimtelijke afzuiging	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
- Veiligheidsscherm	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
- Opvangbakken onder opstelling	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

- Andere:	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Individuele beschermingsmiddelen				
- Laboschoort	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
- Veiligheidsbril	veiligheidsbril (artnr. 18042)	veiligheidsbril (artnr. 18042)	veiligheidsbril (artnr. 18042)	veiligheidsbril (artnr. 18042)
- Handschoenen:	wegwerpnitrile EN 374 (artnr. 58951)	wegwerpnitrile EN 374 (artnr. 58951)	Andere	wegwerpnitrile EN 374 (artnr. 58951)
- Maskers:	Kies een item.	Kies een item.	Kies een item.	Kies een item.
- Wegwerp hygiëne haarnetje	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
- Andere:	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Specifieke preventiemaatregelen				
<input checked="" type="checkbox"/> controle werking zuurkast				
<input checked="" type="checkbox"/> controle glaswerk op barsten				

* Nummer van het deexperiment zoals weergegeven onder "Lokaalgegevens"

Indien niet alle voorzorgsmaatregelen toegepast kunnen worden, mag het experiment niet starten!

Persoonlijke beschermingsmiddelen kunnen verkregen worden via het aanvraagformulier
(<https://admin.kuleuven.be/vgm/intranet/doc/personen/personenfaanvraagpbm.docx>).

Chemisch afval

Per afvalfractie de categorie van het chemisch afval aangeven.



KATHOLIEKE
UNIVERSITEIT
LEUVEN

Afvalfractie	Afvalcategorie	Recipiënt aanwezig
Indien zuivere stoffen:		
1, 2, 7, 9, 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20, 22, 24, 29, 34	<input type="checkbox"/> 1 - <input type="checkbox"/> 2 - <input checked="" type="checkbox"/> 3 - <input type="checkbox"/> 4 - <input type="checkbox"/> 5 - <input type="checkbox"/> 6 - <input type="checkbox"/> Andere	<input checked="" type="checkbox"/>
10, 11, 23, 28	<input type="checkbox"/> 1 - <input checked="" type="checkbox"/> 2 - <input type="checkbox"/> 3 - <input type="checkbox"/> 4 - <input type="checkbox"/> 5 - <input type="checkbox"/> 6 - <input type="checkbox"/> Andere	<input checked="" type="checkbox"/>
4, 18, 25, 31	<input type="checkbox"/> 1 - <input type="checkbox"/> 2 - <input type="checkbox"/> 3 - <input checked="" type="checkbox"/> 4 - <input type="checkbox"/> 5 - <input type="checkbox"/> 6 - <input type="checkbox"/> Andere ¹⁰	<input checked="" type="checkbox"/>
27, 3	<input checked="" type="checkbox"/> 1 - <input type="checkbox"/> 2 - <input type="checkbox"/> 3 - <input checked="" type="checkbox"/> 4 - <input type="checkbox"/> 5 - <input type="checkbox"/> 6 - <input type="checkbox"/> Andere ¹⁰	<input checked="" type="checkbox"/>
Indien mengsels:		
Hoofdcomponent :1-40 met 1-40	<input type="checkbox"/> 1 - <input type="checkbox"/> 2 - <input type="checkbox"/> 3 - <input checked="" type="checkbox"/> 4 - <input type="checkbox"/> 5 - <input type="checkbox"/> 6 - <input type="checkbox"/> Andere	<input checked="" type="checkbox"/>
Hoofdcomponent : met	<input type="checkbox"/> 1 - <input type="checkbox"/> 2 - <input type="checkbox"/> 3 - <input type="checkbox"/> 4 - <input type="checkbox"/> 5 - <input type="checkbox"/> 6 - <input type="checkbox"/> Andere	<input type="checkbox"/>
Hoofdcomponent : met	<input type="checkbox"/> 1 - <input type="checkbox"/> 2 - <input type="checkbox"/> 3 - <input type="checkbox"/> 4 - <input type="checkbox"/> 5 - <input type="checkbox"/> 6 - <input type="checkbox"/> Andere	<input type="checkbox"/>
Hoofdcomponent : met	<input type="checkbox"/> 1 - <input type="checkbox"/> 2 - <input type="checkbox"/> 3 - <input type="checkbox"/> 4 - <input type="checkbox"/> 5 - <input type="checkbox"/> 6 - <input type="checkbox"/> Andere	<input type="checkbox"/>
Hoofdcomponent : met	<input type="checkbox"/> 1 - <input type="checkbox"/> 2 - <input type="checkbox"/> 3 - <input type="checkbox"/> 4 - <input type="checkbox"/> 5 - <input type="checkbox"/> 6 - <input type="checkbox"/> Andere	<input type="checkbox"/>
Hoofdcomponent : met	<input type="checkbox"/> 1 - <input type="checkbox"/> 2 - <input type="checkbox"/> 3 - <input type="checkbox"/> 4 - <input type="checkbox"/> 5 - <input type="checkbox"/> 6 - <input type="checkbox"/> Andere	<input type="checkbox"/>
Andere:		
	<input type="checkbox"/> 1 - <input type="checkbox"/> 2 - <input type="checkbox"/> 3 - <input type="checkbox"/> 4 - <input type="checkbox"/> 5 - <input type="checkbox"/> 6 - <input type="checkbox"/> Andere	<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/> 1 - <input type="checkbox"/> 2 - <input type="checkbox"/> 3 - <input type="checkbox"/> 4 - <input type="checkbox"/> 5 - <input type="checkbox"/> 6 - <input type="checkbox"/> Andere	<input type="checkbox"/>

Opmerkingen / vragen:

Bezorg dit formulier aan uw VGM-antennecoördinator en leidinggevende .

De VGM-antennecoördinator bezorgt deze melding aan de Dienst VGM indien producten van klasse E4 met vrijgave voorkomen.