

archieven (191)

TECHNISCHE HOGESCHOOL DELFT

GRENSVLAKPOLYKONDENSATIE

AFSTUDEERVERSLAG T5

H. DE BLANK

januari 1966

LABORATORIUM VOOR FYSISCHE TECHNOLOGIE

Under these assumptions equation 1 remains unchanged and equations 2-4 simplify to

$$1-5.8 \quad \frac{dy_i}{dt} = \sum_{n=1}^N \frac{F_n}{M} (y_{ni} - y_i) + \sum_{k=1}^K \frac{\alpha_{ki}}{\rho} Q_k$$

$$1-5.9 \quad \frac{dT}{dt} = \sum_{j=1}^J \frac{Q_j}{Mc_p} + \frac{\beta T}{c_p \rho} \frac{dP}{dt} - \sum_{k=1}^K \frac{\Delta H_k}{\rho c_p} Q_k + \sum_{n=1}^N \frac{F_n}{Mc_p} (h_n - h'_n)$$

$$1-5.10a \quad V = \text{constant} \quad (\text{gaseous systems})$$

$$1-5.10b \quad P'_n = P(t) + \frac{M - M_n}{A'_n} \quad (\text{liquid systems})$$

where  $\beta = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{P, y_i}$  the coefficient of thermal expansion;

$P(t)$  is the imposed pressure above the liquid of the system;

$P'_n$  is the system pressure at a level corresponding to flow stream  $n$ ;

$M_n$  is the mass below level  $n$ ;

$A'_n$  is the average cross sectional area between level  $n$  and the top of the liquid.

The primes in 10b are used to distinguish these terms from similar ones used in diffusion and the external pressure in flow stream  $n$ . Eq.10b represents one departure from the assumption of uniform state variables in the system. It is taken with the expectation that pressure variations due to liquid height may affect flow into the system but should have negligible influence on other factors such as physical properties.

The equation of motion is (due to assumption a) superfluous to the determination of the reactor state variables  $T$ ,  $P$ ,  $y_i$ .

The following assumptions will allow the system equations to be put in a much more specific form applicable to a wide class of chemical reactors. These assumptions are much less general however than assumption a-c so that one should examine them carefully before applying the derived equations.

d) The fluids form "ideal" mixtures in the sense that there is no heat of solution and volumes are additive. Further, gases will be assumed to obey the ideal gas law and liquids in their pure state to have densities independent of temperature and pressure. Thus  $\beta = 0$  and  $\rho$  is a function of composition only in liquid systems.

e) Heat transfer is across "pure" resistances so that

nylon 6-10 gemaakt in emulsie:  
hexamethyleendiamine in water + NaOH  
sebaacylchloride in benzene.

nevenreacties: hydrolyse stichtoxide

analyse op diamine

- afname diamine conc.  $\div \sqrt{t}$  uitleg in worden
- als HMD door de film moet (hypothese) zit er geen SDC in de film of men verwacht water en geen benzene in de film. Is bevestigd dat de film <sup>ind.</sup> in de waterfase groeit?
- geeft me (afname diamine)<sup>2</sup> tegen tijd bij verschillende HMD en SDC conc. inderdaad verband te zien.
- De helling is een functie van opp, dichtheid film, diffusie coeff. HMD in de film en de bulk conc. van HMD. Alleen zijn reëlyk bekend (byv. opp. uit foto's van bolletjes en propedie), zodat  $D_{HMD}$  berekend kan worden.  
Reëlyke uitkomst? Spreiding?
- theorie houdt geen rekening met hydrolyse. Hoeft dat niet? Alleen bij hoge SDC conc.

Technische Hogeschool Delft

Grensvlakpolykondensatie

Afstudeerverslag

H. de Blank

januari 1966

Inhoud.	Blz.
I. Inleiding	1
1.1. Chemische reacties	1
1.1.1. Vorming van polyamide door grensvlakpolykondensatie	1
1.1.2. Vorming van nylon 6-10	1
1.1.3. Nevenreacties	2
1.1.4. Aflopend maken van de reacties	2
1.2. Geroerd en ongeroerd systeem	3
1.2.1. Ongeroerd systeem	3
1.2.2. Geroerd systeem	3
1.3. Hypothese	3
1.4. Doel van het onderzoek	3
1.4.1. Voorafgaand onderzoek	3
1.4.2. Indeling van het voortgezette onderzoek	3
II. Theorie	5
2.1. Schema van het stoftransport	5
2.2. Afleiding	5
2.3. Aanvullende opmerking	6
III. Onderzoek	7
3.1. Bevat de nylonfilm water of benzeen?	7
3.1.1. De indofeninreactie	7
3.1.2. Proeven met stroken nylonfilm	7
3.2. Oppervlaktebepaling	8
3.2.1. Principe	8
3.2.2. Vorming van de suspensie	8
3.2.3. Fotograferen onder mikroskopische vergroting	8
3.2.4. Meten van de nylon bolletjes	9
3.2.5. Het oppervlak als functie van het toerental	9
3.3. Bepaling van de polykondensatie- en de hydrolysereactie	10
3.3.1. Principe	10
3.3.2. Tijdschema van de proeven	10
3.3.3. Berekeningen	11
3.3.4. Resultaten	11
3.4. Proef met nylonfilm	14
IV. Konklusies	15
Appendix	16
1. De reaktor	16
2. De circulatietijd	16
3. Programma voor de berekening van het oppervlak van de benzeenfase	17

4. Programma voor de berekening van de dissociatiekonstanten van HMD	19
5. Analysemethoden	22
Symbolenlijst	24
Literatuurlijst	25

I. Inleiding

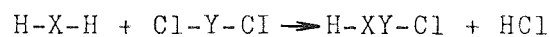
1.1. Chemische reacties

1.1.1. Vorming van polyamide door grensvlakpolykondensatie

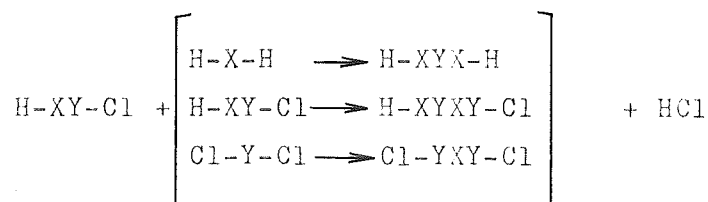
Op het grensvlak tussen twee vloeibare fasen wordt polykondensaat gevormd. Dit kan b.v. gebeuren doordat in de vloeistoffen een alifatisch diamine respectievelijk een alifatisch dicarbonylchloride zijn opgelost. Zij vormen polyamide onder afsplitsing van zoutzuur:



Eenvoudiger voorgesteld:



Deze reactie wordt gevolgd door:



Algemeen:

	$H(XY)_nXH$ $n \geq 0$	$H(XY)_nCl$ $n \geq 1$	$ClY(XY)_nCl$ $n \geq 0$
$H(XY)_1XH$ $n \geq 0$	-	$H(XY)_{m+n}XH$	$H(XY)_{m+n+1}Cl$
$H(XY)_mCl$ $n \geq 1$	$H(XY)_{m+n}XH$	$H(XY)_{m+n}Cl$	$ClY(XY)_{m+n}Cl$
$ClY(XY)_mCl$ $n \geq 0$	$H(XY)_{m+n+1}Cl$	$ClY(XY)_{m+n}Cl$	-

1.1.2. Vorming van nylon 6-10

Voor het onderzoek zijn gebruikt:

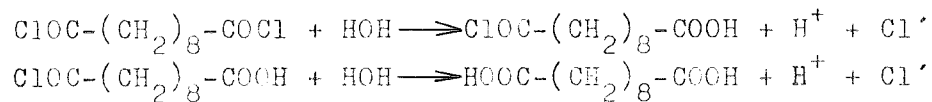
Waterige oplossing van hexamethyleendiamine  
Oplossing in benzeen van sebacyldichloride

i	$R_i$	afk.
1	$H_2N-(CH_2)_6-NH_2$	HMD
2	$ClOC-(CH_2)_8-COCl$	SDC

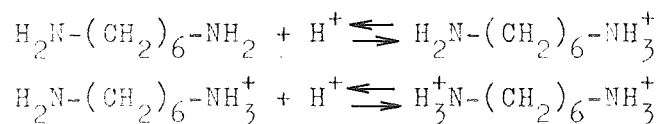
Het bij kamertemperatuur gevormde polyamide nylon 6-10 is onoplosbaar in water en benzeen.

1.1.3. Nevenreacties

Er vindt in de waterfase hydrolyse plaats van SDC. Bij pH-waarden tussen 4 en 12 is dit het gevolg van reactie met H<sub>2</sub>O:

1.1.4. Aflopemd maken van de reacties.

In de waterfase is NaOH opgelost om het HCl te neutraliseren, dat vrij komt bij de polykondensatie en de hydrolyse. Anders zal het HCl met het diamine reageren en dit inactiveren voor de polykondensatiereactie.





## 1.2. Geroerd en ongeroerd systeem.

### 1.2.1. Ongeroerd systeem

Een laag benzeen die SDC bevat bevindt zich op een waterige oplossing van HMD en NaOH. De gevormde film tussen beide fasen kan door zijn snelle aangroeiing kontinu verwijderd worden ("nylon rope trick").

### 1.2.2. Geroerd systeem

Door roeren wordt een van beide fasen gedispergeerd. Het grensvlak wordt zodoende sterk vergroot, met het gevolg dat het proces sneller verloopt. Voor het onderzoek dispergeert men benzeen die SDC bevat, in een waterige oplossing van HMD en NaOH. De benzeendruppeltjes worden omgeven door een nylon film, waardoor het HMD moet diffunderen om in de benzeenfase de polykondensatiereactie te onderhouden. De film groeit aan, zodat in de loop der tijd de HMD-molekulen een langere weg moeten afleggen.

## 1.3. Hypothese

De diffusie van HMD door de film verloopt veel langzamer dan de chemische reactie en de stofoverdracht in de vloeistof en vormt daardoor de snelheidsbepalende stap.

## 1.4. Doel van het onderzoek.

### 1.4.1. Voorafgaand onderzoek

Door Kwanten is uitgaande van de hypothese 1.3. en van een aantal veronderstellingen (2) een betrekking afgeleid, die het verband geeft tussen de som der hoeveelheden omgezette HMD en NaOH en de tijd. Aan de hand van resultaten van proeven is getracht dit verband te verifiëren. Daarbij is komen vast te staan dat de hydrolyse van het SDC tijdens de polykondensatiereactie niet verwaarloosbaar is.

### 1.4.2. Indeling van het voortgezette onderzoek

Kwanten geeft een aantal aanbevelingen (3) waarvan de volgende deel uitmaken van het voortgezette onderzoek:

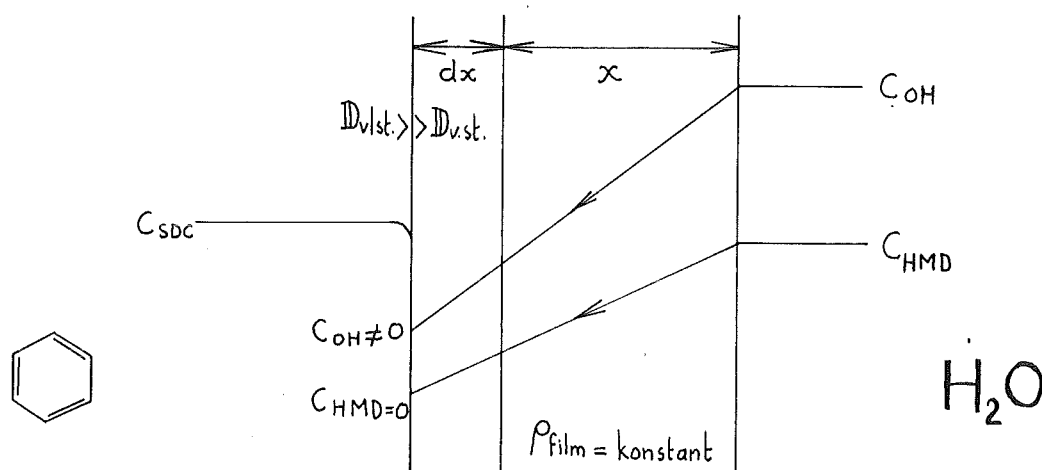
1. Aantonen van de aard van het oplosmiddel in de film.
2. Bepaling van de hydrolyse gedurende polykondensatie.  
Tevens de bepaling van het reagerend oppervlak van de gedispergeerde benzeenfase.

## II. Theorie

### 2.1. Schema van het stoftransport.

Het volgende schema geeft kwalitatief een aantal vereenvoudigende veronderstellingen weer. Voor een nadere omschrijving wordt men verwezen naar het verslag van Kwanten (1).

Fig. 1



Schema stoftransport

### 2.2. Afleiding (4).

- $x$  = filmdikte
- $D_{HMD}$  = diffusiecoëfficiënt van HMD in de film
- $M$  = massa van 1 kmol HMD + 1 kmol SDC - 2 kmol HCl
- $\rho_{film}$  = soortelijk gewicht van de film
- $C_{HMD}$  = concentratie van HMD in de waterfase
- $A$  = grootte van het reactieoppervlak
- $a$  = aantal kmolen HMD gekonverteerd in polykondensaat

Hypothese: De aangroeisnelheid van de polyamidefilm wordt bepaald door de transportsnelheid van het HMD en daarom door de concentratiegradiënt in de film. Deze concentratiegradiënt is lineair. Men mag dit aannemen als:

$$\frac{D_{HMD} \cdot t}{x^2} > 4$$

Stofbalans van de film:

$$-\frac{dx}{dt} = D_{\text{HMD}} \cdot \frac{C_{\text{HMD}}}{x} \cdot \frac{M}{\rho_{\text{film}}} \quad (1)$$

Stofbalans van het HMD:

$$dx = \frac{M}{\rho_{\text{film}} A} \cdot da \quad (2)$$

Uit verg. 1 en 2 volgt:

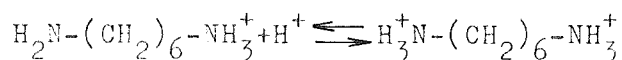
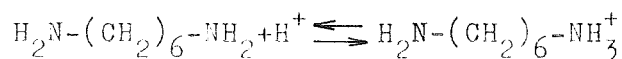
$$a = A \left[ 2 \frac{\rho_{\text{film}}}{M} \cdot D_{\text{HMD}} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot (C_{\text{HMD}} \cdot t)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

Zet men voor een aantal proeven  $a^2$  grafisch uit tegen  $t$ , dan zal volgens de theorie de hellingen evenredig zijn met de gebruikte  $C_{\text{HMD}}$ -concentraties. Dit wordt geverifieerd in par. 3.3., waarin de experimentele resultaten besproken zullen worden.

### 2.3. Aanvullende opmerking

De tot dusver gegeven analyse houdt nog geen rekening met het feit dat ook SDC wordt omgezet door hydrolyse. Kwanten (5) heeft de theorie proberen uit te breiden door rekening te houden met deze hydrolyse. Hij nam aan dat de hydrolyse van SDC gebeurt door  $\text{OH}'$ .

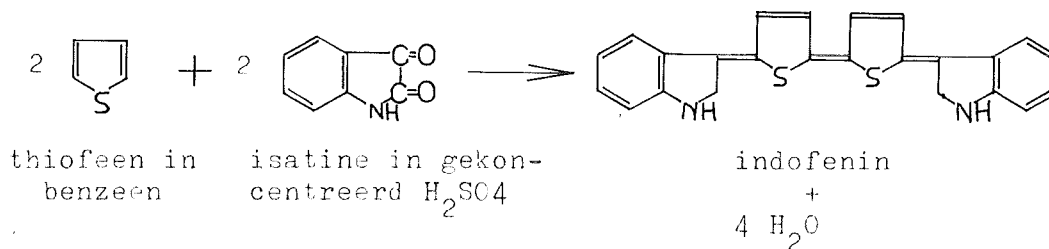
Uit hydrolyseproeven met water met verschillende  $\text{OH}'$ -concentraties is gebleken dat tussen pH 4 en 12 de hydrolyse van SDC gebeurt door  $\text{H}_2\text{O}$  en niet door  $\text{OH}'$ . De aanvoer van  $\text{OH}'$  zal noodzakelijk zijn om inaktivering van HMD te voorkomen ten gevolge van verhoging van de zuurgraad aan het grensvlak film-benzeenfase.



Het hangt dus van de diffusiesnelheid van  $\text{OH}'$  af of de polykondensatiereactie afgeremd wordt door hydrolyse.

III. Onderzoek3.1. Bevat de nylonfilm water of benzeen?3.1.1. De indofeninreactie (6)

Technisch zuiver benzeen, afkomstig uit steenkoolteer, bevat sporen thiofeen. Deze verontreiniging vormt met isatine in geconcentreerd  $H_2SO_4$  een blauwe kleurstof:

3.1.2. Proeven met stroken nylonfilm

- 1) Stroken nylonfilm werden op een voorwerpglasje gebracht en gewassen in aceton. Na grondig drogen werden zij gedrenkt in thiofeenhoudend benzeen. Na drogen met filtreerpapier trad door toevoeging van reagens blauwkleuring op. De film kan dus benzeen bevatten.
- 2) Na wassen in aceton, grondig drogen en drenken met thiofeenhoudend benzeen werd gespoeld in aceton. Er trad verkleuring op met reagens. Door wassen met aceton wordt dus niet alle benzeen verwijderd.
- 3) Bij de vorming van nylonfilm was in de benzeenfase thiofeen aanwezig. Na wassen in aceton trad met reagens blauwkleuring op, afhankelijk van de mate waarin gespoeld was. Na drogen met filtreerpapier trad geen blauwkleuring op.

Konklusie: De nylonfilm bevat veel minder benzeen dan hij kan bevatten, voor het grootste deel bevat hij dus water. Dit stemt overeen met de mening van Morgan (7), die zegt dat de film zich aan de waterzijde van het grensvlak uitstrekt. Hierdoor moet het HMD door de film diffunderen om in de organische fase te komen, waar de reactie plaats heeft.

### 3.2. Oppervlaktebepaling

#### 3.2.1. Principe

Men maakt volgens 1.2.2. een emulsie, waarbij in de waterfase nog geen HMD aanwezig is. Er stelt zich afhankelijk van het toerental van de roerder een grootte-verdeling der benzeendruppeltjes in. Door na enige tijd een HMD-oplossing toe te voegen fixeert men deze grootteverdeling; de filmvorming t.g.v. de polykondensatiereactie voorkomt koalescentie van de benzeendruppeltjes. Het samenklonteren van de nylon bolletjes gaat men tegen door aan de HMD-oplossing een oppervlakte-actieve stof toe te voegen. Van de verkregen suspensie neemt men een monster en brengt deze in een petrischaal. De suspensie bevindt zich daar in een dunne laag en wordt onder mikroskopische vergroting gefotografeerd. Projectie van het negatief levert een afbeelding van de bolletjes die groot genoeg is om op eenvoudige wijze te meten. Men noteert de aantallen behorende bij de verschillende diameters. Uit deze gegevens kan door bewerking met een rekenautomaat het oppervlak van de benzeenfase berekend worden.

#### 3.2.2. Vorming van de suspensie.

In een reaktor met een turbineroerder en een watermantel (zie fig. 2 en appendix 1) brengt men ca 500 ml water op 20°C. Men voegt 25 ml NaOH-oplossing toe en stelt het toerental van de roerder in op de gewenste waarde. Op het ogenblik dat men begint met het toevoegen van 25 ml SDC bevattend benzeen stelt men een stopwatch in werking. Men controleert de temperatuur en het toerental. Na 5 minuten voegt men zo snel mogelijk een mengsel toe van 25 ml HMD-oplossing en 10 ml natriumlaurylsulfaat-oplossing ( $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}-\text{SO}_3\text{Na}$ ). Kort na het toevoegen verlaagt men het toerental zodanig dat de suspensie nog in voldoende mate geroerd wordt en de roerder de bolletjes zo min mogelijk beschadigt. Het verlagen van het toerental gebeurt enige seconden na het toevoegen van het mengsel, omdat de vloeistof tijd nodig heeft om voldoende te mengen. De mengtijd wordt berekend in appendix 2.

#### 3.2.3. Fotograferen onder mikroskopische vergroting.

Na weer 5 minuten neemt men een monster van de suspensie. Voordat hiervan foto's gemaakt worden, zoekt men door proberen een geschikte vergroting uit en legt men deze vast door een opname van een objekt-mikrometer te maken. Men maakt voldoende opnamen om b.v. 500 bolletjes

te kunnen meten.

#### 3.2.4. Metten van de nylon bolletjes.

Met behulp van de afbeelding van de objektmikrometer berekent men de vergrotingsfaktor  $f$ . Uit het resultaat van de metingen kan door de elektronische rekenmachine de grootte van het oppervlak van de benzeenfase berekend worden (zie appendix 3).

#### 3.2.5. Het oppervlak als functie van het toerental.

Er zijn twee series bepalingen gedaan. Bij de eerste was natrium-laurylsulfaat aanwezig tijdens het instellen van de grootte der benzeendruppeltjes, dus vóór het ogenblik van begin van fixatie  $t_f$ . Bij de tweede werd de oppervlakte-actieve stof pas bij het begin van fixatie toegevoegd.

De vereroting van het oppervlak t.g.v. de emulgerende werking is duidelijk zichtbaar (fig. 3), terwijl de lijn die het verband op oppervlak-toerental aangeeft een grotere helling heeft als er vóór oppervlakte-actieve stof aanwezig is. Beide series vertonen bij hogere toerentallen een lineair verloop van het oppervlak als functie van het toerental.

### 3.3. Bepaling van de polykondensatie- en de hydrolyserieactie

#### 3.3.1. Principe

Men wil formule (3) verifiëren, door na te gaan of er een lineair verband bestaat tussen  $a^2$  en  $t$  en of de helling van de lijn evenredig is met de gebruikte concentratie HMD:

$$a^2 = A^2 \left[ 2 \frac{\rho_{\text{film}}}{M} \cdot D_{\text{HMD}} \right] (C_{\text{HMD}} \cdot t)$$

Daartoe zijn series proeven gedaan met variërende concentraties HMD. Tevens is de concentratie van SDC gevarieerd om de invloed hier van op de polykondensatie en de hydrolyse na te gaan.

Door de suspensie van nylon bolletjes te maken volgens 3.2.2. kent men het reagerend oppervlak  $A$ , zodat uit de helling

$$\left[ 2 \frac{\rho_{\text{film}}}{M} \cdot D_{\text{HMD}} \right] \text{ berekend kan worden.}$$

Onderzocht is de grootte van de hydrolyse t.o.v. de polykondensatie (filmvorming). Om  $a$  als functie van de tijd te kennen, moet men zó nodig i.v.m. de nauwkeurigheid, van de hoeveelheden omgezette base de NaOH aftrekken die omgezet is door hydrolyse.

De hoeveelheden base en het hydrolyseprodukt natriumsebacinaat worden gemeten door analyse van monsters, tijdens de filmvorming genomen (appendix 5).

#### 3.3.2. Tijdschema van de proeven (zie 3.2.2.)

Vóór tijdstip nul wordt 25 ml NaOH-oplossing van bekende sterkte verdund in ca 500 ml water in de geroerde reaktor. Het beginvolume  $V_0$  controleert men door analyse van  $v_0$  ml van de oplossing in de reaktor. Op tijdstip nul voegt men 25 ml SDC-oplossing in benzeen toe. Na b.v.  $t_f = 1$  minuut, gedurende welke de druppelgrootteverdeling van de emulsie zich aanpast aan het toerental van de roeder en hydrolyse van het SDC optreedt, voegt men zo snel mogelijk het mengsel toe van 25 ml HMD- en 10 ml natriumlaurylsulfaatoplossing, samen 35 ml. Tot een half uur later neemt men monsters met groter wordende intervallen, b.v. op  $t_1 = 1\frac{1}{4}, 1\frac{1}{2}, 2, 3, 5, 10, 15, 20$  en 30 minuten.



### 3.3.3. Berekeningen

In monsters van 5 ml worden de aanwezige hoeveelheden base getitreerd met HCl-oplossingen, waarvan de concentratie  $C_{\text{HCl}}$  is. De verbruiken aan HCl-oplossing  $V_{\text{bi}}$  worden grafisch uitgezet tegen de tijd en geëxtrapoleerd naar het tijdstip waarop de filmvorming is begonnen; hieruit volgt het verbruik  $V_{\text{bf}}$  op tijdstip  $t_f$ .

De getitreerde monsters zuurt men aan en verdunt men tot 25 ml. Hier van wordt 5 ml een aantal malen geëxtraheerd, in de verzamelde extrakten titreert men het aanwezige sebazinezuur met alcoholische KOH-oplossing waarvan de concentratie  $C_{\text{KOH}}$  is. De verbruiken  $V_{\text{si}}$  worden grafisch uitgezet tegen de tijd en geëxtrapoleerd naar  $t_f$ :  $V_{\text{sf}}$ . Het totaalvolume van de continue fase in de reaktor direkt na  $t_f$  is

$$V_f = V_0 - v_0 + 35$$

waarvan 35 ml afkomstig is van het toegevoegde mengsel van HMD- en natriumlaurylsulfaatoplossing. Het totaal aantal kgeq omgezette base ten tijde  $t_i$  is

$$b_{i1} = \frac{(v_{\text{bf}} - v_{\text{bi}}) - C_{\text{HCl}} \cdot V_f}{5} \quad ;$$

Het aantal kgeq tussen  $t_f$  en  $t_i$  gehydrolyseerde SDC is

$$s_i = (v_{\text{sf}} - v_{\text{si}}) \cdot C_{\text{KOH}} \cdot V_f$$

Met de verbruiken  $v_{\text{bi}}$  en  $v_{\text{bf}}$  is 32% van het aanwezige natriumsebaciaat meegetitreerd, men corrigeert volgens

$$b_{i2} = b_{i1} + 0,32 s_i$$

De hoeveelheid kgeq base omgezet door de filmvorming alleen bedraagt

$$b_i = b_{i2} - 2 s_i = b_{i1} - 1,68 s_i$$

Het aantal kmolen omgezette HMD is

$$a = \frac{b_i}{4} = 0,25 b_{i1} - 0,42 s_i$$

### 3.3.4. Resultaten

De volgende proeven zijn uitgevoerd:

			$t_f$ min	$C_{HMD}$ kmol/m <sup>3</sup>	$C_{SDC}$ kmol/m <sup>3</sup>	$A^2 \left[ \frac{2 \rho_{film} D_{HMD}}{10^{-12} M} \right] (C_{HMD})$ kmol <sup>2</sup> /min	begin effect
I	1	A	3	0,036	0,452	5	vertraging
		B	3	0,029		3,8	vertraging
	3	A	1½	0,036		5	vertraging
		B	1	0,035		5	versnelling
II			2	0,036	0,357	7	sterke versn.
			1	0,015		0,4	sterke versn.
toerental: 1000 min <sup>-1</sup>			oppervlak A: 1,5 m <sup>2</sup>		NaOH: 0,1 kmol/m <sup>3</sup>	temp.: 20°C	

### Polykondensatie:

Ter verificatie van formule (3) is  $a$  kwadratisch uitgezet tegen de tijd; de door de theorie voorspelde rechte zal de tijdas snijden in het beginpunt van de filmvorming. De verkregen curves zijn niet geheel lineair, zij vertonen door een lange  $t_f$  en vooral door een hoog SDC-gehalte een vertragend beginneffect. Die met een korte  $t_f$  vertonen een versnellend beginneffect, zoals ook door Kwanten, die met  $t_f = 0$  werkte, gevonden is.

- Fig. 4: Door verlenging van  $t_f$  verschuift de curve evenwijdig naar rechts, van twee lijnen is de vertraging ongeveer gelijk aan  $t_f$ .
- Fig. 5: Met een hoog HMD-gehalte verschuift door verhoging van het SDC-gehalte de curve naar rechts, de vertraging neemt toe.
- Fig. 6: Met een laag HMD-gehalte verschuift door verhoging van het SDC-gehalte de curve meer naar rechts, de vertraging neemt sterker toe.
- Fig. 7: Met een konstant SDC-gehalte verhouden de hellingen zich ongeveer als de HMD-concentraties, deze zijn in tabel I aangegeven. Hieruit kan als volgt een evenredigheidsconstante berekend worden.

	$A^2 \left[ \frac{2 \rho_{film} D_{HMD}}{10^{-12} M} \right] (C_{HMD})$ kmol <sup>2</sup> /min	$C_{SDC}$ kmol/m <sup>3</sup>	$A^2 \left[ \frac{2 \rho_{film} D_{HMD}}{10^{-10} M} \right]$ kmol <sup>2</sup> /min
I 3C	2,3	0,014	1,3
1A	5	0,036	1,4
1B	3,8	0,029	1,3
	gemiddeld		1,4 ± 0,2

Met de volgende gegevens kan uit de evenredigheidskonstante  $D_{\text{HMD}}$  berekend worden.

$$A = 1,5 \text{ m}^2 \text{ (zie fig. 3)}$$

$$\rho_{\text{film}} = 1000 \text{ kg/m}^3$$

$$M = 282 \text{ kg/kmol.}$$

$$D_{\text{HMD}} = \frac{1,4 \cdot 10^{-10} \cdot 282}{(1,5)^2 \cdot 2 \cdot 1000} = 87,8 \cdot 10^{-13} \frac{\text{m}^2}{\text{min}} =$$

$$= 1,5 \cdot 10^{-13} \frac{\text{m}^2}{\text{sek.}}$$

---


$$\underline{\text{Kwanten}} \text{ (lit. 8) vond ca } 8 \cdot 10^{-14} \frac{\text{m}^2}{\text{sek.}}$$


---

Hydrolyse (fig. 8 en 9)

Grafische weergave van  $si^2$  als functie van  $t$  geeft in alle gevallen een rechte lijn te zien. Tevens blijkt de proeven I 1A en B en II A en C dat door vermindering van de HMD-koncentratie de hydrolyse toeneemt.

Hierin kan men een aanwijzing zien dat de hydrolyse van SDC afhankelijk is van de dikte van de film, d.w.z. van een diffusieproces.

### 3.4. Proef met nylonfilm.

Op een glasplaat (ca 30 x 40 cm) werd een nylonfilm gemaakt door er achtereenvolgens een mengsel van HMD- en NaOH-oplossing in water en SDC-oplossing in benzeen op te gieten. De film werd ontdaan van benzeen door afspoelen met aceton, in stukken verwijderd en gespoeld in water en aceton. Na drogen rook zij naar HMD (aminegeur).

Een hoeveelheid van  $G = 0,44$  gram werd klein geknipt en uitgetrokken met HCl-oplossing. Terugtitratie met NaOH-oplossing leverde een verschil op van  $b_1 = 0,75$  mgeq. 1 mgeq NaOH weegt 40 mg en 1 mgeq HMD weegt 58 mg.

$$\frac{\text{gewicht NaOH}}{\text{gewicht film}} = \frac{b_1 \cdot 40}{6} = 0,07$$

$$\frac{\text{gewicht HMD}}{\text{gewicht film}} = \frac{b_1 \cdot 58}{6} = 0,10$$

De film bevatte dus NaOH en HMD (samen ca 7 à 10%), hetgeen overeenstemt met de konklusie van 3.1.2.

Na de titratie werd aangezuurd tot pH 3 en de vloeistof voor ca de helft geëxtraheerd met een kleine hoeveelheid diisopropylketon. Voor titratie van dit niet kwantitatieve extract was  $b_2 = 0,075$  mgeq alcoholische KOH-oplossing nodig. 1 mgeq natriumsebacinaat weegt 123 mg.

$$\frac{\text{gewicht Na-sebacinaat}}{\text{gewicht film}} = \frac{b_2 \cdot 123}{6} = 0,04$$

De film bevatte dus ook natrium-sebacinaat, ca 4%.

#### 4. Konklusies.

- I. De omzettingen van H<sub>2</sub>O door filmvorming beantwoorden, afgezien van een versneld of vertraagd beginneffekt, aan de theorie. Het is wettelijk een redelijke schatting van  $D_{H_2O}$  te maken (zie tabel 2 en verder).
- II. et hoge SDS-koncentraties kan bij de berekening van de H<sub>2</sub>O- omzettingen de hydrolyse van SDS niet verwaarloosd worden.
- III. Dit de proeven 3.1.2 en 3.4 volgt dat de film zich in de waterfase bevindt. Het H<sub>2</sub>O moet door de film diffunderen om in de organische fase te komen. De reactie vindt dus plaats aan de organische kant van de film; de film groeit hier aan.

Appendix1. De reaktor.

De reaktor is ontworpen met toepassing van de geometrie volgens Holmes, Voncken en Dekker (9). Hierdoor kan men de door hen verkregen kennis over dit soort mixers toepassen, b.v. de berekening van de cirkulatietijd.

vat	diameter	1	D
vloeistofspiegel ter	hoogte	1	T
4 keerschotten	breedte	0,1	B
turbinoerder ter	hoogte	0,5	D
	diameter	0,3	D
6 turbinebladen	lengte	0,075	D
	hoogte	0,06	D

2. De cirkulatietijd (10).

Voor volledige vermenging van waterige oplossingen in een geroerd vat is een tijd enige malen de cirkulatietijd nodig. Met behulp van de  $\tau$ -Re-grafiek in de literatuur (10) kan de cirkulatietijd berekend worden.

Soortelijk gewicht vloeistof	$\rho = 10^3$	kg. m <sup>-3</sup>
viskositeit vloeistof	$\mu = 5 \cdot 10^{-4} \text{ à } 10^{-5}$	kr. m <sup>-1</sup> .sek <sup>-1</sup>
toerental	$n = 10^3$	min <sup>-1</sup>
diameter roerder	$d = 0,027$	m
diameter vat	$D = 0,09$	m
Reynoldsgetal roerder	$Re = \frac{\rho}{\mu} \cdot n \cdot d^2 = 4 \cdot 10^7$	
bijbehorende waarde	$\tau = n \cdot t_c \left(\frac{d}{D}\right)^2 = 0,84$	
cirkulatietijd	$t_c = 0,56$	sek.

### 3. Programma voor de berekening van het oppervlak van de benzenefase.

Het is met dit programma mogelijk te rekenen met verschillend grote sprongen tussen de opeenvolgende reuten diameters. Dit kan nodig zijn indien men meet met verschillend grote nauwkeurigheid, t.v. de afbeelding van kleine bolletjes met een schuifmaat (delta = 0,1 cm) en die van grote bolletjes met een lineaal (delta = 0,5 cm).

- d = kleinste diameter vanwaar de diameter met een bepaalde delta sprongsgewijs toeneemt.  
 delta = verschil tussen twee opeenvolgende diameters.  
 i = aantal opeenvolgende diameters die door sprongen met een bepaalde delta ontstaan.  
 n = aantal bolletjes met een bepaalde diameter  
 vol = totaalvolume van de benzenefase.  
 f = versrotingsfaktor.  
 p = proefnummer.

Het programma rekent het oppervlak uit volgens:

$$A = 6 \cdot \text{vol} \cdot \frac{\sum n \cdot d^2}{\sum n \cdot d^3}$$

```

begin   integer i,p;
        real d, delta, n,m,sn,sm,vol,f;
        print ("H-1614 12-7-65/de blank/oppervlakte-bepaling/-2-")
        sn := sm := 0;
start:  read (d);
        if d<0 then goto finish;
        read (delta,i);
        for i := i step - 1 until 1 do
        begin read (n);
              n := n * d ↑ 2;
              m := 1 * 6;
              sn := sn + n;
              sm := sm + m;
              d := d + delta;
        end;
        goto start;

```

```
finish: read (vol,f,p);  
        print (6 * vol/f * sn/sn);  
        vasko (3,0,p);  
        goto stop;  
  
stop:  
  
end
```



4. Programma voor de berekening van de dissociatiekonstanten van HMD.

Albert en Tenjant (11) berekenen de  $K_{b1}$  en  $K_{b2}$  van een diprotische base op de volgende wijze:

$$\begin{aligned}
 C &= \text{totale concentratie base} \\
 B &= \text{concentratie toegevoegd zuur} \\
 X &= (OH) (B - C + (OH')) \\
 Y &= 2c - (B + (OH')) \\
 Z &= (OH')^2 (B + (OH')) \\
 K_{b1} &= \frac{Y_1 Z_2 - Y_2 Z_1}{X_1 Y_2 - X_2 Y_1} \\
 K_{b2} &= \frac{X_1 Z_2 - X_2 Z_1}{Y_1 Z_2 - Y_2 Z_1}
 \end{aligned}$$

Men voert een potentiometrische titratie van de base uit en berekent voor een aantal gemeten punten van de titratiecurve de waarden X, Y en Z. Uit n waarnemingen kan men  $\frac{1}{2}n(n-1)$  puntenparen samenstellen en hiermee evenzoveel paren  $K_{b1}$  en  $K_{b2}$  berekenen.

In het programma is een temperatuurcorrectie voor  $K_w$  ingevoerd (12). Voor HMD is berekend:  $pK_{b1} = 2,93$  en  $pK_{b2} = 2,99$ .

n = aantal waarnemingen  
temp = gemiddelde temperatuur  
titer = titer van de HCl-oplossing  
eqvol = verbruik bij het equivalentiepunt  
vol = beginvolume  
t = temperatuur  
v = verbruik  
ph = pH

} afgelezen per waarneming

```

begin integer n,i,k,l;
real temp, titer, eqvol, vol, mol, p1, p2, oh1, oh2, eq1, eq2,
v1, v2, x1, x2, y1, y2, z1, z2, skb1, skb2, logkw;
read (n, temp, titer, eqvol, vol);
begin array t,v,ph(1:n),kb1,kb2(1:n,1:n);
read (t,v,ph);
print ("n-1538/8-6-65/de blank/pkb1 en 2 methode noyes/zzz")
write ("hexamethyle ndiamine 3 equiv punt");

```

```

vasko (2,2,eqvol); write ("ml beg vol");
vasko (3,2,vol); write ("mlZ titer hcl");
vasko (1,4,titer); write ("n gen temp");
vasko (2,1,temp);
write ("grd ZZ v ml hcl  ph  pkb1  pkb2ZZ");
mol:= eqvol * titer/2;
for i:=1 step 1 until n do
begin vasko (2,0,i);
      for l:= 1 step 1 until 53 do
      write ("-"); write ("Z");
      logkw := - 0.447099104/(0.2731103 + t(i))+
      0.60075101 - 0.170610-1 * (0.2731103 + t(i));
      p1 := ph(i) + logkw; oh1 := 10 ↑ p1;
      eq1 := v(i)* titer; v1 := vol + v(i);
      x1 := oh1 * ((eq1-mol)/v1 + oh1);
      y1 := (2*mol-eq1)/v1-oh1;
      z1 := oh1 ↑ 2 * (eq1/v1 + oh1);
      skb1 := skb2 := 0;
      for k := i + 1 step 1 until n do
      begin logkw := -0. 447099104/(0.2731103 + t(k)) + 0.60075101-
      0.170610-1 * (0.2731103 + t(k));
      p2 := ph(k) + logkw;
      oh2 := 10 ↑ p2;
      eq2 := v(k) * titer;
      v2 := vol + v(k);
      x2 := oh2 * ((eq2 - mol)/v2 + oh2);
      y2 := (2 * mol - eq2)/v2 - oh2;
      z2 := oh2 ↑ 2 * (eq2/v2 + oh2);
      kb1(i,k) := (y1 * z2 - y2 * z1)/(x1 * y2 - x2 * y1);
      kb2(i,k) := (x1 * z2 - x2 * z1)/(y1 * z2 - y2 * z1);
      skb1 := skb1 + kb1 (i,k); skb2 := skb2 + kb2 (i,k);
      vasko (2,2,v(k)); write (" "); vasko (2,2,ph(k));
      write (" ");
      vasko (2,2,-0.4343 * ln(abs(kb1(i,k))));
      write (" ");
      vasko (2,2,-0.4343 * ln(abs(kb2(i,k))));
      write ("Z");
      end;
      vasko (2,2,v(i)); write (" "); vasko (2,2,ph(i));
      write (" ");
      vasko (2,2,-0.4343 * ln (abs(skb1/(n-i)))); write (" ");

```

```
vasko (2,2,-0.4543 * ln(,bs(skb2/(n-1)))); write ("Z");
```

```
end
```

```
end
```

```
end
```

## 5. Analysemethode.

### Monsterbehandeling

Is uit de reaktor een monster genomen, dan moet men voorkomen dat zich daarin nog omzettingen voordoen. Daarom giet men het monster direkt in een filter van RV3 gaas, een groot deel van de bolletjes wordt zo snel afgescheiden. Het filtraat passeert een zich daaronder bevindend filtreerpapier en een barietfilter, waarin de rest van de bolletjes achterblijft.

Op deze wijze onttrekt men met het monster een evenredige hoeveelheid van de benzeenfase aan de reaktorinhoud, hetgeen de berekeningen en de werkwijze vereenvoudigt.

### Bepaling van de kreek base.

HED is een sterke diprotische base ( $pK_{b1} = 2,93$  en  $pK_{b2} = 3,99$ ; zie appendix 4), zodat het niet apart van NaOH alkalimetrisch bepaald kan worden. De now van beiden kan met 0,05 N HCl-oplossing getitreerd worden op de mengindicator broomkresolroen + methylrood ( $pT=5,1$ ).

Er is gezocht naar een potentiometrische bepaling van HED door vorming van metaalkomplexen (13,14,15). Experimenten wezen uit dat de complexen met  $Ag^+$  en  $Cu^{++}$  niet sterk genoeg zijn om er een nauwkeurige analysemethode op te baseren.

In het omslagtraject van de mengindicator bevindt het sebacinaat in het monster zich in de vorm van een pH-buffer ( $pKz1 = 4,53$ , en  $pKz2 = 5,59$ ). Bij het eindpunt van titratie is 32% van het sebacinaat neegetitreerd.

Van een monster wordt 5 ml potentiometrisch getitreerd en het verbruik genoteerd bij pH 5,1.

### Bepaling van het natriumsebacinaat.

Vervolgens wordt van het getitreerde monster de zuurgraad zodanig verhoogd, dat bij verdunnen tot 25 ml de pH maximaal 3 is. Hierdoor bevindt het zwakke dibasische zuur zich in voldoende ongedissocieerde vorm om kwantitatief extraheerd te worden.

Van de vloeistof neemt men 5 ml en extraheert men met resp. 10 en 5 ml diisopropylketon. In gevallen dat de monsters veel sebacinezuur bevatten kan de extractfase veel (zuur) water opnemen, men gaat

dan uit van kleinere hoeveelheden monster of verzadigt het water met LiCl.

De verzamelde extracten vult men aan met circa 10 ml chloroform en een paar druppels aceton. Men titreert op fenolftaleïne of potentiometrisch met 0,05 N alcoholische KOH-oplossing (16).

Diisopropylketon ( $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) heeft voor sebacinezuur een goede extractiecoëfficiënt ( $K = \frac{C_{\text{org}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,1$ ; lit. 17), terwijl het weinig water omneemt (18).

Voor gebruik controleert men met een druppel alcoholische KOH-oplossing en fenolftaleïne of het extractiemiddel verontreinigd is door zure afbraakprodukten. Deze verwijdt men door wassen met waterige KOH-oplossing.

Vanwege de prijs van het diisopropylketon worden de afgetitreeerde monsters verzameld en gefractioneerd. De vloeistof kokende boven  $110^\circ\text{C}$  wordt opgevangen en bevat voor het grootste deel diisopropylketon (kpt.  $123^\circ\text{C}$ ).

Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) is een slechter extractiemiddel voor sebacinezuur ( $K = 0,62$ ; lit. 17). Het dient om het monster aan te vullen, zodat de elektroden bij de titratie voldoende ondergedompeld zijn.

Eventueel neergekomen onvermengd water, dat hinderlijk is bij de titratie en de kwaliteit van de titratie nadelig beïnvloedt, wordt in oplossing gehouden met een paar druppels aceton.

## Symbolenlijst.

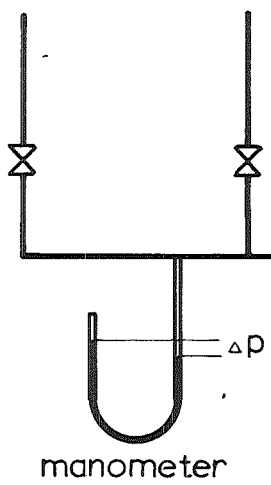
$x$	= filmdikte
$D_{\text{HMD}}$	= diffusiecoëfficiënt van HMD in de film
$M$	= massa van 1 kmol HMD + 1 kmol SDC - 2 kmol HCl
$\rho_{\text{film}}$	= soortelijk gewicht van de film
$C_{\text{HMD}}$	= concentratie van HMD in de waterfase
$A$	= grootte van het reactie oppervlak
$a$	= aantal kmolen HMD gekonverteerd in polykondensaat
$t$	= tijd
$t_f$	= tijd tussen toevoegen van SDC-oplossing (in benzeen) en toevoeren van H P-oplossing
$V_o$	= beinvolume continue fase in reaktor
$v_o$	= volume monster
$C_{\text{HCl}}$	= concentratie HCl-oplossing
$v_{bi}$	= verbruik HCl-oplossing
$v_{bf}$	= verbruik HCl-oplossing ten tijde $t_f$
$C_{\text{KOH}}$	= concentratie alcoholische KOH-oplossing
$v_{ci}$	= verbruik KOH-oplossing
$v_{cf}$	= verbruik KOH-oplossing ten tijde $t_f$
$V_f$	= volume continue fase in reaktor ten tijde $t_f$
$b_{i1}$	= totaal aantal kgeq omgezette base
$b_i$	= aantal kgeq geïrrolyseerde SDC
$b_{i2}$	= gekorrigeerd aantal kgeq omgezette base
$b_i$	= aantal kgeq omgezette base door polykondensatie

## Literatuurlijst.

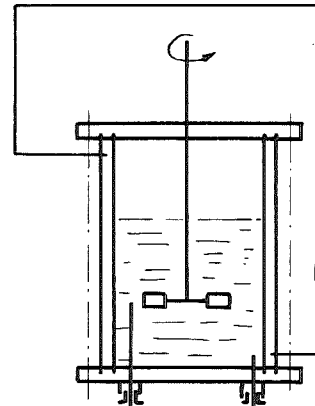
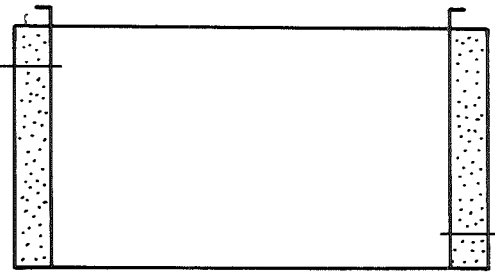
1. F.J.G. Kwanten Grensvlakpolykondensatie, Lab.Fys.Techn.  
T.H. Delft (1964) 20
2. F.J.G. Kwanten Grensvlakpolykondensatie, 20-21
3. F.J.G. Kwanten Grensvlakpolykondensatie, 43
4. F.J.G. Kwanten Grensvlakpolykondensatie, 20-22
5. F.J.G. Kwanten Grensvlakpolykondensatie, 32-36
6. V. Meyer Ber.16 (1888) 1465
7. F.W. Morgan, E.L.W. Pittbecker J. Polymer.Sci. 40 (1959) 289
8. F.J.G. Kwanten Grensvlakpolykondensatie, 40
9. D.S. Holmes, R.H. Voncken,  
J.A. Dekker Chem.Eng.Sci.19 (1964) 202
10. D.S. Holmes, R.H. Voncken,  
J.A. Dekker Chem.Eng.Sci.19 (1964) 205
11. A. Albert, P.L. Serjent Ionisation Constants of Acids and Bases,  
Methuen Co., Londen (1962) 51,52
12. C.G. Hodgeman Handbook of Chemistry and Physics,  
The Chemical Rubler Publishing Co.  
Cleveland. 44 drk.(1962) 1752
13. P. Pfeiffer, E. Schmitz, V. Böhm J. anorg.Chem. 268-270(1952) 287,293
14. C. Schwabenbach, Helv.Chim.Acta 35 [2] (1952) 2344-59
15. B. Bader Angew.Chem. 66 (1954) 269-71
16. I.C. Kolthoff, P.J. Elving,  
C.A. Sandell Treatise on Analytical Chemistry, part I,  
vol. I.  
The Interscience Encyclopedia, Inc. New  
York (1959), 543
17. C.C. Marvel, J.C. Richards Anal.Chem. 21 (1949) 1480
18. Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen, II.Band, 2.  
teil, Lösungsgleichgewichte I, Springer  
Verlag, Berlin 6 drk. (1962) 3-421

afblaasopening

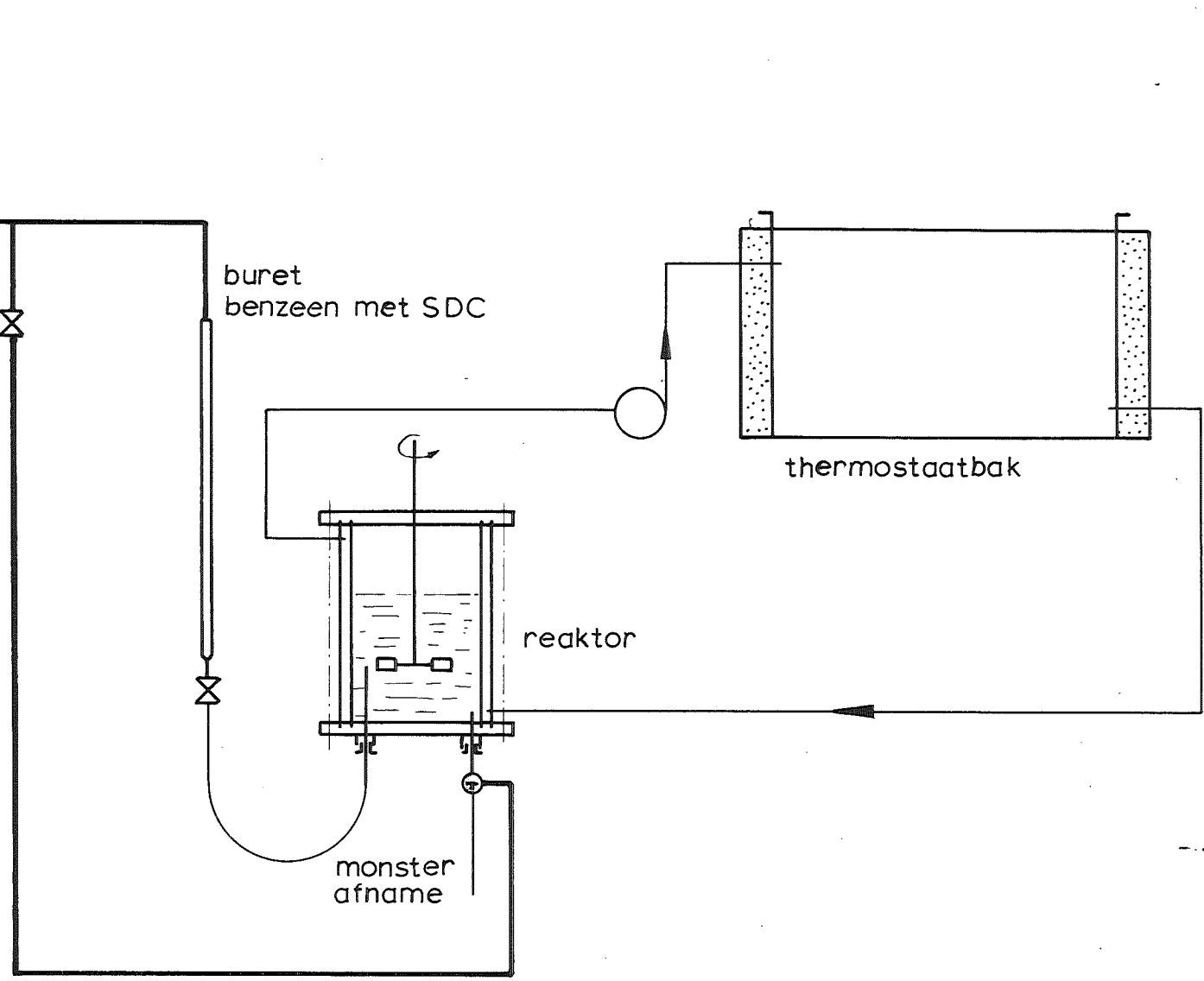
perslucht



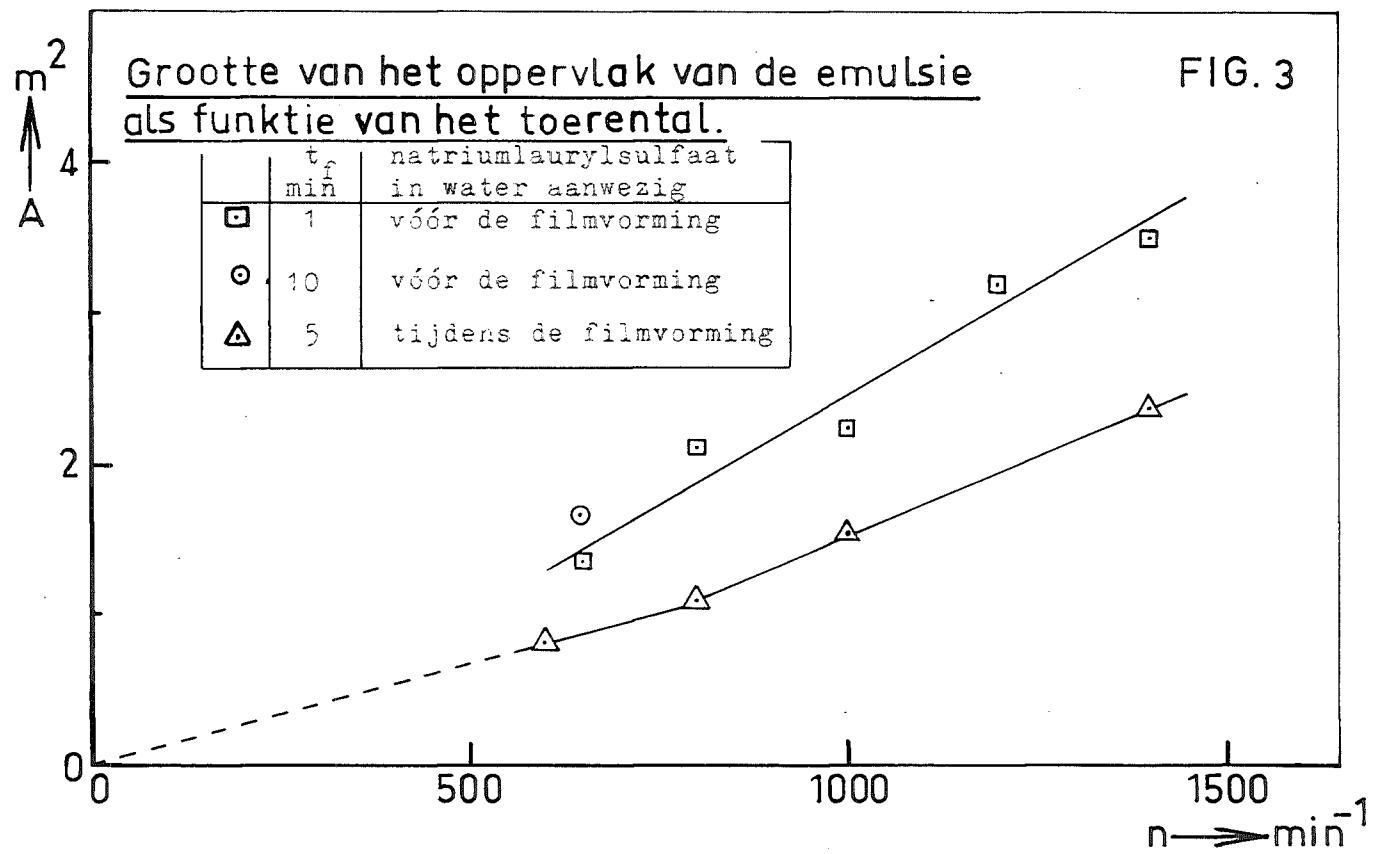
buret  
benzeen met SDC



monster  
afname







Kwadraat van de omgezette hoeveelheid HMD  
als functie van de tijd.  
Het effect van  $t_f$ .

FIG. 4

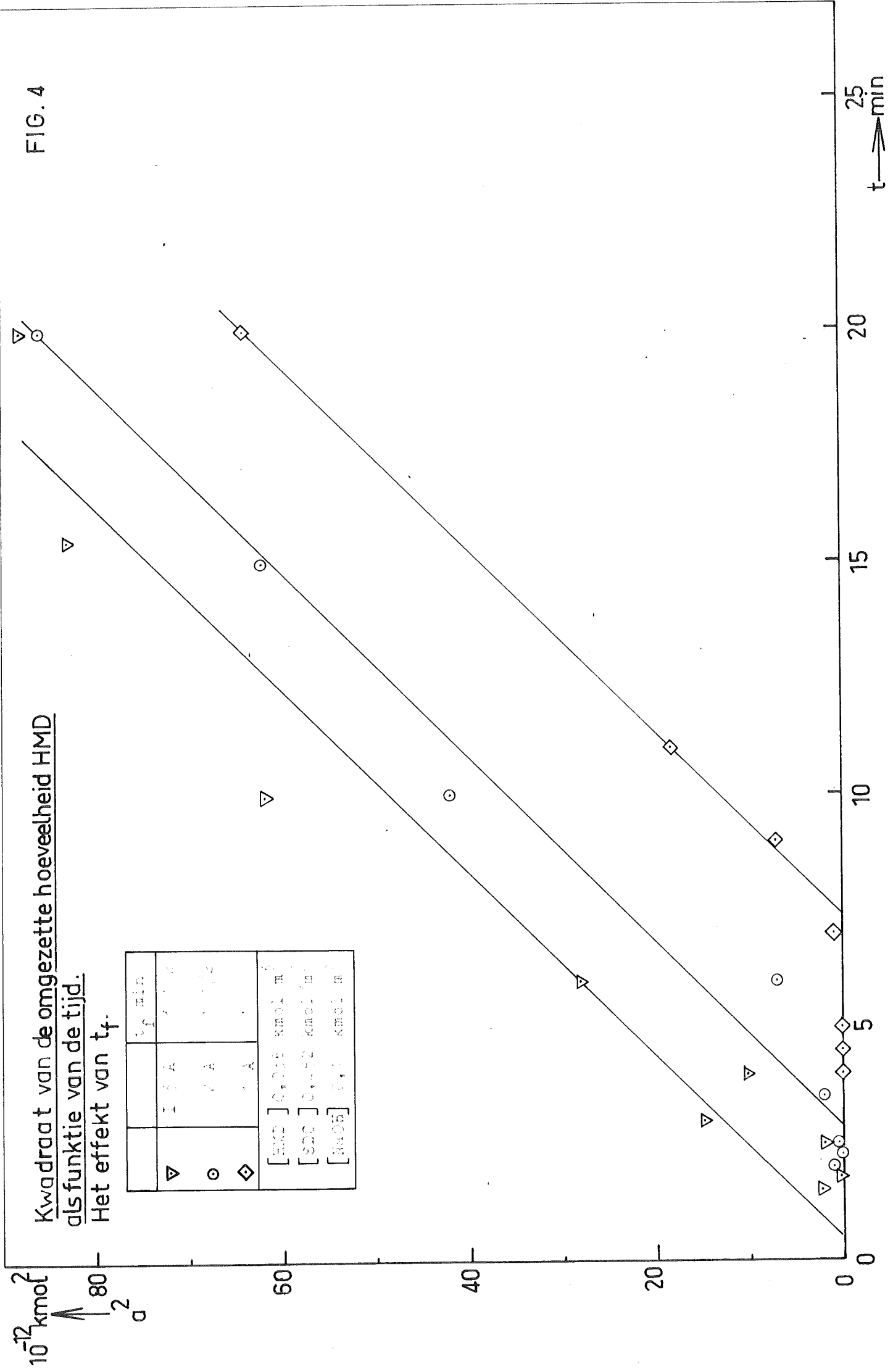
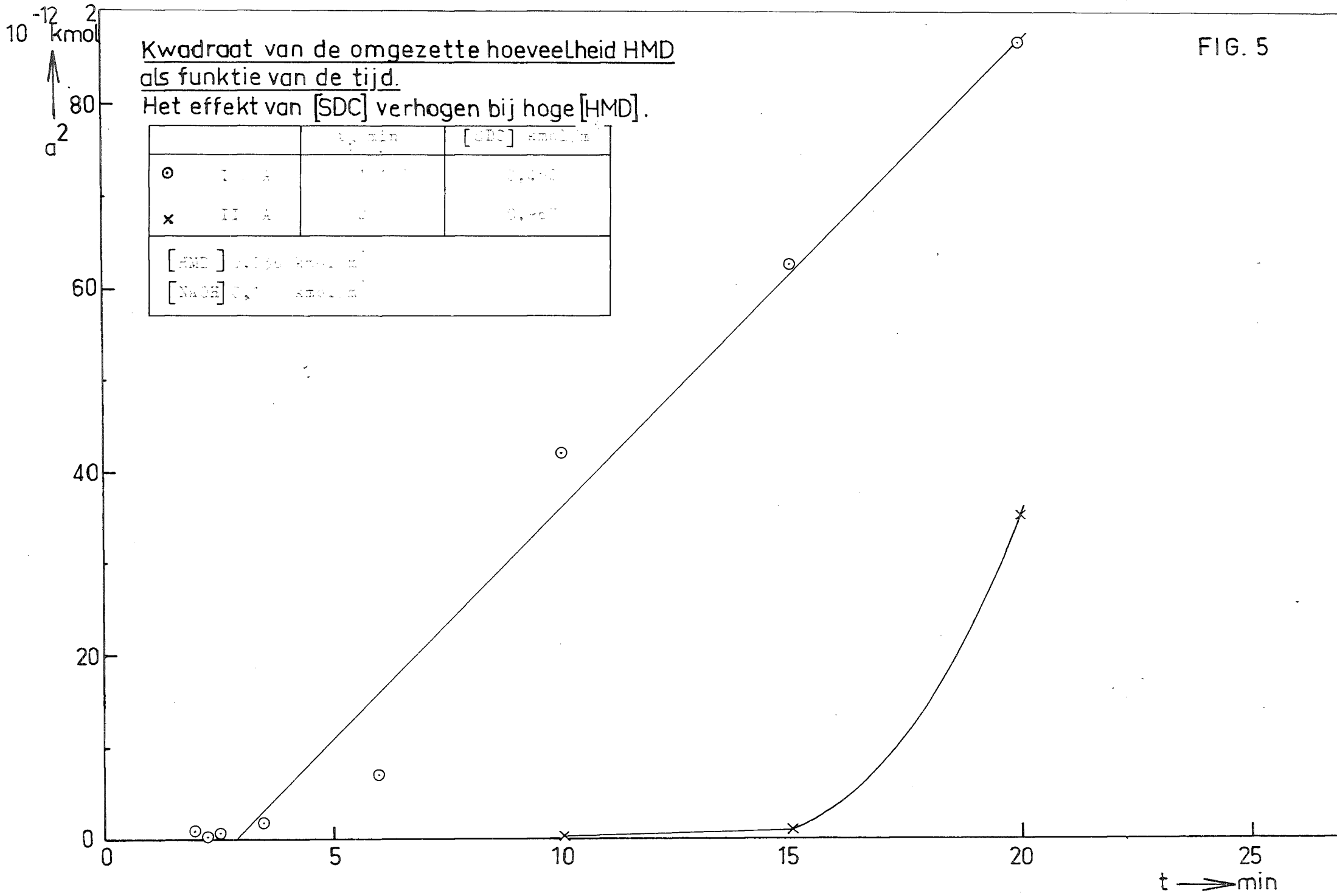


FIG. 5

Kwadraat van de omgezette hoeveelheid HMD  
als functie van de tijd.

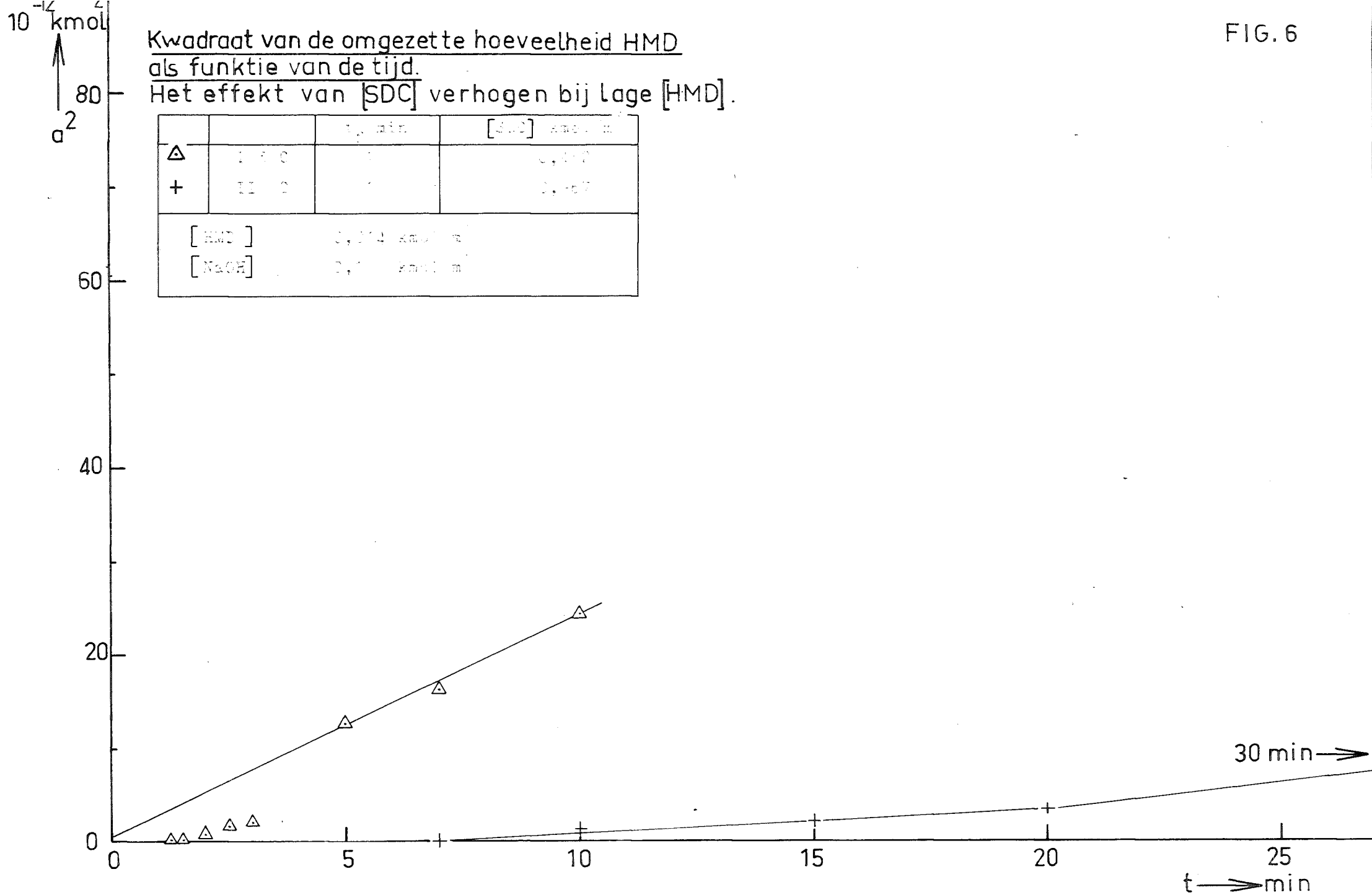
Het effect van [SDC] verhogen bij hoge [HMD].

	$t_p$ , min	[SDC] kmol/m <sup>3</sup>
○	I A	0,400
x	II A	0,400
[HMD] 0,100 kmol/m <sup>3</sup>		
[NaOH] 0,100 kmol/m <sup>3</sup>		



Kwadraat van de omgezette hoeveelheid HMD  
als functie van de tijd.  
 Het effect van  $[SDC]$  verhogen bij lage  $[HMD]$ .

		$t_p$ , min	$[SDC]$ , kmol/m <sup>3</sup>
△	1.50	10	0,007
+	11.0	20	0,007
[HMD]		0,014 kmol/m <sup>3</sup>	
[NaOH]		0,1 kmol/m <sup>3</sup>	



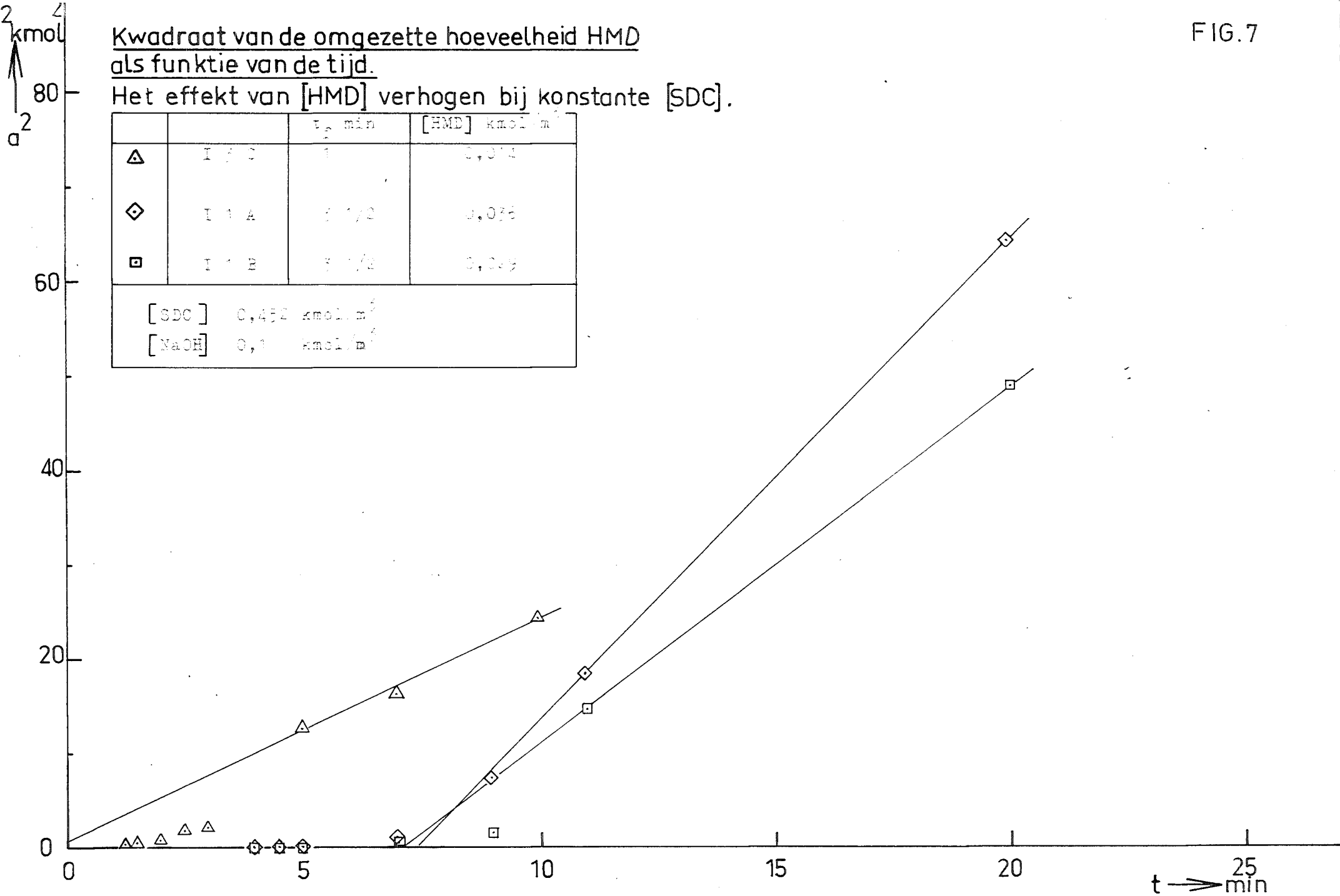
Kwadraat van de omgezette hoeveelheid HMD  
als functie van de tijd.

Het effect van [HMD] verhogen bij konstante [SDC].

		$t_p$ min	[HMD] kmol/m <sup>3</sup>
△	I 1 C	1	0,011
◇	I 1 A	3 1/2	0,033
□	I 1 B	3 1/2	0,039

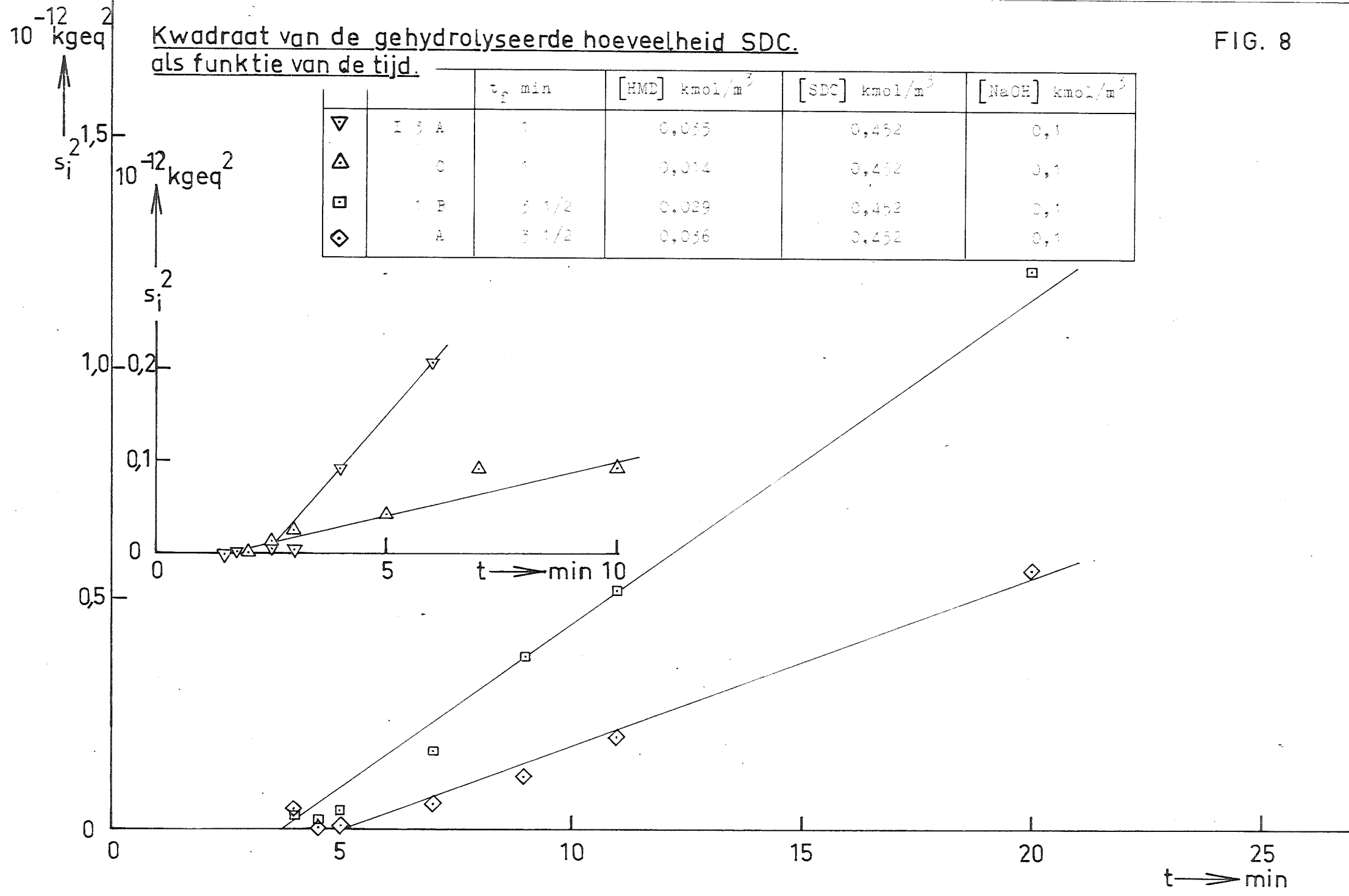
  

[SDC]	0,452 kmol/m <sup>3</sup>
[NaOH]	0,1 kmol/m <sup>3</sup>



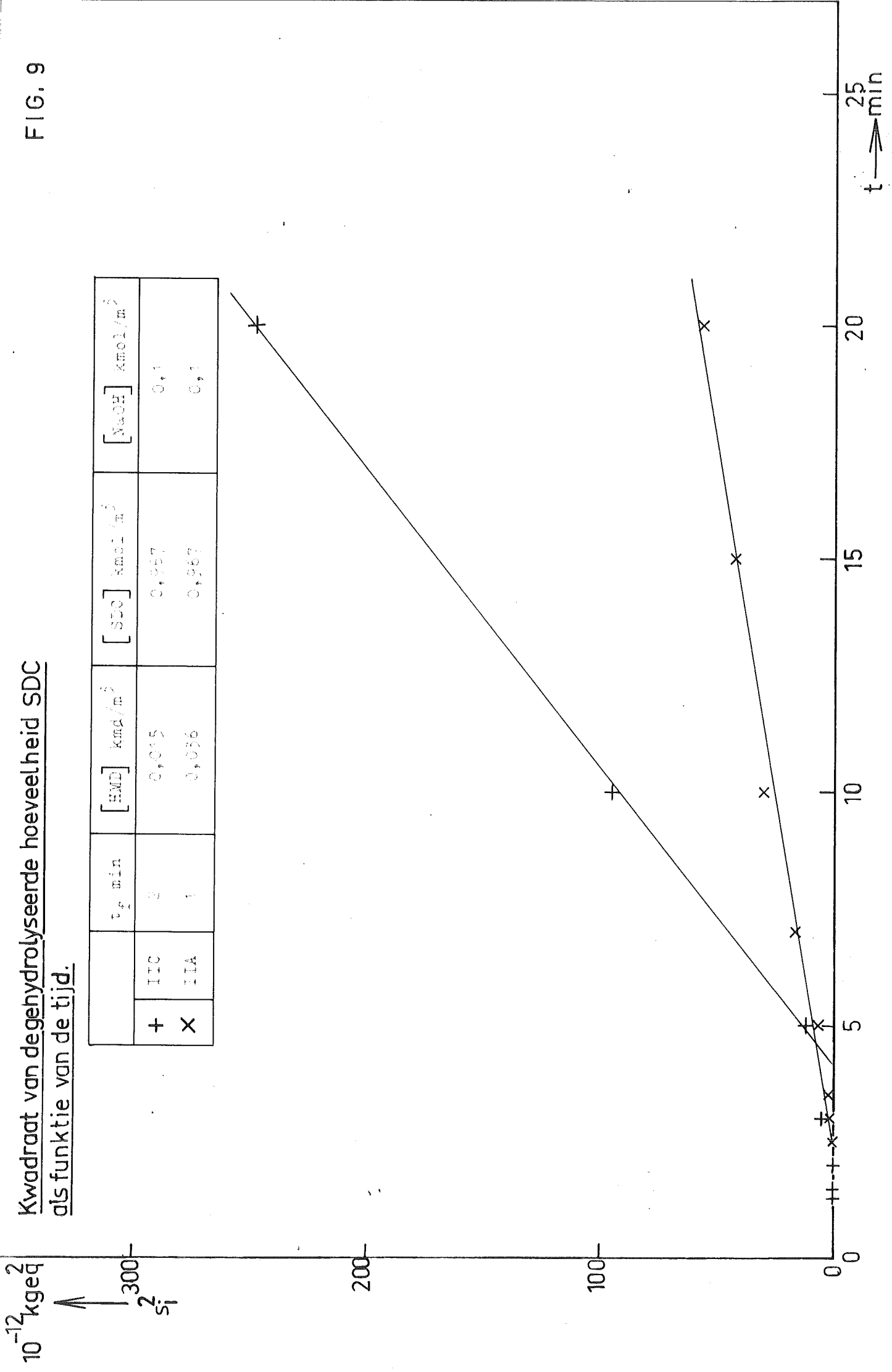
Kwadrat van de gehydrolyseerde hoeveelheid SDC.  
als functie van de tijd.

		$\tau_f$ min	[HMD] kmol/m <sup>3</sup>	[SDC] kmol/m <sup>3</sup>	[NaOH] kmol/m <sup>3</sup>
▽	I 3 A	1	0,055	0,452	0,1
△	C	1	0,014	0,452	0,1
□	1 P	3 1/2	0,029	0,452	0,1
◇	A	3 1/2	0,036	0,452	0,1



Kwadraat van degehydrolyseerde hoeveelheid SDC  
als functie van de tijd.

FIG. 9



Reaktor

Fig. 10.

