



Doctoral Thesis

Beitrag zur Copolymerisation von Tetrachloraethylen und Aethylen

Author(s):

Nagy, Miklos Balint

Publication Date:

1972

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000088578> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. Nr. 4779

Beitrag zur Copolymerisation von Tetrachloraethylen und Aethylen

ABHANDLUNG

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
der
**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH**

vorgelegt von

MIKLOS BALINT NAGY

dipl. Ing.- Chem. ETH
geboren am 13. März 1926
von Küsnacht (Kt. Zürich)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. H. Hopff, Referent
Prof. Dr. P. Pino, Korreferent

**Juris Druck + Verlag Zürich
1972**

5. ZUSAMMENFASSUNG

1. Homopolymerisationsversuche von Tetrachloraethylen:

Es wurde versucht, Tetrachloraethylen zu polymerisieren

- a) mit radikalbildenden Initiatoren (Azoisobuttersäuredinitril (AIBN), tert. Butylperoxyd-isopropylcarbonat (BPIC), Benzoylperoxyd (BP), Cyclohexylpercarbonat (CP) und tert. Butylperoxyoctoat (TBPO)
- b) mit anionischen Initiatoren (Natrium-Naphthalin und n-Butyllithium)
- c) mit kationischen Initiatoren (Bortrifluoridaethylätherat)
- d) durch UV-Bestrahlung und
- e) mit Ziegler-Katalysatoren (Aluminiumtriaethyl-Titan-tetrachlorid, Aluminiumtriaethyl/Vanadylacetylacetonat).

Die Polymerisationsbedingungen wurden in breiten Grenzen variiert (Tetrachloraethylen-, Katalysator-Konzentration, Katalysator-, Cokatalysator-Verhältnis, Temperatur).

Alle Versuche zur Homopolymerisation blieben erfolglos. Bei Verwendung von radikalbildenden Initiatoren erhielt man lediglich hochsiedende chlorhaltige Öle, namentlich Anlagerungsprodukte vom Initiator an Tetrachloraethylen, wie z.B. Trichlorvinylbenzol.

Bei Verwendung von Ziegler-Katalysatoren (5 % Aluminiumtriaethyl/Titantetrachlorid im Mol-Verhältnis 3 : 1, bei -70° C) in Hexan konnten niedermolekulare viskose Kohlenwasserstoffe isoliert werden, die nur Spuren von Chlor enthielten.

2. Copolymerisationsversuche mit Tetrachloraethylen:

Des Weiteren wurde versucht, Tetrachloraethylen radikalisch

nach dem Mittel- und dem Hochdruck-Verfahren mit Aethylen zu copolymerisieren. Der Einfluss der Versuchsvariablen (Monomer-, Comonomer-Menge, Initiator -Konzentration und die Polymerisationszeit) wurde nach Massgabe eines statistischen Versuchsplanes untersucht. Höhere Aethylen- und niedrigere Tetrachloraethylen-Konzentration im Ausgangsgemisch (86-93/7-14 Mol-%) ergaben chlorhaltige Produkte (1,55-18,4 Cl %). Sie stellen Copolymere dar, bei denen zwischen Aethylensequenzen statistisch Tetrachloraethylen-Einheiten eingebaut sind.

Die Copolymerisationsparameter betragen: $r_1 = 1,67$ für Aethylen und $r_2 = 0$ für Tetrachloraethylen. Die Molekulargewichte variieren zwischen 7860 - 2070.

Die Ausbeuten bezogen auf das Ausgangsgemisch lagen bei 23 - 25 %. Mit zunehmendem Chlorgehalt der Produkte nimmt der Erweichungspunkt linear ab (118-112^o C).

Bei weiterer Steigerung des Gehaltes an Tetrachloraethylen in der Ausgangsmischung (14-18 Mol-%) wurden bei abnehmender Ausbeute (23-20 %) Produkte von tieferem Erweichungspunkt (111-106^o C) erhalten, wobei der Chlorgehalt auf 19 - 24 % anstieg. Sie stellen eine Mischung von Copolymeren und Telomeren dar.

Bei einer weiteren Erhöhung der Tetrachloraethylen-Konzentration (18-27 Mol-%) konnten nur wachsartige Telomere isoliert werden, bei denen Tetrachloraethylen-Teile: Trichlorvinyl und Chlor als Endgruppen, an eine kurze Aethylensequenz angelagert worden war. Der Chlorgehalt betrug 25 - 39 %, der Erweichungspunkt nahm weiter ab (106-88^o C). Die Ausbeute fiel auf 21 - 13 Gew.-Prozent, bezogen auf das Ausgangsgemisch.

Die Vakuumdestillation eines Telomeren (bei 0,5 mm Hg und einem Siedeintervall von 86-182^o C) ergab chlorhaltige Oele, welche nach der präparativen gaschromatographischen Auftrennung (bei 230 und 270^o C) als Gemisch der folgenden Produkte identifiziert werden konnten:

- A. 1,1,2,6-Tetrachlorhexen-(1)
- B. 1,1,2,8-Tetrachlorocten-(1)
- C. 1,1,2,10-Tetrachlordecen-(1)
- D. 1,1,2,12-Tetrachlordodecen-(1)
- E. 1,1,2,14-Tetrachlortetradecen-(1)
- F. 1,1,2,16-Tetrachlorhexadecen-(1)
- G. 1,1,2,18-Tetrachloroctadecen-(1)
- H. 1,1,2,20-Tetrachloreicosen-(1)

Die Wachse stellen offensichtlich höhere Glieder der hier nachgewiesenen homologen Reihe dar.

3. Bei allen radikalischen Copolymerisationsversuchen konnte ein wesentlicher Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf die Eigenschaften der Produkte festgestellt werden. Die günstigste Aufheizgeschwindigkeit für die Copolymerisation liegt bei 0,78^o C/Min. Schnelleres Aufheizen (ab 1^o C/Min.) begünstigt die Bildung von hochmolekularen Verbindungen, bei denen fast keine chlorhaltigen Einheiten in die Kette eingebaut wurden. Bei langsameren Aufheizgeschwindigkeiten (0,55^o C/Min.) fand man eine vorzeitige Zersetzung des Initiators; die Ausbeute nahm rapid ab.
4. Copolymerisationsversuche in wässrigen Emulsionen zwischen pH-Werten 9 - 11 bei Verwendung von wasserlöslichen Initiatoren (Ammoniumperoxydisulfat, Kaliumpersulfat) und Seife (α -hydroxy-octadecansulfonsaures Natrium (Amphoseife 18))