

Beiträge zur Darstellung und Polymerisation des Vinylchlorids

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH
ZUR ERLANGUNG
DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT
VORGELEGT VON
HEINRICH ZOLLINGER
DIPL. INGENIEUR-CHEMIKER
AUS ZÜRICH

Referent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz-David
Korreferent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

1945

Druck und Verlag: Dr. J. Weiss, Affoltern am Albis

Zusammenfassung

1. Die verschiedenen Darstellungsmethoden des monomeren Vinylchlorids aus Acetylen und Chlorwasserstoff werden miteinander verglichen. In gasförmiger Phase erfolgt die Reaktion bei Verwendung von Quecksilbersalzkatalysatoren praktisch quantitativ. Die Wirkung aller andern in Patenten vorgeschlagenen Metallsalze ist ungenügend. Mit aktiver Kohle wird eine optimale Ausbeute von 90 % erreicht, die aber bald wieder abnimmt.

2. Von den in Lösung zur Anwendung gelangenden Katalysatoren eignet sich derjenige, der Cuprochlorid enthält, gut.

3. Als Nebenprodukt entsteht stets etwas 1,1-Dichloräthan; mit Cuprochloridkatalyten ist dessen Menge am kleinsten.

4. Mit Quecksilberkontaktmassen enthält das Vinylchlorid immer einige Hundertstel Prozent einer Quecksilberverbindung. Verschiedene Anzeichen sprechen dafür, daß es sich dabei um eine organische Verbindung handelt. Dieselbe ist nach erfolgter Polymerisation noch teilweise darin enthalten.

5. Der sich auf den Katalysatormassen bildende Kohlenstoffüberzug ist für die Aktivität derselben von Bedeutung. Er ermöglicht, daß sich das katalytisch wirkende Salz auf größerer Oberfläche verteilen kann.

6. Die Methoden der Vinylchloridpolymerisation werden geprüft. Zur Erreichung höchstmolekularer Produkte eignet sich einzig das Emulsionsverfahren.

7. Die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von den Reaktionsbedingungen wird systematisch untersucht.

8. Aliphatische, aromatische und heterocyclische A m i n e wirken polymerisationsverzögernd. Im Gegensatz zum J o d ist die hemmende Wirkung des B r o m s gering.

9. Im Gegensatz zu früher geäußerten Vermutungen wird gezeigt, daß es unter geeigneten Bedingungen möglich ist, Polyvinylchlorid mit der der Formel $(C_2H_3Cl)_n$ genau entsprechenden E l e m e n t a r z u s a m m e n s e t z u n g zu erhalten. Der verminderte Chlorgehalt technischer Produkte rührt von Chlorwasserstoffabspaltung durch Erwärmung oder Lösung her.

10. Die B r o m i e r u n g von Polyvinylchloridlösungen ist nur bei Produkten möglich, die einen stark verminderten Chlorgehalt haben.

11. Bei der Polymerisation wird das als Katalysator benützte P e r o x y d nicht in das Makromolekül eingebaut. Diese Beobachtung, sowie einige weitere, die nicht näher verfolgt wurden, deuten auf einen gegenüber dem von verschiedenen Seiten eingehend untersuchten Styrol verschiedenen Verlauf der Polymerisationsreaktion hin.