

# **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

Leer - Vide - Empty

*Meinen lieben Eltern  
in herzlicher Dankbarkeit*

Leer - Vide - Empty

Meinem hochverehrten Lehrer

*Herrn Prof. Dr. H. E. Fierz-David,*

auf dessen Anregung und unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, möchte ich auch an dieser Stelle für seine wohlwollende Unterstützung und sein Interesse herzlich danken.

Weiterhin bin ich

*Herrn Prof. Dr. med. F. Schwarz,*

Direktor des Gerichtsmedizinischen Institutes der Universität Zürich für wertvolle Anregungen und die Unterstützung, die das Gebiet der technischen Quecksilberkatalysatoren betrafen, zu Dank verpflichtet.

Leer - Vide - Empty

# Inhalt

	Seite
Einleitung . . . . .	9
Allgemeiner Teil	
I. Darstellung von monomerem Vinylchlorid	
1. Ueberblick über die Methoden . . . . .	11
2. Eigene Untersuchungen . . . . .	17
II. Polymerisation von Vinylchlorid	
1. Allgemeines über die Vinylpolymerisation . . . . .	28
2. Molekulargewichtsbestimmungen bei Polyvinylchlorid . . . . .	31
3. Eigene Untersuchungen über die Polymerisationsbedingungen . . . . .	36
III. Versuche mit polymerem Vinylchlorid	
1. Elementarzusammensetzung . . . . .	51
2. Chemische Reaktionen von Polyvinylchlorid . . . . .	57
3. Die Rolle des Katalysators . . . . .	59
Experimenteller Teil	
I. Monomeres Vinylchlorid	
1. Darstellung von Vinylchlorid mit Quecksilberkatalysatoren . . . . .	62
2. Untersuchung der Katalysatormassen . . . . .	68
3. Darstellung mit aktiver Kohle . . . . .	70
4. Andere Katalysatoren für die gasförmige Reaktion . . . . .	72
5. Vinylchloriddarstellung in Lösung . . . . .	73
II. Polymerisation von Vinylchlorid	
1. Viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung . . . . .	74
2. Darstellung organischer Peroxyde . . . . .	76
3. Methodisches zu den Polymerisationsversuchen . . . . .	78
4. Photopolymerisationsversuche . . . . .	80
5. Block- und Wärmepolymerisation . . . . .	81
6. Lösungspolymerisation . . . . .	82
7. Emulsionspolymerisation . . . . .	87
8. Untersuchung der Wirkung der Inhibitoren . . . . .	89

**III. Versuche mit Polyvinylchlorid**

1. Fraktionierung von Polyvinylchloridlösungen . . . . .	94
2. Trockenes Erhitzen von Polyvinylchlorid . . . . .	98
3. Chloridbestimmung in der Polymerisationsflüssigkeit . . . . .	99
4. Bromierung von Polyvinylchlorid . . . . .	100
5. Berechnungen zur Bestimmung des Einbaus von Peroxyd . . . . .	101
Literaturzusammenstellung . . . . .	103
Zusammenfassung . . . . .	107



## Einleitung

Die Entdeckung der Vinylhalogenide liegt bereits über 100 Jahre zurück. R e g n a u l t beschrieb 1835 (1)<sup>1)</sup> erstmals das Vinylchlorid, das er bei der Einwirkung von Alkali auf das sogenannte „Oel der holländischen Chemiker“ — 1,2-Dichloräthan — erhalten hatte. Dem neuentdeckten Gas wurde weiterhin keine größere Beachtung geschenkt, auch nicht, als R e b o u l die einfache Darstellungsmöglichkeit der Vinylverbindungen anhand der glatten Reaktion von Acetylen mit Bromwasserstoff zu Vinylbromid gefunden hatte (2).

Auch die Beobachtung von B a u m a n n (3), daß sich die Vinylhalogenide leicht zu polymeren Körpern umlagern, schien zunächst nicht von Interesse, bis sie 1913 von der Firma G r i e s h e i m - E l e k t r o n in Frankfurt a. M. aufgegriffen wurde. In drei Patenten (4) wurde ihr ein Verfahren zur Darstellung von Vinylestern organischer und anorganischer Säuren mittels Quecksilberkatalysatoren, in zwei weiteren (5) ein solches zur Polymerisation dieser Verbindungen geschützt. Ende der Zwanzigerjahre setzte dann eine intensive Tätigkeit in mehreren Staaten auf diesem Gebiete ein. Man erkannte in den polymeren Vinylestern Ausgangsprodukte für Kunststoffe mit hervorragenden Eigenschaften, so vor allem großer chemischer Beständigkeit (6) und mechanischer Festigkeit. Die leichte Zugänglichkeit der Rohprodukte Acetylen und Salzsäure und einfache Herstellungsmethoden begünstigten weiterhin die industrielle Entwicklung dieser Stoffe. Hemmend auf die rasche Verbreitung wirkten die Schwierigkeiten, die Polyvinylchlorid beim Lösen und Verformen aufweist. —

Die weiteren Verwendungsmöglichkeiten des Vinylchlorids sind gering. Es wird neben dem Fluorid und dem Bromid im

---

<sup>1)</sup> Eingeklammerte Zahlen beziehen sich auf die entsprechenden Nummern des Literaturverzeichnisses (Seite 103).

monomeren Zustand für Kältemaschinen verwendet. Die im Verhältnis zur Salzsäure kleine Zugänglichkeit der andern Halogenwasserstoffsäuren verhindert deren Verwendung zur Kunststoffpolymerisation großen Maßstabes. —

Die Zahl der in den letzten 15 Jahren auf dem Gebiete der Vinylhalogenide eingereichten Patente allein zeigt schon, welchen Umfang diese Industrie angenommen hat. Demgegenüber ist die Zahl der wissenschaftlichen Veröffentlichungen noch recht bescheiden. Arbeiten von S t a u d i n g e r, M a r v e l und andern konnten wohl einige Aufklärung über die Konstitution dieser Makromoleküle bringen, lassen aber heute noch wesentliche Fragen (Endgruppenkonstitution, Verzweigungsgrad u. a.) offen. Aus den unzähligen Patentangaben können nur schwer Anhaltspunkte über die Abhängigkeit des für spätere Verwendung dieser Produkte so wichtigen Polymerisationsgrades von den Reaktionsbedingungen klar erkannt werden.

Es ist deshalb der Zweck dieser Arbeit, die Polymerisationsbedingungen systematisch zu untersuchen sowie zur Kenntnis der Zusammensetzung der gebildeten Makromoleküle beizutragen. Die Untersuchungen wurden dabei auf das Vinylchlorid beschränkt. Nicht nur andere Vinylverbindungen, sondern auch die technisch bedeutenden Mischpolymerisate wurden nicht behandelt, da dies den Rahmen dieser Arbeit überschreiten würde. Hingegen tauchten bei der Darstellung des als Ausgangsmaterial benötigten Monomeren einige damit zusammenhängende Probleme auf, die näher verfolgt wurden und über die einleitend berichtet wird.

## I. Darstellung von monomerem Vinylchlorid

### 1. Ueberblick über die Methoden

#### *a.) Darstellung aus Acetylen und Chlorwasserstoff in gasförmiger Phase*

Grundlegend für diese einfachste Darstellungsweise des Vinylchlorids ist eines der bereits erwähnten Patente der Griesheim-Elektron (7), welche als Katalysator Quecksilberverbindungen verwendet: Gleiche Volumina von Acetylen und Chlorwasserstoff werden bei 180° über einen mit Mercurichlorid beladenen porösen Träger, wie Bimsstein, Koks u. ä., geleitet. Durch Druckerhöhung oder Kühlung kann das unter Normalbedingungen gasförmige Vinylchlorid in flüssiger Form in praktisch quantitativer Ausbeute gewonnen werden.

Nach Patenten des Consortiums für Elektrochemie (8) kommen außerdem noch Verbindungen anderer Elemente der 2. und 5. Gruppe des periodischen Systems, so vor allem sämtliche Erdalkali-, Wismut-, Antimon-, Vanadin- und Zinkchloride, ferner noch diejenigen des Aluminiums und Eisens als Kontaksubstanz in Frage. Als Träger sind alle oberflächenaktiven Stoffe geeignet. Der Temperaturbereich um 200° wird als der günstigste bezeichnet.

Nach dem AP 1 926 638 der Carbide and Carbon Chemicals Corp. (9) kann Vinylchlorid auch durch Einleiten des Gasgemisches in wasserfreies Zinnchlorid, dem etwas Quecksilberchlorid zugesetzt wird, schon bei 55—85° erhalten werden.

Man kann das Gasgemisch auch zuerst durch metallisches Quecksilber und nachher über erhitzte aktive Kohle leiten (10).

Nach neuern Patenten der chemischen Fabrik Alexander Wacker sollen auch Erdalkalichloride eine katalytische Wirkung haben, insbesondere, wenn sie Quecksilberverbindungen in kleiner Menge enthalten (11).

Genauere Untersuchungen über die katalytische Darstellung der Vinylhalogenide in gasförmigem Zustand hat J. P. Wibaut, teilweise zusammen mit J. van Dalfsen vorgenommen (12). Ausgehend von Metallsalzkatalysatoren, die Wibaut, Diekman und Rutgers (13) für die Anlagerung von Salzsäure an Äthylen benützten, wurde deren Verwendbarkeit für die entsprechende Reaktion mit Acetylen geprüft. Zur Verwendung kamen die Halogenide des Quecksilbers, Wismuts, Eisens (III) und Zinks. Als bester Katalysator für die Vinylchloriddarstellung erwies sich Mercurichlorid auf Silicagel, mit dem sie bereits bei 25° eine Ausbeute von 93 %, bei 165—195° sogar 98—100 % erzielten. Ein Ueberschuß eines der beiden Ausgangsgase scheint dabei nicht notwendig zu sein. Kristallisiertes Mercurichlorid ohne Trägersubstanz erwies sich als bedeutend weniger wirksam; der in Dampfform angewandte Katalysator ist sogar praktisch überhaupt inaktiv, wie auch übrigenfalls Silicagel allein.

Eine weitergehende Anlagerung von Chlorwasserstoff an Vinylchlorid tritt bei Quecksilberkontaktmaßen nur in geringem Maße ein. Es bildet sich dabei 1,1-Dichloräthan. Bei Verwendung anderer Metallsalze ist die Vinylchloridausbeute bedeutend kleiner, während die Bildung dieses Nebenproduktes stärker hervortritt. So erhielten die genannten Verfasser mit Zinkchlorid nur 15 % Vinylchlorid, jedoch 60 % 1,1-Dichloräthan. Das 1,2-Isomere wurde in keinem Fall beobachtet, im Gegensatz zur entsprechenden Reaktion des Bromwasserstoffs, wo stets ein Gemisch der beiden, je nach Art des Katalysators, entsteht.

Erwähnt sei, daß außer dem Chlorid und Bromid auch die Herstellung des Vinylfluorids mit Hilfe von Quecksilbersalzen patentiert wurde (14). Man bekommt demnach schon bei Zimmertemperatur leicht ein Gemisch von Vinylfluorid und 1,1-Difluoräthan.

Daß die Herstellung von Vinylhalogeniden nicht nur durch Metallsalzkatalysatoren möglich ist, zeigt ein von der I. G. für Farbenindustrie<sup>2)</sup> zum Patent angemeldetes Verfahren (15): Die Salzsäureanlagerung erfolgt durch Verwendung von Aktivkohle, die mit Phosphorsäuren hergestellt wurde, als Kontaktmasse. Baxter (16) erhält durch Behandeln der aktiven Kohle mit Halogenwasserstoff bei höhern Temperaturen (200—600°) eine wirksame Substanz.

Der Vollständigkeit halber seien noch zwei weitere Verfahren erwähnt, die heute jedoch keine Bedeutung mehr haben: Plauson's Forschungsinstitut (17) erhält alle Vinylhalogenide durch Drucksynthese (1—50 atü) bei Temperaturen von 100—200° ohne Zusätze von Metallsalzen etc. Je nach den Reaktionsbedingungen polymerisiert dabei bereits ein Teil der monomeren Verbindung. Da es also möglich ist, so in einem Arbeitsgang aus Acetylen und Salzsäure ein polymeres Produkt zu erhalten, erscheint diese Methode auf den ersten Blick vorteilhaft. Die dabei angewandten Temperaturen sind jedoch zu hoch, um technisch verwendbare Polymerisate zu bekommen, da, wie im zweiten Teil gezeigt wird, über 100° keinesfalls Produkte von genügend hohem Polymerisationsgrad entstehen und anderseits Polyvinylchlorid sich bei dieser Temperatur schon merklich zersetzt.

Die katalytische Wirkung des Lichtes, die W. Bauer (18) gefunden hat, wird, obschon sie sowohl für die Chlor-, Brom- und Jodverbindung anwendbar sein soll, kaum mehr ausgenützt, da sich dabei stets Gemische von Vinyl- und Aethylenverbindungen bilden.

*b.) Darstellung aus Acetylen und Chlорwasserstoff mit  
in Wasser gelösten Katalysatoren*

Nachdem 1911 F. Klatte entdeckt hatte, daß durch Einleiten von Acetylen in mit Quecksilbersalzen in kleinen Mengen versetzte organische Säuren Glykol- und Vineylester gebildet werden, wurde in Anlehnung an dieses Verfahren Vinylchlorid durch

---

<sup>2)</sup> Im Folgenden als I. G. abgekürzt.

Einleiten von Acetylen in heiße Salzsäure, die etwas Mercurichlorid enthält, dargestellt (19). Der HCl-Gehalt dieser Lösung muß stets mindestens 5 % betragen; bei niedrigeren Konzentrationen entsteht Acetaldehyd, dessen heute wichtigstes Herstellungsverfahren (nach N. Grünstein) ja auf ähnlicher Grundlage beruht. Um dieses Verfahren kontinuierlich zu gestalten und trotzdem in der Lösung stets die genügende Salzsäure-Konzentration aufrechtzuerhalten, wird einfach die dazu notwendige Menge Chlorwasserstoff zusammen mit dem Acetylen in die Flüssigkeit geleitet.

Die *N a u g a t u c k C h e m i c a l C o m p.* ließ sich ein Verfahren schützen, nach welchem die Reaktion bei 90° in Salzsäure, in der etwas Mercurichlorid gelöst ist, erfolgt (20). Ein Patent ähnlichen Inhalts stammt von *B a t ' a* (21).

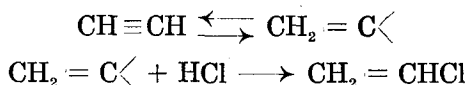
Die Verwendung in Salzsäure gelöster Kupfersalze ist in neuerer Zeit Gegenstand besonders von Patenten amerikanischen Ursprungs geworden:

Zur Herstellung von Mono- und Divinylacetylen (1-Butenin-3, bzw. Hexadien-(1,5)-in-3) wird nach Angaben aus Patenten der *E. I. D u P o n t d e N e m o u r s a n d C o m p.* (22) ein Acetylenstrom in eine Lösung von Ammonchlorid und Cuprochlorid, der noch etwas Kupferpulver zugesetzt ist, geleitet. Ist diese stark salzsauer, so wird ein Gemisch ungesättigter Kohlenwasserstoffe und Vinylchlorid (23) oder ausschließlich das letztere (24) erhalten.

Ferner kommt auch eine 12-prozentige Salzsäure als Katalysator zur Anwendung, in der Cuprochlorid, sowie Alkali-, Erdalkali- und Ammonchlorid oder Chlorhydrate organischer Basen gelöst sind (25).

Von russischen Autoren wurde die Wirkung dieser kupferhaltigen Lösungen näher untersucht. *A r u t j u n j a n* und *M a r u t j a n* (26) nehmen als Zwischenprodukt Cupro-Ammonchloridkomplexe an. Sie erhalten Vinylchlorid mit guter Ausbeute (80 %), die in Anbetracht dessen, daß keine merkliche Bildung von Nebenprodukten eintritt und deshalb das nicht zur Reaktion gekommene Acetylen im Kreisstromprozeß in einfacher Weise vollkommen ausgenützt werden kann, befriedigend

ist. K o s l o w (27) beobachtet auch keine Nebenprodukte; er nimmt an, daß das Acetylen durch die Wirkung des Cuprochlorids in Isoacetylen umgelagert wird und daß darauf die Anlagerung des Halogenwasserstoffes erfolgt:



In dem Buche von H o u w i n k (28) sind diese Verfahren im Zusammenhang mit Vinylchlorid unerklärlicherweise gar nicht erwähnt.

### *c.) Darstellung aus andern Ausgangsmaterialien*

Die Darstellung von Vinylchlorid durch Anlagerung von Salzsäure (bzw. Chlorwasserstoffgas) an Acetylen geht von billigen Produkten der chemischen Großindustrie aus, ist apparativ einfach, ergibt praktisch quantitative Ausbeuten (eventuell mit Anwendung des Kreisstromes) und läßt keinerlei Abfälle in nennenswerter Menge zurück, so daß die übrigen Darstellungsweisen nur in speziellen Fällen heute noch in Frage kommen dürften. Es sei deshalb im Folgenden nur kurz auf jene Methoden hingewiesen.

Die Spaltung der beiden Dichloräthane in Vinylchlorid und Chlorwasserstoff kann entweder mittels säurebindender Substanzen oder auf thermischem Wege erfolgen. Beide Isomere scheinen sich gleich zu verhalten, zum Teil gehen die in der Literatur verzeichneten Verfahren vom 1,1-, zum Teil vom 1,2-Produkt aus. Einige Autoren sprechen überhaupt nur von „Dichloräthan“, ohne anzugeben, um welches Isomere es sich handelt<sup>3)</sup>.

Wie bereits erwähnt, wurde das Vinylchlorid von seinem Entdecker, R e g n a u l t, durch Behandeln von 1,2-Dichloräthan mit alkoholischer Natronlauge erhalten (1).

<sup>3)</sup> Die Verwendung der Bezeichnungen Aethylenchlorid für das 1,2-, bzw. Aethylidenchlorid für das 1,1-Isomere wurde in dieser Arbeit vermieden.

Wurtz und Frapolli verwenden wasserfreies Natriumäthylat (29), Ostromyslenski (30), Smolenski (31) und Pawlowitsch (32) ebenso, aber mit Zusatz von Wasser. Kalilauge verwenden Waterman und Mitarbeiter (33), ebenso die Carbide & Carbon Ch. Corp. (34). Die I. G. und Goodrich and Co. haben das selbe Verfahren auch patentieren lassen (35).

Die thermische Spaltung gelang erstmals Blitz (36), indem er 1,2-Dichloräthan über entwässerte Tonerde bei hohen Temperaturen leitete. Statt Tonerde wurden auch aktive Kohle (37), Bimsstein (38), Alaun, Kaolin, Bleicherde etc. (39) mit Erfolg verwendet. Senderens zerlegt über metallischem Aluminium (40).

Zu erwähnen sind noch ein Verfahren von Breteau (41), der 1,2-Dichloräthan mit Wasserstoff über Palladiumkatalysatoren leitet, sowie ein Patent der I. G., wonach die Spaltung mit Methanol auch ohne Alkalien erreicht werden kann, wenn unter Druck bei 150—500° unter Zusatz von Katalysatoren gearbeitet wird (42).

Die folgenden Methoden gehen von andern Ausgangsstoffen aus: So hat sich die I. G. ein Verfahren patentieren lassen, in welchem durch Zink, Eisen oder Aluminium aus 1,1,2-Trichloräthan Chlor abgespalten wird (43).

Vinylchlorid-Polychloräthylengemische werden erhalten, indem man Acetylen und Pentachloräthan bei höhern Temperaturen über Kohle leitet (44).

Die Chlorierung von Äthylen bei mindestens 200° soll gemäß dem AP 2 167 927 (Shell Development) auch zum Vinylchlorid führen (45).

Die Dow Comp. erhält aus Äthan und Chlor bei 250° mit Aluminium-, Natrium- und Kupfer-(II)-chlorid als Katalysator ein Gemisch von Vinyl- und Äthylchlorid (46).

Daß sich Vinylchlorid, wie Földi (47) berichtet, beim Erhitzen von Benzolsulfosäure-(- $\beta$ -chloräthylester) bildet, sei schließlich noch angeführt.



## 2. Eigene Untersuchungen

### a.) Allgemeines

Wie in der Einleitung schon erwähnt wurde, bestand ursprünglich die Absicht, in der vorliegenden Arbeit nur die Polymerisation des Vinylchlorides, eventuell unter Einbezug der Mischpolymerisate, zu untersuchen. Da jedoch monomeres Vinylchlorid nicht zur Verfügung stand, mußte dieses selbst hergestellt werden. Dabei zeigten sich aber bald verschiedene Probleme, die eine nähere Prüfung erforderten. Da wir vom Verfahren Klatte's (Reaktion in gasförmiger Phase mit Mercurichlorid) ausgingen, verfolgten wir vor allem die damit in Zusammenhang stehenden Fragen. Die übrigen Methoden, besonders die Verwendung in Wasser gelöster Katalysatoren<sup>4)</sup>, wurden deshalb nur orientierungshalber untersucht. Zum Teil aus diesem Grunde, zum Teil weil sie technisch von geringerem Interesse sind, wurden die Verfahren, die von andern Ausgangsstoffen ausgehen, vollkommen beiseite gelassen.

### b.) Darstellung in gasförmiger Phase mit Quecksilberkontaktmaßen

Ausgehend von den Untersuchungen von J. P. Wibaut und Van Dalfsen (12) wurde eine Reihe von Versuchen durch Leiten eines getrockneten und gereinigten Acetylen-Chlorwasserstoffgemisches über einen Silicagelkatalysator, der zur Aktivierung mit einer Mercurichloridlösung behandelt worden war, durchgeführt. Das Hauptaugenmerk lag dabei zunächst bei der Ausbeute. Sie war nämlich bei einer Reaktionstemperatur von 200° anfänglich im Gegensatz zu den von Wibaut veröffentlichten Zahlen nicht so hoch, stieg jedoch nach dem Durchleiten einiger Mole der beiden Gase auf annähernd 100 %. Ein späteres Nachlassen der Wirkung konnte bei sublimathaltigen Kontaktmassen auch nach intensiver und lange dauernder Verwendung nie beobachtet werden, der Umsatz blieb stets praktisch quantitativ.

---

<sup>4)</sup> Nach einer freundlichen Mitteilung aus der Technik werden heute in ausländischen Großbetrieben meist diese Verfahren angewandt.

W i b a u t verwendete zu seinen Versuchen jeweils 0,1 Mol des wasserfreien Metallsalzes auf 100 gr Trägersubstanz. Das entspricht im obigen Fall 27,1 gr Mercurichlorid pro 100 gr Silicagel. Es zeigte sich nun bei unsern Versuchen, daß schon ein Viertel dieser Menge eine ebenso gute Wirkung zeitigt. Abgesehen davon war das Absorptionsvermögen des verwendeten Silicagels nicht so groß, daß es diese große Salzmenge aufnehmen konnte, ohne daß dabei ein Teil des Quecksilberchlorides in freien Kristalldrusen sich beim Trocknen wieder ausschied. Metallsalze in kristallisierter Form haben sich aber nach W i b a u t's Angaben als fast inaktiv erwiesen, so daß also auch in diesem Falle das nicht auf dem Silicagel fein dispergierte Salz überflüssig ist.

Die Versuche über den Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Bildung des Vinylchlorids ergaben, daß nur über ca. 160° praktisch quantitative Ausbeuten erreichbar sind, bei 100° erhält man z. B. noch 85—89 %. Bei noch tiefern Temperaturen sind sie noch geringer. Bei Zimmertemperatur werden bloß noch 45—55 % der Ausgangsstoffe umgesetzt. Diese Resultate stehen in starkem Gegensatz zu denjenigen von W i b a u t, der bei 25° immer noch 93 % Vinylchlorid gewinnen konnte. Es ist dazu jedoch zu sagen, daß seine Reaktionsbedingungen nicht die selben waren (Chlorwasserstoffüberschuß, größere Katalysatormenge mit stärkerer Quecksilberchloridbeladung).

Das rohe Reaktionsprodukt wurde nach Trocknung und Entfernung des nicht umgesetzten Chlorwasserstoffs mit Hilfe von Trockeneis kondensiert und nochmals destilliert<sup>5)</sup>. Als einziges<sup>6)</sup> Nebenprodukt entsteht stets etwas 1,1-Dichloräthan. Seine Menge betrug bei Versuchen, die bei 190—200° erfolgten, nie über 0,4 %; bis zu 0,9 % entstand bei 100°. Das 1,2-Isomere wurde nie beobachtet.

Die Tatsache, daß der Katalysator erst nach einiger Zeit seine volle Wirksamkeit erlangt, wurde weiter verfolgt, indem bei frisch angesetzten Versuchen in kurzen zeitlichen Abständen die Menge des gebildeten Vinylchlorids gemessen wurde.

---

<sup>5)</sup> Vinylchlorid  $Kp_{724 \text{ mm}}$ : —14,5°.

<sup>6)</sup> Vgl. Seite 22.

Die Ausbeutekurve der Figur 1 bestätigt die schon anfänglich gemachte Beobachtung. Es sei vorweggenommen, daß auch mit andern aktiven Massen ähnliche Resultate erhalten wurden<sup>7)</sup>.

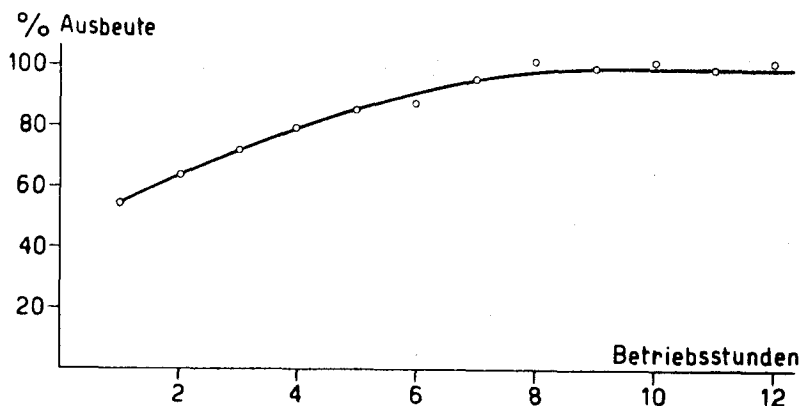


Fig. 1.

Ansteigen der Vinylchloridausbeute mit  $\text{HgCl}_2$ -Kontaktmassen.

Der Schluß lag nahe, daß dies darauf zurückzuführen sei, daß das Quecksilbersalz als solches gar keine aktive Wirkung hat, sondern durch die mit ihm in Berührung kommenden Gase, durch die Reaktionstemperatur oder andere Faktoren erst allmählich in jene Form übergeführt wird, die die Vinylchloridbildung beschleunigt.

Daß das Erhitzen des Katalysators nicht der Grund seiner zunehmenden Wirksamkeit sein kann, ist daran zu erkennen, daß bei Reaktionstemperaturen von 25—100° prinzipiell die gleichen Verhältnisse vorliegen wie im optimalen Bereich von 180 bis 200°. Dasselbe ist zu sagen von einer Kontaktmasse, die vor Beginn der Reaktion während 48 Stunden, aber ohne Durchleiten der Gase, im Reaktionsrohr auf 200° erhitzt worden war.

Hingegen war eine Veränderung der aktiven Masse, nachdem sie einige Zeit im Gebrauch gestanden hatte, schon äußerlich

<sup>7)</sup> Vgl. Seite 20 und 24.

leicht zu erkennen: Die Silicagelkörner erhielten einen leicht glänzenden und nicht abreibbaren schwarzen Ueberzug. Diese auch von W i b a u t beobachtete Schwärzung erwies sich als Kohlenstoff. Quantitative Bestimmungen ergaben bei Katalysatoren, die längere Zeit benützt worden waren, einen Gehalt von rund 0,6 % Kohlenstoff.

Beim Ueberleiten von Acetylen allein über die Kontaktmassen bildet sich im Gegensatz dazu kein Kohleüberzug, ein weiteres Zeichen dafür, daß dieser mit der Vinylchloridbildung in Beziehung steht. Weiterhin zeigte es sich, daß rund ein Drittel des Mercurichlorids zu Kalomel reduziert worden war. Aus diesem Grund wurde zunächst ein Katalysator hergestellt, dessen aktive Substanz ausschließlich aus Mercurochlorid bestand. Die damit erhaltenen Ergebnisse waren denjenigen mit Sublimat vollkommen analog: Auch hier Kohlenstoffbildung (ungefähr im gleichen Ausmaße) und allmähliches Erreichen der quantitativen Ausbeute. Da dieses Ansteigen hier nicht wesentlich rascher erfolgte, ist kaum anzunehmen, daß das Vorhandensein von Mercuroverbindungen von entscheidender Bedeutung ist. Da bei höhern Temperaturen zudem stets eine Disproportionierung der Mercurosalze bis zu einem gewissen Grade auch im festen Zustand erfolgt, ist bei diesem Katalyten, obschon er aus reinem Mercurochlorid hergestellt wurde, sicher immer etwas Mercurichlorid gebildet worden.

Der abgeschiedene Kohlenstoff kann nur durch thermische Zersetzung von Acetylen oder Vinylchlorid entstanden sein. Daß er selbst eine katalytische Wirkung haben könnte, schien nicht unwahrscheinlich, weil ja die Vinylchloridherstellung mittels aktiver Kohle ein bereits bekanntes Verfahren ist. Im vorhergehenden Kapitel wurden die diesbezüglichen Patente erwähnt (15, 16). Die Vermutung liegt deshalb nahe, daß die Quecksilbersalze nur die Entstehung dieses Kohlenstoffs bewirkten und daß die Vinylchloridbildung durch die Wirkung des letztern verursacht sei. Eine gebrauchte Kontaktmasse, die quecksilberfrei gemacht worden war, erwies sich jedoch als sehr wenig aktiv. Da durch die Auswaschung der Mercuri- und die vorgängige Oxydation der Mercuroverbindung der Kohlenstoffüber-

zug schwerlich stark verändert worden war, ist deshalb anzunehmen, daß diese Kohle allein nicht katalytisch wirkt.

Zusammenfassend kann aus diesen Ergebnissen geschlossen werden, daß Quecksilberverbindungen allein keine oder nur geringe katalytische Wirkung haben, daß diese aber durch den gebildeten Kohlenstoffbelag in erheblichem Maße gesteigert wird. Es ist zum Beispiel möglich, daß der Einfluß der Kohle darauf beruht, daß dieselbe die Oberfläche des Silicagels noch weiter vergrößert und dadurch den (bei den angewandten Temperaturen bereits etwas flüchtigen) Quecksilberverbindungen die Möglichkeit einer noch feineren Verteilung schafft. Dies würde auch die Tatsache erklären, daß andere Metallsalze nicht dieselbe ausgezeichnete Wirkung zeigen wie die Quecksilberchloride, eben weil letztere durch die Eigenschaft des relativ hohen Dampfdruckes bei 200° die Möglichkeit haben, durch Sublimation sich noch besser zu verteilen. —

Als Trägersubstanz wurde bisher immer Silicagel angewandt. In Uebereinstimmung mit mehreren Patenten zeigte sich, daß auch andere oberflächenaktive Stoffe dafür brauchbar sind. Unter diesen wurden aktive Kohle, Bimsstein und Holzkohle untersucht. Bei allen diesen konnten die gleichen Effekte konstatiert werden, wenn sie mit einer Mercurichloridlösung behandelt worden waren. Auf dem Bimsstein trat ebenfalls die Schwärzung in ähnlicher Weise wie auf dem Silicagel ein. Auf Holz- und Aktivkohle konnte sie natürlich nicht wahrgenommen werden.

Der exotherme Charakter der Chlorwasserstoffanlagerung an Acetylen kann an der Temperatur im Reaktionsrohr leicht konstatiert werden: Bei 200° beträgt die dadurch hervorgerufene Erhöhung je nach Stärke des Gasstromes 10—15°.

#### *c.) Die Bildung organischer Quecksilberverbindungen bei der Vinylchloriddarstellung*

Bei Elementaranalysen von polymeren Produkten, die mit Vinylchlorid, das nach der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Methode hergestellt wurde, polymerisiert worden waren,

konnte eine nachträgliche Vergiftung der Katalysatormassen, die zur Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung dienen, festgestellt werden. Obschon das monomere Vinylchlorid zur Entfernung der darin noch enthaltenen Salzsäure mit Natronlauge gereinigt worden war, wodurch eventuell mitgerissenes Mercurichlorid auch ausgefällt worden wäre, lag die Vermutung nahe, daß Quecksilber in irgendeiner Form die Inaktivierung dieser Silberkatalysatoren verursacht haben könnte.

Quantitative Mikroquecksilberanalysen nach Stock<sup>8)</sup> bestätigten diese Annahme: Die Polymerisate enthielten einige Tausendstel Prozent Quecksilber. Da weder durch alkalisches Waschen des monomeren Gases, noch durch Umlösen und Waschen der festen Polymerisate quecksilberfreie Produkte erhalten werden konnten, ist eine Verunreinigung durch etwa mitgegangene Reste der Kontaktmasse ausgeschlossen. Ein durch Sublimation entstandenes Aerosol wäre sicher, falls es nicht schon durch die alkalische Behandlung ausgefällt würde, nach der Kondensation des Vinylchlorids beim oft tage- und wochenlangen Aufbewahren desselben in Druckflaschen koaguliert worden. Bei der Entnahme aus diesen Flaschen, die stets in der Weise erfolgte, daß durch langsames Erwärmen der auf mindestens  $-20^{\circ}$  abgekühlten Flasche das Vinylchlorid unter Passieren einer mit Natronlauge gefüllten Waschflasche abdestilliert wurde, ist eine erneute Aerosolbildung nicht anzunehmen.

Die Vermutung lag deshalb nahe, daß gar keine anorganische, sondern eine alkalifeste organische Quecksilberverbindung sich als Nebenreaktion im kleinsten Ausmaße an der Kontaktmasse mit dem vorbeiströmenden Acetylen bilden würde.

Bekräftigt wurde dieser Schluß durch die Beobachtung, daß erst nach längerer Einwirkung von Natronlauge allmählich ein Niederschlag von Quecksilberoxyd entsteht. Es scheint sich also um eine (oder mehrere) in Gegenwart von Alkalien beschränkt haltbare Quecksilberverbindung zu handeln.

Bekanntlich haben auch anorganische Derivate des Quecksilbers bei niedern Temperaturen einen wenn auch absolut klei-

---

<sup>8)</sup> Die Analysen wurden im gerichtsmedizinischen Institut der Universität Zürich (Direktor Prof. Dr. F. Schwarz) ausgeführt.

nen, so doch merklichen Dampfdruck. Es wäre deshalb nicht ausgeschlossen, daß dieser Dampfdruck die Ursache wäre, daß stets ein gewisser Teil der Verbindung, gemäß dem Verhältnis seines Dampfdruckes zu dem des Vinylchlorids, mitdestillieren würde. Im Bewußtsein, daß das Partialdruckgesetz nur bei völliger Unlöslichkeit der beiden Komponenten ineinander streng gültig ist<sup>9)</sup> (was ja in diesem Falle nicht bekannt ist), wurde auf Grund der im monomeren Vinylchlorid analysierten Quecksilbermenge berechnet<sup>10)</sup>, welchen Dampfdruck diese gesuchte Verbindung ungefähr haben müßte. Dabei wurde ein Druck von

0,074 mm Hg-Säule (bei  $-14,5^{\circ}$ )

gefunden, was im Vergleich mit Werten für Mercurichlorid und reines Metall<sup>11)</sup> doch auf eine viel leichter flüchtige Verbindung schließen läßt. Da die Reaktionsfähigkeit des Quecksilberatoms mit organischen Resten allgemein relativ groß ist, ist die Bildung einer organischen Mercuriverbindung wahrscheinlich und schließt eine reine Aerosolbildung ziemlich sicher aus. Alle Versuche, die auf eine Isolierung dieser Verbindung hinzielten, mißlangen, wohl vor allem deshalb, weil die Menge der entstandenen Verbindung im Verhältnis zum Vinylchlorid sehr gering ist. Wohl ist es möglich, sie in den zuletzt übergehenden Teilen des Vinylchlorids bei dessen Destillation anzureichern, hingegen ließen sie sich nicht durch irgendwelche Lösungsmittel daraus extrahieren.

Erwähnt sei noch, daß der Quecksilbergehalt der Polymerisate durch nachträgliche Behandlung mit Wasser und gleichzeitige Vermahlung wie auch durch Umfällen nur schwer und in beschränktem Maße verringert werden kann.

---

<sup>9)</sup> z. B. bei der Wasserdampfdestillation organischer Stoffe.

<sup>10)</sup> Vgl. experimenteller Teil.

<sup>11)</sup> Dampfdruck von  $\text{HgCl}_2$  bei  $+60^{\circ}$  : 0,003 mm, bei tiefern Temperaturen ist er natürlich noch kleiner, Angaben ließen sich darüber nicht finden (48).

Dampfdruck von Hg-Metall bei  $+60^{\circ}$  : 0,026 mm  
bei  $-10,8^{\circ}$  : 0,00005 mm

#### d.) Die Darstellung mit Aktivkohle-Katalysatoren

Neben Quecksilbersalzen kommen noch andere Substanzen als aktive Masse für die Vinylchloriddarstellung in Gasphase in Frage. Unter diesen schienen die Verfahren, welche dazu aktive Kohle benützen, für diese Arbeit deshalb von besonderer Bedeutung, weil ja auch bei den bisher besprochenen Kontaktkörpern eine für ihre Wirksamkeit offenbar notwendige Kohlenstoffbildung beobachtet werden konnte.

Für die Vinylchloriddarstellung kommen nach dem Verfahren der I. G. (15) nur die sogenannten sauren Aktivkohlen, d. h. solche, welche mit Hilfe von Phosphorsäure erhalten worden waren, in Betracht. Die Imperial Chemical Industries schreiben im EP. 349 017 (16) die Herstellungsweise der Katalysatorkohlen nicht vor, sie behandeln sie dagegen vorgängig der Verwendung mit Salzsäuregas bei 200—600°, vorzugsweise bei 400°.

Dieses letztere Verfahren erwies sich als das allgemeiner anwendbare, da auch mit Zinkchlorid hergestellte Kohle dieselben Resultate ergab. Wie bei der Verwendung von Quecksilbersalzen konnte auch hier ein anfängliches Ansteigen der Ausbeute bis zu einem Optimum von 80—90 % festgestellt werden; im Gegensatz zu jenen erlahmten die Kohlekontaktmassen nach ungefähr 10—20 Betriebsstunden. Durch eine erneute Chlorwasserstoffbehandlung bei 400—500° wurden sie wieder aktiver, jedoch ohne ihre ursprüngliche Wirkung ganz zurückzuerlangen. Im experimentellen Teil sind diese Verhältnisse graphisch wiedergegeben<sup>12)</sup>. Die Bildung von 1,1-Dichloräthan beträgt im Maximum rund 1 %, sie ist unbedeutend höher als bei Quecksilberkontakten.

Daß einzig die saure Behandlung der Kohlen wesentlich ist, und Phosphorsäure keine spezifische katalytische Wirkung besitzt, ist daraus ersichtlich, daß mit einer mit Phosphorsäure beladenen Silicagelkontaktmasse nur sehr wenig Vinylchlorid (1,8 %) erhalten wurde.

---

<sup>12)</sup> Vgl. Seite 71.



*e.) Andere Katalysatoren für die Vinylchloriddarstellung  
in gasförmiger Phase*

Da Cadmiumacetat für die Darstellung von Vinylacetat angewendet wird (49), und Metallsalze der 2. und 5. Gruppe des periodischen Systems als Kontaktmassen für die Gewinnung des Vinylchlorides in Frage kommen sollen (8), wurde Cadmiumanstelle von Mercurichlorid verwendet. Auf diese Weise bildete sich jedoch nur eine kleine Menge Vinylchlorid (maximal 6 %). Daß diese beiden Salze ein derart verschiedenes Verhalten aufweisen, ist schon deshalb erstaunlich, da ihre gegenseitige Stellung zueinander im periodischen System auf eine weitergehende Ähnlichkeit schließen ließe.

Von den vom Consortium (18) und Alexander Wacker (11) als wirksam bezeichneten Erdalkalichloriden wurde das Bariumsalz als Kontaktmasse verwendet. Es zeigte sich, daß Bariumchlorid allein ein schlechter Katalysator ist, seine Wirkung aber (dies in Uebereinstimmung mit den Patenten von A. Wacker) durch den Zusatz geringer Mengen Mercurichlorid stark erhöht werden kann. Betrug doch die Ausbeute mit reinem Bariumsalz höchstens 6 %, bei einem Barium-Mercurichloridgemisch (20:1) stieg sie in analoger Weise wie bei den bereits beschriebenen Katalysatoren bis auf 91 %.

Wibaut und Van Dalfsen (12) haben außer Mercuri- auch noch die Wirkung anderer Chloride geprüft, welche in den Patenten des Consortiums erwähnt sind. Da sie fanden, daß bei Verwendung von Ferri-, Wismuth- und Zinkchlorid die Ausbeuten nur mäßig sind und daß bei dem von ihnen benützten Gasgemisch (Chlorwasserstoffüberschuß) die Dichloräthanbildung zum Teil sogar stark überwiegt, schien eine Nachprüfung für unsere Zwecke uninteressant.

Hingegen wurden diese Versuche noch auf Aluminiumchlorid ausgedehnt, jedoch ohne grundlegende Unterschiede zu den bereits bekannten Resultaten zu erhalten. Seine Wirkung ist auch schlecht, sie entspricht ungefähr derjenigen, die Wibaut beim Ferrichlorid fand : 5 % Vinylchlorid und 7 % 1,1-Dichloräthan bei Anwendung eines äquivalenten Gasgemisches.

Bei allen diesen Kontaktmassen trat eine ähnliche Schwärzung auf wie bei den Quecksilberkontaktmassen. Wie Tabelle 15 des experimentellen Teils zeigt, ist der Kohlenstoffgehalt zwar etwas geringer (rund 0,3 %). Dies ist zugleich ein neuer Beweis dafür, daß der Kohlenstoff allein kaum eine wesentliche Katalysatorwirkung haben kann, sondern daß er, wie früher ausgeführt, wohl nur in Kombination mit verhältnismäßig leicht sublimierbaren Metallsalzen die Vinylchloridbildung beschleunigen kann.

#### *f.) Die Wirkung von in Wasser gelösten Katalysatoren*

Die katalytische Wirkung von Cuprochloridlösungen, wie sie in amerikanischen Patenten angegeben wird (22—25), wurde in eigenen Versuchen bestätigt, obschon die von A r u t j u n j a n und M a r u t j a n (26) erreichte Ausbeute von 80 % bei gleichen Verhältnissen nicht ganz erzielt wurde. Wir erhielten 72 bis 76 %. Weiterhin konnte etwas 1,1-Dichloräthan neben dem Vinylchlorid gefaßt werden. Da dieses Nebenprodukt in Mengen unter 0,3 % auftritt, scheint es sowohl K o s l o w (27) wie A r u t j u n j a n und M a r u t j a n entgangen zu sein, obschon alle drei Autoren ausdrücklich erwähnen, daß keine Nebenprodukte entstehen sollen.

Das Verhältnis der zu der Salzsäure zugegebenen Katalysatorsalze ist derart, daß auch bei der Reaktionstemperatur von 60—80° ein beträchtlicher Bodenkörper bestehen bleibt. So werden zum Beispiel nach dem A P. 1 812 542 der D u P o n t (24) auf 300 Teile Salzsäure 250 Teile Cuprochlorid, 100 Teile Ammonchlorid und 10 Teile Kupferpulver verwendet. Diese hohe Konzentration, wie auch der Chlorwasserstoffgehalt der Lösung ist für die Erreichung einer befriedigenden Ausbeute von Bedeutung. Letzterer wird durch ständiges Einleiten von Salzsäuregas zusammen mit dem Acetylen aufrechterhalten. Die Wichtigkeit des hohen Katalysatorsalzgehalts ist an einem Versuch ersichtlich, bei dem nur je ein Viertel der oben angegebenen Mengen Cupro- und Ammonchlorid angewandt wurde: Neben den unveränderten Ausgangsgasen konnte bloß 11 % Vinylchlorid gefaßt werden.

Die hohe Säurekonzentration verunmöglicht vor allem die Bildung des äußerst explosiven Kupferacetylids. Außerdem würden bei abnehmendem Säuregehalt schließlich di- und trimere chlorfreie Acetylderivate entstehen. Die technische Herstellung dieser Produkte erfolgt ja auf diesem Wege. Der Zusatz von Kupferpulver dient zur ständigen Reduktion von durch Sauerstoff etc. gebildetem Cuprichlorid.

Einzelne Patente schützen die Verwendung von Quecksilberchloridlösungen als Katalysator (50). Im Laboratoriumsversuch bewährten sich diese aber nicht, da die maximal erreichten Ausbeuten nie mehr als 17 % betrugen, was auch bei Anwendung des Kreislaufsystems kaum von technischem Interesse sein wird, da ja andere leistungsfähigere Verfahren bestehen. Die eventuell zu vermutende Acetaldehydbildung konnte bei diesem Verfahren nicht beobachtet werden. Der Grund dafür soll in der hohen Säurekonzentration liegen (12).

\* \* \*

Zusammenfassend erhalten wir somit folgendes Bild über die verschiedenen Vinylchloriddarstellungsverfahren, welche vom Acetylen ausgehen:

Die Methoden, nach denen Chlorwasserstoff ohne Lösungsmittel katalytisch an Acetylen angelagert wird, haben alle den Nachteil, stets 1,1-Dichloräthan in wechselnden Mengen zu bilden. Einzig bei Verwendung von Aktivkohle- und Quecksilberkontaktmassen tritt dieses Nebenprodukt nur in unbedeutendem Maße auf. Besonders mit Quecksilbersalzen läßt sich eine fast quantitativ zu Vinylchlorid verlaufende Reaktion erzielen. Die anfänglich auch recht gute Wirkung der Aktivkohle nimmt jedoch nach kurzer Zeit ab. Die vollständige Entfernung von Quecksilberverbindungen aus dem Vinylchlorid, das mit solchen Kontaktmassen hergestellt wurde, ist nicht möglich.

Von den Verfahren, bei denen die Reaktion in Lösung erfolgt, befriedigt einzig dasjenige, welches mit Cuprosalzen als wesentlicher Katalysatorkomponente arbeitet. Obschon die Ausbeute kleiner ist als bei andern Verfahren, ermöglicht die minime Menge der entstehenden Nebenprodukte die Anwendung des hier

einfach durchzuführenden Kreislaufprozesses. Da es zudem bei viel weniger hohen Temperaturen arbeitet, ist es auch wärmetechnisch günstiger, so daß seine industrielle Bedeutung wohl verständlich ist. Für Laboratoriumsverhältnisse — wo ein Kreislauf der Gase zu umständlich und der Wärmehaushalt nur von untergeordneter Wichtigkeit ist — wird sich die Darstellung mit Quecksilberkontaktmassen empfehlen, falls die durch den Katalysator verursachten Verunreinigungen keinen störenden Einfluß haben. Nur darauf kann es unseres Erachtens zurückzuführen sein, daß man, wie erwähnt, im Ausland von diesem Verfahren wieder abgekommen ist und nun in Salzsäure gelöste Katalysatoren benützt.

## II. Polymerisation von Vinylchlorid

### 1. Allgemeines über die Vinylpolymerisation

Technisch verwendbare Produkte aus Vinylchlorid können durch verschiedene Polymerisationsmethoden erhalten werden. Je nach Art des Verfahrens und der dabei angewandten Reaktionsbedingungen werden Polymerisate mit stark variierenden Eigenschaften gewonnen. Abgesehen von äußerlichen Unterschieden — pulverförmig, körnig, faserig, farblos, gelblich, braun — hängen viele derselben, wie z. B. Festigkeit, Elastizität, Wärmebeständigkeit, von der Höhe des Polymerisationsgrades ab: Relativ niedermolekulare Massen mit Molekulargewichten von 10 000—30 000, die wegen ihrer verhältnismäßig leichten Löslichkeit für Lacke in Frage kommen, anderseits sehr hochviskose Polymerisate mit Molekulargewichten über 100 000, die sich als Preßstoffe eignen. Durch Mischpolymerisation mit andern dazu geeigneten Vinylverbindungen ( organische Vinyl-ester, Styrol, Äkrylsäurederivate), mit Kautschuk, Butadien, trocknenden Ölen und vielen andern Körpern, sowie durch Zusatz von Füllmitteln und Weichmachern lassen sich unzählige Effekte erzielen. Es ist weder möglich, diese vielen Möglichkei-

ten experimentell im Rahmen dieser Dissertation zu untersuchen, noch kann die gesamte Patentliteratur (die nach P a t a t (51) rund 1500 Nummern umfaßt!) vollständig erwähnt und besprochen werden. Das Handbuch von K r e c z i l (52) führt die meisten Modifikationen der bekannten Methoden, die in der Technik üblich sind oder waren, auf. Es ist aber bei weitem nicht vollkommen lückenlos und gibt nur eine Uebersicht über die m ö g l i c h e n Verfahren, ohne jedoch kritisch darauf einzutreten; wie die Polymerisationen heute wirklich in der Technik gemacht werden und was veraltet ist, wird in den meisten Fällen von K r e c z i l nicht gesagt.

Da uns vor allem die chemische Seite der Vinylpolymerisation interessierte, soll in dieser Arbeit die Untersuchung selbst hergestellter oder von der Industrie bezogener hochpolymerer Massen in bezug auf ihre Eignung für irgendwelche Verwendungszwecke (Festigkeitsprüfungen, Warmpressung u. ä.) ganz weggelassen werden.

Das Ziel bestand vielmehr darin, die rein chemischen Eigenschaften der erhaltenen Stoffe, wie Elementarzusammensetzung, Molekulargewicht, Struktur, chemische Reaktionsfähigkeit etc. zu bearbeiten. Da über die Thermodynamik der Polymerisationsreaktion, über die Methoden der Molekulargewichtsbestimmung und die Struktur wohl mehrere bedeutende Veröffentlichungen existieren, in denen aber diese Fragen fast ausnahmslos für sich allein und ohne Rücksicht auf die Art der Polymerisation (Methode und Reaktionsbedingungen) betrachtet werden, sollen in erster Linie diese Zusammenhänge behandelt werden. Wohl ist anzunehmen, daß den chemischen Firmen, welche sich mit der Kunststoffabrikation auf Vinylchloridbasis befassen, diese Verhältnisse aus ihrem Betrieb genau bekannt sind; doch ist es verständlich, daß diese Erfahrungen nicht Gegenstand von Veröffentlichungen wurden. —

Die in Betracht kommenden Polymerisationsmethoden können für sich allein oder kombiniert angewendet werden. Die Wirkung des L i c h t e s auf die Verknüpfung von Vinylmolekülen ist die älteste bekannte Methode (3). Anfänglich auch

beim Vinylchlorid im technischen Maßstabe in Gebrauch, tritt sie heute neben andern Verfahren zurück.

Ebenso ist heute die reine W ä r m e p o l y m e r i s a t i o n in den Hintergrund getreten, da beim Vinylchlorid so hohe Temperaturen erforderlich sind, um den Vorgang auszulösen, daß die entstehenden Polymerisate durch die Wärme teilweise zersetzt werden. Zudem tritt der Einfluß der Temperatur auch darin ungünstig in Erscheinung, daß das Molekulargewicht der Polymerisate im umgekehrten Verhältnis steht zur Reaktionstemperatur. Der Wärmepolymerisation sind also bei der Herstellung höhermolekularer Produkte a priori gewisse Grenzen gestellt.

Durch die Anwendung von Katalysatoren, wie sie vor allem bei den L ö s u n g s - und E m u l s i o n s v e r f a h r e n üblich sind, ist es möglich, schon bei mäßiger Erwärmung die Reaktionsgeschwindigkeit stark zu erhöhen, so daß dadurch auch Produkte mit sehr großen Makromolekülen (Molekulargewichte über 100 000) gewonnen werden können. Dabei befindet sich bei der einen Methode das Vinylchlorid zusammen mit dem Katalysator in einem geeigneten Lösungsmittel (Alkohol, Methanol, aromatische und Chlorkohlenwasserstoffe u. a.), während beim Emulsionsverfahren das Monomere, mit oder ohne Zusatz von Netzmitteln, in Wasser verteilt wird. Diese beiden Methoden haben den Vorteil, daß sich die auftretende Reaktionswärme besser verteilt, wodurch die Bildung einheitlicherer Massen gewährleistet wird. Zudem fallen diese dabei meist feinverteilt aus und lassen sich also auch leichter verarbeiten als diejenigen der Wärmepolymerisation. Diese arbeitete ursprünglich ohne Lösungsmittel, wobei die entstehenden Produkte in Blockform (deshalb auch Blockpolymerisation genannt) gewonnen wurden.

Als Katalysatoren kommen in erster Linie Verbindungen in Frage, die nativen Sauerstoff abzuspalten vermögen. Dazu gehören Wasserstoffsuperoxyd, Ozon und Ozonide, Peroxyde, -säuren und -salze.

Von anorganischen Peroxyden wird vor allem Bariumperoxyd benützt, bei den organischen kommt dem Benzoylperoxyd (genauer Dibenzoylperoxyd) die größte Bedeutung zu: Es wird in unzähligen Patenten sowie in den meisten wissenschaftlichen

Veröffentlichungen angeführt. Anorganische Persäuren werden meist in Form ihrer Alkalisalze zugesetzt, so zum Beispiel Perborate und -sulfate. Wegen ihrer Wasserlöslichkeit sind sie vorwiegend für die Emulsionspolymerisation geeignet.

Außer diesen sauerstoffabgebenden Verbindungen haben aber auch andere Stoffe eine polymerisierende Wirkung, so zum Beispiel Aluminiumamalgam (53), Natrium (53, 54), Zink (53), Blei und Bleitetraäthyl (55). Die technische Bedeutung dieser Katalysatoren ist heute jedoch neben den Peroxyderivaten stark in den Hintergrund getreten.

In diesem Zusammenhang seien auch noch die sogenannten Inhibitoren aufgeführt: Diese hemmen oder verhindern überhaupt die Polymerisationsreaktion. In einem speziellen Kapitel<sup>13)</sup> wird auf diese Zusätze näher eingegangen werden.

## 2. Molekulargewichtsbestimmungen bei Polyvinylchlorid

Wie bereits angedeutet, spielt die Größe der Makromoleküle die wichtigste Rolle für die Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten eines Kunststoffes. Die Ausarbeitung geeigneter Methoden zur Bestimmung von Molekulargewichten von meist über 10 000 war deshalb eine der Grundbedingungen für die Entwicklung der Chemie hochpolymerer Stoffe.

Ohne auf die verschiedenen Methoden im allgemeinen näher einzugehen, sollen die Möglichkeiten, die prinzipiell für diese Bestimmung in Frage kommen, kurz aufgezählt werden:

### *a.) Molekulargewichtsbestimmung auf chemischem Wege*

Oft ist es möglich, die Zahl der Moleküle in einer bekannten Menge einer polymeren Verbindung wegen des Vorhandenseins bestimmter chemischer Gruppen an den Enden des Moleküls oder durch Reaktionen, durch die solche charakteristische Endgruppen eingeführt werden, zu ermitteln (56). Da bei den Poly-

---

<sup>13)</sup> Vgl. Seite 49.

vinylhalogeniden die Konstitution der Endglieder noch unbekannt ist, kommt hier diese Methode nicht in Betracht.

Beim Polystyrol gelang es K e r n und K ä m m e r e r durch Verwendung von p-Brombenzoylperoxyd als Polymerisationskatalysator nachzuweisen, daß jedes Makromolekül 4 Bromatome enthält. Dadurch wäre erstmals auch bei einem Vinylpolymeren eine Molekulargewichtsbestimmung auf chemischem Wege möglich geworden. Gleichzeitig wurde damit bewiesen, daß bei der Polymerisation der Katalysator ins Molekül eingebaut wird<sup>14)</sup>.

### *b.) Molekulargewichtsbestimmung in Lösung*

Die kryoskopische und ebullioskopische Methode versagt bei fast allen Polymeren, einerseits weil die Temperaturdifferenzen zum Teil unmeßbar klein würden, andererseits weil Makromoleküle im Lösungszustand verschiedene, teilweise noch unbekannte Wirkungen zeigen, welche die Resultate verfälschen.

Genaue Bestimmungen ermöglicht die Messung des osmotischen Druckes beim Diffundieren des Lösungsmittels durch eine halbdurchlässige Membran. Die auf osmotischem Wege ermittelten Molekulargewichte werden als die zuverlässigsten betrachtet, man benützt sie deshalb auch häufig für Vergleichsmessungen.

Die Molekulargewichtsbestimmung in der Ultrazentrifuge von T h e S v e d b e r g beruht auf der Sedimentation von Kolloiden in einem Zentrifugalfeld, das bis zum Einmillionenfachen der Gravitation der Erde beträgt. Leider ist die dazu nötige Apparatur nur wenigen Laboratorien der Welt zugänglich.

Es ist das Verdienst von H. S t a u d i n g e r, unsere heutigen Kenntnisse über die Kolloide besonders gefördert zu haben durch den Ausbau der viskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung als einfachster und schnell durchführbarer Methode. Bereits vor längerer Zeit hat E i n s t e i n (57) eine einfache Abhängigkeit der Viskosität bei den Sphärokolloiden (ku-

---

<sup>14)</sup> Vgl. dazu Seite 59.



gelförmige Makromoleküle) gefunden. Staudinger (58) fand auf empirischem Wege das Viskositätsgesetz für Fadenmoleküle:

$$Z_{\eta} = \frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot P$$

Dabei bedeutet  $\eta_{sp}$  die spezifische Viskosität,  $c$  die Konzentration der Lösung, gemessen in Gramm pro Liter,  $P$  den Polymerisationsgrad, d. h. die Zahl der im Durchschnitt zu einem Fadenmoleküle gekoppelten Grundmoleküle.  $Z_{\eta}$  wird als Viskositätszahl bezeichnet.  $K_m$  ist eine Konstante, die von der Art des gelösten Stoffes und dem Lösungsmittel abhängt. Mit spezifischer Viskosität wird der um 1 verminderte Quotient aus den Ausflußgeschwindigkeiten von Lösung und reinem Lösungsmittel im Viskosimeter bezeichnet<sup>15)</sup>. Ersetzt man  $c$  durch  $c_{gm}$ , d. h. die Konzentration an Grundmolen pro Liter, so erhält man eine direkte Beziehung für das Molekulargewicht  $M$ :

$$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} = K_m \cdot M$$

Es sei noch betont, daß alle technischen Hochpolymeren Gemische polymerhomologer<sup>16)</sup> Moleküle bilden, so daß die ermittelten Polymerisationsgrade und Molekulargewichte genauer als durchschnittliche bezeichnet werden sollten<sup>17)</sup>. Da dies jedoch bei unsern Untersuchungen stets der Fall ist, wird auf diese exaktere Bezeichnung durchwegs verzichtet. —

Neuere Untersuchungen zeigten, daß auch in sehr großer Verdünnung die Viskositätszahl von der Konzentration abhängig

---

<sup>15)</sup> Genauer:  $\eta_{sp} = \frac{t_1 \cdot s_1}{t_0 \cdot s_0} - 1$

$t_1, t_0$  = Ausflußgeschwindigkeiten,  $s_1, s_0$  = Dichten von Lösung bzw. Lösungsmittel. Das Dichteverhältnis kann vernachlässigt werden, da bei den kleinen Konzentrationen, in denen das Staudingersche Viskositätsgesetz einzig gültig ist, die beiden Werte nur unbedeutend voneinander differieren.

<sup>16)</sup> d. h. Gemische von Molekülen verschiedener Kettenlänge, aber gleicher Zusammensetzung und gleichen Verzweigungsgrades.

<sup>17)</sup> Näheres siehe H. Staudinger (58).

ist. G. V. S c h u l z und Mitarbeiter (59) haben deshalb dafür die Beziehung

$$Z_{\eta} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + K\eta \cdot \eta_{sp}}$$

aufgestellt.

Durch Reduktion des polymeren Vinylbromids erhielten S t a u d i n g e r, M. B r u n n e r und W. F e i ß t (60) höhermolekulare, halogenfreie Paraffine, bei welchen pro Molekül 100 bis 150 Kettenatome vorhanden waren, wodurch auf einen Polymerisationsgrad der Ausgangsstoffe von 50—75 geschlossen werden konnte.

Durch S t a u d i n g e r und J. S c h n e i d e r s (61) wurden analoge Versuche an zum Teil selbsthergestellten, vorwiegend aber technischen Polyvinylchloriden ausgeführt. Durch polymeranaloge Reaktionen konnte auch hier der makromolekulare Charakter der Produkte bewiesen werden; Fraktionierungen zeigten, daß es sich dabei wie bei allen künstlichen makromolekularen Verbindungen um polymerhomologe handelt.

Hingegen waren die auf Grund des Viskositätsgesetzes berechneten Molekulargewichte 3—8 mal kleiner als die in den für Polyvinylchlorid geeigneten Lösungsmitteln Dioxan und Tetrahydrofuran gemachten osmotischen Bestimmungen. Die physikalischen Eigenschaften deuten auf einen höhern, den osmotischen Messungen entsprechenden Polymerisationsgrad hin. Da bewiesen werden konnte, daß die gefundenen Abweichungen zwischen den beiden Methoden nicht auf Verunreinigungen, die beispielsweise eine Verzweigung der Fadenmoleküle bewirkt hätten, zurückzuführen sind, konnte das Verhältnis der Viskositätszahl zum osmotisch ermittelten Polymerisationsgrad bestimmt werden. Figur 2 zeigt, daß diese beiden Werte beim Polyvinylchlorid einander nicht direkt proportional sind, wie es das Viskositätsgesetz fordert. Worauf diese Abweichung beruht, konnte noch nicht gefunden werden.

Dieses Verhältnis kam in dieser Arbeit allgemein zur Anwendung, da wir nur viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen durchführten und Vergleichsmessungen nach andern Methoden auf der Seite ließen. Da die von S t a u d i n g e r und

Schneiders ermittelten Werte nach der Figur 2, ohne Berücksichtigung der durch G. V. Schulz (59) u. a. veröffentlichten Grenzwertbeziehung der Viskositätszahl aufgestellt worden waren, kam diese auch hier nicht zur Anwendung. Absolute Angaben des Polymerisationsgrades sind zudem in vielen Fällen von geringer Bedeutung; wichtig sind jedoch Vergleichsmöglichkeiten zwischen mehreren Produkten verschiedener Herstel-

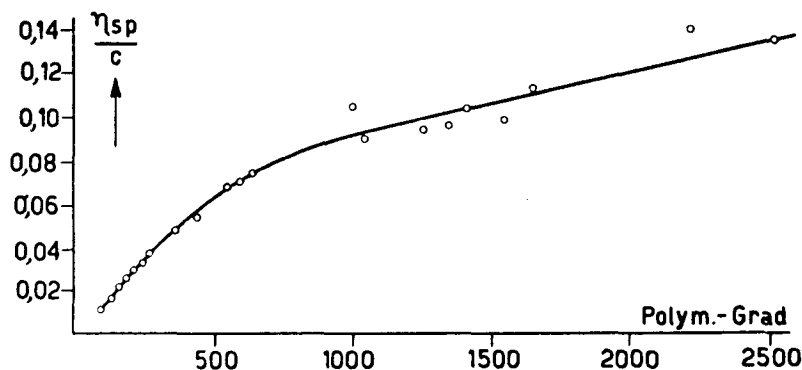


Fig. 2

Änderung der Viskositätszahl von polymerhomologen Polyvinylchloriden mit steigendem Durchschnittspolymerisationsgrad (osmotisch bestimmt). (Nach Staudinger, Schneiders (61)).

lungsbedingungen oder von solchen, die durch chemische oder physikalische Behandlung einen Abbau erlitten haben könnten. Die prinzipielle Richtigkeit der viskosimetrischen Polymerisationsgradsbestimmung nach Staudinger wird zwar noch von gewissen Kreisen angezweifelt (62), obwohl heute im Laboratorium und in der Technik bei den meisten hochpolymeren Kunst- und Naturstoffen, die Fadenmoleküle bilden, vorwiegend nach Staudinger gearbeitet wird und die Methode durch viele wissenschaftliche Publikationen bestätigt werden konnte. Da die gefundenen Unstimmigkeiten nur theoretischer Natur sind, steht einer Anwendung für den praktischen Gebrauch nichts im Wege, besonders weil, wie gesagt, für diese Arbeit der absolute Wert des Polymerisationsgrades an sich weniger bedeutend war als der Vergleich von Werten verschiedener Prä-

parate, die durch ihre Polymerisationsbedingungen oder polymeranaloge Umsetzungen sich untereinander differenzierten.

### 3. Eigene Untersuchungen über die Polymerisationsbedingungen

#### *a.) Photopolymerisation von Vinylchlorid*

Die Entdeckung der Polymerisationsfähigkeit des Vinylchlorids unter dem Einfluß des Sonnenlichtes durch E. Baumann (3) wurde erstmals von der Firma Griesheim-Elektron technisch ausgenützt (5). Die an sich nur sehr träge verlaufende Reaktion wird durch Erhitzen beschleunigt. Wie bei vielen photochemischen Umsetzungen ist die Verwendung von ultraviolettem Licht vorteilhaft. Plotnikow (63) fand dabei, daß der Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff die Wirkung der ultravioletten Strahlen noch vergrößert und daß Uranylsalze auch bei gewöhnlichem Sonnenlicht die Reaktionsgeschwindigkeit steigern. Nach Ostromisslensky (64) und einem Patent der A. G. für Anilinfabrikation (65) kommt dieselbe Wirkung auch Blei-, Kobalt- und Vanadiumverbindungen zu. Durch Zusatz von Acetaldehyd und sauerstoffabgebenden Verbindungen ( $H_2O_2$ ) soll die Ausbeute der Photopolymerisation gemäß Patenten der Canadian Electro Products Comp. (66) weiter erhöht werden können.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen von Flumiani (67) an Vinylchloridphotopolymerisaten geben kaum richtige Anhaltspunkte über die Größe der Teilchen, da diese Methode nach Staudingers eingehenden Untersuchungen bei fast allen Hochpolymeren keine brauchbaren Resultate liefert.

Die eigenen Untersuchungen dienten nur dazu, über die Polymerisationsgrade der durch Belichten gebildeten Produkte einen Ueberblick zu erhalten. Das Molekulargewicht der selbst hergestellten Präparate ist aber derart gering (4700—6700), daß eine nähere Bearbeitung dieser Methoden nicht von Interesse schien, zumal da auch nur mit intensivern Lichtquellen die Reaktion überhaupt in Gang gebracht werden konnte. Man

erhält auch aus der Patentliteratur den Eindruck, daß zumindestens die reine Lichtpolymerisation heute nicht mehr gebräuchlich ist. Höchstens kommt die gelegentlich angeführte Vorbelichtung des Vinylchlorids bei der Emulsions- und Lösungspolymerisation noch zur Anwendung.

#### *b.) Die Block- und Wärmepolymerisation*

Die Gründe, warum die reine Blockpolymerisation, die nur mit Hilfe von Druck und Wärme, aber ohne Katalysatoren und Lösungsmittel arbeitet, ganz verlassen wurde, sind bereits im ersten Kapitel dieses Abschnittes erwähnt worden und konnten durch die wenigen ausgeführten Kontrollversuche vollständig bestätigt werden. Die sehr langsam verlaufende Primärreaktion<sup>18)</sup> erfordert, um überhaupt in Gang zu kommen, so hohe Temperaturen, daß wegen der dadurch beschleunigten Sekundärreaktion inhomogene Produkte entstehen, und dieselben zudem durch die Temperatureinwirkung geschädigt werden. Ferner verhindert das Fehlen eines Lösungsmittels, daß das Polymere als feines Pulver ausfällt: Es entsteht ein harter, fester Block von der Form des Gefäßes. Es versteht sich, daß dies für die in der Technik übliche nachfolgende Mischung mit Weichmachern, Füllstoffen usw., wie auch für das Warmpressen nicht günstig ist.

Das anscheinend vorteilhafte Verfahren von Plauson (17), demzufolge durch reine Druck-Wärmesynthese direkt aus Acetylen und Chlorwasserstoff bei höherer Temperatur Polyvinylchlorid erhalten wird, kommt praktisch auch nicht in Frage, da die dabei anzuwendende hohe Temperatur die gebildeten Polymerisate weitgehend zersetzt, wie in andern Zusammenhang noch eingehend erörtert werden wird.

#### *c.) Lösungspolymerisation*

Die Vorteile der Polymerisation in einem Verdünnungsmittel sind bereits im letzten Kapitel erwähnt worden. Die

---

<sup>18)</sup> Ueber die Reaktionskinetik der Polymerisation vgl. das Kapitel über die Polymerisationskatalysatoren.

große Zahl der als geeignet bezeichneten Lösungsmittel ist aus der Tabelle 1 ersichtlich. Darin wurden alle in Patenten vorgeschlagenen Flüssigkeiten, die namentlich aufgeführt wurden, einbezogen, nicht dagegen allgemeine Charakterisierungen wie „Paraffinkohlenwasserstoffe“, „Stoffe, deren Lösungsvermögen kleiner als das des Toluols ist“ u. ä. Da es sich nur um eine Uebersicht handelt, wurden von den am meisten gebrauchten Lösungsmitteln (Methanol, Aceton etc.) nur eine kleine Auswahl der diesbezüglichen Patente aufgenommen.

Tabelle 1

Für die Vinylchloridpolymerisation vorgeschlagene Lösungsmittel

Lösungsmittel	Patent	Patentnehmer
<b>A. Aliphatische</b>		
Butan, Pentan, Hexan .	AP 2 057 429	Carbide and Carbon
	DRP 671 749	Carbide and Carbon
	FP 820 749	I. G.
Methanol . . . . .	AP 2 057 429	Carbide and Carbon
	DRP 362 666	Agfa
	DRP 579 048	I. G.
	DRP 676 627	I. G.
	EP 255 837	L. A. van Dyk
	EP 319 591	Du Pont
	EP 366 897	Imp. Chem. Ind.
	FP 741 657	Carbide and Carbon
Aethanol . . . . .	AP 2 057 429	Carbide and Carbon
	DRP 579 048	I. G.
	EP 255 837	L. A. van Dyk
	FP 676 424	I. G.
Diäthyläther . . . . .	AP 2 057 429	Carbide and Carbon
	DRP 676 627	I. G.
Dibutyläther . . . . .	AP 2 057 429	Carbide and Carbon
	EP 366 897	Imp. Chem. Ind.
Aethylacetat . . . . .	EP 319 591	Du Pont
	EP 366 897	Imp. Chem. Ind.
	FP 741 657	Carbide and Carbon
Butylacetat . . . . .	FP 741 657	Carbide and Carbon

(Fortsetzung Tabelle 1)

Lösungsmittel	Patent	Patentnehmer
Aceton . . . . .	AP 1 775 882 DRP 636 315 EP 319 588/91 FP 709 562 FF 741 657 FF 748 972	Carbide and Carbon Carbide and Carbon Du Pont Du Pont Carbide and Carbon Carbide and Carbon
1,2-Dichloräthan . . . (Aethylenchlorid)	DRP 579 048 EP 255 837 EP 319 588/91 FP 676 424	I. G. L. A. van Dyk Du Pont I. G.
1,1,2-Trichloräthan . . (Trichloräthylen)	DRP 666 415	I. G.
1,1,2,2-Tetrachloräthan .	FP 741 657 FP 820 749	Carbide and Carbon I. G.
1,2-Dichlorpropan . .	FP 741 657	Carbide and Carbon
Aethylenchlorhydrin .	DRP 647 116	I. G.
<b>B. Aromatische</b>		
Benzol . . . . .	DRP 579 048 EP 319 588/91	I. G. Du Pont
Toluol . . . . .	EP 319 588/91 EP 366 897 EP 377 653	Du Pont Imp. Chem. Ind. Du Pont
Xylol . . . . .	FP 741 657	Carbide and Carbon
Chlorbenzol . . . . .	EP 255 837 EP 319 588/91 FP 741 657	L. A. van Dyk Du Pont Carbide and Carbon
Di- und Trichlorbenzol .	AP 2 249 915/17	Dow Comp.
<b>C. Heterocyclische und Gemische</b>		
Dioxan . . . . .	DRP 676 627	I. G.
Benzin . . . . .	EP 366 897	Imp. Chem. Ind.
Solventnaphtha . . .	EP 319 588	Du Pont
Ligroin . . . . .	DRP 579 048	I. G.

Monomeres, durch Druck oder Kühlung verflüssigtes Vinylchlorid ist mit allen üblichen organischen Lösungsmitteln unbeschränkt mischbar, das Polymere je nach seinem Polymerisationsgrad sehr schwer oder praktisch gar nicht löslich; gut lösen einzig Tetrahydrofuran und ähnliche Heterocyclen. Technisches Polyvinylchlorid zeichnet sich ja gerade durch seine Resistenz gegenüber den meisten organischen Flüssigkeiten aus: Seine Unlöslichkeit ist größer als die der meisten andern hochpolymeren Stoffe ähnlicher Molekülgröße. Die in mehreren Patenten (68) zu findende Bemerkung, daß als Verdünnungsmittel eines verwendet werden solle, welches „das Monomere leicht, das Polymere schwer“ löst, scheint deshalb ein Pleonasmus zu sein.

Nähere Untersuchungen, die mit verschiedenen der in Tabelle 1 aufgezählten Stoffen gemacht wurden, zeigten aber, daß diese Aussage in zwar etwas unklarer Ausdrucksweise eine wichtige Tatsache enthält: Bei Verwendung von Lösungsmitteln, in denen das Polymere praktisch überhaupt nicht löslich ist (niedere Paraffinkohlenwasserstoffe, aliphatische Alkohole u. a.) entstehen nämlich schon rein äußerlich „besser“ aussehende, rein weiße Polymerisate. Im Gegensatz dazu bilden sich bei sonst gleichen Bedingungen (Temperatur, Katalysatormenge) mit Toluol, Dioxan und Essigester, die ein etwas größeres (absolut gemessen aber immer noch sehr kleines) Lösungsvermögen für Polyvinylchlorid besitzen, spröde, unansehnliche braune oder graue Massen, deren Polymerisationsgrad viel weniger hoch ist. Der gegenüber dem theoretischen Wert zu kleine Chlorgehalt des Polymerisates deutet auf eine weitgehende Zersetzung des Moleküls<sup>19)</sup>. Tabelle 2 gibt Aufschluß über diese Versuche.

Die erwähnte unklare Umschreibung des Lösungsmittels scheint demnach so auszulegen zu sein, daß nur solche Flüssigkeiten in Frage kommen, die das Polymere *extrem* schlecht lösen, nicht aber solche, die Polyvinylchlorid wenn auch schlecht, aber für diesen Zweck doch noch zu leicht lösen. Wohl in Betracht kommen diese hingegen in den Fällen, wo zwecks Gewinn-

---

<sup>19)</sup> Vgl. Seite 51 ff.



nung löslicher Produkte ein niederer Polymerisationsgrad vorteilhaft ist.

Tabelle 2

Wirkung des Lösungsmittels auf Polymerisationsgrad  
und Zusammensetzung von Polyvinylchlorid

Produkt	Lösungs- mittel	Polymerisations- temperatur	Polym.-grad (viscosim.)	Chlorgehalt (ber.: 56,73 %)
B 1	Methanol	80°	310	55,98 %
B 10	Toluol	85°	87	53,30 %
B 11	Hexan	80°	295	55,73 %
B 12	Dioxan	80°	100	52,52 %

Umgekehrt sind Lösungsmittel wie Methanol geeignet zur Gewinnung von höhermolekularen Stoffen. Ein noch schlechteres Lösevermögen als Methanol hat Wasser, und es versteht sich, daß man versucht hat, es zur Darstellung von sehr hochpolymerem Vinylchlorid zu verwenden. Da es sich aber auch mit dem Monomeren nicht mischen läßt, entwickelte sich daraus das Emulsionsverfahren als technisch weitestwichtige Polymerisationsmethode. Trotzdem die Polymerisation in wässriger Dispersion heute für Polyvinylchlorid wohl fast ausschließlich angewendet wird, lassen sich mehrere prinzipielle Untersuchungen über den Reaktionsverlauf besser in Lösung verfolgen, da dann zusätzliche Einflüsse (Art der Emulgatoren, Tröpfchengröße etc.) nicht berücksichtigt werden müssen. —

Der Polymerisationsvorgang erfolgt bei Verwendung einer stark konzentrierten Vinylchloridlösung rascher und mit größerer Ausbeute als bei Mischungen, bei denen der Anteil des Lösungsmittels überwiegt. Andererseits fällt bei diesen das Polymerisat in feinerer Pulverform aus, wodurch die Gewähr für einen homogenen Reaktionsverlauf eher gegeben ist. Im größten Teil der Patente wird ungefähr die  $\frac{2}{3}$ —3-fache Menge Lösungsmittel im Bezug auf Vinylchlorid zur Anwendung gebracht. Bei eigenen Versuchen wurden bei Verwendung verschieden großer Anteile Lösungsmittel unter sonst gleichen Bedingungen folgende Resultate erzielt (Tabelle 3):

Tabelle 3  
Einfluß der Lösungsmittelmenge auf die Polymerisation

Produkt	Teile Methanol pro 1 Teil Vinyl- chlorid <sup>20)</sup>	Ausbeute	Aussehen der Poly- merisate	Polym.- grad
B 3	0 (Blockpolym.)	93 %	hart, spröde, gla- sig, inhomogen, braun.	180-320 <sup>21)</sup>
B 45	1	76 %	weiß, spröde Klumpen bildend.	250
B 46	2	36 %	{ weiß; feines, lockeres Pulver	170
B 47	4,2	12 %		130

Bei längerer Polymerisationsdauer lassen sich auch bei großen Verdünnungen höhere Ausbeuten erreichen (Tabelle 4). Da die Reaktion bei größeren Mengen Peroxyd auch rascher erfolgt und deshalb der Umsatz bei gleicher Dauer höher wird, ist auch dadurch eine Variation der zu erzielenden Ausbeute möglich.

Ob der Polymerisationsgrad der am Anfang gebildeten Makromoleküle kleiner oder größer ist als derjenige der zuletzt entstandenen, ist beim Vinylchlorid noch nicht bekannt. Nach H. Sueß, K. Pilch und H. Rudorfer (69) zeigt Styrol die Eigenschaft, daß das Molekulargewicht bei der Lösungspolymerisation parallel der Reaktionsdauer etwas zunimmt, bei der Blockpolymerisation jedoch etwas abnimmt. Unsere Versuche mit Vinylchlorid in Lösung ergaben, daß der Polymerisationsgrad des fast vollständig umgesetzten rund doppelt so hoch ist als der des anfänglich gebildeten Produktes (Tabelle 4). Diese Resultate stehen in schroffem und uns unerklärlichem Gegensatz zu den von Staudinger und Mitarbeitern (70) beim Polystyrol ermittelten, wonach der Bruchteil der Substanz, der sich bereits umgesetzt hat, immer schon die endgültige Molekellänge besitzt.

<sup>20)</sup> Gewichtsteile Methanol und Vinylchlorid.

<sup>21)</sup> Inhomogen!

Bei zu langem Erhitzen werden die Makromoleküle wieder etwas abgebaut, sodaß die Werte für den Polymerisationsgrad sinken (Versuche B 35—36).

Tabelle 4

Einfluß der Reaktionsdauer bei der Lösungspolymerisation

Produkt	Reaktionsdauer	Temperatur	Umsatz	Polymerisationsgrad
B 38	3½ Std.	60°	3,7 %	90
B 39	10 „	60°	12 %	110
B 40	20 „	60°	37 %	130
B 41	44 „	60°	92 %	170
B 36 <sup>22)</sup>	42 „	80°	—	230
B 35	64 „	80°	—	200

Die von der Darstellung der meisten hochmolekularen Stoffe bekannte Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Reaktionstemperatur wurde beim Vinylchlorid bestätigt: Sie stehen im umgekehrten Verhältnis zueinander; 35—40° ist die tiefste Temperatur, bei der mit Katalysatoren die Polymerisation noch erfolgt, es bilden sich dabei relativ hochpolymere Körper. Eine obere Grenze der Temperatur läßt sich nicht angeben, wie bereits erwähnt und später noch erörtert wird.

Tabelle 5

Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Reaktionstemperatur

Produkt	Temperatur	Polym.-grad
G 10	110°	110
G 9	70°	250
B 32	40°	850

Von den Polymerisationskatalysatoren wurden bereits einige in der Einleitung dieses Abschnittes aufgezählt. Für die

<sup>22)</sup> Da B 35 und B 36 unter andern Reaktionsbedingungen (vgl. experimenteller Teil) hergestellt wurden wie B 38—41, so lassen sie sich nicht mit jenen vergleichen.

Lösungspolymerisation ist Benzoylperoxyd der gebräuchlichste, auch in dieser Arbeit wurde es als Standardkatalysator benützt. Nach Patentangaben der Carbide and Carbon (71) soll es aber den Nachteil haben, daß die Entfernung der relativ großen Mengen (0,8—3 % Benzoylperoxyd, bezogen auf Vinylchlorid) aus den polymeren Massen zusätzliche Maßnahmen notwendig macht. Dies soll bei Verwendung von Acetylbenzoylperoxyd vermeidbar sein. Die damit erhaltenen Produkte sollen auch eine größere Widerstandsfähigkeit gegen Hitze und Licht haben.

Eigene Versuche erwiesen, daß in gleichen Mengen Acetylbenzoyl- und Benzoylperoxyd ungefähr den selben Einfluß haben, daß aber beim Acetylderivat die Minimalkonzentration, mit der bei mäßiger Erwärmung die Polymerisation eintritt, etwa dreimal kleiner (0,25 %) ist als beim Benzoylderivat.

Tabelle 6

Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Katalysatormenge und -art

Produkt	Katalysatormenge		Polymerisationsgrad
	Benzoylperoxyd	Acetylbenzoylperoxyd	
B 44	2,88 %	—	110
B 43	2,07 %	—	125
B 41	1,75 %	—	170
B 45	1,07 %	—	250
G 11	—	1,25 %	220
G 4	0,80 %	—	405
B 29	—	0,25 %	760

Dies ist von Bedeutung für die Tatsache, daß der Polymerisationsgrad im umgekehrten Sinne abhängig ist von der Katalysatorkonzentration, was bei allen Vinylpolymerisaten der Fall ist. Acetylbenzoylperoxyd ermöglicht also, dank seiner Anwendung in kleinern Mengen, die Gewinnung höherpolymerer Produkte.

#### *d.) Emulsionspolymerisation*

Daß mit diesem Verfahren sehr hochmolekulare Massen zu erwarten sind, wurde bereits im letzten Kapitel angedeutet. Außerdem hat es noch den Vorteil, daß dabei, da meist Wasser als Dispersionsmittel dient, keine wertvollern Lösungsmittel gebraucht werden.

Den Uebergang zu den Emulsionsverfahren bildet ein Patent von E. H a n s c h k e (72), nach welchem mit bis zu 40 % Wasserzusatz zu Methanol als Lösungsmittel größere Ausbeuten und Produkte höherer Viskosität erhalten werden. Die Mischbarkeit des Vinylchlorids mit wässrigen Alkoholen ist stark temperaturabhängig; sobald sie aber bei der Polymerisationstemperatur nicht mehr vollständig ist, so muß das Vinylchlorid durch spezielle Vorkehrungen in Emulsion gebracht werden.

Zur Erzielung höchstmolekularen Polyvinylchlorids ist diese Beobachtung von H a n s c h k e von grundlegender Bedeutung. Nach eigenen Versuchen erhält man dabei Produkte, die einen 2—6 mal höhern Polymerisationsgrad besitzen gegenüber solchen, die unter sonst gleichen Bedingungen in Methanol ohne Wasserzusatz gebildet worden waren. In Emulsion sind Produkte mit Molekulargewichten über 100 000 mühelos erhältlich, dagegen hatte das höchstmolekulare Produkt der Lösungspolymerisation ein solches von 53 000<sup>23)</sup>, obschon es in jeder Beziehung unter den dafür günstigsten Bedingungen hergestellt wurde. Figur 3 zeigt an einer Versuchsserie die Wirkung der Wasserzugabe auf den Polymerisationsgrad.

Nach S t a u d i n g e r und W. F r o s t (70) beruht die Entstehung dieser Höherpolymeren bei der Emulsionsmethode darauf, daß die Polymerisationsaktivierungsgeschwindigkeit<sup>24)</sup> viel größer ist, ohne daß auch die Abbruchsreaktion rascher verläuft. Deshalb ist auch die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit größer.

Wenn sich Vinylchlorid bei der Reaktionstemperatur nicht mehr mit dem Verdünnungsmittel mischen läßt, sind besondere

---

<sup>23)</sup> Produkt B 32, vgl. Tab. 5.

<sup>24)</sup> Ueber die Reaktionskinetik der Polymerisation vgl. Seite 59.

Maßnahmen zur innigen Verteilung der beiden Flüssigkeiten ineinander nötig. Diese Emulgierung wird am einfachsten durch Schütteln oder Rühren unter Zusatz eines Emulgators erreicht. Einen Ueberblick der in Frage kommenden Stoffe gibt Tabelle 7. Dabei wird nicht das in Tropfenform, sondern das in Wasser gelöste Vinylchlorid polymerisiert, das dann aus den emulgierten Partikeln ständig erneuert wird (73). Da Vinylchlorid in Wasser eine gewisse, wenn auch kleine Löslichkeit besitzt, ist es verständlich, daß es auch ohne Zusatz von Emulsionsmitteln in Wasser polymerisiert werden kann (74).

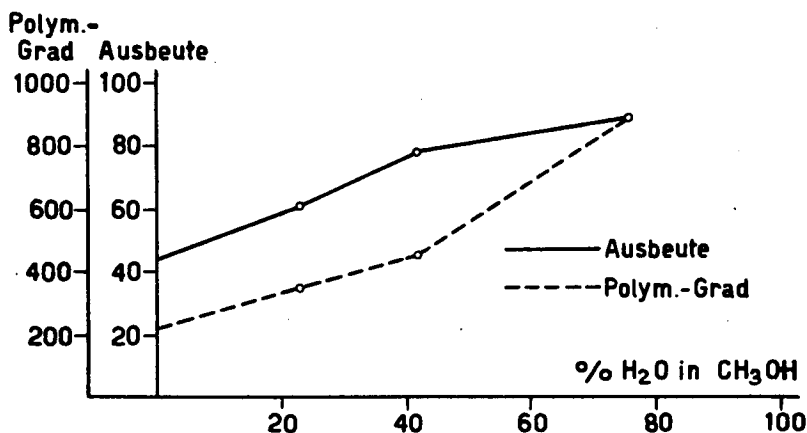


Fig. 3

Wirkung der Wasserzugabe zum Lösungsmittel  
(Methanol) auf den Polymerisationsgrad  
und die Ausbeute

Nach eigenen Beobachtungen erfolgt die Polymerisation ohne Emulgatoren nur dann glatt, wenn andere Zusätze beigegeben werden: z. B. durch 5—20 % Methanol<sup>25)</sup>, wodurch die Löslichkeit vergrößert wird oder durch Essigsäureanhydrid, welches nach verschiedenen Patentangaben (75) die Wirkung der Katalysatoren (anorganische Persalze) erhöht.

Für die mit Emulgatoren erfolgten Versuche verwendeten wir Fettkoholsulfoester (Gardinol) und Isopropyl-naphthalin-sulfosäurederivate (Nekal BX) mit gutem Erfolg. Hingegen ver-

<sup>25)</sup> Bezogen auf die Menge Wasser.

hinderten Sapamine die Polymerisation vollständig. Der Grund dafür liegt im Amingehalt dieser Produkte, wie in einem spätern Kapitel gezeigt werden wird.

Tabelle 7

Einige Vinylchlorid-Polymerisationsemulgatoren

Patent	Patentnehmer	Emulgator
DRP 662 121	I. G.	1-Oxyoctadecansulfosäure.
DRP 675 146	I. G.	Oelsäure, Harze, Wachse, Cellulose-derivate, mastizierter Kautschuk.
EP 427 494	Imp. Chem. Ind.	Stärke, Traganth, Gummi arabicum, Agar, Fischleim, Gelatine.
FP 798 036	I. G.	Hochmolekulare homöopolare Verbindungen mit vielen OH- oder COOH-Gruppen, z. B. Polyvinylalkohol, teilweise verseifte Polyvinylester.
FP 801 034	Chem. Forschungsgesellschaft München	Methylcellulose, wasserlösliche Polyvinyläther, Aldehyd-Phenol- oder Harnstoffkondensate.
FP 803 171	Röhm-Haas A.-G.	Kaolin, Talkum, Bariumsulfat, Kieselgur, Aluminium- und Ferrihydroxyd, Acrylsäureharze.

Die Produkte der Emulsionspolymerisation fallen nur teilweise aus, ein beträchtlicher Anteil bildet in Wasser eine unfiltrierbare Suspension, die wir durch Zusatz von Methanol und löslichen anorganischen Verbindungen koagulieren konnten. Von letztern eignen sich besonders Ferrichlorid und Natronlauge, in etwas geringerem Maße auch Bariumchlorid, Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure. Die Wirkung von Kochsalz ist gering, Ammoniak und Blei-(II)-nitrat haben praktisch überhaupt keinen koagulierenden Einfluß. In der Technik soll ein Verdünnungsverfahren (76) gebräuchlich sein, bei dem das emulgierte Polymerisat in einem heißen Gasstrom zerstäubt wird.

Neben dem bereits erwähnten Vorteil — die Erreichung eines sehr hohen Polymerisationsgrades — weist die Emulsionsmethode noch einen raschern und vollständign Verlauf auf als

die Lösungspolymerisation. Während dort Ausbeuten von über 90 % nur bei langer Polymerisationsdauer erreichbar sind<sup>26)</sup>, ist dies bei Emulsionspolymerisaten bereits in der Hälfte der Zeit möglich.

Während in Lösung meist organische Peroxyde als Katalysatoren verwendet werden, kommen für die Emulsionspolymerisation vorwiegend anorganische sauerstoffabgebende Verbindungen in Frage, so Wasserstoffsuperoxyd, Perborat, Persulfate (Salze der Caro'schen und der Perschwefelsäure). Außerdem wird Borfluorid und Zinntetrachlorid erwähnt (77). Nach einem Patent der Phillips Petroleum Co. (78) wirkt schweflige Säure auch katalytisch, während aber A. Wacker (79) SO<sub>2</sub> umgekehrt als Katalysationsverzögerer gebraucht! Die I. G. erhält Emulsionspolymerisate auch in Gegenwart von Schwefelsäure und Peroxyden der Essig- und Benzoesäure (80) und koaguliert sie durch Elektrophorese.

Tabelle 8  
Wirkung von Emulgatoren und Katalysatoren

Produkt	Katalysator % in Bezug auf Vinylchlorid	Emulgator % in Bezug auf Gesamtdispersionsmittel	Temperatur	Eintritt d. Reaktion nach	Polymer- grad	Aus- beute
B 50	1,0% Benzoyl- peroxyd	57% Methanol	76°	4 Std.	450	78 %
B 30	0,7% Benzoyl- peroxyd	10% Methanol	40°	8 Std.	2200	75 %
B 51	1,2% Perborat 1,2% Acetanhyd.	—	40°	4 Std.	1850	92 %
B 52	1,2% Perborat	—	50° u. 70°	keine Reaktion	—	—
B 53	0,5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	—	50°	14 Std.	230	—
B 54	1,5% Perborat	1,0% Nekal BX	100°	4 Tage	110	4,5 %
B 55	1,5% Perborat	1,0% Gardinol	100°	4 Tage	105	9,2 %
G 5	1,4% Perborat 1% Essigsäure	0,2% Nekal BX	76°	6 Std.	325	90 %
B 60a	1,5% Perborat 1,5% Acetanhyd.	0,8% Nekal BX	55°	3 Std.	990	92 %
B 60b	1,5% Perborat 1,5% Acetanhyd.	0,8% Gardinol	55°	2½ Std.	1090	91 %

<sup>26)</sup> Vgl. Tabelle 4, Seite 43.



Die wichtigsten dieser Katalysatoren wurden untersucht (Tabelle 8). Einige in der Technik schon gemachte Beobachtungen konnten dabei bestätigt werden: Wasserstoffsuperoxyd und besonders Natriumperborat sind allein nur schlechte Katalysatoren, ohne Emulgator tritt beim Perborat die Polymerisation überhaupt innert längerer Zeit nicht ein. Ihre Wirkung wird durch Zugabe von Säureanhydriden, wie erwähnt, stark gesteigert.

#### *e.) Polymerisationsinhibitoren*

Bis vor kurzem ging die Entwicklung der Polymerisationstechnik fast ausschließlich in der Richtung der Erzielung möglichst hochmolekularer Produkte, was ja ein Hauptgrund für die heutige Bedeutung des Emulsionsverfahrens ist. Für Lackzwecke zum Beispiel aber sind Polymerisate von solch hoher Viskosität unerwünscht wegen ihren schlechten Löslicheitseigenschaften. Ohne auf die andern Vorteile der Emulsionspolymerisation zu verzichten, ist es möglich, durch Zusätze, die die Abbruchreaktion beschleunigen, weniger hochmolekulare Produkte zu bekommen. Es werden dafür unter andern kleine Mengen Ascorbinsäure (81), Phenole (besonders Hydrochinon und Pyrogallol) (82, 79), Pyridin, aromatische Amine, Harnstoff, Nitrobenzol und verschiedene Schwefelverbindungen ( $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ) (79) gebraucht.

Diese Stoffe, welche je nach Menge und Wirksamkeit die Polymerisation hemmen oder ganz verunmöglichen, werden Inhibitoren genannt. Außer dem oben beschriebenen Zweck benützt man sie seit längerer Zeit zur Stabilisierung von monomeren Vinylverbindungen, Aldehyden etc., die alle leicht zur Polymerenbildung neigen. Bei dem dafür besonders bekannten Hydrochinon (83) soll dies aber nur in Anwesenheit von Sauerstoff wegen der dadurch hervorgerufenen Oxydation zu Chinon der Fall sein (84). Außer den bereits aufgezählten Stoffen kommt als Stabilisator für die Lichtpolymerisation nach K u t s c h e r o w (85) auch Jod in Betracht. S t a r k w e a t h e r und T a y l o r (86) erwähnen elementaren Schwefel als Antikatalysator für Vinylacetat. Im weitern sind auch einige Metalle und Me-

tallsalze als Inhibitoren bekannt, z. B. Eisen, Kupfer, Zink und ihre Salze (87). A. G u y e r und H. S c h ü t z e (88) haben die Wirkung verschiedenartiger Stoffe auf Vinylbromid untersucht und gefunden, daß sowohl bei den Katalysatoren wie bei den Inhibitoren Stoffe von ganz verschiedenem chemischem Charakter anzutreffen sind, sodaß also auf Grund des Verhaltens irgendeiner Verbindung keine sicheren Angaben über ihren Polymerisationseinfluß gemacht werden können.

Die Beobachtung von K u t s c h e r o w schien von Interesse, weil andererseits Jod bei Styrol katalytisch wirken soll. Da zudem die gebräuchlichsten Polymerisationsbeschleuniger Oxydationsmittel sind, schien die gegenteilige Wirkung des Jodes paradox. Die Mitteilung von K u t s c h e r o w kann aber bestätigt werden: Nicht nur bei der durch Licht hervorgerufenen Reaktion, sondern auch in Lösung, mit und ohne Zusatz von Benzoylperoxyd, erfolgt nie eine Polymerisation des Vinylchlorides. Brom hat dagegen fast keinen Einfluß, es verhindert die Polymerisation nur in unbedeutendem Maße. Wie zu erwarten, reagiert es jedoch ziemlich rasch mit dem Monomeren unter Bildung von 1,2-Dibrom-1-chloräthan. Dies sind neue Beweise für die oben skizzierte Ansicht von G u y e r und S c h ü t z e.

Zufällige Beobachtungen<sup>27)</sup> regten uns dazu an, verschiedene Amine als Zusatz zu Polymerisationsansätzen zu verwenden. Aromatische, aliphatische wie heterocyclische Amine hemmten alle in mehr oder weniger starkem Maße die Polymerisation auch dann, wenn sie in sehr kleinen Mengen neben den üblichen Peroxydzusätzen zur Anwendung kamen. Die Annahme, daß das Peroxyd die Amine oxydiert hätte und deshalb jenes seine Aufgabe als Polymerisationskatalysator nicht mehr erfüllen könnte, erwies sich als falsch: Die hemmende Wirkung ist auch dann vorhanden, wenn das Peroxyd im Ueberschuß (Molverhältnis Amin-Peroxyd 1:10) vorhanden ist. Außerdem tritt die Polymerisation normalerweise ja auch ohne Katalysatoren ein, wenn auch viel langsamer.

---

<sup>27)</sup> Wir versuchten erfolglos Vinylchlorid mit Sapamin „Ciba“ als Emulgator, sowie in Mischung mit Ricinusöl, das mit Hilfe von Anilin dehydratisiert worden war, zu polymerisieren.

Nicht alle untersuchten Amine sind gleich starke Inhibitoren: Sehr ausgeprägt ist die Wirkung vor allem beim Anilin, fast ebenso stark beim Methylanilin und Pyrazolderivaten (Antipyrin<sup>28)</sup> und Pyramidon<sup>29</sup>), Oleyl- und Stearylsapamin<sup>30</sup>). Acetanilid hemmt in weniger großem Maße, und Dimethylanilin erwies sich als ziemlich milder Antikatalysator, obschon sich auch in diesem Fall noch eine deutliche Erschwerung der Polymerisation durch schlechte Ausbeute, kleinen Polymerisationsgrad und trägen Reaktionsverlauf bemerkbar macht.

### III. Versuche mit polymerem Vinylchlorid

#### 1. Elementarzusammensetzung

Es ist bekannt, daß Polymerisationsprodukte aus Vinylchlorid auch beim Fehlen irgendwelcher Verunreinigungen des Monomeren eine der Formel  $(C_2H_3Cl)_n$  nicht genau entsprechende Zusammensetzung haben, indem der Chlorgehalt meist um 0,5—1 % und mehr unter dem theoretischen Wert liegt<sup>31</sup>).

Staudinger und Schneiders (61) beobachten diese Tatsache sowohl bei technischen wie selbsthergestellten Polyvinylchloriden. Sie vermuten, daß dies darauf beruht, daß ein Teil des Katalysators im Molekül verbleibt oder, was ihnen wahrscheinlicher scheint, daß eine durch Molekülverzweigungen hervorgerufene Chlorwasserstoffabspaltung eingetreten ist. Dies ließe sich nach der Ansicht dieser Autoren mit dem Gang der  $K_m$ -Werte bei den Viskositätsbestimmungen in Zusammenhang bringen<sup>32</sup>).

<sup>28)</sup> 1-Phenyl-3-methyl-5-methoxypyrazol.

<sup>29)</sup> N-Dimethylamino-(4)-1-phenyl-3-methyl-5-methoxypyrazol.

<sup>30)</sup>  $R-CO-NH-CH_2-CH_2-N \begin{matrix} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix} \cdot HCl$  Stearylsapamin:  $R = C_{17}H_{33}$   
Oleylsapamin:  $R = C_{17}H_{33}$

<sup>31)</sup> Berechnet für  $(C_2H_3Cl)_n$ : C 38,43 %  
H 4,84 %  
Cl 56,73 %.

<sup>32)</sup> Vgl. Seite 32 ff.

Eine Beobachtung, die an Analysen von Fraktionen selbsthergestellter Produkte gemacht wurde, schien anfänglich die letztere Vermutung zu stützen: Es zeigte sich, daß die schwerstlöslichen Fraktionen (hergestellt durch fraktioniertes Ausfällen mit Methanol aus einer Dioxanlösung) einen höhern Chlorgehalt hatten (Tabelle 9). Die Zweifel, ob es sich dabei überhaupt um eine einzige polymerhomologe Reihe handelt (bei der sich die verschiedene Löslichkeit einzig durch die wechselnde Länge der Fadenmoleküle erklärt), waren also berechtigt, denn die Analysenergebnisse deuten auf eine verschiedenartige Zusammensetzung der Fraktionen. Da es von verschiedenen Beispielen bekannt ist, daß verzweigte Moleküle leichter löslich sind als ihre fadenförmigen Isomeren (89), und der zu kleine Chlorgehalt bereits mit der Bildung von Verzweigungen in Zusammenhang gebracht wurde, lag die Vermutung nahe, daß sich in den schwerlöslichen Fraktionen vorwiegend Moleküle von reinem Fadentyp und der „richtigen“ Elementarzusammensetzung anreichern, daß hingegen in den leichterlöslichen sich die durch kleinern Chlorgehalt und Verzweigungen irgendwelcher Art gekennzeichneten Moleküle vorfinden.

Tabelle 9  
Chlorgehalt und Polymerisationsgrad von  
fraktioniertem Polyvinylchlorid

Fraktion	Chlorgehalt	Polym.-grad	Ausgefällt nach
G 9 a	56,15 %	321	1 Tag
G 9 b	—	274	2 Tagen
G 9 c	I 55,24 %	214	3 Tagen
	II 55,13 %	—	
G 9 d	54,82 %	124	5 Tagen

Dieser Schluß konnte aber durch zwei einfache Beweise widerlegt werden:

1. Eine Analyse des unfraktionierten Produktes sollte einen auf Grund der Fraktionsbestimmungen berechenbaren durchschnittlichen Chlorgehalt ergeben. Sie stimmte aber im

obigen Fall mit dem theoretischen Wert (Cl ber. 56,73 %) sehr gut überein, ja lag sogar (innerhalb der Fehlergrenze) etwas über demselben:

Produkt G 9: Cl gef. 56,82 %.

2. Ein weiterer Chlorverlust trat bei allen Fraktionen auf, wenn diese wieder für einige Zeit in Lösung gebracht wurden.

Aus beiden Beobachtungen ist ersichtlich, daß es sich nicht um Fraktionen handelt, die von v o r n e h e r e i n eine andere Struktur haben und deshalb nicht der gleichen polymer-homologen Reihe angehören, sondern daß Polyvinylchlorid in Lösung unbeständig ist, indem es dabei Chlor in irgendeiner Form abspaltet. Wie aus Tabelle 9 ersichtlich, befinden sich die leichter löslichen Fraktionen länger in Lösung. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Ausfällung nach Zugabe des Methanols nicht sogleich abgetrennt werden konnte, da sich frisch gefälltes Polyvinylchlorid nur schwer filtrieren läßt.

Das Chlor wird in Form von Salzsäure abgespalten. Es wurde mit genügender Genauigkeit nachgewiesen, daß dabei keine andern Produkte entstehen, indem alles auf Grund der Elementaranalyse fehlende Chlor als Salzsäure im Lösungsmittel (Dioxan und Tetrahydrofuran) vorhanden ist. Die Geschwindigkeit der Zersetzung nimmt allmählich ab. Es konnte jedoch auch bei während 4 Monaten gelöstem Polyvinylchlorid nicht beobachtet werden, daß sie ganz zum Stillstand käme. In siedenden Lösungsmitteln geht die Abspaltung natürlich rascher vor sich. Parallel mit der Entwicklung von Chlorwasserstoff erfolgt eine zwar nicht sehr erhebliche Verminderung des Polymerisationsgrades<sup>33)</sup>.

W. W e h r (90) hat den Einfluß von Peroxyden auf Lösungen hochmolekularer Verbindungen untersucht und unter andern auch bei Polyvinylchlorid eine bedeutend stärkere Abnahme des Polymerisationsgrades als bei peroxydfreien Lösungen beobachtet. Nach eigenen Versuchen ist außerdem die Abspaltung

---

<sup>33)</sup> Die Vergleiche zwischen Chloridbestimmungen des Waschwassers und den Analysenresultaten befinden sich im experimentellen Teil (Tabelle 19).

von Chlorwasserstoff bei Anwesenheit kleiner Mengen Benzoylperoxyd rund doppelt so groß. —

Während die Chlorwasserstoffabspaltung in Lösung noch nirgends in der Literatur beschrieben ist, haben *S t a u d i n g e r* und *S c h n e i d e r s* die besonders für die technische Verarbeitung zu Preßmaßen unangenehme Eigenschaft des Polyvinylchlorids, in festem Zustand in der Hitze Salzsäure abzuspalten, geprüft. Sie fanden dabei, daß die höherpolymeren Produkte bei 156—174° etwas weniger Salzsäure abspalten als die niederpolymeren. Nach verschiedenen Patentangaben (91) wird die Unbeständigkeit des Polyvinylchlorids in der Hitze durch ein ungenügendes Auswaschen der Polymerisationskatalysatoren hervorgerufen. Auf Grund der bei Polyacrylsäurenitrilen beobachteten Blausäureentwicklung, die auf Einwirkung von Peroxyd zurückgeführt wird, schließen *W. K e r n* und *H. F e r n o n* (92), ohne eigene Versuche damit gemacht zu haben, auch bei Polyvinylchlorid auf analoge Verhältnisse. Um einerseits die Untersuchungen von *S t a u d i n g e r* und *S c h n e i d e r s* bei weniger hohen Temperaturen weiterzuführen, anderseits diese Patente zu prüfen, wurde die Salzsäureabspaltung bei einem sehr hochmolekularen Polymerisat ( $P=2200$ ) und einem solchen, das ohne Peroxyd durch Belichten hergestellt wurde, bei 100° verfolgt.

Bei letzterem konnte auch eine Salzsäureentwicklung beobachtet werden: Ein Beweis dafür, daß Verunreinigungen nicht der alleinige Grund derselben sind.

Das hochpolymere Produkt spaltete auch bei 100° merklich Salzsäure ab, und gleichzeitig sank auch hier der Polymerisationsgrad (Fig. 4). Wie bei den analogen Versuchen beim gelösten Polyvinylchlorid sind beide Veränderungen am Anfang stärker und klingen bei länger andauerndem Erhitzen ab.

Zwischen der Abnahme des Polymerisationsgrades und der Salzsäureentwicklung besteht kein direkter Zusammenhang in der Weise, daß etwa die Spaltung eines Makromoleküls in zwei Teile von der Freisetzung von 1 oder 2 Molekülen Chlorwasserstoff begleitet ist. Aus den Resultaten der Figur 4 kann berechnet werden, daß zum Beispiel nach 25 Stunden pro Molekül Polyvinylchlorid im Durchschnitt 70 Moleküle Chlorwasserstoff

abgespalten werden, wobei aber während der selben Zeit der Polymerisationsgrad nicht einmal auf die Hälfte sinkt.

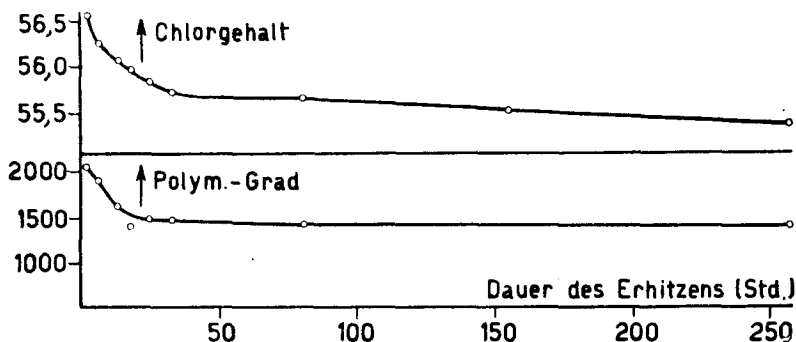


Fig. 4

Verhalten von Polyvinylchlorid bei 100°.

Durch diese Versuche kann der von Staudinger und Schneiders (61) u. a. beobachtete zu niedrige Chlorgehalt von Polyvinylchlorid noch auf eine dritte Art erklärt werden: Da die Polymerisation stets bei erhöhter Temperatur (40—100°) erfolgt, da dabei die zuerst gebildeten polymeren Teile bis zum Schluß der Reaktion längere Zeit (10—40 und mehr Std.) erwärmt bleiben und ferner bei Benützung bestimmter Verdünnungsmittel teilweise in Lösung gehen, ist es verständlich, daß dabei sekundär eine Chlorwasserstoffabspaltung aus den anfänglich der Formel  $(C_2H_3Cl)_n$  genau<sup>34)</sup> entsprechenden Partikeln stattfindet.

Diese neue Begründung des verminderten Chlorgehaltes wird durch vier Tatsachen bewiesen:

1. Den Einfluß des Lösevermögens des Verdünnungsmittels zeigt Tabelle 2<sup>35)</sup>. Der Chlorgehalt von in mittlern (Dioxan) und mäßig guten (Toluol) Lösungsmitteln dargestellten Polymerisaten ist deutlich kleiner als der solcher Produkte, die in sehr schlecht lösenden Flüssigkeiten (Methanol, Hexan) polymerisiert wurden.

<sup>34)</sup> Abgesehen von den Endgliedern.

<sup>35)</sup> Seite 41.

2. Das gemäß Elementaranalyse fehlende Chlor kann fast restlos als Salzsäure im Dispersionsmittel nachgewiesen werden. Auch S t a u d i n g e r und S c h n e i d e r s erwähnen kurz, daß die Azidität der Emulsion größer wird im Laufe der Polymerisationsreaktion (93). Mehrere quantitative Chloridbestimmungen ergaben eine befriedigende Uebereinstimmung mit der aus den Chloranalysen bestimmten Menge abgespaltener Salzsäure in unsern Versuchen. Dieser Beweis schließt wohl die Vermutung, daß die Elementarzusammensetzung durch eingebautes Peroxyd verändert würde, aus, nicht jedoch jene, daß Verzweigungen dafür verantwortlich sind.

3. Es ist bei Einhaltung niedriger Temperaturen leicht möglich, Polyvinylchlorid mit einem Chlorgehalt zu erhalten, der mit dem berechneten Wert innerhalb der Analysenfehlergrenzen sehr gut übereinstimmt (Tabelle 10).

4. Um die von Styrol her bekannte Tatsache, daß dort der Verzweigungsgrad mit zunehmender Polymerisationstemperatur größer wird (94), beim Vinylchlorid zu prüfen, wurde Polyvinylchlorid bei höherer Temperatur dargestellt, die Reaktion aber bald nach dem Ausfallen des Polymeren unterbrochen. Da dieses nun auch eine der Formel  $(C_2H_3Cl)_n$  gut entsprechende Zusammensetzung aufweist (Tabelle 10, Produkt G 9), ist bewiesen, daß auch bei höhern Temperaturen primär stets Polymerisate mit dem theoretisch erforderlichen Chlorgehalt entstehen.

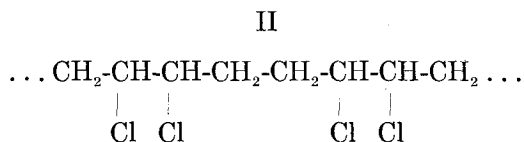
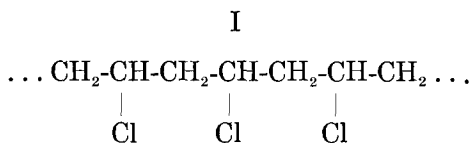
T a b e l l e 10

Elementarzusammensetzung von Polyvinylchlorid bei milden Reaktionsbedingungen					
Produkt	Reaktions- temp.	Analyse			Summe
		% C	% H	% Cl	
B 30	40°	—	—	56,62	—
G 6b	40°	—	—	56,81	—
G 9	70°	38,40	4,83	56,82	100,05
berechnet:		38,43	4,84	56,73	100,00



## 2. Chemische Reaktionen von Polyvinylchlorid

Polyvinylchlorid ist bekannt durch die Beständigkeit gegenüber chemischen Eingriffen. Zum Beispiel läßt es sich nicht, wie die organischen Vinylester, zum Polyvinylalkohol verseifen; Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat, Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd greifen es nicht oder nur langsam an. Abgesehen vom technischen Wert, den Vinylchloridkunststoffe dank dieser Resistenz erhalten, interessiert vor allem die Möglichkeit, durch Abbau oder Umsetzungen zu polymeranalogen Stoffen Einblick in die Struktur zu erhalten. Wegen seiner Reaktionsträgheit stehen aber dazu nur wenige Wege offen.



Die Frage, wie im Polymeren die Grundmoleküle zusammengelagert sind, ist heute entschieden. Wie schon Staudinger (61) vermutete, kommt nach C. S. Marvel und Mitarbeitern (95) dem Polyvinylchlorid Formel I zu. Sie behandelten eine Lösung des Polymerisates mit Zink und entzogen so nie mehr als 84—87 % des Chlors. Falls das Polymere die Struktur II hätte, so sollte ein vollständiger Entzug des Chlors auf diesem Wege möglich sein; im andern Fall erklärt man sich den Chlorrest so, daß angenommen wird, daß nur 2 Chloratome, die in 1,3-Stellung zueinander stehen, miteinander reagieren können. P. J. Flory (96) hatte bereits früher mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung nachgewiesen, daß bei derartigen Reaktionen 13,5 % aller Heteroatome nicht reagieren können, da sie zwischen bereits abgespaltenen Paaren (in 1,3-Stellung) isoliert

sind. Dies stimmt mit den Resultaten von Marvel verhältnismäßig gut überein, sodaß auch dadurch die Formel I belegt werden kann.

Beim oxydativen Abbau von Polyvinylchlorid ist deshalb zum Schluß Oxalsäure und nicht Bernsteinsäure zu erwarten. Beim Polyvinylacetat steht dies bereits seit einiger Zeit eindeutig fest (97), beim Bromid scheint es ziemlich sicher zu sein (98). Aus dem Chlorid jedoch erhielten Staudinger und Schneiders durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure stickstoff- und chlorhaltige Säuren, die nicht weiter identifiziert werden konnten. Bei eigenen Versuchen gelang es auch nicht, im Oxydationsgemisch Oxal- oder Bernsteinsäure nachzuweisen. Das stickstoffhaltige Abbauprodukt (0,90 % N) war immer noch polymer. —

Die Formel, die Marvel für Polyvinylchlorid aufstellte (I), läßt die Konstitution der Endglieder noch offen.

In diesem Zusammenhang schien uns vor allem die Frage nach dem Vorhandensein von Doppelbindungen, sei es nun bei den Endgliedern oder an beliebiger Stelle, von Interesse. Es wäre dann wahrscheinlich, daß dieselben durch die Einwirkung von Halogenen abgesättigt werden könnten.

Die Chlorierung von Polyvinylchlorid in Lösung ist ja eine technisch wichtige Reaktion. Die dabei gewonnenen Produkte zeichnen sich gegenüber Produkten aus normalem Polyvinylchlorid mit gleichem Molekulargewicht durch größere Löslichkeit aus. Durch diese Operation wird der Chlorgehalt des Polymeren von ca. 56 % (theoretisch 56,73 %) auf 63—66,8 % (99) erhöht.

Da die Chlorierung in Lösung und zudem bei erhöhter Temperatur erfolgt (50—100°), scheint es nicht ausgeschlossen, daß gemäß den im vorhergehenden Kapitel behandelten Tatsachen die Chlorierung in der Weise vor sich geht, daß zuerst Chlorwasserstoff abgespalten und dann an der entstandenen Doppelbindung 2 Chloratome angelagert werden.

Diese Annahme konnte, wenn auch nicht quantitativ, durch Versuche bestätigt werden: Polyvinylchlorid, das infolge Wärmeeinfluß im Lösungszustand noch einen Chlorgehalt von

54,64 % aufwies, konnte bei Zimmertemperatur bromiert werden unter gleichzeitiger erheblicher weiterer Chlorabspaltung<sup>36)</sup>. Im Gegensatz dazu nimmt unter gleichen Bedingungen ein Polymerisat, das eine mit den theoretischen Werten übereinstimmende Elementarzusammensetzung aufweist, kein Brom auf. Da die Analysengenauigkeit nicht derart groß ist, daß so kleine Brommengen neben dem Chlor nachgewiesen werden könnten, kann die Frage, ob eine Bromierung allfälliger endständiger Doppelbindungen erfolgt, nicht beantwortet werden.

### 3. Die Rolle des Katalysators

Untersuchungen über die Kinetik des Polymerisationsprozesses bei Vinylverbindungen (100) haben ergeben, daß es sich dabei um eine Kettenreaktion handelt, die in 3 Stufen verläuft: Zuerst wird ein Molekül des ungesättigten Monomeren aktiviert (Primärreaktion), an das sich dann andere Moleküle anlagern können, wobei größere Teilchen mit aktiven Stellen entstehen (Wachstumsreaktion). Während der 3. Stufe erfolgt die Stabilisierung der Makromoleküle (Abbruchreaktion).

Ueber die Art der Wirkung der die Polymerisation fördernden Zusätze sind wir heute noch im unklaren. Schon die Tatsache, daß einerseits Licht und Wärme, anderseits chemische Stoffe ganz verschiedenen Charakters einen katalytischen Einfluß haben, läßt sich chemisch nicht einfach erklären. Fest steht einzig, daß diese Stoffe nur die Primärreaktion beschleunigen. Diese 1. Stufe bestimmt die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit, da sie z. B. beim Styrol ungefähr  $10^{10}$  mal langsamer (101) verläuft als die Wachstumsreaktion. Der Polymerisationsabbruch wird durch die Inhibitoren katalysiert.

Von Interesse ist unseres Erachtens vor allem die Frage, ob die Katalysatoren in das fertige Molekül eingebaut sind, daß es sich also nicht um eine echte Katalyse handelt. Beim Polystyrol scheint es der Fall zu sein: W. Kern und H. Käm-

---

<sup>36)</sup> Gefunden: Cl 50,84 %, Br 3,99 %, vgl. Seite 101.

merer (102) polymerisierten wie bereits erwähnt Styrol mit p,p'-Dibromdibenzoylperoxyd und konnten auf elementaranalytischem Wege zeigen, daß dabei 2 ganze Peroxydmoleküle in das Makromolekül eingebaut werden. Unabhängig von Kern und Kämmerer haben zur gleichen Zeit Ch. C. Price, R. W. Kell und E. Krebs (103) ähnliche Versuche publiziert. Auch J. W. Breitenbach und V. Taglieber (104) glauben beim Polystyrol an eine chemische Addition des Peroxydes auf Grund des Sauerstoffgehaltes des Polymeren. Sie führen die Anlagerung jedoch auf eine mit der Abbruchsreaktion zusammenhängende Erscheinung zurück, an der sich das Peroxyd auch beteiligt.

Wie erwähnt, wurde auch beim Polyvinylchlorid der etwas zu niedrige Chlorgehalt unter anderm auch auf den mitpolymerisierten Katalysator zurückgeführt. Daß der Grund dafür aber einzig in den Polymerisationsbedingungen liegt, ist bereits eingehend erörtert worden. Um jedoch diese Frage auch auf ähnlichem Wege wie beim Styrol zu klären, wurde versucht Vinylchlorid mit m,m'- und p,p'-Dinitrodibenzoylperoxyd als Katalysator zu polymerisieren<sup>37)</sup>. Die Reaktion erfolgte jedoch in keinem Fall: die reaktionshemmende Wirkung der Nitrogruppe ist hier offenbar besonders groß, was nicht verwunderlich ist, da ja auch Nitrobenzol ein technisch verwendbarer Polymerisationsinhibitor ist (105).

Die Verwendung bromierter Benzoylperoxydderivate empfiehlt sich nicht, da die Bestimmung von Chlor und Brom nebeneinander dafür zu wenig genau ist. Hingegen läßt sich dies mit dem üblichen Benzoylperoxyd gut durchführen, da der Kohlenstoffgehalt desselben viel höher ist als derjenige des Vinylchlorids. Ein Gehalt an Peroxyd kann deshalb, abgesehen von der Sauerstoffdifferenzbestimmung und dem zu kleinen Chlorgehalt, die keine sichern Schlüsse zulassen, am besten am Kohlenstoffwert ermittelt werden.

Vinylchlorid wurde deshalb in üblicher Weise, aber mit ungewöhnlich viel Benzoylperoxydzusatz polymerisiert. Nach Aus-

---

<sup>37)</sup> Auch Kern und Kämmerer (loc. cit.) stellen Versuche mit Vinylchlorid und diesem Katalysator in Aussicht. Eine diesbezügliche Veröffentlichung ist aber bis heute nicht erfolgt.

waschen des anhaftenden Peroxydes<sup>38)</sup> ergab die Elementaranalyse:

(Prod. B 24)	Kohlenstoff	38,81 %
	Wasserstoff	4,90 %
	Chlor	56,31 %
		<hr/> 100,02 %

Unter Zugrundelegung des zu 220 bestimmten Polymerisationsgrades und (nach Kern und K ä m m e r e r) des Einbaus von 2 Molekülen Benzoylperoxyd pro Makromolekül werden jedoch für ein solches Produkt folgende Werte berechnet:

Kohlenstoff	39,47 %	(38,43 %)
Wasserstoff	4,82 %	( 4,84 %)
Chlor	54,80 %	(56,73 %)
Sauerstoff	0,91 %	( — — )

(In Klammern Elementarzusammensetzung von Vinylchlorid)

Aus dem Vergleich des für reines Vinylchlorid berechneten und des effektiv gefundenen Kohlenstoffwertes einerseits und dem für peroxydhaltiges Vinylchlorid andererseits berechneten Kohlenstoffgehaltes ergibt sich eindeutig, daß weniger als 2 Moleküle Peroxyd gebunden sein müssen. Daß die gefundenen Werte für alle drei Elemente mit denjenigen des reinen Vinylchlorids nicht innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen, hängt von den Reaktionsbedingungen ab, wie bereits klargelegt. Dies wird aus der Elementarzusammensetzung eines andern Produktes klar, welches unter milden Bedingungen hergestellt wurde, das aber infolge seines ungefähr gleichen Polymerisationsgrades (250) auch eine ähnliche Elementarzusammensetzung haben sollte, wie sie oben für peroxydhaltige Produkte berechnet wurde:

(Prod. G 9)	Kohlenstoff	38,40 %
	Wasserstoff	4,83 %
	Chlor	56,82 %
		<hr/> 100,05 %

Diese Werte zeigen eindeutig, daß eine Benzoylperoxydeinlagerung unter normalen Bedingungen beim Polyvinylchlorid nicht stattfindet.

<sup>38)</sup> Vgl. experimenteller Teil.

## Experimenteller Teil

# I. Monomeres Vinylchlorid

### 1. Darstellung von Vinylchlorid mit Quecksilberkatalysatoren

#### a.) Apparatur

Die hier beschriebene Apparatur wurde auch für alle Versuche mit andern in fester Form verwendeten Kontaktmassen benützt.

Das Reaktionsrohr (schwerschmelzbares Jenaerglas, lichte Weite 18 mm) ist auf eine Länge von 50 cm mit Heizdraht umwickelt, der mit Asbestpapier und -schnur isoliert ist. Die ganze heizbare Länge ist zudem noch von einem zweiten äußern Glasrohr umgeben. Von beiden Seiten ragt ein Thermoelement ca. 10 cm in den Heizraum des Rohres hinein. Beide Elemente sind mit je einem Millivoltmeter verbunden.

Acetylen und Chlorwasserstoff werden in einem Turm von ca. 500 ccm Inhalt gemischt und gelangen von dort in das Reaktionsrohr. Zur Verwendung kommt „Acetylen-Dissous“, das mittels eines Reduzierventils aus der Druckflasche entnommen und durch fünf Spiralwaschflaschen geleitet wird, die der Reihe nach halbgesättigte Natriumbisulfatlösung, 10 % Natronlauge, eine gesättigte Lösung von Jod in Kalilauge, 10 % Cuprichlorid in Salzsäure und nochmals 10 % Natronlauge enthalten. Durch einen Chlorcalciumturm und die Kapillare des Strömungsmessers gelangt es dann in das Mischgefäß. Das auf diese Art gereinigte Acetylen ist praktisch geruchlos.

Der Chlorwasserstoff wird in einem Kippapparat aus Ammonchlorid und konzentrierter Schwefelsäure hergestellt und

direkt von dort nach Passierung eines Tropfenfängers (zur Abscheidung von mitgehendem Schwefelsäureschaum, der sich bei längerem Gebrauch der Säure gerne bildet), eines Chlorcalciumturmes und des Strömungsmessers in den Mischurm geleitet. Chlorwasserstoff greift bekanntlich sowohl Kork wie Kautschuk an. Diese Stoffe werden deshalb weitgehend für Verbindungen, Verschlüsse usw. vermieden.

Die beiden Strömungsmesser enthalten reines Paraffinöl als Sperrflüssigkeit. Die Eichung erfolgt in der Weise, daß die Kalibrierung (in Litern pro Stunde) von vorneherein auf Normalbedingungen umgerechnet wird. So ist es in jedem Versuch leicht möglich, die Anzahl der durchgeleiteten Mole (22,4 l) der Gase zu bestimmen. Die kleinen täglichen Schwankungen des Barometerstandes und die infolge der örtlichen Verhältnisse unbedeutenden Temperaturdifferenzen werden dabei vernachlässigt.

Nach Passieren des Reaktionsrohres werden die Gase durch einen mit Natronkalk gefüllten Turm zur Bindung von nicht umgesetztem Chlorwasserstoff und durch einen solchen mit Chlorcalcium geleitet. Daran schließt sich das mit einem Kohlen säurekältegemisch gekühlte Kondensgefäß an. Eventuell noch vorhandenes Acetylen wird vom verflüssigten Vinylchlorid nur teilweise gelöst, es gelangt in den Abzug. Selbstverständlich darf dieser wegen den großen Explosionsgrenzen des Acetylens keine Lockflamme enthalten, sondern muß durch einen Ventilator entlüftet werden können.

#### *b.) Versuchsbeschreibung*

120 gr mit reiner konzentrierter Salzsäure gewaschenes und getrocknetes Silicagel werden mit einer heißen Lösung von 10 gr  $\text{HgCl}_2$  in 100 ccm Wasser gut verrührt und 24 Std. bei 120—130° getrocknet. Die farblose Kontaktmasse wird in den heizbaren Teil des Reaktionsrohres eingefüllt und dasselbe auf 200° erhitzt. Darauf wird ein konstanter Strom von je  $1,80 \pm 0,05$  l Acetylen und Chlorwasserstoff pro Stunde durchgeleitet.

Die gebildete Menge Vinylchlorid wird stündlich gewogen. Die theoretisch zu erwartende Ausbeute beträgt bei der ange-

gegebenen Strömungsgeschwindigkeit pro Stunde 0,0804 Mol, entsprechend 5,02 gr.

Das Vinylchlorid wird stets zur Reinigung nochmals destilliert. Es zeigt sich, daß das Produkt, abgesehen von den kleinen darin gelösten Mengen Acetylen, sowie von dem 1,1-Dichloräthan, auf das noch näher eingegangen wird, keine weiteren, beim fraktionierten Destillieren anfallenden Stoffe enthält.

$$Kp_{724 \text{ mm}} : -14,5^{\circ} \text{ (korr)}^{39}.$$

Bei Zimmertemperatur kann Vinylchlorid unter Zusatz einer Spur Hydrochinon monatelang unzersetzt in einer Druckflasche aufbewahrt werden. Ueber die dabei auftretenden Drucke unterrichtet die Tabelle, welche von Dana, Burdick und Jenkins (106) veröffentlicht wurde.

Es werden folgende Ausbeuten erhalten<sup>40</sup>):

1. Std.	2,7 gr,	entsprechend	54 %
2. „	3,2 „	„	64 %
3. „	3,6 „	„	72 %
4. „	4,0 „	„	80 %
5. „	4,3 „	„	86 %
6. „	4,4 „	„	88 %
7. „	4,9 „	„	96 %
8. „	5,1 „	„	(102 %)
9. „	5,0 „	„	100 %
10. „	5,1 „	„	(102 %)
15. „	5,0 „	„	100 %
20. „	5,0 „	„	100 %
40. „	5,1 „	„	(102 %)

Wird die Strömungsgeschwindigkeit vergrößert, so werden bei einem gebrauchten Katalysator beinahe gleich gute Ausbeuten erzielt (Tabelle 11). Die Temperatur beträgt dabei auch 200°.

<sup>39</sup>) Die Siedepunktangaben der Literatur schwanken zwischen  $-12^{\circ}$  und  $-18^{\circ}$ .

<sup>40</sup>) Diese Resultate sind der Figur 1 des allgemeinen Teiles zu Grunde gelegt.



Tabelle 11

**Vinylchloridausbeute bei verschiedenen  
Strömungsgeschwindigkeiten**

Acetylen l/Std.	HCl l/Std.	Versuchs- dauer	Ausbeute	
			gr	%
3,0	3,0	3¼	27,1	99,6
4,3	4,3	2	23,8	99,3
6,6	6,6	3	54,1	98,0

Die Wirksamkeit der Katalysatoren nimmt trotz starker Benützung nicht ab. Nach dem Durchleiten von je 500 Liter der Ausgangsgase ist die Ausbeute immer noch gleich.

Tabelle 12

**Vinylchloridausbeuten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen  
(Strömungsgeschwindigkeit je 1,8 l/Std.)**

Temperatur	Versuchsdauer	Ausbeute	
		gr	%
200°	siehe oben		100 %
165°	4	19,7	98 %
100°	2	9,0	89 %
100°	3½	15,0	86 %
25°	2	5,5	55 %
25°	3	6,8	45 %

Zur Temperaturtabelle sei noch die Beobachtung mitgeteilt, daß bei Verwendung der Kontaktmassen bei 20—25° die Temperatur im Reaktionsrohr innert der ersten drei Stunden auf 60° stieg und allmählich wieder auf 25° zurückging. —

Zur Bestimmung des 1,1-Dichloräthans wird das gekühlte Kondensgefäß ohne Zwischenschaltung der Reinigungstürme an das Reaktionsrohr angeschlossen, das Vinylchlorid samt Nebenprodukten und darin gelösten Ausgangsgasen verflüssigt, die bei Zimmertemperatur flüchtigen Teile (Vinylchlorid, Chlorwasserstoff und Acetylen) durch zwei Waschflaschen mit Natronlauge

abdestilliert und das reine Vinylchlorid wieder kondensiert. Zurück bleibt eine bald braun werdende Flüssigkeit. Bei der fraktionierten Destillation geht zuerst 1,1-Dichloräthan (Kp 55—57°) weg. Den Rückstand bilden Spuren eines braunen Harzes. Tabelle 13 gibt Aufschluß über die Abhängigkeit der 1,1-Dichloräthanbildung von der Reaktionstemperatur.

Bei Verwendung von aktiver Kohle, Bimsstein oder Holzkohle statt des Silicagels erfolgt die Darstellung vollkommen analog, sodaß auf eine eingehende Beschreibung verzichtet wird.

Tabelle 13  
1,1-Dichloräthanbildung bei verschiedenen  
Reaktionstemperaturen

Temp.	Ausbeute <sup>41)</sup>	
	gr	%
200°	I 0,065	0,4 %
	II 0,049	0,3 %
165°	0,096	0,6 %
100°	0,143	0,9 %

*c.) Kalomelkatalysator*

120 gr Silicagel werden in einer Porzellanschale mit einer Lösung von 10 gr Mercuronitrat in 100 ccm Wasser verrührt und 6 Stunden bei 180° getrocknet. Nun werden 50 ccm 2n Salzsäure zugegeben, verrührt, auf der Nutsche abgesogen, mit 500 ccm Wasser nachgewaschen und 24 Stunden getrocknet.

Die bei einer Gasgeschwindigkeit von je 1,8 l/Std. durchgeführte Versuchsreihe zeigt folgende Entwicklung der Ausbeute:

1. Std.	1,9 gr, entsprechend	38 %
2. „	2,6 „	52 %
3. „	3,8 „	76 %
4. „	4,9 „	98 %
8. „	5,0 „	100 %
10. „	5,0 „	100 %
20. „	5,0 „	100 %

<sup>41)</sup> Bezogen auf Salzsäure. Die Reaktionsdauer beträgt je 4 Stunden, Gasgeschwindigkeit je 1,8 l/Std.

#### d.) Quecksilberbestimmungen

50,70 gr reines Vinylchlorid, wie beschrieben bei 200° mit Quecksilberchloridkatalysatormasse hergestellt, wird durch eine Reihe von 6 mit 2n reiner Natronlauge gefüllten Spiralwaschflaschen destilliert und wiederum kondensiert. Dieser Vorgang wird während 3 mal 10 Stunden jeweils ohne Unterbruch wiederholt. Es scheidet sich Mercurioxyd aus. Zur Kontrolle wird das Vinylchlorid nochmals während 10 Stunden durch frische Lauge getrieben: Es bildet sich nur noch in kaum wahrnehmbaren Spuren ein Niederschlag.

Die Lauge, vereinigt von allen Waschflaschen, wird mit Salzsäure angesäuert und nun in bekannter Weise alles Mercuriion durch Einleiten eines schwachen Schwefelwasserstoffstromes als Sulfid ausgefällt, durch einen Goochtiigel abfiltriert und der Niederschlag bei 105—110° getrocknet:

19,3 mg HgS, entsprechend 16,6 mg Hg.

Nach dem Gesetz der Partialdrucke läßt sich daraus der Dampfdruck der im Vinylchlorid enthaltenen Quecksilberverbindung bei —14,5° (Kp des Vinylchlorides) unter Vorbehalten, die bereits im allgemeinen Teil erwähnt wurden, berechnen:

50,70 gr Vinylchlorid haben bei  $p=724$  mm Hg-Säule und —14,5° ( $T=258,6^\circ$ ) nach Boyle-Mariotte und Avogadro ein Volumen von

$$\frac{50,70}{M} \cdot R \cdot \frac{T}{p} = 18,07 \text{ l} = V_v,$$

wobei M das Molekulargewicht des Vinylchlorids (62,48) und R die Gaskonstante (0,08206 Literatm. pro Grad und Mol) ist.

Unter der Annahme, daß in der hypothetischen Quecksilberverbindung pro Molekül ein Quecksilberatom vorhanden ist, nimmt eine Verbindung, die 16,6 mg Hg enthält, bei gleichen Bedingungen im gasförmigen Zustand ein Volumen von

$$\frac{16,6 \cdot 10^{-3}}{M_{\text{Hg}}} \cdot R \cdot \frac{T}{p} = 1,84 \cdot 10^{-3} \text{ l} = V_{\text{Hg}}$$

ein ( $M_{\text{Hg}} = 200,6$ ).

Da das Verhältnis der Gasvolumina  $V_{\text{Hg}}/V_{\text{V}}$  gleich dem der Dampfdrucke ( $p_{\text{Hg}}/p_{\text{V}}$ ) ist, ergibt sich bei  $-14,5^\circ$ :

$$p_{\text{Hg}} = \frac{V_{\text{Hg}}}{V_{\text{V}}} \cdot p_{\text{V}} = 0,074 \text{ mm.}$$

Die im gerichtsmedizinischen Institut der Universität Zürich (vgl. allgemeiner Teil) ausgeführten Quecksilberbestimmungen von polymerem Vinylchlorid ergaben folgende Resultate:

#### Produkt G 4

Polymerisationsbedingungen: 120 gr Vinylchlorid, 60 gr 90 % Methanol und 0,964 gr Benzoylperoxyd werden im Autoklav 48 Stunden auf  $55-60^\circ$  erhitzt. Das dazu verwendete Vinylchlorid wurde bei  $200^\circ$  hergestellt und 2 mal durch 2 Waschflaschen mit Natronlauge destilliert.

Ausbeute: 88,5 gr (74 %)

Polymerisationsgrad: 405 ( $\eta_{\text{sp}}$  : 0,1501,  $c = 2,71 \text{ gr/l}$ )

Analyse: 15 gr enthalten  $68,7\gamma$  Hg, entsprechend 4,6 mg/kg.

#### Produkt G 8

Polymerisationsbedingungen: 85 gr wie oben gewonnenes Vinylchlorid, 95 gr Methanol, 15 gr Wasser und 0,852 gr Benzoylperoxyd werden 52 Stunden auf  $70^\circ$  erhitzt. Das Polymerisat wird 48 Stunden in einer Pulvermühle mit angesäuertem (HCl) Wasser behandelt, in Dioxan gelöst und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 69,8 gr (82 %)

Polymerisationsgrad: 370. ( $\eta_{\text{sp}}$  : 0,1740,  $c = 3,36 \text{ gr/l}$ )

Analyse: 20 gr enthalten  $47,3\gamma$  Hg, entsprechend 2,4 mg/kg.

## 2. Untersuchung der Katalysatormassen

### a.) Auswaschung der Quecksilberverbindungen und Bestimmung des Kalomels

220 gr einer Kontaktmasse, die ursprünglich mit einer Lösung von 48 gr Mercurichlorid hergestellt wurde und während

längerer Zeit im Gebrauch stand, werden zu 500 ccm Wasser und 25 ccm verdünnter Salzsäure gegeben. Dabei scheidet sich weißes Kalomel (Mercurochlorid) aus. Durch Zugabe von Bromwasser bis zur bleibenden Reaktion auf Jodkalistärkepapier wird dieses zum zweiwertigen Salz oxydiert. Von der Bromlösung (2,44 % Br) sind 215 ccm notwendig, entsprechend 15,5 gr Mercurochlorid.

Die Katalysatormasse wird dann zehnmal mit stark verdünnter Salzsäure (1 l Wasser, 50 ccm 2n HCl) während je 24 Stunden geschüttelt. Die ausgewaschene Menge Quecksilberchlorid wird gravimetrisch als HgS bestimmt, sie beträgt z. B.

bei der 7. Waschung	10,4 mg Hg-Ion,
„ „ 8. „	11,2 mg „ „
„ „ 9. „	6,4 mg „ „
„ „ 10. „	8,2 mg „ „

Da angenommen werden kann, daß nur noch Spuren von Quecksilber in der Kontaktmasse vorhanden sind, deren restlose Entfernung schwierig sein dürfte ohne Zerstörung des Kohlenstoffüberzuges, wird die Masse getrocknet und zur Vinylchlorid-darstellung verwendet:

1. Versuch: je 1,8 l/Std. Acetylen und Chlorwasserstoff während 6 Stunden, Temperatur 200°. Ausbeute: 1,2 gr Vinylchlorid (4,5 %).

2. Versuch: je 3,0 l/Std. während 10 Stunden, 200° Ausbeute: 4,0 gr (4,8 %).

#### *b.) Kohlenstoffbestimmung der Katalysatormasse*

Da die übliche katalytische Mikrokohlenstoffverbrennung, wie sie bei organischen Substanzen üblich ist, wegen der Anwesenheit des Quecksilbers nicht in Frage kommt, wird nach der Chromschwefelsäuremethode nach Ledebur-Corleis (107) gearbeitet:

Als Zersetzungskolben dient ein Chlorierungsapparat, dessen Zuleitungsrohr mit einem Natronkalkturm verbunden ist. Das obere Ende des Kühlers ist an ein Rohr (Durchmesser 10 mm, Länge 20 cm) angeschlossen, das zwischen Asbestpfropfen Chromtrioxyd enthält. Dieses ist mit einem zweiten gleich di-

mensionierten, aber schwerschmelzbaren Rohr, das sich in einem Verbrennungsofen befindet und Cuprioxyd enthält, in Verbindung.

In den Kolben des Chlorierungsapparates werden 25 ccm gesättigte Chromsäurelösung, 150 ccm 20 % Kupfersulfatlösung und 200 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure gegeben, den Inhalt des Kolbens zum Sieden und das Kupferoxydrohr zum Glühen erhitzt und während 3 Stunden Luft in mäßigem Tempo durch die Apparatur gesogen. Dann werden an das Verbrennungsröhr 2 Waschflaschen mit halbgesättigtem Barytwasser angeschlossen und die Einwaage der zu untersuchenden Kontaktmasse (1—3 gr) in den Kolben gebracht und wie bisher erhitzt. Nach 4 Stunden ist der Kohlenstoff vollständig verbrannt. Der Niederschlag in den Barytlösungen wird abfiltriert und mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen. Die aus Bariumkarbonat und -sulfat bestehende Fällung wird samt dem Filter zu auf ca. 250 ccm verdünnte 50 ccm 0,1 n Salzsäure gegeben, wodurch nur das Karbonat in Lösung geht. Der Säureverbrauch wird mit 0,1 n Natronlauge zurücktitriert.

$$1000 \text{ ccm } 0,1 \text{ n HCl} = \frac{\text{BaCO}_3}{20} = \frac{\text{CO}_2}{20} = \frac{\text{C}}{20} = 0,600 \text{ gr C.}$$

Tabelle 14

**Kohlenstoffbestimmungen von Quecksilberkontaktmassen**

Kontaktmasse	Damit hergestelltes Vinylchlorid	Einwaage	Verbrauch 0,1 n HCl	Kohlenstoff	% der Kontaktmasse
Hg 1	1570 gr	1,858 gr	18,00 ccm	10,80 mg	0,58 %
Hg 1	1570 gr	1,779 gr	18,19 ccm	10,91 mg	0,61 %
Hg 2	1020 gr	2,238 gr	20,13 ccm	12,08 mg	0,54 %
Hg 4	205 gr	2,530 gr	22,01 ccm	13,21 mg	0,52 %
NB. Hg 4 ist der mit Mercuronitrat hergestellte Katalysator					

### 3. Darstellung mit aktiver Kohle

Die bei einer Reaktionstemperatur von 200° erhaltenen Ausbeuten sind in Figur 5 graphisch dargestellt. Die Strömungsgeschwindigkeit beträgt dabei je 1,8 l/Std. der Ausgangsprodukte. Der nicht ausgezogene Teil der Kurve I bezeichnet die

Zeit, in der der Katalysator durch einen Chlorwasserstoffstrom von 0,5—0,8 l/Std. bei 400—500° regeneriert wird. Apparatur und Reinigungsmethoden entsprechen im übrigen den bei den Quecksilbermethoden beschriebenen.

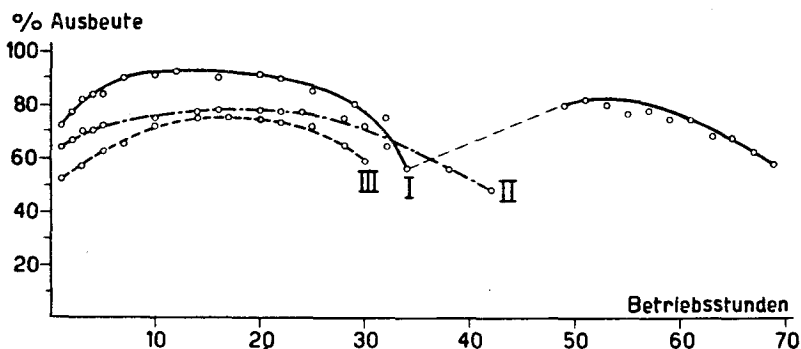


Fig. 5

Entwicklung der Vinylchloridausbeute bei Aktivkohlenkontaktmassen

Als Kontaktmassen dienten folgende Produkte:

Kohle I: Feinkörnige, technische Aktivkohle („Carborafin“).

Kohle II: Nach dem Verfahren von Z e l n i c z e k (108) wird 300 gr Sägemehl (Tannenholz) mit einer Zinkchloridlösung von 110 gr Zinkchlorid ( $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) in 100 ccm Wasser vermischt und in zwei Ansätzen innert 5 Stunden auf 550° (gemessen mit Thermoelement) in einer Porzellanschale am Abzug (Chlorwasserstoffentwicklung!) erhitzt. Nach 8 Stunden wird erkalten gelassen, auf der Nutsche mit 2 l reiner Salzsäure 1:5, nachher mit 3 l Wasser gewaschen und bei 110—130° getrocknet. Man erhält total 82 gr aktive Kohle.

Kohle III: Nach O. E r n s t und O. N i c o d e m u s (109) wird die Mischung von 400 gr Sägemehl mit 200 gr Phosphorsäure während 8 Stunden in einer Porzellanschale in 3 Ansätzen auf 510° erhitzt und wie oben aufgearbeitet. Ausbeute: total 90 gr Trockenprodukt.

Alle drei Kontaktmassen werden vor den Versuchen 12—14 Stunden im Reaktionsrohr mit einem schwachen Chlorwasserstoffstrom (0,5—1,0 l/Std.) bei 420—450° vorbehandelt.

Die Vinylchloridausbeute aller drei Kohlen ist in Figur 5 angegeben. Die Nebenprodukte wurden nur bei der Darstellung mit Kohle I untersucht. In der bereits beschriebenen Art wird dabei ausschließlich 1,1-Dichloräthan gefunden und zwar in folgenden Mengen:

in der 1.—3. Betriebsstunde	0,35 %
„ „ 6.—8. „	0,65 %
„ „ 12.—14. „	0,99 %
„ „ 18.—20. „	1,01 %
„ „ 25.—27. „	0,66 %.

#### 4. Andere Katalysatoren für die gasförmige Reaktion

Darstellung der Kontaktmassen, Apparatur und Durchführung der Versuche ist vollkommen analog derjenigen bei Verwendung von Quecksilbersalzen. Als Träger dient immer Silicagel, die Strömungsgeschwindigkeit der auch hier in gleichen Mengen (volummäßig gemessen) angewendeten Ausgangsstoffe beträgt in allen Versuchen 1,8 l/Std. (Tab. 15).

Tabelle 15  
Vinylchloriddarstellung in gasförmiger Phase  
mit weitem Kontaktmassen

Katalysator	Temp.	Ausbeute Vinylchlorid					1,1-Dichlor- äthan <sup>43)</sup>	Kohlen- stoff- gehalt <sup>44)</sup>
		1.—5.	6.—10.	11.—15.	16.—20.	21.—25.		
		Betriebsstunde						
10 % <sup>42)</sup> CdCl <sub>2</sub>	100°	1,5 %	2,7 %	3,5 %	—	—	—	—
10 % CdCl <sub>2</sub>	205°	4,5 %	6,0 %	5,4 %		—	Spur	0,32 %
10 % BaCl <sub>2</sub>	200°	3,8 %	5,5 %	5,9 %		—	kein	0,30 %
10 % BaCl <sub>2</sub> + 0,5% HgCl <sub>2</sub>	200°	41 %	64 %	78 %	90 %	91 %	0,82 %	0,47 %
10 % MgCl <sub>2</sub>	200°	0,9 %	0,9 %	—	—	—	—	wenig
10 % AlCl <sub>3</sub>	210°	4,4 %	4,2 %	5,1 %	—	—	7,0 %	0,32 %
10 % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	200°	0,9 %	1,8 %	1,6 %	—	—	kein	wenig

<sup>42)</sup> D. h. eine wässrige Lösung von 10 gr CdCl<sub>2</sub> auf 100 gr Silicagel, wie üblich getrocknet.

<sup>43)</sup> Ausbeute, bezogen auf Chlorwasserstoff.

<sup>44)</sup> C-Gehalt der gebrauchten Kontaktmasse, bezogen auf das Gesamtgewicht derselben.



## 5. Vinylchloriddarstellung in Lösung

### a.) Cuprokomplex-Katalysatoren

In einem Dreihalskolben (500 ccm) werden nach K o s - l o w (27) 125 gr Cuprochlorid, 50 gr Ammonchlorid und 10 gr Kupferpulver („Naturkupfer C“) mit 150 gr 15 % Salzsäure zusammengegeben und auf 68° im Oelbad erwärmt. Unter kräftigem Rühren wird in diese Suspension ein konstanter Strom Acetylen und Chlorwasserstoff<sup>45)</sup> eingeleitet. Die entstehenden Gase werden aus dem vollkommen luftdicht abgeschlossenen Gefäß durch eine mit Wasser gekühlte Spirale in ein Kondensgefäß zur Abscheidung des mitgehenden Wasserdampfes und des 1,1-Dichloräthans geleitet. Von dort gelangen sie durch einen Natronkalk- und einen Chlorcalciumturm in das zweite Kondensgefäß, in welchem das Vinylchlorid durch Trockeneiskühlung verflüssigt wird.

Man erhält bei Zufuhr von je 1,8 l Acetylen und Chlorwasserstoff pro Stunde 3,6—3,8 gr reines Vinylchlorid, entsprechend 72—76 % der Theorie.

Aus dem 1. Kondensgefäß können nach 12 Betriebsstunden 0,39 gr 1,1-Dichloräthan durch Aetherextraktion aus dem Wasser ausgezogen werden, entsprechend 0,21 % (bezogen auf Chlorwasserstoff).

Bei stärkerem Gasstrom wird die Ausbeute bedeutend kleiner, da die Berührungszeit mit der Katalysatorlösung zu kurz ist:

z. B. je 5,4 l/Std., nach 2 Std. 11,6 gr reines Vinylchlorid (38,5 %).

Bei Anwendung einer Lösung von 160 gr Cuprochlorid, 60 gr Ammonchlorid und 12 gr Kupfer in 410 gr 15 % Salzsäure beträgt die Ausbeute nach 4 Stunden nur 2,2 gr, entsprechend 11 % bei einer Gasgeschwindigkeit von je 1,8 l/Std.

### b.) Gelöste Quecksilbersalze als Katalysatoren

Als Apparatur wird nicht wie oben ein Rundkolben, sondern ein senkrecht stehendes, 45 mm weites Glasrohr verwendet, das eine Dampfspirale zur Heizung enthält. Die Gase werden unten

<sup>45)</sup> Reinigung der Gase wie beschrieben.

eingeleitet, die Höhe der Flüssigkeitssäule beträgt 62—65 cm. Vorreinigung der Ausgangsgase und Kondensation des Vinylchlorids wie bereits beschrieben.

Tabelle 16  
Andere Lösungskatalysatoren

Katalysator	Temperatur	Ausbeute
1 % <sup>46)</sup> HgCl <sub>2</sub>	90—95°	13 %
3 % HgCl <sub>2</sub>	65°	13 %
3 % HgCl <sub>2</sub>	95°	18 %
8 % BaCl <sub>2</sub> , Spur HgCl <sub>2</sub>	95°	6 %
8 % BaCl <sub>2</sub> , 4 % SrCl <sub>2</sub> , Spur HgCl <sub>2</sub>	95°	7 %

## II. Polymerisation von Vinylchlorid

### 1. Viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung

Alle Messungen<sup>47)</sup> werden in einem Ostwald'schen Viskosimeter ausgeführt, das in ein mit Wasser gefülltes 2 l-Becherglas als Thermostat eintaucht. Ein mäßiger Luftstrom, der in das Wasser eingeleitet wird, sorgt für den Ausgleich von Temperaturdifferenzen. Durch Zugabe von etwas Eis bzw. Erwärmen mit einem Mikrobrenner wird die Temperatur konstant auf  $20^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$  gehalten. Zur Messung dient ein Präzisions-thermometer, das die Ablesung von  $0,005^{\circ}$  gestattet. Bei längerem Stehen schützen 2 Chlorcalciumrohre den Inhalt des Viskosimeters vor Luftfeuchtigkeit. Die (in den die untere Glas-  
kugel enthaltenden Rohrrarm eingefüllte) Lösung wird mit Stickstoff in die obere Kugel gedrückt und die Zeit des Zurückfließens zwischen den beiden Marken gestoppt. Jede Messung der

<sup>46)</sup> Die Prozentangaben beziehen sich auf das Lösungsmittel (20 % Salzsäure).

<sup>47)</sup> In Anlehnung an H. Staudinger und F. Staiger (111).

Ausflußzeit wird 3—5 mal wiederholt und der Mittelwert genommen. Die verwendete Uhr ermöglicht, 0,1 Sekunden abzu-  
stoppen. Die Differenzen zwischen mehreren Bestimmungen be-  
tragen nicht mehr als 0,3 sek., was bei einer Ausflußzeit von  
 $t_0 = 99,0$  sek. des Tetrahydrofurans und 108—118 sek. der  
Lösungen einer Genauigkeit von 1,5—3 % entspricht. Da das Vo-  
lumen der kleinen Kugel zwischen den beiden Marken 1,0 ccm  
beträgt, ist das Verhältnis  $V/t_0$  mit  $1/99$  praktisch innerhalb der  
Grenze von  $1/100—1/200$ , die nach G. V. Schulz die Vernach-  
lässigung des Hagenbach-Korrekturgliedes erlaubt (110).  
Die 10,5 cm lange Kapillare mißt 0,32 mm im Durchmesser.

Von dem zu untersuchenden, sorgfältig getrockneten Poly-  
vinylchlorid werden bei Polymerisationsgraden von 100—300  
30—60 mg, bei  $P = 300—1000$  20—30 mg und bei höhermole-  
kularen Produkten 10—20 mg auf der Analysenwaage abge-  
wogen und in 10 ccm destilliertem und über Natriumsulfat ge-  
trocknetem Tetrahydrofuran gelöst<sup>48</sup>). Von der durch eine Glas-  
nutsche filtrierten Lösung werden 5 ccm in das Viskosimeter ein-  
gefüllt und wie oben mehrere Male die Ausflußzeit gestoppt.  
Dasselbe wird mit dem reinen Lösungsmittel gemacht. Aus  
diesen Zeiten, aus der Konzentration in gr/l (= 100fache Ein-  
waage) erhält man nach den im allgemeinen Teil angeführten  
Formeln und der Figur 2 den Polymerisationsgrad, bzw. das  
Molekulargewicht.

Beispiel:

Polyvinylchlorid, Produkt No. B 32.

Einwaage: 22,9 mg, entsprechend 2,29 gr/l.

$t_1$ :	117,7	$t_0$ :	99,0
	117,6		99,0
	117,7		99,1
	117,8		99,0
	117,6		
		Mittel	99,0
Mittel	117,7		

<sup>48</sup>) Das Tetrahydrofuran wurde uns in verdankenswerter Weise von  
der I. G. für Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen a. Rh. zur Verfügung  
gestellt.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{t_1 - t_0}{t_0} = \frac{117,7 - 99,0}{99,0} = 0,193$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{0,193}{2,29} = 0,0843$$

Daraus nach Fig. 2:  $P = 850^{49)}$   
 $M = 53\ 100.$

## 2. Darstellung organischer Peroxyde

### a.) Dibenzoylperoxyd (Benzoylperoxyd)

Nach N e n k i und Z a l e s k i (112) werden 20,5 gr (45 % Ueberschuß im Bezug auf Benzoylchlorid) Natriumperoxyd inert 30 Minuten unter Rühren in einem 800 ccm fassenden Becherglas zu 200 gr Eiswasser gegeben. Durch Eiskühlung wird eine Erwärmung über  $+5^\circ$  verhindert. Nach weitem 30 Minuten werden 51 gr Benzoylchlorid innerhalb 2 Stunden aus einem Tropftrichter zugefügt. Nachdem der voluminöse Niederschlag noch 2 Stunden gerührt worden ist, wird er auf der Nutsche abgesogen und mit Wasser gewaschen. Aus dem Rohprodukt läßt sich nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol und Trocknen im Vakuum 28,2 gr Dibenzoylperoxyd  $C_{14}H_{10}O_4$ , entsprechend 64 %, bezogen auf Benzoylchlorid, in schönen lanzettförmigen Kristallen gewinnen.

F.:  $106^\circ$  (Zers.)<sup>50)</sup>.

Der Peroxydgehalt wird jodometrisch nach G e l i s s e n und H e r m a n s (113) bestimmt:

0,242 gr Benzoylperoxyd (0,001 Mol) werden in 10 ccm Aceton gelöst, dann 3 ccm einer konzentrierten wässerigen Kaliumjodidlösung dazu gegeben und das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert.

$1000 \text{ ccm } 0,1 \text{ n } Na_2S_2O_3 = \frac{C_{14}H_{10}O_4}{20} = 12,104 \text{ gr Benzoylperoxyd.}$

Verbrauch: 19,43 ccm 0,1 n-Thiosulfat = 0,2351 gr Peroxyd, entsprechend 97,2 %.

<sup>49)</sup> Genauer: Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) (vgl. Seite 33).

<sup>50)</sup> Sämtliche Schmelzpunkte sind korrigiert.

### b.) Acetylbenzoylperoxyd

In Anlehnung an Patente der Carbide and Carbon (114) wird durch 18 gr Essigsäureanhydrid und 12 gr Benzaldehyd unter Zusatz von 0,2 gr Benzoylperoxyd als Katalysator in einer Waschflasche ein mäßiger Luftstrom gesogen. Bevor dieser in die Waschflasche gelangt, wird er in 2 Chlorcalciumtürmen getrocknet. Das Reaktionsgefäß wird durch ein Wasseroder Oelbad auf 37° erwärmt. Nach 48 Stunden wird in 50 ccm absoluten Aether gegossen, der entstandene Niederschlag scharf abgesogen, mit wenig Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Er wird zweimal aus Ligroin umkristallisiert. Man erhält in Form kleiner, dicker Plättchen 11,9 gr Acetylbenzoylperoxyd,  $C_9H_8O_4$ , d. h. bezogen auf Benzaldehyd 58 % der Theorie.

F.: 40°.

Die Peroxydbestimmung erfolgt analog derjenigen des Benzoylperoxyds. Sie ergibt 94,5 % Peroxyd.

### c.) *p,p'*-Dinitrodibenzoylperoxyd (*p*-Nitrobenzoylperoxyd)

10 gr *p*-Nitrobenzoylchlorid (115) werden in 70 ccm Aceton gelöst und innert 2 Stunden in eine durch Eis gekühlte und kräftig gerührte Mischung von 5 gr Wasserstoffsuperoxyd (30 %) mit 140 ccm Pyridin getropft. Der Niederschlag wird nach einstündigem Rühren im Reaktionsgefäß (Becherglas 500 ccm) abgesaugt und aus Aethylacetat viermal umkristallisiert. Es werden so neben viel *p*-Nitrobenzoesäure 1,31 gr *p*-Nitrobenzoylperoxyd  $C_{14}H_8O_8N_2$ , entsprechend 14,6 % der Theorie, erhalten.

F.: 150°.

Da diese Menge für den einen damit ausgeführten Versuch genügte, wurde darauf verzichtet, die Ursache des schlechten Verlaufs dieser Reaktion zu untersuchen.

### d.) *m,m'*-Dinitrodibenzoylperoxyd (*m*-Nitrobenzoylperoxyd)

Nach Gelissen und Hermans (116) werden zu 4,5 gr Salpetersäure ( $d = 1,52$ ) und 4,5 gr konzentrierter Schwefelsäure in einem Sulfierkessel von ca. 300 ccm Inhalt unter Rühren bei 0° innert 10 Minuten 5,95 gr feinpulverisiertes Benzoylperoxyd zugegeben. Nach einer Stunde wird in 200 ccm Eiswasser gegossen, abgesogen, mit Wasser nachgespült, in einem Mörser mit 2 % Sodalösung verrieben, wieder abgesogen, mit

Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet und aus 50 ccm Chloroform durch Zusatz von 50 ccm Methanol ausgefällt. Nach dem Trocknen erhält man so 4,70 gr m-Nitrobenzoylperoxyd,  $C_{14}H_8O_8N_2$ , entsprechend 57,6 %.

F.: 134,5° (Zers.)

### 3. Methodisches zu den Polymerisationsversuchen

Da Vinylchlorid bei  $-14,5^\circ$  siedet und die Polymerisationstemperatur 40—110° beträgt, muß die Reaktion unter Druck ausgeführt werden. Auf die Druck-Temperaturtabelle von Dana, Burdick und Jenkins wurde bereits hingewiesen. Danach beträgt der Druck bei diesen Temperaturen im Minimum 6 atü.

Das Einfüllen des Vinylchlorids und damit auch der Dispersionsmittel und sonstigen Zusätze muß deshalb entweder unter Druck oder bei Temperaturen unter dem Siedepunkt des Vinylchlorids erfolgen. Wir wählten aus Einfachheitsgründen die zweite Möglichkeit. Als Druckgefäße kamen deshalb die üblichen Laboratoriumsautoklaven, wie sie z. B. von H. E. Fierz - David und L. Blangely (117) beschrieben sind, nicht in Frage. Die Abkühlung derselben wäre zu umständlich. Außerdem würde dort noch der Einfluß der metallenen Gefäßwand auftreten, was nicht erwünscht war. Aus diesem Grunde mußten Gefäße aus einem indifferenten Material — Glas — verwendet werden. Zur Verfügung standen geeignete Glasautoklaven mit Kautschukdichtungsringen, deren Größe (300 ccm) die Polymerisation genügend großer Ansätze gestattete, ohne daß dabei die Abkühlung beim Einfüllen Schwierigkeiten bereiten würde. Diese erfolgte durch eine Eis-Kochsalz-Mischung. Das einzufüllende Vinylchlorid wurde, wie auch die andern Zusätze vorher durch Trockeneismischungen auf noch tiefere Temperaturen vorgekühlt. Nach dem Einfüllen wurde sofort der Deckel des Autoklaven aufgesetzt und festgeschraubt. Wenn Wasser im Reaktionsgemisch anwesend sein mußte, so wurde dies als Eis im Kälteraum bei  $-8$  bis  $-10^\circ$  vermahlen und dann durch Trockeneis noch weiter gekühlt.

Kleinere Ansätze wurden im Bombenrohr polymerisiert. Trotz seiner Brennbarkeit und des tiefen Siedepunktes bietet das Einschmelzen dabei keine Schwierigkeiten bei Befolgung nachstehender Methode:

Die Oeffnung des Rohres wird vor dem Einfüllen ausgezogen, sodaß es am Ende auf 2—4 mm lichte Weite verengt ist. Dieses wird mit Hilfe eines Dreiweghahns mit kurzen Ansätzen einerseits mit einer Wasserstrahlpumpe, anderseits einem kleinen Trichter mit kurzem Rohransatz verbunden. Bombenrohr, Hahn und Trichter werden durch eine Kohlensäurekältemischung abgekühlt. Das gewogene Bombenrohr bleibt in derselben und der Ansatz des Dreiweghahns an die Pumpe angeschlossen. Das Rohr wird evakuiert und flüssiges Vinylchlorid sowie die Dispersionsmittel (ausgenommen Wasser), die natürlich auch vorgekühlt sind, möglichst rasch durch den Trichter eingesogen (mit Hilfe des in dem Rohr vorhandenen Vakuums). Feste Substanzen (Eis, Salze, Peroxyde etc.) werden mit Vorteil vor dem Ausziehen des Bombenrohres oder als Lösung eingefüllt. Nach der Wägung jeder der eingefüllten Substanzen wird der verjüngte Teil der Bombe vor dem Gebläse möglichst rasch zugeschmolzen, ohne daß dabei das Rohr aus dem Kältegemisch genommen werden darf. Brandgefahr besteht dabei nicht, solange die Bomben nicht mehr als zur Hälfte gefüllt werden, eine Gesamtlänge von mindestens 25 cm haben und für das Kältegemisch nicht Aether oder Aceton, sondern Alkohol verwendet wird.

Die im Bombenrohr ausgeführten Versuche werden fortlaufend mit B 1, B 2 ..., diejenigen im Glasautoklav mit G 1, G 2 ... bezeichnet. Durch kleine Buchstaben nach den Zahlen, z. B. G 9 a, werden Fraktionen oder Parallelversuche irgendwelcher Art des betreffenden Produktes angegeben.

Da weder der Glasautoklav, noch das Bombenrohr es ermöglichen, den Inhalt zu rühren, werden im Bedarfsfall (z. B. bei der Emulsionspolymerisation) die Druckgefäße in einem durch eine elektrische Heizplatte erwärmten Kasten auf der Schüttelmaschine als Ganzes in Bewegung gebracht. Die Schüttelmaschine führt pro Sekunde 3—3½ Hin- und Herbewegungen aus.

Falls eine ständige Durchmischung des Polymerisationsgemisches nicht notwendig ist, erfolgt bei Versuchen im Bombenrohr die Erhitzung in elektrisch geheizten Bombenöfen. Der Glasautoklav dagegen muß wegen seinen Dimensionen stets, sei es mit oder ohne Schütteln, im erwähnten Kasten erwärmt werden.

Nach Beendigung der Reaktion werden Rohre und Autoklav mit Trockeneis oder Eis-Kochsalzmischung auf mindestens  $-20^{\circ}$  abgekühlt und können dann gefahrlos geöffnet werden. Beim Stehenlassen kann dann unverändertes monomeres Vinylchlorid sich allmählich verflüchtigen (Achtung auf Siedeverzüge!).

Das normalerweise ungelöste Polymerisat wird abfiltriert, wenn möglich pulverisiert (sehr hochpolymere Produkte sind äußerst hart und lassen sich nur schwer zerkleinern), einige Stunden in Alkohol oder Methanol liegen gelassen zur Lösung von eventuell anhaftendem Benzoylperoxyd (falls dieses als Katalysator gebraucht wurde) und getrocknet: Zuerst über Chlorcalcium bei 12—15 mm Druck, dann noch im Hochvakuum. Da Elementarzusammensetzung und Polymerisationsgrad sich schon bei mäßig erhöhten Temperaturen verändern, muß die Trocknung bei Zimmertemperatur erfolgen, obschon sie dann bis zur Gewichtskonstanz 4—10 Tage Hochvakuumbehandlung erfordert.

#### 4. Photopolymerisationsversuche

##### a.) Versuch B 56

Nach dem DRP 362 666 (65) der Agfa werden in 70 gr Methanol 4,5 gr Vinylchlorid und 0,16 gr Uranyl nitrat gelöst und eingeschmolzen<sup>51)</sup>. Bei einer Temperatur von  $14^{\circ}$  beginnt sich nach 1 Stunde ein Niederschlag zu bilden bei intensiver Sonnenbestrahlung (Oktober, 11 Uhr). Nach sechsstündiger Belichtung wird die Ampulle geöffnet, 150 ccm Wasser zugegeben und das gebildete Polymerisat abfiltriert und im Hochvakuum (0,02

---

<sup>51)</sup> Da wegen der großen Lösungsmittelmenge der Ueberdruck nur klein ist, wird hiezu kein dickwandiges Bombenrohr, sondern eine Ampulle verwendet.



—0,05 mm Hg) ohne Erwärmung<sup>52)</sup> bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 3,24 gr (72 %).

Polymerisationsgrad: 75 ( $\eta_{sp}$  : 0,0452, c: 4,56 gr/l).

#### b.) Versuch B 57

Ein analoger Ansatz wird zuerst 3 mal 10 Stunden bei 18°, dann noch zweimal 10 Stunden bei 30° dem Licht einer Chlorierungs- lampe ausgesetzt. Es fällt kein Niederschlag aus. Ebenso hat das diffuse Licht (ohne direkte Sonneneinwirkung) innert 7 Tagen nicht die genügende Intensität.

#### c.) Versuch B 58

20 ccm Methanol, 9,9 gr Vinylchlorid und 0,36 gr Uranyl- nitrat werden in einem Bombenrohr während 4 Stunden dem direkten Sonnenlicht bei gleichen Verhältnissen wie bei Versuch B 56 ausgesetzt und das Polymerisat wie oben aufgearbeitet.

Ausbeute: 7,5 gr (76 %).

Polymerisationsgrad: 105 ( $\eta_{sp}$  : 0,0603, c: 4,31 gr/l).

### 5. Block- und Wärmepolymerisationsversuche

#### Versuch B 5

Eine Lösung von 25 gr Vinylchlorid in 10 gr Methanol wird im Bombenrohr auf 65° erhitzt. Nach 48 Stunden tritt noch keine Polymerisation ein, ebenso nicht nach weiteren 24 Stunden bei 75°. Erst nachdem das Rohr während 48 Stunden bei 128° gehalten wird, tritt die Reaktion ein: Ein schmieriger brauner Niederschlag entsteht.

Ausbeute: 10,9 gr (44 %).

Polymerisationsgrad: 115 ( $\eta_{sp}$  : 0,0563, c: 3,68 gr/l).

#### Versuch B 3 (Tab. 3)

24,0 gr Vinylchlorid werden mit 0,243 gr Benzoylperoxyd (1,01 %) 36 Stunden auf 57° erwärmt. Das harte, bräunliche und inhomogene Polymerisat hat die Form des Bombenrohres.

Ausbeute: 22,3 gr (93 %).

---

<sup>52)</sup> Erwärmung setzt Polymerisationsgrad und Chlorgehalt herab, wie eingehend beschrieben.

Polymerisationsgrad: Mehrere Proben, die verschiedenen Stellen des Blockes entnommen sind, ergeben folgende Polymerisationsgrade: 180 ( $\eta_{sp}$  : 0,0910, c: 3,64 gr/l)

250 ( „ : 0,1245, c: 3,51 „

260 ( „ : 0,1195, c: 3,23 „

320 ( „ : 0,1800, c: 3,93 „

## 6. Lösungspolymerisation

### a.) Wirkung des Lösungsmittels

(Tabelle 2)

#### Versuch B 1

21,1 gr Vinylchlorid, 19,0 gr Methanol und 0,175 gr Benzoylperoxyd (0,83 %) werden während 48 Stunden auf zuerst 60°, dann 80° erhitzt. Das erhaltene Produkt ist rein weiß, pulverig.

Ausbeute: 16,2 gr (77 %).

Polymerisationsgrad: 310 ( $\eta_{sp}$  : 0,1110, c: 2,49 gr/l).

Chlorbestimmung<sup>53</sup>):

24,41 mg Substanz mit einem Lösungsmittelgehalt von 1,85 % (= 0,45 mg) ergeben 54,26 mg AgCl:

gef.: Cl 55,98 %

ber.: Cl 56,73 %.

#### Versuch B 10

10,3 gr Vinylchlorid, 30,0 gr Toluol und 0,101 gr Benzoylperoxyd (0,98 %) werden 20 Stunden auf 85° erhitzt. Das Polyvinylchlorid bildet mit dem Toluol bei dieser Temperatur eine trübe, gräuliche, zähviskose Lösung, aus der das Polymerisat beim Abkühlen teilweise ausfällt. Vollständige Abscheidung wird durch Zugabe von 100 ccm Methanol erreicht.

Ausbeute: 7,5 gr (73 %) eines braunen, spröden Produktes.

Polymerisationsgrad: 87 ( $\eta_{sp}$  : 0,0360, c: 3,10 gr/l).

Chlorbestimmung:

23,21 mg Substanz ergeben 50,01 mg AgCl:

gef.: Cl 53,30 %

ber.: Cl 56,73 %.

---

<sup>53</sup>) Sämtliche Mikroanalysen (außer den Quecksilberbestimmungen) wurden in unserm analytischen Laboratorium von Frl. Dr. E. Pfanner ausgeführt, welcher ich an dieser Stelle für ihre sorgfältige Arbeit bestens danken möchte.

### Versuch B 11

10,1 gr Vinylchlorid, 30,0 gr reines Hexan und 0,103 gr Benzoylperoxyd (1,02 %) werden 21 Stunden auf 80° erhitzt. Das Polyvinylchlorid ist rein weiß und fein pulverisiert.

Ausbeute: 2,79 gr (28 %).

Polymerisationsgrad: 295 ( $\eta_{sp}$ : 0,1670, c: 3,92 gr/l).

Chlorbestimmung:

19,85 mg Substanz ergeben 44,72 mg AgCl:

gef.: Cl 55,73 %

ber.: Cl 56,73 %.

### Versuch B 12

10,4 gr Vinylchlorid, 30,0 gr Dioxan und 0,108 gr Benzoylperoxyd (1,04 %) werden 20½ Stunden auf 80° erhitzt. Das Polymere ist auch löslich, es verhält sich ähnlich wie dasjenige von B 10 und wird wie jenes aufgearbeitet.

Ausbeute: 8,40 gr (81 %), grau, spröde.

Polymerisationsgrad: 100 ( $\eta_{sp}$ : 0,0486, c: 3,61 gr/l).

Chlorbestimmung:

a.) des wie üblich gereinigten und getrockneten Produktes:  
21,85 mg Substanz ergeben 46,39 mg AgCl:

gef.: Cl 52,52 %

ber.: Cl 56,73 %.

b.) des nochmals aus Dioxan mit Methanol umgefällten Produktes:

22,43 mg Substanz ergeben 45,84 mg AgCl:

gef.: Cl 50,55 %

ber.: Cl 56,73 %.

Die Erscheinung, daß der Chlorgehalt trotz erneuter Reinigung noch schlechter ist, rührt von der Unbeständigkeit des Polyvinylchlorides in Lösung her (vgl. Kap. Elementarzusammensetzung des allgemeinen Teils!).

### *b.) Einfluß der Lösungsmittelmenge* (Tabelle 3)

Bei allen diesbezüglichen Versuchen (B 3, B 45—47) werden die Bombenrohre 36 Stunden auf  $57^{\circ} \pm 1^{\circ}$  erhitzt.

Versuch B 3 vgl. Seite 81.

#### Versuch B 45

6,5 gr Vinylchlorid, 6,3 gr Methanol, 0,0695 gr Benzoylperoxyd (1,07 %).

Ausbeute: 4,96 gr (76 %). Weiß, spröde Klumpen, pulverisierbar.

Polymerisationsgrad: 250 ( $\eta_{sp}$ : 0,1070, c: 3,01 gr/l).

#### Versuch B 46

8,5 gr Vinylchlorid, 16,5 gr Methanol, 0,0909 gr Benzoylperoxyd (1,07 %).

Ausbeute: 3,10 gr (36 %). Weiß, sehr feinpulverig.

Polymerisationsgrad: 170 ( $\eta_{sp}$ : 0,0893, c: 3,81 gr/l).

#### Versuch B 47

7,7 gr Vinylchlorid, 31,0 gr Methanol, 0,0804 gr Benzoylperoxyd (1,10 %).

Ausbeute: 0,91 gr (12 %). Äußerst feinpulverig, mehlartig.

Polymerisationsgrad: 130 ( $\eta_{sp}$ : 0,0650, c: 3,71 gr/l).

#### c.) Versuche mit verschiedener Reaktionsdauer

(Tabelle 4)

#### Versuch B 38

6,0 gr Vinylchlorid, 23,0 gr Methanol und 0,107 gr Benzoylperoxyd (1,77 %) werden im bereits vorgewärmten Bombenofen 3½ Stunden auf 60° erhitzt. Nach 2½ Stunden beginnt das Polymerisat auszufallen.

Ausbeute: 0,22 gr (3,7 %).

Polymerisationsgrad: 90 ( $\eta_{sp}$ : 0,0666, c: 5,60 gr/l).

#### Versuch B 39

6,1 gr Vinylchlorid, 22,9 gr Methanol und 0,100 gr Benzoylperoxyd (1,64 %) werden 10 Stunden auf 60° erhitzt.

Ausbeute: 0,75 gr (12 %).

Polymerisationsgrad: 110 ( $\eta_{sp}$ : 0,0595, c: 4,11 gr/l).

#### Versuch B 40

6,0 gr Vinylchlorid, 22,5 gr Methanol und 0,099 gr Benzoylperoxyd (1,65 %) werden 20 Stunden auf 60° erhitzt.

Ausbeute: 2,20 gr (37 %).

Polymerisationsgrad: 130 ( $\eta_{sp}$  : 0,0813, c: 4,64 gr/l).

#### Versuch B 41

5,7 gr Vinylchlorid, 21,5 gr Methanol und 0,100 gr Benzoylperoxyd (1,75 %) werden 44 Stunden auf 60° erhitzt.

Ausbeute: 5,27 gr (92 %).

Polymerisationsgrad: 170 ( $\eta_{sp}$  : 0,1025, c: 4,35 gr/l).

#### Versuch B 36

10 gr Vinylchlorid, 16 gr Methanol und 0,104 gr Acetylbenzoylperoxyd (1,04 %) werden 20 Stunden auf 65° und 22 Stunden auf 80° erhitzt.

Ausbeute: nicht bestimmt.

Polymerisationsgrad: 230 ( $\eta_{sp}$  : 0,0936, c: 2,86 gr/l).

#### Versuch B 35

15 gr Vinylchlorid, 18 gr Methanol und 0,150 gr Acetylbenzoylperoxyd (1,00 %) werden gleich behandelt wie Versuch B 36, aber noch weitere 22 Stunden auf 80° erhitzt.

Ausbeute: nicht bestimmt.

Polymerisationsgrad: 200 ( $\eta_{sp}$  : 0,1020, c: 3,62 gr/l).

#### *d.) Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Reaktionstemperatur*

(Tabelle 5)

#### Versuch G 10

35 gr Vinylchlorid, 0,220 gr Benzoylperoxyd (0,63 %) und 42 gr Methanol werden rasch auf 110° erwärmt. Obschon die Reaktion schon nach 14 Stunden unterbrochen wird, ist das Polyvinylchlorid unansehnlich braun.

Ausbeute: 26,2 gr (75 %).

Polymerisationsgrad: 110. ( $\eta_{sp}$  : 0,1088, c: 7,50 gr/l).

## Versuch G 9

82 gr Vinylchlorid, 75 gr Methanol und 15 gr Wasser werden mit 0,992 gr Benzoylperoxyd (1,20 %) 8 Stunden auf 70° erhitzt. Vinylchlorid ist bei dieser Temperatur, nicht jedoch bei 20° mit dem erwähnten Methanol-Wassergemisch vollständig mischbar.

Ausbeute: 60 gr (73 %).

Polymerisationsgrad: 250 ( $\eta_{sp}$ : 0,1146, c: 3,23 gr/l).

Analyse:

20,24 mg Substanz ergeben 28,48 mg CO<sub>2</sub> und 8,74 mg H<sub>2</sub>O.

20,30 mg Substanz ergeben 46,63 mg AgCl

gef. C 38,40 % H 4,83 % Cl 56,82 % Summe: 100,05 %

ber. C 38,43 % H 4,84 % Cl 56,73 %.

## Versuch B 32

9,5 gr Vinylchlorid, 22 gr Methanol, 6 gr Wasser und 0,148 gr Benzoylperoxyd (1,56 %) werden 42 Stunden auf 40° erhitzt.

Ausbeute: nicht bestimmt.

Polymerisationsgrad: 850 ( $\eta_{sp}$ : 0,193, c: 2,29 gr/l).

*e.) Versuche mit verschiedener Katalysatormenge und -art*  
(Tabelle 6)

## Versuch B 44

5,5 gr Vinylchlorid, 19 gr Methanol und 0,158 gr Benzoylperoxyd (2,88 %) werden 15 Stunden auf 55° erhitzt.

Ausbeute: 1,82 gr (33 %).

Polymerisationsgrad: 100 ( $\eta_{sp}$ : 0,0907, c: 6,71 gr/l).

## Versuch B 43

5,6 gr Vinylchlorid, 17,5 gr Methanol und 0,116 gr Benzoylperoxyd (2,07 %) werden 15 Stunden auf 57° erhitzt.

Ausbeute: 1,70 gr (30 %).

Polymerisationsgrad: 125 ( $\eta_{sp}$ : 0,0642, c: 3,99 gr/l).

Versuch B 41 vgl. Seite 85.

Versuch B 45 vgl. Seite 84.

### Versuch G 11

52 gr Vinylchlorid, 50 gr Methanol, 5 gr Wasser und 0,651 gr Acetylbenzoylperoxyd (1,25 %) werden 25 Stunden auf 55° erwärmt.

Ausbeute: 41,5 gr (80 %).

Polymerisationsgrad: 220 ( $\eta_{sp}$  : 0,1025, c: 3,31 gr/l).

Versuch G 4 vgl. Seite 68.

### Versuch B 29

14,8 gr Vinylchlorid, 16 gr Methanol, 3 gr Wasser und 0,037 gr Acetylbenzoylperoxyd (0,25 %) werden 19 Stunden auf 50—52° erwärmt.

Ausbeute: 8,2 gr (55 %).

Polymerisationsgrad: 760 ( $\eta_{sp}$  : 0,0965, c: 1,18 gr/l).

## 7. Emulsionspolymerisation

### a.) Versuche nach DRP 676 627 (72)

(Figur 3)

#### Versuch B 48

9,0 gr Vinylchlorid, 14,0 gr Methanol und 0,090 gr Benzoylperoxyd (1,00 %) werden unter Schütteln 20 Stunden auf 55° und 3 Stunden auf 75° erhitzt.

Ausbeute: 4,0 gr (44 %), mehlartig.

Polymerisationsgrad: 215 ( $\eta_{sp}$  : 0,0991, c: 3,25 gr/l).

#### Versuch B 49

10,1 gr Vinylchlorid, 15,5 gr Methanol und 7,0 gr Wasser werden wie bei B 48 mit 0,100 gr Benzoylperoxyd (0,99 %) behandelt.

Ausbeute: 6,2 gr (61 %), feinpulverig.

Polymerisationsgrad: 345 ( $\eta_{sp}$  : 0,1225, c: 2,51 gr/l).

#### Versuch B 50

14,0 gr Vinylchlorid, 22,0 gr Methanol, 16,5 gr Wasser und 0,142 gr Benzoylperoxyd (1,01 %) werden wie B 48 polymerisiert.

Ausbeute: 11,0 gr (78 %), körnig.

Polymerisationsgrad: 450 ( $\eta_{sp}$  : 0,0945, c: 1,59 gr/l).

#### Versuch B 59

6,6 gr Vinylchlorid, 10,5 gr Methanol, 35,0 gr Wasser und 0,067 gr (1,02 %) Benzoylperoxyd werden 24 Stunden bei 55—57° geschüttelt.

Ausbeute: 5,9 gr (89 %), etwas grobkörniger als B 50.  
Polymerisationsgrad: 890 ( $\eta_{sp}$ : 0,1321, c: 1,53 gr/l).

#### *b.) Wirkung von Emulgatoren und Katalysatoren* (Tabelle 8)

Versuch B 50 vgl. Seite 87.

#### Versuch B 30

10,2 gr Vinylchlorid, 18 gr Wasser, 2 gr Methanol und 0,14 gr Benzoylperoxyd (0,7 %) werden 14 Stunden bei 40° geschüttelt.

Ausbeute: 7,7 gr (75 %).

Polymerisationsgrad: 2200 ( $\eta_{sp}$ : 0,1404, c: 1,11 gr/l).

#### Versuch B 51

12,4 gr Vinylchlorid, 20 gr Wasser, 0,15 gr Natriumperborat und 0,15 gr Acetanhydrid werden 15 Stunden bei 40° geschüttelt.

Ausbeute: 11,3 gr (92 %).

Polymerisationsgrad: 1850 ( $\eta_{sp}$ : 0,1505, c: 1,30 gr/l).

#### Versuch B 52

14,0 gr Vinylchlorid, 25 gr Wasser und 0,17 gr Natriumperborat polymerisiert nach je 3 Tagen Erhitzen auf 50° und 70° nicht.

#### Versuch B 53

8,2 gr Vinylchlorid, 15 gr Wasser und 0,12 gr Wasserstoff-superoxyd (30 %) werden 24 Stunden auf 50° erhitzt und geschüttelt.

Polymerisationsgrad: 230 ( $\eta_{sp}$ : 0,0930, c: 2,84 gr/l).



#### Versuch B 54

9,2 gr Vinylchlorid, 16 gr Wasser, 0,14 gr Natriumperborat und 0,16 gr Nekal BX polymerisieren erst nach 4 Tagen bei 100°.

Ausbeute nach 5 Tagen Schütteln: 0,41 gr (4,5 %).

Polymerisationsgrad: 110 ( $\eta_{sp}$  : 0,0603, c: 4,16 gr/l).

#### Versuch B 55

6,7 gr Vinylchlorid, 12 gr Wasser, 0,10 gr Natriumperborat und 0,12 gr Gardinopulver verhalten sich wie Versuch B 54.

Ausbeute nach 5 Tagen: 0,62 gr (9,2 %).

Polymerisationsgrad: 105 ( $\eta_{sp}$  : 0,0718, c: 5,12 gr/l).

#### Versuch B 60a

10,2 gr Vinylchlorid, 20,4 gr Wasser, 0,15 gr Perborat und 0,15 gr Acetanhydrid polymerisieren innert 3 Stunden bei Zusatz von 0,16 gr Nekal BX bei 55°.

Ausbeute: 9,4 gr (93 %) nach 18 Stunden.

Polymerisationsgrad: 990 ( $\eta_{sp}$  : 0,1490, c: 1,66 gr/l).

#### Versuch B 60b

Der gleiche Ansatz wie B 60a, aber unter Zusatz von 0,16 gr Gardinopulver polymerisiert etwas früher (2 Stunden).

Ausbeute: 9,2 gr (91 %) nach 18 Stunden.

Polymerisationsgrad: 1090 ( $\eta_{sp}$  : 0,1286, c: 1,38 gr/l).

### 8. Untersuchung der Wirkung von Inhibitoren

#### *a.) Darstellung von dehydratisiertem Ricinusöl*

Nach dem DRP 555 496 (118) werden 46 gr Ricinusöl mit 4,6 gr Anilin in einem Destillationskolben von 200 ccm Inhalt unter ständigem Durchleiten eines trockenen Kohlendioxidstromes 4 Stunden auf 205°, dann 3 Stunden auf 238° und schließlich unter 30 mm Druck 3 Stunden in einem Graphitbad auf 215° erhitzt. Es entwickelt sich Wasserdampf. Mit diesem geht etwas Anilin (ca. 0,5 gr) über. Die dickflüssige Masse wird dunkelbraun. Sie wird in 100 ccm Aether aufgenommen, 10 gr Tier-

kohle zugegeben und geschüttelt. Da keine entfärbende Wirkung derselben beobachtet werden kann, wird diese Operation nicht wiederholt, sondern die ätherische Lösung dreimal mit 2 n-Salzsäure zur Extraktion des Anilin ausgeschüttelt und nach Trocknung mit Natriumsulfat der Aether abgedampft.

Ausbeute: 39,5 gr eines braunen, ziemlich zähflüssigen Oeles, das bei längerem Stehen glasig erstarrt.

### *b.) Polymerisationsversuche*

#### Versuch G 3

21,5 gr Vinylchlorid, 0,245 gr Benzoylperoxyd (1,14 %), 13,5 gr Ricinusöl, das wie oben dehydratisiert wird, und 60 gr Methanol werden 24 Stunden auf 56° und 78 Stunden auf 82° erhitzt. Es tritt keine Polymerisation ein. Sämtliche Ausgangsstoffe können unverändert wieder gewonnen werden (außer dem Benzoylperoxyd, das bei dieser langandauernden Erwärmung zerstört wird).

#### Versuch B 19

10,2 gr Vinylchlorid, 0,102 gr Benzoylperoxyd (1,00 %), 0,052 gr Hydrochinon und 21 gr Methanol polymerisieren nach zehntägigem Erhitzen auf 85° nicht.

#### Versuch B 20

5,3 gr Vinylchlorid, 0,072 gr Benzoylperoxyd (1,36 %), 0,049 gr Schwefelblumen und 7,2 gr Methanol polymerisieren nach zehntägigem Erhitzen auf 92° nicht.

#### Versuche B 14 und 15

6,4 gr Vinylchlorid werden mit 0,20 gr Jod in 15 gr Methanol auf 90° erhitzt. Das Vinylchlorid ist auch nach 10 Tagen noch unverändert. Es wird kein Jod verbraucht.

10,6 gr Vinylchlorid und 0,15 gr Jod in 25 gr Methanol polymerisieren unter gleichen Bedingungen trotz Zusatz von 0,125 gr Benzoylperoxyd (1,18 %) nicht.

c.) Versuche mit Bromzusatz

Tabelle 17

Produkt	Ansatz			Polymerisat		1,2-Dibrom- 1-chloräthan gr
	Vinylchlorid	Brom	Methanol	gr	%	
B 13	15,9 gr	0,88 gr	20,7 gr	0,60 gr	3,8 %	0,75 gr
B 16	18,6 „	2,10 „	25,9 „	0,08 „	0,4 %	2,52 „
B 18	17,8 „	2,31 „	20,0 „	0,10 „	0,5 %	2,45 „
B 17	22,5 „	26,0 „	26,8 „	0	0	32 „

Die Reaktionsdauer beträgt bei allen Versuchen von Tabelle 17 47—52 Stunden. Temperatur: 72°.

Im Gegensatz zu den Versuchen mit Jod wird stets alles Brom in kurzer Zeit an das Vinylchlorid angelagert, wodurch offenbar seine Wirkung auf den Polymerisationsvorgang verloren geht. Das dabei gebildete 1,2-Dibrom-1-chloräthan ist natürlich nicht mehr polymerisationsfähig.

Die quantitative Abtrennung des Bromierungsproduktes ist schwierig, da es mit Wasser und Methanol azeotrope Gemische bildet. Obschon alles Brom verbraucht wird, ist die Ausbeute an 1,2-Dibrom-1-chloräthan der Tabelle 17 unvollständig, da kein Wert auf die quantitative Isolierung dieses Produktes gelegt wird.

d.) Versuche mit Zusatz von Aminen

Versuch G 7

Beim Schütteln von 27 gr Vinylchlorid, 50 gr Wasser, 20 gr Methanol, 0,20 gr Benzoylperoxyd (0,74 %) und 0,15 gr Stearyl-Sapamin „Ciba“ tritt innert 46 Stunden bei 65° keine Polymerisation ein.

Versuch B 21a

3,5 gr Vinylchlorid, 15,5 gr 80 % Methanol, 0,042 gr Benzoylperoxyd (1,31 %) und 0,100 gr Acetanilid werden 5 Tage erfolglos auf 55° erhitzt.

Versuch B 21b

3,7 gr Vinylchlorid, 16,4 gr 80 % Methanol, 0,044 gr Benzoylperoxyd (1,31 %) und 0,0034 gr Acetanilid werden auf 55°

erhitzt. Nach 22 Stunden beginnt sich ein Niederschlag zu bilden. Nach total 5 Tagen wird die Reaktion unterbrochen.

Ausbeute: 0,95 gr (24 %).

Polymerisationsgrad: 105 ( $\eta_{sp}$ : 0,0514, c: 3,68 gr/l).

#### Versuch B 22a

6,3 gr Vinylchlorid, 26,7 gr 80 % Methanol, 0,088 gr Benzoylperoxyd (1,40 %) und 0,082 gr Dimethylanilin ergeben bereits nach 14 Stunden eine geringe Polymerisatbildung. Nach 4 Tagen wird die Reaktion unterbrochen. Temperatur: 55°.

Ausbeute: 2,6 gr (41 %).

Polymerisationsgrad: 100 ( $\eta_{sp}$ : 0,0824, c: 6,10 gr/l).

#### Versuch B 22b

4,9 gr Vinylchlorid, 20,8 gr 80 % Methanol, 0,068 gr Benzoylperoxyd (1,40 %) und 0,0075 gr Dimethylanilin werden 4 Tage auf 55° erhitzt.

Ausbeute: 3,75 gr (77 %).

Polymerisationsgrad: 220 ( $\eta_{sp}$ : 0,0826, c: 2,67 gr/l).

#### Versuch B 23a

5,0 gr Vinylchlorid, 21,5 gr 80 % Methanol, 0,065 gr Benzoylperoxyd (1,30 %) und 0,070 gr Methylanilin werden 4½ Tage auf 55° erhitzt. Es tritt keine Reaktion ein.

#### Versuch B 23b

5,1 gr Vinylchlorid, 21,9 gr 80 % Methanol, 0,066 gr Benzoylperoxyd (1,30 %) und 0,0072 gr Methylanilin werden 4½ Tage auf 55° erhitzt.

Ausbeute: 0,21 gr (4,1 %).

Polymerisationsgrad: 80 ( $\eta_{sp}$ : 0,0715, c: 6,81 gr/l).

#### Versuch B 25a

4,5 gr Vinylchlorid, 19,5 gr 80 % Methanol, 0,061 gr Benzoylperoxyd (1,35 %) und 0,125 gr Anilin werden ohne Erfolg 6 Tage auf 55° erhitzt.

#### Versuch B 25b

12,2 gr Vinylchlorid, 53 gr 80 % Methanol, 0,165 gr Benzoylperoxyd (1,35 %) und 0,0063 gr Anilin polymerisieren unter

gleichen Bedingungen wie B 25a auch nicht. Die angewandte Menge Anilin entspricht einem molaren Verhältnis von Anilin zu Benzoylperoxyd wie 1:10.

#### Versuch B 26a

3,8 gr Vinylchlorid, 16,5 gr 80 % Methanol, 0,052 g Benzoylperoxyd (1,37 %) und 0,055 gr Oleyl-Sapamin „Ciba“ werden 3 Tage auf 60° erhitzt.

Ausbeute: 0,39 gr (10,3 %).

Polymerisationsgrad: 70 ( $\gamma_{sp}$ : 0,0575, c: 6,33 gr/l).

#### Versuch B 26b

4,2 gr Vinylchlorid, 18,2 gr Methanol, 0,058 gr Benzoylperoxyd (1,37 %) und 0,060 gr Stearyl-Sapamin „Ciba“ werden 3 Tage auf 60° erhitzt.

Ausbeute: 0,35 gr (8,3 %).

Polymerisationsgrad: 85 ( $\gamma_{sp}$ : 0,0717, c: 6,39 gr/l).

#### Versuch B 27

13,5 gr Vinylchlorid, 33 gr 80 % Methanol, 0,145 gr Benzoylperoxyd (1,07 %) und 0,062 gr 1-Phenyl-3-methyl-5-methoxy-pyrazol (Antipyrin) werden 4 Tage auf 60° erhitzt.

Ausbeute: 0,42 gr (3,1 %).

Polymerisationsgrad: 105 ( $\gamma_{sp}$ : 0,0967, c: 6,67 gr/l).

#### Versuch B 28

19 gr Vinylchlorid, 42 gr 80 % Methanol, 0,255 gr Benzoylperoxyd (1,34 %) und 0,101 gr N-Dimethylamino-(4)-1-phenyl-3-methyl-5-methoxy-pyrazol (Pyramidon) des pharmazeutischen Handelsproduktes werden 4 Tage auf 60° erhitzt.

Ausbeute: 0,99 gr (5,2 %).

Polymerisationsgrad: 100 ( $\gamma_{sp}$ : 0,1068, c: 7,90 gr/l).

### III. Versuche mit Polyvinylchlorid

#### 1. Fraktionierung von Polyvinylchloridlösungen

Nur wenige Lösungsmittel vermögen Polyvinylchlorid in befriedigender Weise zu lösen. Angaben über die Konzentration gesättigter Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln sind wertlos, auch wenn der Polymerisationsgrad der dazu verwendeten Polymerisate bekannt ist. Für genaue und reproduzierbare Werte muß auf den Verteilungsgrad innerhalb der polymerhomologen Reihe, sowie auf die Ostwald'sche Bodenkörperregel (119) Rücksicht genommen werden.

Es sei deshalb nur angedeutet, daß z. B. Produkte mit einem Polymerisationsgrad von 250 in Dioxan sich bei Zimmertemperatur noch leicht zu 3—5 % lösen, in Tetrachloräthan hingegen nur schwer zu 2—3 %. In Tetrahydrofuran sind Lösungen dieses Konzentrationsbereiches auch bei Polymerisationsgraden von 1000 und mehr noch gut herstellbar.

Zur Fraktionierung solcher Lösungen wird dieselbe unter Feuchtigkeitsabschluß in einem Rundkolben unter Rühren tropfenweise mit Methanol versetzt. Es werden dazu stets Lösungen in Dioxan verwendet. Die Menge des zugegebenen Methanols richtet sich nach der Zahl der Fraktionen, in die das Polymere aufgeteilt werden soll. Nach Zugabe der notwendigen Menge Methanol wird noch 1—2 Stunden weitergerührt und dann 12 bis 24 Stunden stehen gelassen, um so eine glatte Filtration zu ermöglichen. Nach der Abtrennung der 1. Fraktion wird wieder mit Methanol versetzt zur Ausfällung des 2. Teiles usw., bis auf weitem Methanolzusatz nichts mehr ausfällt. Für die letzten Fraktionen kann statt dessen auch Wasser zugefügt werden.

##### *a.) Fraktionierung von Produkt G 9*

(vgl. Seite 86 und Tab. 9)

5,00 gr Polyvinylchlorid G 9 werden mit 102 gr reinem, frisch destilliertem und getrocknetem Dioxan bis zur vollständigen Lösung geschüttelt.

Unter kräftigem Rühren wird zu dieser Lösung innert  $\frac{1}{2}$  Stunde in einem 500 ccm fassenden Kolben mit Chlorcalciumabschluß 20 ccm Methanol zugetropft, noch 2 Stunden weitergerührt und über Nacht stehen gelassen.

Die ausgefallene Fraktion G 9a wird abfiltriert und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet: 1,625 gr.

Polymerisationsgrad: 321 ( $\eta_{sp}$ : 0,1200, c: 2,61 gr/l).

Chlorbestimmung:

20,60 mg Substanz ergeben 46,76 mg AgCl

gef. Cl: 56,15 %.

Durch Zusatz von weitem 10 ccm Methanol zum Filtrat wird wie oben Fraktion G 9b erhalten: 1,024 gr.

Polymerisationsgrad: 274 ( $\eta_{sp}$ : 0,0965, c: 2,48 gr/l).

Von dieser Fraktion wurde keine Chlorbestimmung ausgeführt.

Mit 30 ccm Methanol wird nach 24 Stunden Fraktion G 9c ausgefällt: 1,122 gr.

Polymerisationsgrad: 214 ( $\eta_{sp}$ : 0,1171, c: 3,91 gr/l).

Chlorbestimmung:

I. 20,60 mg Substanz ergeben 45,90 mg AgCl

gef.: Cl 55,24 %.

II. (Kontrollanalyse) 22,21 mg Substanz ergeben 49,50 mg AgCl

gef.: Cl 55,13 %.

Die beiden Bestimmungen sind also innerhalb der zulässigen Fehlergrenze gleich.

Aus dem Filtrat wird durch 30 ccm Wasser die 4. Fraktion (G 9d) ausgefällt: 1,063 gr. Durch weitem Wasserzusatz kann aus dem Filtrat der letzten Fraktion nichts mehr gewonnen werden.

Polymerisationsgrad: 124 ( $\eta_{sp}$ : 0,0830, c: 4,88 gr/l).

Chlorbestimmung:

19,75 mg Substanz ergeben 43,77 mg AgCl

gef.: Cl 54,82 %,

### *b.) Chlornwasserstoffbestimmungen in Polyvinylchloridlösungen*

#### *I. In Dioxanlösung*

3,288 gr Polyvinylchlorid G 9 werden wie oben in 119,0 gr Dioxan gelöst. In bestimmten Zeitabständen wird ein gewogener Teil davon in der bekannten Art mit Methanol und Wasser bis

zur vollständigen Ausfällung des Polymerisates versetzt und nach Abfiltrierung des Polymeren in der Flüssigkeit mit Silbernitrat der Chloridgehalt bestimmt (Tabelle 18). Blindversuche mit dem über Natrium zweimal destillierten Dioxan ergeben, daß dasselbe keine Chlorverbindungen enthält.

Tabelle 18  
Chlorwasserstoffentwicklung aus Polyvinylchloridlösung

Produkt	Dauer Tage	Gewicht der Lösung gr	Gehalt an Polyvinyl. gr	Chloranalyse			Polym. grad
				AgCl mg	Cl mg	% des Ausgangs- materials	
D2	1	23,40	0,624	11,9	2,9	0,47	250
D3	2	15,07	0,402	13,7	3,4	0,85	240
D4	4	15,85	0,423	16,4	4,1	0,97	230
D5	27	18,17	0,484	20,6	5,1	1,05	210
D6	49	9,80	0,261	13,6	3,4	1,30	210
D7	98	17,02	0,454	29,2	7,2	1,59	195

## II. In Tetrahydrofuranlösung

Nach 2 Tagen: 0,644 gr Polyvinylchlorid, Produkt G 9, gelöst in 20 ccm Tetrahydrofuran, spalten 10,8 mg AgCl = 2,7 mg Chlorion, entsprechend 0,42 % des Gesamtgewichtes, ab.

Nach 27 Tagen: 1,802 gr Polyvinylchlorid, Produkt G 9, gelöst in 56 ccm Tetrahydrofuran, spalten 39,8 mg AgCl = 9,9 mg Chlorion, entsprechend 0,55 %, ab.

## III. Unter Zusatz von Benzoylperoxyd

Nach 27 Tagen verliert eine Polyvinylchloridlösung in Tetrahydrofuran gleicher Konzentration wie im obigen Parallelversuch (1,452 gr Polymerisat, 42 ccm Tetrahydrofuran) 1,01 % des gesamten Chlors (59,4 mg AgCl = 14,7 mg Cl), wenn ihr 0,061 gr Benzoylperoxyd beigegeben werden.

## IV. Quantitative Vergleichung von Elementaranalyse und Chlorwasserstoffbestimmung

### Versuch G 6b

44,5 gr Vinylchlorid, 100 gr 82 % Methanol und 0,34 gr Benzoylperoxyd werden auf 45° erhitzt. Nach 26 Stunden wird die Reaktion unterbrochen.



Ausbeute: 25,5 gr (57 %).

Polymerisationsgrad: 490 ( $\eta_{sp}$ : 0,1010, c: 1,61 gr/l).

Chlorbestimmung:

13,02 mg Substanz ergeben 29,90 mg AgCl

gef.: Cl 56,81 % (ber.: Cl 56,73 %).

Von diesem Produkt wird wie unter I. beschrieben, eine Lösung hergestellt und in verschiedenen zeitlichen Abständen in Teilen derselben nach Ausfällen des Polymeren das Chlorid bestimmt. Diese Werte werden benützt, um nach folgender Formel den Chlorgehalt des Polymeren zu berechnen:

$$Cl_x = \frac{Cl_b - Cl_{Ag}}{100 - HCl_{Ag}} \cdot 100$$

$Cl_x$  bezeichnet den Chlorgehalt des Polymeren nach dem Ausfällen,

$Cl_b$  den Chlorgehalt des Ausgangsproduktes G 6b (56,81 %),

$Cl_{Ag}$  das als AgCl in der Lösung gefundene Chlor<sup>54</sup>),

$HCl_{Ag}$  den als AgCl in der Lösung gefundenen Chlorwasserstoff, zugleich die durch HCl-Abspaltung hervorgerufene Gewichts Differenz zwischen dem Ausgangsprodukt (G 6b) und dem Endprodukt (G 6x), ausgedrückt in Prozent von G 6b.

Tabelle 19

Analytisch und durch Chlorid-Bestimmung erhaltene Chlorgehalte  
von gelöstem Polyvinylchlorid (G 6)

Produkt	Gelöstes G 6 b gr	Versuchs- dauer Tage	Chloridbestimmung			Chlorgehalt	
			AgCl mg	$Cl_{Ag}$ %	$HCl_{Ag}$ %	berechnet $Cl_x$	Elementar- analyse <sup>55)</sup> $Cl_a$
G 6 g	1,425	1/2	32,2	0,56	0,58	56,58 %	56,45 %
G 6 i	1,365	2 1/2	128,0	2,32	2,38	55,72 %	55,65 %

Die für diese Versuche verwendete Lösung wird aus 5,72 gr Polyvinylchlorid G 6b und 210 gr Dioxan hergestellt.

Der so berechnete Chlorgehalt wird mit dem durch Elementaranalyse bestimmten Wert  $Cl_a$  verglichen (Tab. 19). Diese

<sup>54)</sup> In Prozent des Ausgangsmaterials.

<sup>55)</sup> Chlorbestimmung: G 6c: 20,74 mg Substanz ergeben 47,33 mg AgCl.  
G 6g: 21,75 mg Substanz ergeben 47,58 mg AgCl.

beiden stimmen innerhalb der Analysenfehlergrenze miteinander überein: Es wird also alles abgespaltene Chlor als Chlorid im Filtrat wiedergefunden; andere Chlorverbindungen entstehen folglich nicht.

## 2. Trockenes Erhitzen von Polyvinylchlorid

1,3949 gr Polyvinylchlorid B 30 (vgl. Seite 88) werden in einem Präparatenglas bestimmte Zeit im Oelbad auf  $100^{\circ} \pm 2^{\circ}$  erhitzt. Das Präparat befindet sich zu diesem Zweck in einem großen Saugrohr, das von einem schwachen, getrockneten Stickstoffstrom durchspült wird. Nach bestimmten Zeitspannen wird das Präparatenglas aus dem Saugrohr genommen, nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen und eine kleine Menge des Polyvinylchlorids für die Elementaranalyse und die Polymerisations-

Tabelle 20  
Erhitzen von Polyvinylchlorid

Pro- dukt	Ein- waage  mg	Abgespaltenen HCl			Dauer des Ver- suchs  Std.	Chlorgehalt		Polym.- grad
		mg	%			ber. <sup>57)</sup> %	Analyse %	
			der Probe	des ge- samten <sup>56)</sup>				
B 30 a	1394,9	1,7	0,12	0,12	2	56,68	56,62	1990—2100
B 30 b	1158,4	7,6	0,66	0,78	7	56,38	55,17	1790—1960
B 30 c	1025,3	4,8	0,47	1,25	13	56,20	—	1590—1660
B 30 d	950,4	2,3	0,25	1,50	18	56,09	—	1350—1450
B 30 e	832,4	2,9	0,35	1,85	25	55,94	55,80	1490—1520
B 30 f	710,5	1,9	0,27	2,12	33	55,81	—	1490—1520
B 30 g	674,2	1,8	0,26	2,38	81	55,74	—	1450—1460
B 30 h	636,5	2,6	0,41	2,79	156	55,52	—	—
B 30 i	633,9	0,9	0,14	2,93	258	54,46	54,89	1340—1610
B 30 k	522,1	6,8	1,30	4,23	510	54,88	54,81	1390—1390

<sup>56)</sup> Ergibt sich aus der Summe der in Prozent der jeweiligen Substanzmenge angegebenen Teilmengen des abgespaltenen Chlorwasserstoffs (Kolonne 4 dieser Tabelle).

<sup>57)</sup> Nach der auf Seite 79 angegebenen Formel berechnet.

<sup>58)</sup> Chlorbestimmung:

B 30a: 22,92 mg Substanz ergeben 52,46 mg AgCl.

B 30b: 21,43 mg Substanz ergeben 47,79 mg AgCl.

B 30e: 22,32 mg Substanz ergeben 50,35 mg AgCl.

B 30i: 22,65 mg Substanz ergeben 50,26 mg AgCl.

B 30k: 22,32 mg Substanz ergeben 49,45 mg AgCl.

gradbestimmung entnommen. Die Gewichts-differenz zwischen Beginn und Ende der Erhitzungsdauer entspricht der Chlorwasserstoffabspaltung. Nach der Probeentnahme wird der Rest wieder gewogen, erhitzt, gewogen, eine Probe entnommen usw. Daß das Ausgangsprodukt vollkommen wasserfrei war, bevor es zum ersten Mal gewogen und erhitzt wurde, ist selbstverständlich. Die Resultate der Figur 4 des allgemeinen Teiles stammen aus der Tabelle 20.

Die Unstimmigkeiten der Elementaranalysen mit den berechneten Chlorgehalten, sowie die schwankenden Werte für den Polymerisationsgrad sind darauf zurückzuführen, daß die Chlorwasserstoffbildung nicht gleichmäßig erfolgt. Da dieses sehr hochpolymere Produkt äußerst hart ist, kann es nicht zu einem feinen Pulver zerrieben werden, wodurch größere Homogenität erreicht werden könnte.

Versuch B 58 (vgl. Seite 81).

0,752 gr dieses Photopolymerisates verlieren in vollkommen trockenem Zustand nach sechsstündigem Erhitzen auf 100° 4,2 mg Gewicht, entsprechend 0,56 % Chlorwasserstoff.

### 3. Chloridbestimmung in der Polymerisationsflüssigkeit

Um keine Verfälschung des Chloridgehaltes der Lösungs- oder Emulsionsflüssigkeit durch verseiftes monomeres Vinylchlorid (das ja z. B. bei Verwendung von Methanol darin beträchtlich löslich ist) zu erhalten, muß dieses vorerst ganz entfernt werden. Die Polymerisationsflüssigkeit wird dazu mit Wasser auf ungefähr das doppelte Volumen verdünnt, mit Natronlauge gegen Lackmus neutralisiert und 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Dadurch wird alles Vinylchlorid ausgetrieben.

Nach Ansäuern mit Salpetersäure wird in üblicher Weise mit Silbernitrat die Chloridbestimmung durchgeführt.

Versuch G 9 (vgl. Seite 86).

Die wie oben behandelte Polymerisationslösung ergibt 117,7 mg AgCl, entsprechend 29,9 mg HCl = 0,05 %, bezogen auf das Gesamtpolymerisat (60 gr).

Wenn in der Formel

$$Cl_x = \frac{Cl_b - Cl_{Ag}}{100 - HCl_{Ag}} \cdot 100$$

für  $\text{Cl}_b$  der theoretische Wert (56,73 %), für  $\text{Cl}_{\text{Ag}}$  0,05, und für  $\text{HCl}_{\text{Ag}}$  0,05 eingesetzt wird, berechnet sich demnach der Chlorgehalt des Produktes G 9 aus der Chloridbestimmung zu

$$\text{Cl}_x = 56,71 \%$$

Elementaranalytisch wurde, wie bereits erwähnt, 56,82 % gefunden.

#### Versuch B 41 (vgl. Seite 85).

In der Polymerisationsflüssigkeit wird 0,5976 gr  $\text{AgCl}$ , entsprechend 0,1521 gr  $\text{HCl} = 2,89 \%$  bezogen auf das Gesamtpolymerisat gefunden.

Daraus ergibt sich für

$$\text{Cl}_x = 55,52 \%$$

Die elementaranalytische Chlorbestimmung ergibt

$$\text{Cl}_a = 55,24 \%$$

(20,04 mg Substanz ergeben 44,75 mg  $\text{AgCl}$ ).

### 4. Bromierung von Polyvinylchlorid

I. 2,0098 gr Polyvinylchlorid, Produkt G 9, gelöst in 78 gr Dioxan wird mit einer Brom-Dioxanlösung (0,852 gr Brom in 10,4 gr Dioxan) gemischt und 2 Tage stehen gelassen.

Durch Zusatz von Methanol wird das Polymere ausgefällt und getrocknet.

Die Elementaranalyse ergibt, daß die Substanz kein Brom aufgenommen hat.

21,39 mg Substanz ergeben 29,93 mg  $\text{CO}_2$  und 9,47 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
gef.: C 38,19 % H 4,95 %

19,63 mg Substanz ergeben 45,05 mg  $\text{AgCl}$ , kein  $\text{AgBr}$   
gef.: Cl 56,77 %.

Der in der Lösung nachweisbare Verlust an freiem Brom muß deshalb auf Bromierung des Dioxans zurückzuführen sein.

II. 0,9150 gr des gleichen Produktes, gelöst in 19 gr Dioxan werden 24 Stunden am Rückfluß gekocht und nachher ausgefällt.

Analyse: Cl 54,64 %  
(17,57 mg Substanz ergeben 38,81 mg AgCl).

Die Chloridbestimmung im Dioxan und dem durch Natriumhydroxyd gefüllten Aufsatz auf dem Rückflußkühler ergibt 0,1548 gr AgCl, entsprechend 0,0394 gr HCl = 4,24 %. Daraus

$$\text{Cl}_x = 54,87 \%$$

0,2301 gr dieses Produktes werden in 12 ccm Tetrahydrofuran unter Zusatz von 0,21 gr Brom gelöst und nach 5 Tagen ausgefällt und analysiert:

21,11 mg Substanz ergeben 45,37 mg AgCl + AgBr, woraus 73,56 mg AgJ erhalten werden, entsprechend

43,39 mg AgCl + 1,98 mg AgBr

gef.: Cl 50,84 %  
Br 3,99 %.

## 5. Berechnungen zur Bestimmung des Einbaus von Peroxyd

### Versuch B 24

10,0 gr Vinylchlorid werden mit 18,0 gr Methanol und 1,387 gr Benzoylperoxyd (13,8 %) 2 Stunden auf 47° erhitzt und 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Polymerisat wird mit 100 ccm Methanol gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 4,01 gr (40,1 %).

Analyse:

26,56 mg Substanz ergeben 38,17 mg CO<sub>2</sub> und 11,10 mg H<sub>2</sub>O

19,53 mg Substanz ergeben 44,02 mg AgCl

gef.: C	39,22 %	ber.: 38,43 %
H	4,68 %	4,84 %
Cl	55,76 %	56,73 %
	99,66 %	

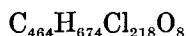
Das Produkt ist also noch peroxydhaltig; es wird deshalb nochmals 10 mal mit je 100 ccm Methanol je 2 Stunden geschüttelt und nach dem Trocknen analysiert:

27,50 mg Substanz ergeben 39,11 mg CO<sub>2</sub> und 12,04 mg H<sub>2</sub>O  
20,30 mg Substanz ergeben 46,21 mg AgCl

gef.: C	38,81 %
H	4,90 %
Cl	56,31 %
	<hr/>
	100,02 %

Polymerisationsgrad: 220 ( $\eta_{sp}$ : 0,1123, c: 3,62 gr/l).

Unter der Annahme, daß sich dieses Produkt im Durchschnitt aus Molekülen zusammensetzt, die aus 218 Vinylchlorid- und 2 Benzoylperoxydmolekeln gebildet sind, kommt ihm folgende Bruttoformel zu:



Das Molekulargewicht beträgt also 14105<sup>59</sup>), die Elementarzusammensetzung berechnet sich wie folgt:

ber.: C	39,47 %
H	4,82 %
Cl	54,80 %
O	0,91 %.

---

<sup>59)</sup> Es sei betont, daß es sich bei allen diesen Zahlen um Durchschnittswerte handelt, die genau nur für die Moleküle gelten, die wirklich einen Polymerisationsgrad von 220 haben. Einzig aus rechnerischen Gründen müssen sie hier so genau angegeben werden.

## Literaturzusammenstellung

- (1) Regnault, A. 14, 28 (1835).
- (2) Reboul, C. r. 74, 948 (1872).
- (3) Baumann, A. 163, 308 (1878).
- (4) DRP 271 381, 278 249, 288 584, Griesheim-Elektron, Frdl. 11, 54, 1187; Frdl. 12, 24.
- (5) DRP 281 687/8, Griesheim-Elektron, Frdl. 12, 606/7.
- (6) Vgl. z. B. W. Buchmann, Kunststoffe 30, 357 (1940).
- (7) DRP 278 249, vgl. (4).
- (8) FP 684 836, Consortium für Elektrochemie, C. 1930 II, 2955; EP 339 093, Consortium f. El., C. 1931 I, 2264; Zinksalze werden auch zur Darstellung anderer Vinylester verwendet, vgl. z. B. IP 393 734, El. werke und chem. Fabrik Lonza, C. 1944 II, 796.
- (9) AP 1 926 638 Carbide and Carbon, C. 1935 I, 2894.
- (10) EP 492 980, I. G., C. 1939 I, 249.
- (11) EP 868 362, Chem. Fabrik Dr. A. Wacker, C. 1942 II, 1852. Ferner IP 385 361, C. 1942 II, 1985 und Belg. Pat. 447 392, C. 1944 II, 162, beide von Wacker.
- (12) J. P. Wibaut, J. van Dalfsen (u. a.), Rec. 50, 313 (1931); 51, 636 (1932), 53, 489 (1934); Diss. van Dalfsen, Amsterdam (1931).
- (13) J. P. Wibaut, Diekman und Rutgers, Rec. 47, 477 (1928).
- (14) DRP 641 878, I. G., Frdl. 23, 80.
- (15) DRP Anmeldung I. 36 394, Frdl. 23, 81; wurde 1936 zurückgezogen; vgl. AP 1 903 894, I. G., C. 1933 II, 279.
- (16) EP 349 017, Imp. Chem. Ind. Ltd., C. 1931 II, 1753.
- (17) DRP 362 750, Plauson's Forschungsinstitut, Frdl. 14, 110.
- (18) DRP 368 467, Röhm und Haas, Frdl. 14, 104.
- (19) DRP 271 381 und 288 584, vgl. (4).
- (20) AP 1 541 174, Naugatuck Chem. Comp., C. 1925 II, 1795.
- (21) FP 886 819, Bat'a, C. 1944 II, 162.
- (22) AP 1 876 857, du Pont, C. 1933 I, 1351.
- (23) DRP 588 283 und 589 561, du Pont, Frdl. 20, 113, 104.
- (24) AP 1 811 959 und 1 812 542, du Pont, C. 1931 II, 1921.
- (25) AP 1 934 324, Carbide and Carbon, C. 1935 I, 2894; Tschech. Pat. 64 751, Bat'a, C. 1940 II, 1358.
- (26) Arutjunjan und Marutjan, C. 1937 II, 959.
- (27) Koslow, C. 1938 I, 3326.

- (28) Houwink, *Chemie und Technologie der Kunststoffe*, Leipzig, 2. Aufl., 1942, Bd. 2, S. 123.
- (29) Wurtz und Frapolli, A. 108, 224 (1858).
- (30) Ostromysslensky, C. 1923 III, 606.
- (31) Smolenski, C. 1927 II, 1644.
- (32) Pawlowitsch, C. 1936 II, 189; C. 1937 I, 1030; C. 1938 II, 767.
- (33) Waterman, *Chem. Wekbl.* 32, 550 (1935).
- (34) AP 1 752 049, Carbide and Carbon, C. 1930 II, 1280.
- (35) FP 694 575, I. G., C. 1931 I, 2112; AP 2 041 814, Goodrich and Comp. C. 1936 II, 4048.
- (36) Biltz, B. 35, 3524 (1902) und B. 37, 2422 (194).
- (37) DRP 585 793, I. G., *Frld.* 19, 205.
- (38) DRP 596 256, *Imp. Chem. Ind. Ltd.*, *Frld.* 21, 47.
- (39) AP 2 183 036, Dow Comp., C. 1940 I, 3320.
- (40) Senderens, *C. r.* 146, 1213 und *Bl.* (4), 3, 828 (1908).
- (41) FP 521 801, Breteau, C. 1921 IV, 91.
- (42) FP 805 563, I. G., C. 1937 I, 2258.
- (43) DRP 525 309, I. G., *Frld.* 18, 140.
- (44) FP 821 523, Wacker, C. 1938 I, 4236.
- (45) AP 2 167 927, Shell Development, C. 1940 I, 1746.
- (46) AP 2 140 547, Dow Chemical Comp., C. 1939 I, 3625.
- (47) Földi, B. 60, 659 (1927).
- (48) nach Landolt-Börnstein, *Physikal. chemische Tabellen*, 5. Aufl., Berlin.
- (49) DRP 485 271, Consortium f. El., *Frld.* 16, 680.
- (50) DRP 271 381, AP 1 541 174, FP 886 819, vgl. (4), (20), (21).
- (51) Patat, *Z. El. ch.* 47, 688 (1941).
- (52) F. Krczil, *Kurzes Handbuch der Polymerisationstechnik*, 2 Bände, Leipzig, 1940/41.
- (53) DRP 264 123, Ostromysslensky, C. 1913 II, 1187; EP 156 117, Plauson, C. 1921 II, 736.
- (54) IP 366 485, I. G., C. 1940 I, 1114.
- (55) AP 1 775 882 und 2 011 132, Carbide and Carbon, C. 1931 I, 1183 und C. 1936 I, 1973.
- (56) z. B. Bestimmung endständiger Carboxyl- und Hydroxylgruppen von Polyoxyundecansäuren: W. H. Carothers und F. I. van Natta, *Am. Soc.* 55, 4714 (1933).
- (57) A. Einstein, *Ann. d. Ph.* 19, 289 (1906) und 34, 591 (1911).
- (58) Vgl. Zusammenfassung in:  
H. Staudinger, *Organische Kolloidchemie*, 2. Aufl., Braunschweig, 1941 und *Die hochmolekularen organischen Verbindungen*, Berlin 1932.
- (59) Vgl. z. B. G. V. Schulz, *F. Blaschke, J. pr. Ch.* 158, 130 (1941); Schulz und G. Sing, *J. pr. Ch.* 161, 161 (1943);  
H. Staudinger, *Z. El. ch.* 49, 7 (1943).



- (60) H. Staudinger, M. Brunner und W. Feißt, *Helv.* 13, 805, 832 (1930).
- (61) H. Staudinger und J. Schneiders, *A.* 541, 151 (1939), *Diss. Univ. Freiburg i. Br.* 1938.
- (62) Vgl. z. B. Wo. Ostwald, *Koll. Z.* 106, 1 (1944).
- (63) Plotnikow, *Z. wiss. Photogr.* 21, 117 (1922), *C.* 1922 I, 940.
- (64) AP 1541174 vgl. (20), ferner EP 255837, L. A. van Dyk, *C.* 1927 I, 381.
- (65) DRP 362666, Agfa, *C.* 1923 II, 263.
- (66) Can. Pat. 287496, Canadian Electro Prod. Comp., *C.* 1932 I, 1448.
- (67) Flumiani, *Z. El. ch.* 32, 221 (1926); *Koll. Z.* 45, 152 (1928).
- (68) Z. B. AP 2057429 und DRP 671749, Carbide and Carbon, *Frdl.* 25, 1104; EP 366897, Imp. Chem. Ind. Ltd., *C.* 1932 I, 2776.
- (69) H. Sueß, K. Pilch und H. Rudorfer, *Z. ph. Ch. (A)* 179, 361 (1937).
- (70) Vgl. z. B. H. Staudinger und W. Frost, *B.* 68, 2351 (1935).
- (71) DRP 636315, *Frdl.* 21, 1628; AP 1985886 und DRP 637814, *Frdl.* 23, 95; AP 2057429 und DRP 671749, *Frdl.* 25, 1104, alle von Carbide and Carbon.
- (72) DRP 676627, I. G., *Frdl.* 24, 1327.
- (73) Vgl. Krczil (52) I, S. 12.
- (74) EP 494772, I. G., *C.* 1939 I, 1869.
- (75) AP 2075575, Carbide and Carbon, *C.* 1937 II, 3088; DRP 281688, vgl. (5); DRP 662121, I. G., *Frdl.* 25, 1110; FP 706593, I. G., *C.* 1931 II, 3278; EP 387323, Canadian El. Prod. Comp. *C.* 1933 I, 3131.
- (76) DRP 679897, I. G., *C.* 1938 II, 1139.
- (77) IP 366073, I. G., *C.* 1940 I, 941.
- (78) AP 2114292, Phillips Petroleum, *C.* 1938 II, 1139.
- (79) IP 382509, Wacker, *C.* 1942 I, 3149.
- (80) EP 746969, I. G., *C.* 1933 II, 2333.
- (81) DRP 706509, Allg. Elektrizitäts-Gesellschaft, *C.* 1941 II, 962.
- (82) AP 2232785, du Pont, *C.* 1942 II, 223.
- (83) C. Moureu und C. Dufraisse, *C. r.* 169, 1068 (1919). DRP 340871, Moureu und Dufraisse, *Frdl.* 13, 110.
- (84) J. W. Breitenbach, A. Springer und K. Horeischy, *B.* 71, 1438 (1938).
- (85) Kutscherow, *B.* 14, 1533 (1881).
- (86) W. Starkweather und Taylor, *Am. Soc.* 52, 4708 (1930).
- (87) AP 2011132, Carbide and Carbon, *C.* 1936 I, 1973; AP 2154388, Dow Comp., *Chem. Abst.* 33, 5414 (1939).
- (88) A. Guyer und H. Schütze, *Helv.* 17, 1545 (1934).
- (89) Vgl. H. Staudinger, *Die hochmol. org. Verb.* (58), S. 35 u. a.

- (90) W. Wehr, Koll. Z. **88**, 185, 290 (1939).
- (91) Z. B. DRP 636 315, Carbide and Carbon, Frdl. **21**, 1628.
- (92) W. Kern und H. Fernow, J. pr. Ch. **160**, 281 (1942).
- (93) Vgl. (61), Seite 158, Fußnote 1.
- (94) G. V. Schulz und E. Husemann, Z. ph. Ch. (B), **34**, 187 (1936).
- (95) C. S. Marvel, J. H. Sample und M. F. Roy, Am. Soc. **61**, 3241 (1939).
- (96) P. J. Flory, Am. Soc. **61**, 1518 (1939).
- (97) H. Staudinger, K. Frey und W. Starck, B. **60**, 1782 (1927).
- (98) M. Brunner, Diss. ETH, Zürich 1926; vgl. (60).
- (99) Z. B. SP 216 170, I. G., C. 1942 II, 1971, vgl. auch (61).
- (100) Vgl. z. B. (69), (70), (94); ferner G. V. Schulz und E. Husemann, Z. ph. Ch. (B) **39**, 246 (1938); C. S. Marvel, J. Dec und H. G. Coocke, Am. Soc. **62**, 3499 (1940); S. Kamenskaja und S. Medwedew, C. 1941 I, 1803.
- (101) Nach G. V. Schulz und E. Husemann, Z. ph. Ch. (B) **34**, 187 (1936) u, a.
- (102) W. Kern und H. Kämmerer, J. pr. Ch. **161**, 81, 289 (1942/43).
- (103) Ch. C. Price, R. W. Kell und E. Krebs, Am. Soc. **64**, 1103 (1942).
- (104) J. W. Breitenbach und V. Taglieber, B. **76**, 272 (1943).
- (105) Vgl. z. B. IP 382 509 (79).
- (106) Dana, Burdik und Jenkins, Am. Soc. **49**, 2802 (1927).
- (107) Vgl. F. P. Treadwell, Quantit. Analyse, Wien 1939, 11. Aufl., S. 342.
- (108) DRP 290 656, Oesterreichischer Verein f. chem. und metallurg. Produkte, C. 1916 I, 594.
- (109) DRP 371 691, Meister, Lucius, vormals Brüning, C. 1923 II, 1058.
- (110) G. V. Schulz, Z. El. ch. **43**, 479 (1937).
- (111) H. Staudinger und F. Staiger, B. **68**, 708 (1935).
- (112) H. Nenki und Zaleski, Z. ph. Ch. **27**, 493 (1899).
- (113) Gelissen und Hermans, B. **59**, 63 (1926).
- (114) AP 1 985 886, C. 1935 I, 3850 und DRP 637 814, Frdl. **23**, 95, beide von Carbide and Carbon.
- (115) Vanino und Uhlfelder, B. **33**, 1046 (1900).
- (116) Gelissen und Hermans, B. **58**, 293 (1925).
- (117) H. E. Fierz-David und L. Blangey, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, Wien 1938, 4. Aufl., S. 291.
- (118) DRP 555 496, Dr. J. Scheiber, Leipzig, Frdl. **19**, 3118.
- (119) Vgl. z. B. H. Staudiger, Kolloidchemie (58), S. 30.

## 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 benutzte 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.

## Lebenslauf

Ich, Heinrich Zollinger, von Zürich, wurde am 29. November 1919 als Sohn des Fritz Zollinger, Dr. med., Professor an der Universität Zürich und Oberarzt der Schweizerischen Unfallversicherungsanstalt, und der Helene, geb. Prior, in Aarau geboren.

Nach dem Besuch der ersten beiden Schuljahre der Gemeindeschule von Aarau siedelte meine Familie nach Zürich über, wo ich von 1929 bis 1933 die Primarschule und anschließend das kantonale Gymnasium absolvierte. 1939 erwarb ich dort das Maturitätszeugnis, Typus B. Im Herbst des gleichen Jahres trat ich in die Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich ein, wo ich nach einem halbjährigen Unterbruch (1942/43), der durch Militärdienst bedingt war, im Herbst 1943 das Diplom als Ingenieur-Chemiker erhalten habe. Unmittelbar darauf begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. E. Fierz-David im technisch-chemischen Laboratorium mit der vorliegenden Promotionsarbeit. Seit Beginn des Wintersemesters 1944/45 bin ich als Assistent der organisch-technischen Vorlesungen tätig.

Zürich, 14. November 1944.