



Doctoral Thesis

Ueber die Konstitution der Hochpolymeren

Author(s):

Geiger, Ernst

Publication Date:

1926

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000092019> →

Rights / License:

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

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

Über die Konstitution der Hochpolymeren.

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

Nr. 422.

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Ernst Geiger, dipl. Ing.-Chemiker

aus **Wigoltingen** (Thurgau).

Referent: Herr Prof. Dr. H. Staudinger.

Korreferent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz.

000

Weida i. Thür. 1926.

Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen.

Zusammenfassung.

1. Bei der Polymerisation von Dimethylketen mit Arylisocyanaten mittels Trimethylamin bilden sich hochmolekulare Produkte konstanter Zusammensetzung, die die Komponenten Keten und Isocyanat in gerader Kette angeordnet enthalten.

2. Die pyrogene Zersetzung von Kautschuk und Guttapercha verläuft in zwei Stufen. Bei der 1. Stufe tritt Zerfall in niedermolekulare Spaltprodukte, wie Isopren, Dipenten ... und gleichzeitige Isomerisierung eines Teils des Kautschukrestes sowie der Guttapercha zu den beständigeren Poly-Cycloderivaten ein, während die 2. Stufe der Zersetzung im Zerfall der Poly-Cycloderivate besteht. Die 1. Stufe der Zersetzung liefert hauptsächlich Isopren, Dipenten und Sesquiterpene, während die 2. Stufe neben geringen Mengen Isopren und Sesquiterpenen hauptsächlich hochsiedende Öle liefert.

3. Kautschuk, Guttapercha, Balata, Metastyrol, Butadien- und Methylkautschuk lassen sich mittels auf Bimsstein niedergeschlagenen Katalysatoren von Ni, Co, NiO, CoO, Fe bei 200—280° und ca. 100 Atm. Wasserstoffdruck leicht in ihre Hydroderivate überführen, die zufolge ihrer Molekulargewichte, die sich zwischen 1600 und 5500 bewegen, noch als Kolloide angesprochen werden müssen.

4. Beim Kautschuk hat die Untersuchung des Hydrierungsverlaufs gezeigt, daß der Hydrierung parallel eine Isomerisierung des Kautschuks zu Poly-Cyclokautschuk verläuft, die bei sehr rascher Hydrierung mit viel Katalysator und hohen Wasserstoffdrucken praktisch ausgeschaltet werden kann.

5. Auf Grund der gleichen Refraktion der Hydroderivate, der gleich verlaufenden Zersetzung, der Identität der Polycycloderivate, sowie der übereinstimmenden Verbrennungswärmen von Kautschuk und Guttapercha, ihrer Cyclo-, Hydrocyclo- und Hydroderivate müssen Kautschuk und Guttapercha chemisch als identisch angesprochen werden. Ihre Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften sind durch den ungleichen Bau des Kolloidteilchens bedingt.

6. Durch Verkochen von Kautschukhydrobromid, sowie von Kautschuktetrabromid mit Triphenylphosphin in alkoholischer oder benzolischer Lösung wurden alkohollösliche Kautschukphosphoniumsalze hergestellt, die schwer lösliche Pikrate und Perbromide bilden.

7. Durch partielle Hydrierung von Kautschuk und nachfolgende Aufspaltung der noch vorhandenen Doppelbindungen mittels Ozon ließen sich hochmolekulare Säuren herstellen. Ebenso bilden sich bei der Oxydation von Kautschuk in Tetrachlorkohlenstoff mittels schwefelsaurer Kaliumpermanganatlösung neben niedermolekularen noch hochmolekulare Säuren.