ETH zürich

ETH Library

Ueber die Assoziation von Polypropylen

Doctoral Thesis

Author(s):
Stofer, Bernard Henri

Publication date:
1970

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000093393

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Diss. Nr. 4577

Über die Assoziation von Polypropylen

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

vorgelegt von

BERNARD HENRI STOFER
dipl. Ing.-chem. ETH
geboren am 20. Januar 1942
von Malters (Kt. Luzern)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. P. Pino, Referent
Prof. Dr. H.-G. Elias, Korreferent

1970
Bamberg
aku-Fotodruck

8. Zusammenfassung

Propylen wurde mit verschiedenen Ziegler-Natta-Katalysatoren zu Produkten unterschiedlicher Konstitution und Konfiguration polymerisiert, die, sofern sie nicht bei Zimmertemperatur leicht löslich waren, in eine ätherlösliche, in eine heptanlösliche und in eine heptanunlösliche Fraktion aufgetrennt wurden. Die löslichen Produkte und Fraktionen wurden dampfdruckosmotisch in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff untersucht. Die Abweichungen der in diesen beiden Lösungsmitteln bestimmten extrapolierten Molekulargewichte voneinander wurde als Mass für die Assoziationstendenz angesehen.

Das mit Triäthylaluminium und Titantetrachlorid als Katalysator bei 8°C erhaltene Rohprodukt besteht aus 78 % ätherlöslichem und aus 18 % heptanlöslichem Polymeren. Der Anteil an isotaktischen Diaden beträgt bei der ätherlöslichen Fraktion 74 %. Das mit den gleichen Katalysatoren bei 90°C erhaltene Produkt enthält 54 % Aetherlösliches und 13 % Heptanlösliches. Der Anteil an isotaktischen Diaden beträgt bei der ätherlöslichen Fraktion 78 %, bei der heptanlöslichen Fraktion 93 %. Propylen wurde mit Diäthylaluminiummonochlorid, Vanadintetrachlorid und Anisol bei -78°C zu einem hochsyndiotaktischen Produkt polymerisiert. Mit Aethylaluminiumdichlorid und Titantetrachlorid als Katalysatoren erhielt man bei 72°C ein konstitutiv uneinheitliches, verzweigtes Produkt.

Die dampfdruckosmotischen Messungen wurden z.T. mit zwei verschiedenen Geräten durchgeführt: mit dem Mechrolab Osmometer, Modell 302, und mit dem Hitachi Perkin-Elmer Osmometer, Modell M-115. Mit Hilfe von niedermolekularen Sub-

stanzen wurde gezeigt, dass in leichtflüchtigen Lösungsmitteln mit dem Mechrolab Osmometer leicht Störungen auftreten können, die durch die elektrische Erwärmung der Thermistoren bedingt sind.

Die Aetherfraktion des bei 8°C mit Triäthylaluminium und Titantetrachlorid hergestellten Polymeren, die Aetherfraktion des bei 90°C mit den gleichen Katalysatoren hergestellten Polypropylens und das mit Aethylaluminiumdichlorid und Titantetrachlorid hergestellte Produkt zeigten keine Assoziationstendenz in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

Die höher taktischen Polypropylene zeigten in Benzol eine starke, in Tetrachlorkohlenstoff eine schwache Assoziationstendenz. Sowohl bei der Heptanfraktion des bei 90°C polymerisierten Produktes als auch beim syndiotaktischen Polypropylen wurde Assoziation in benzolischer Lösung nachgewiesen.

Die Assoziationserscheinungen am syndiotaktischen Polypropylen liessen sich infrarotspektrophotometrisch durch die Bestimmung des Helixgehaltes des gelösten Polymeren verfolgen. Aus der qualitativen Uebereinstimmung zwischen der Temperaturabhängigkeit des dampfdruckosmotisch bestimmten extrapolierten Molekulargewichtes des Assoziates und der Temperaturabhängigkeit des Helixgehaltes der Probe kann man schliessen, dass die Assoziation als eine Art gehinderter Kristallisation zu interpretieren ist.