

12. Okt. 1988

Diss. ETH Nr. 8526

POLY-(1-OXO-TRIMETHYLEN)
SYNTHESE, CHARAKTERISIERUNG UND
POLYMERANALOGUE UMSETZUNGEN

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
Ulrich Daum
Dipl. Chem. Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg BRD
geboren am 21.05.1958
von Mannheim (BRD)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. P. Pino, Referent
Prof. Dr. P.L. Luisi, Korreferent



ADAG Administration & Druck AG

Zürich 1988

16. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Poly-(1-oxo-trimethylen) mit heterogenen und homogenen Palladium- und einem homogenen Rhodiumkatalysator aus Ethylen und Kohlenmonoxid synthetisiert.

Als heterogene Katalysatoren wurden $\text{PdH}(\text{CN})_3$ und verschiedene Pd-(II)-Salze mit und ohne Zusatz von Blausäure in der Gasphase und im Slurry und als homogener Katalysator eine $\text{Pd}(\text{Ac})_2$,/1,3-bis-(diphenylphosphino)-Propan/p-Toluolsulfonsäurelösung sowie Tetra-rhodiumdodecacarbonyl in n-Hexan eingesetzt. Die Aktivitäten der heterogenen Katalysatoren lagen bei maximal 1200 g Polymer/ g Palladium, diejenige der homogenen Katalysatoren bei maximal 5500 g Polymer/g Palladium. Im Falle von Rhodium wurde keine Aktivität bestimmt.

Zur Reinigung des Poly-(1-oxo-trimethylen) von Palladiumrückständen wurde Natrium-N,N-diethyl-dithiocarbaminat als Ligand eingesetzt. Nach der Prüfung der Stabilität des Liganden und des Polymeren in einer Reihe von Lösungsmitteln bei Temperaturen bis zu 200°C (teilweise unter Druck) wurden verschiedene Wege ausgearbeitet, das Palladium aus dem Polymeren bis unter die Nachweisgrenze der Röntgenfluoreszenz zu entfernen. Es wurde gezeigt, dass das rückgewonnene Palladium prinzipiell wieder aufgearbeitet werden kann.

Die Untersuchung des Polymeren mit der Viskosimetrie und Membranosmose ergaben Werte von ca. 4 dl/g sowie ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von ca. 40'000 Dalton für die mit $\text{PdH}(\text{CN})_3$ in der Gasphase hergestellten Proben.

Die Untersuchung einiger mechanischer Eigenschaften des Poly-(1-oxo-trimethylen) zeigte, dass das Polymere eine vergleichsweise hohe Härte (78 nach Shore D) und einen E-Modul (ca. 2800 N/mm²) und eine Reißfestigkeit (ca 42 N/mm²) besitzt, die mit der von Polycarbonat vergleichbar, bzw ihr leicht überlegen sind (Die Angaben beziehen sich auf Proben, die bei 230°C bei 45 Kp/cm² gepresst worden sind). Messungen mit dem Torsionspendel ergaben, dass der Schubmodul erst bei Temperaturen um 180°C stark abfällt und dass das Polymere einen Glasübergang bei ca. 20°C hat. Es wurde in Vorversuchen gezeigt, dass sich das Polymere in einfachen Spritzgussformen auch unterhalb der Schmelztemperatur verarbeiten lässt.

An dem Poly-(1-oxo-trimethylen) wurde eine Reihe von polymeranalogen Umsetzungen durchgeführt:

Aus dem hochmolekularen Poly-(1-oxo-trimethylen) konnte das Poly-(1-hydroxy-trimethylen) hergestellt werden. Das PHTM wurde vollständig charakterisiert und seine Struktur gesichert. Die Umsetzung des POTM zum PHTM erfolgt vor allem statistisch an der Kette. Das Polymere wird bei der Hydrier-

ung nur leicht abgebaut. Das PHTM ist, wie das POTM und die teilumgesetzten Proben teilkristallin. Das PHTM hat einen Glaspunkt von ca. 36°C und einen Schmelzpunkt von ca. 152°C . Das PHTM ist besser löslich als das POTM.

Es gelang ausserdem, aus dem POTM das innerhalb der analytischen Methoden vollkommen zum Poly-(1-oximino-trimethylen) umgesetzte Polymere herzustellen. Die Struktur des PITM wurde gesichert. Das PITM ist wie das POTM und das PHTM teilkristallin und besitzt einen Glasübergang von ca. 90°C . Für das PITM konnte kein Lösungsmittel gefunden werden und es wurden keine Untersuchungen zu seinem Molekulargewicht unternommen.

Aus dem POTM wurde mit AlMe_3 und MeMgI (Grignard) das (1-oxo-trimethylen)-co-(1-hydroxy-1'-methyl-trimethylen)-Copolymere hergestellt. Die Umsetzung der CO-Gruppen des POTM betrug maximal 80%. Bei dem Copolymeren handelt es sich um ein statistisches Copolymeres, das amorph ist. Die Struktur konnte mit spektroskopischen Methoden belegt werden. Bei der Umsetzung baute das Polymere nur leicht ab.

17. Abstract

Poly-(1-oxo-trimethylene) (POTM) was synthesized by heterogeneous and homogeneous catalysis.

The heterogeneous catalyst precursors were $\text{PdH}(\text{CN})_3$ and several Pd-(II)-salts with and without HCN. The reactions were carried out in slurry and in gas phase. The highest activity was about 1200 g polymer/g Pd. As homogeneous catalyst precursors a solution of $\text{Pd}(\text{Ac})_2/1,3\text{-bis}-(\text{diphenylphosphino})\text{-propane/-toluenesulfonic acid}$ and $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ were used. The highest activity was ca. 5500 g polymer/g Pd.

The poly-(1-oxo-trimethylene) was purified using Na-N,N'-diethyl-dithiocarbamate as a ligand for palladium. After the evaluation of the stability of both the ligand and the polymer in different reaction media, several methods were developed to purify the polymer from palladium residues below the limit of detection by x-ray fluorescence analysis.

Viscosity and membrane osmosis measurements showed a Staudinger index of ca. 4 dl/g and an average molecular weight (Mn) of about 40'000 dalton (synthesis in gas phase with $\text{PdH}(\text{CN})_3$ as catalyst).

Mechanical measurements showed, that the POTM has a high hardness (78 shore D), a high elasticity modulus (2800 N/mm^2) and a high sensile strength at break (42 N/mm^2) (the samples were pressed at 230°C at 45 Kp/cm^2). Measurements with the torsion pendulum showed, that the G'-modulus decreases slowly until 180°C and decreases rapidly at higher temperatures. A glas transition temperature could be found at 20°C .

The high molecular weight POTM was within the limits (spectroscopy) of detection reduced to the poly-(1-hydroxy-trimethylene) (PHTM). The PHTM is, as well as the POTM and partly reduced samples partly crystallin. The reduction occurred statistically at the chain and the molecular weight dropped only slightly during the reaction. The PHTM has a glas transition at 36°C and a melting point at 152°C . It is better soluble then the POTM.

Furthermore the POTM was within the limits of detection completely converted to the poly-(1-oximino-trimethylene) (PITM). Again here the conversion occurs statistically on the chain. The PITM is partly cristallin an has a glas transition of ca. 90°C . The PITM was characterised by spectroscopic methods.

From the POTM a copolymer, (1-oxo-trimethylene)-co-(1-hydroxy-1'-methyl-trimethylele)-copolymer, was synthesized by reacting the POTM with trimethylaluminum or magnesiummethyl-iodide. The conversion was maximal 80% and occurred again statistically at the chain. The copolymer is amorphous; its molecular weight dropped only slightly during the reaction.