

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
66. Jahrgang · Nr. 11 · Seite 285–312 · 7. Juni 1954
FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT «DIE CHEMIE»

Herstellung und Eigenschaften fluor-haltiger Polymerisate

Von Dr. G. BIER, Dr. R. SCHÄFF und Dr. K.-H. KAHR¹⁾

Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt/Main-Höchst

Die Entwicklung der organischen Fluorchemie hat zu Polymerisaten mit außergewöhnlich wertvollen physikalischen und chemischen Eigenschaften geführt. Die Eigenschaften sind auf den Einfluß gehäufter Fluor-Substituenten zurückzuführen. Es wird der Zusammenhang zwischen Struktur der Monomeren einerseits und ihrem Polymerisationsverhalten andererseits dargelegt. Die Polymerisationsaktivierung ist thermisch oder mit Hilfe von Radikalbildnern möglich. Die Polymerisation kann in Block-, wäßriger Phase oder Lösung ausgeführt werden. Eine Anzahl von Vinyl-Verbindungen eignen sich zur Mischpolymerisation mit Fluor-Olefinen. Die Verwendung der technisch wichtigsten Produkte, Polytrifluor-chloräthylen und Polytetrafluor-äthylen, wird kurz gezeigt.

Einleitung

Zwei neue Kunststoffgruppen wurden in den Kriegs- und Nachkriegsjahren in den USA zu technischen Produkten erheblicher Bedeutung entwickelt: Die Silikone und die Fluor-haltigen Polymeren. Beide sind nach den Gesetzen der organischen Chemie aufgebaut, und ein Hauptbestandteil ihrer Moleküle sind Elemente, die man üblicherweise als anorganische Elemente bezeichnet. Es sind auch schon hochmolekulare Substanzen beschrieben, die Silicium und Fluor, enthalten²⁾. Wir befassen uns hier mit den F-haltigen Polymerisaten.

Nieder- und hochmolekulare F-haltige Verbindungen, besonders solche mit gehäuften F-Substituenten, zeigen oft wertvolle Eigenschaften, wie sehr große chemische und thermische Beständigkeit³⁾.

Eigenschaften der F-Bindung, bes. der C-F-Bindung

Das Fluor-Atom hat die Elektronenkonfiguration $(1_s)^2, (2_s)^2, (2_p)^5$. Es versucht die 7 Elektronen seiner L-Schale zu einer 8er-Schale zu kompletieren, sei es in einer Ionenbindung oder einer kovalenten Bindung. Die dabei freiwerdende Energie (Maß für Elektronenaffinität) ist unter allen Elementen am größten. Daher ist F das reaktionsfähigste Element, das wir kennen. Die Ionisierungsenergie beim Fluor, d. h. die Arbeit, um ein Elektron aus der Siebener-Schale zu entfernen, ist sehr hoch, so daß F nie als positiv geladener Bindungspartner erscheint.

	F	Cl	Br	J
Elektronenaffinität (kcal)	95,3	86,5	81,5	74,2
Normalpotential (Volt)	2,8	1,3	1,08	0,58
Ionenradius (Å)	1,30	1,81	1,95	2,2
Bindungsenergie H-Hal (kcal) ...	148	103	87	72
Kernabstand H-Hal (Å)	0,92	1,28	1,41	1,60
Bindungsenergie C-Hal (kcal) ..	105	78	60	49
Kernabstand C-Hal (Å)	1,42	1,78	1,94	2,14

Tabelle 1. Eigenschaften des ionogenen und gebundenen Halogens

¹⁾ Nach einem Vortrag von G. Bier auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ am 15. Sept. 1953.

²⁾ Z. B. L. W. Frost (Westinghouse Electric Corp.), AP. 2596967 vom 19. 11. 1948.

³⁾ S. z. B. H. Rosenberg u. J. C. Mosteller, Ind. Engng. Chem. 45, 2283 [1953].

Der Ionenradius des Fluors und die Kernabstände in seinen Verbindungen sind sehr klein.

Diese Sonderstellung zeigt sich auch in den Kernabständen der Kohlenstoff-Halogenverbindungen (s. Tabelle 1): Je geringer der Kernabstand, desto höher die Bindungsenergie. Die Angaben der Literatur schwanken etwas; es kommt hier aber nur auf den charakteristischen Gang an. Die Bindungsenergie der C-F-Bindung ist am höchsten, der Atomabstand am geringsten⁴⁾.

Die Bindungsenergien der C-F-Bindung liegen höher als die Energie der C-H-Bindung und wesentlich höher als die Energie der C-C-Bindung.

Verbindung	C-H-Bindung			
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂
Q	90	102	111	118
r	1,09	1,10	1,08	1,06
C-C-Bindung				
Verbindung	C-C-Bindung			
	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₀
Q	77	88	129	
r	1,57	1,35	1,20	
C-F-Bindung				
Verbindung	CH ₃ F	CF ₄	C ₂ F ₆	C ₂ F ₄
	Q	101	124	—
r	1,42	1,36	1,35	1,32

Tabelle 2. Bindungsenergie Q und Kernabstand r der C-H-, C-C-, C-F-Bindung

Q (Bindungsenergie) und r (Kernabstand) der C-F-Bindung sind in der aliphatischen Reihe nicht in sämtlichen Verbindungen konstant. Je höher der F-Gehalt, desto stärker ist die Bindung.

Verbindung	H ₃ C-CH ₃	F ₃ C-CH ₃	F ₃ C-CH ₂ Cl	F ₂ C-CF ₃	CF ₃ -CF ₃
C-C-Kernabstand	1,57	1,52	1,47	1,46	H H
Verbindung	H ₂ C-CH ₃	HFC-CF ₂	F ₂ C-CFCI	F ₂ C-CF ₂	
C-C-Kernabstand	1,35	1,28	1,30	1,27	

Tabelle 3. C-C-Kernabstände in Kohlenwasserstoffen und in Kohlenstoff-Fluor-Verbindungen

⁴⁾ Die Mehrzahl der Zahlenangaben der Tabellen 2, 3, 4 sind dem Buch von J. H. Simons: „Fluorine Chemistry“; Academic Press 1950, N. Y. entnommen.

Die C—C-Bindung ist in F-Kohlenstoff-Verbindungen fester als in H-Kohlenstoff-Verbindungen (Tabelle 3).

Ferner beeinflußt das F die C—Cl-Bindungen; vgl. Tab. 4.

Verbindung	CH ₃ Cl	CH ₂ FCI	CHF ₃ Cl	CF ₃ Cl ₂	CF ₃ Cl
C—Cl-Kernabstand	1,78	1,76	1,73	1,74	1,71

Tabelle 4
C—Cl-Kernabstände in fluorierten Chlormethyl-Verbindungen

Nur gering wird die C—H-Bindung beeinflußt, soweit man aus bekannten Atomabständen schließen kann. Fluor, besonders mehrere F-Atome, verstärken also die Stabilität anderer benachbarter Bindungen, besonders die C—C- und C—Hal-Bindungen. Ursache sind das kleine Atomvolumen und die starke Elektronenaffinität des F.

Einige Reaktionen F-haltiger Kohlenstoff-Verbindungen⁶⁾

Der elektroaffine Charakter des F bewirkt, daß der Wasserstoff in benachbarter C—H- oder C—O—H-Bindung saurer ist als in den entspr. Kohlenwasserstoff-Verbindungen.

Trifluoressigsäure hat die Stärke einer Mineralsäure. Trifluoräthylalkohol ist saurer als Äthylalkohol.

	H	F	Cl	Br	J
X—  —COOH	1,8	217	155	138	75·10 ⁻⁶
X—  —OH	3,2	2,6	13,2	15,5	21,9·10 ⁻¹¹

Tabelle 5

Dissoziationskonstanten der p-Halogenbenzoësäuren und der p-Halogenphenole

Tabelle 5 zeigt, daß bei aromatischen Systemen die Wirkung durch das aromatische Ringsystem geht. Mit zu weitgehenden Verallgemeinerungen muß man aber vorsichtig sein, wie das Beispiel der p-Halogenphenole zeigt.

Man nimmt an, daß die Elektronen der Halogene die Fähigkeit haben, mit Doppelbindungen in Nachbarstellung in Resonanz zu treten und eine Verschiebung im Sinne einer Konjugation zu bewirken: elektromerer Effekt. Unter den Halogenen ist dieser Effekt beim Fluor am ausgeprägtesten. Er wirkt der Proton-Abspaltung entgegen⁶⁾.

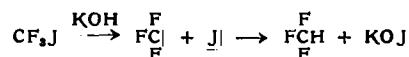
Die Untersuchung radikalischer Reaktionen wie Oxydation und Chlorierung zeigt, daß H an Kohlenstoff, der gleichzeitig Fluor enthält, reaktionsfähig ist, daß dagegen H an C_α nur wenig angreifbar ist. So liefert z. B. HCF₂·COOH mit Peroxyden Tetrafluor-bernsteinsäure. CF₃·CH₃ dagegen ist sehr schwer zu oxydieren oder zu chlorieren. Bei der Chlorierung von 1,1,1-Trifluorpropan tritt das Chlor zuerst an das βC-Atom. Ist dagegen an C_α 1 H-Atom bereits durch Halogen ersetzt, verläuft weitere Halogenierung leicht.

Andererseits wird Halogen durch F oder mehrere F am C₁ oder durch —CF und besonders =CF₂, —CF₃ gegen Verseifung stabilisiert. Z. B. ist HCF₂—CH₂J nur sehr schwierig zu verseifen.

⁶⁾ Es sind nur wenige der bekannten Reaktionen angegeben, aus denen Rückschlüsse über die Elektronenverteilung in F-Kohlenstoff-Verbindungen gezogen werden. Diese Schlüsse werden im Zusammenhang mit dem Polymerisationsverhalten von F-Olefinen verwertet.

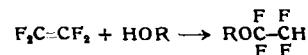
⁷⁾ R. N. Haszeldine u. A. G. Sharpe in: „Fluorine and its compounds“; John Wiley, New York 1951, S. 114.

CF₃Cl läßt sich nicht verseifen. CF₃J läßt sich alkalisch spalten. Die elektronensaugende Tendenz des F hat zur Folge, daß sich in Lösungsmitteln hoher Dielektrizitätskonstante entgegen einer üblichen Verseifung von Halogenid nicht ein Carbenium-Ion (intermediär), sondern ein Carbenat-Ion (intermediär), also nicht ein Halogen-Anion, sondern ein positives Jod-Ion bildet⁷⁾.

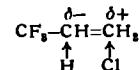


Die F-haltigen Olefine lassen sich oxydieren und bilden in einigen Fällen Peroxyde. Ebenfalls ist die Addition von Halogen möglich. Die Oxydationsreaktionen und Additionen von Halogen bei erhöhter Temperatur und Licht verlaufen radikalisch, die Addition von F₂ verläuft immer radikalisch⁸⁾. Radikalbildung ist also bei fluorierten Olefinen prinzipiell möglich. Kationische Reaktionen mit Friedel-Crafts-Katalysatoren, finden bei gewöhnlicher Temperatur kaum oder doch wesentlich schwieriger als in der Kohlenwasserstoff-Reihe statt. Das ist verständlich, denn die F-Atome ziehen die π-Elektronen weitgehend von der Doppelbindung ab, so daß das freie Elektronenpaar zur Komplexbildung mit AlCl₃ fehlt.

Anionische Reaktionen mit nucleophilen Reagenzien (Alkohol, Amin in Gegenwart von NaOR) sind leicht möglich. Das ist verständlich, da die Doppelbindung positiven Ladungscharakter hat, wenn man das Äthylen als Nullbasis wählt.



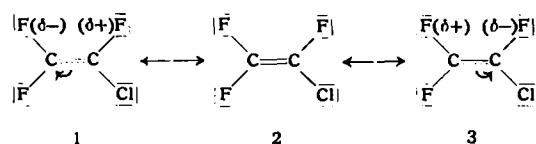
1,1,1-Trifluor-propyen oder Perfluorpropyen lagern z.B. Halogenwasserstoff umgekehrt an wie Propyen:



CF₃-Gruppen neben Olefin-Bindung kehren die Polarität einer Doppelbindung im Vergleich zur CH₃-Gruppe um. Dies ist aber nicht immer leicht zu erklären und kann nicht in jedem Fall auf einen Elektronensog zurückgeführt werden. So findet man bei der Anlagerung von Alkohol an Trifluor-monochlor-äthylen in Gegenwart von Alkoholat



Es ist anzunehmen, daß unter den Resonanzformen des Trifluorchloräthylens die Form 3 überwiegt infolge der



Konjugationstendenz der Halogene mit der Doppelbindung, die bei Fluor am stärksten ist⁹⁾. Nach einer anderen Erklärung ist die F₂C-Bindung sehr polar (polarer als CFCI) und daher C an CF₂ positiver als C an CFCI.

⁷⁾ J. Banus, H. J. Emeléus u. R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. [London] 12, 60–64 [1951].

⁸⁾ W. T. Miller, J. Amer. chem. Soc. 62, 341 [1940].

⁹⁾ R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. [London] 1952, 4424.

Polymerisation F-haltiger Olefine

Struktur und Aktivierung

In Tabelle 6 sind einige F-haltige Monomere, die u. a. als Ausgangsstoffe für Fluor-haltige Polymerisate in Frage kommen, zusammengestellt:

Vinylfluorid	$\text{H}_2\text{C}-\text{CHF}$	-72 °C
Vinyldenfluorid	$\text{H}_2\text{C}-\text{CF}_2$	-84 °C
Trifluoräthylen	$\text{FHC}-\text{CF}_2$	-51 °C
Tetrafluoräthylen	$\text{F}_2\text{C}-\text{CF}_2$	-76,3 °C
1-Fluor-1-chloräthylen	$\text{H}_2\text{C}-\text{CFCI}$	-24 °C
1-Fluor-2-chloräthylen cis	$\text{HCIC}-\text{CFH}$	+16 °C
1-Fluor-2-chloräthylen trans		-4 °C
1-Fluor-1,2-dichloräthylen	$\text{CIHC}-\text{CFCI}$	35,1 °C
1-Fluor-2,2'-dichloräthylen	$\text{Cl}_2\text{C}-\text{CHF}$	37,3 °C
1,1-Difluor-2-chloräthylen	$\text{F}_2\text{C}-\text{CHCl}$	-17,7 °C
sym. Difluor dichloräthylen cis ..	$\text{ClFCl}-\text{CFCI}$	21,1 °C
sym. Difluor dichloräthylen trans ..		22 °C
asym. Difluor dichloräthylen	$\text{F}_2\text{C}-\text{CCl}_2$	19 °C
Trifluorchloräthylen	$\text{F}_2\text{C}-\text{CFCI}$	-26,8 °C
Perfluorpropylen	$\text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}_3$	-28,4 °C
n-Perfluorbutylen (1)	$\text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CF}_3$	+4,8 °C
n-Perfluorbutylen (2)		+1,2 °C
Perfluorbutadien	$\text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}-\text{CF}_3$	6,6 °C

Tabelle 6

Siedepunkte einiger F-haltiger Olefine

Für die radikalische Polymerisationsfähigkeit und -freudigkeit gelten folgende Gesichtspunkte:

1.) Es müssen beide Kohlenstoffe, die die Doppelbindung einschließen, radikalisiert sein. Da sich ein $\text{R}-\text{CF}_2$ -Radikal leicht bildet, ein $\text{R}-\text{CF}_2-\text{CH}_2$ -Radikal dagegen schwer, ist es verständlich, daß CF_2-CF_2 und CF_2-CFCI reaktionsfreudig, dagegen $\text{CFH}-\text{CH}_2$ und CF_2-CH_2 reaktionsträger sind.

2.) Die Substituenten dürfen nicht zu groß sein, da sonst sterische Hinderung beim Aneinanderlagern der Moleküle eintritt. Das ist vermutlich der Fall beim CF_2-CCl_2 , $\text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}_3$ usw.

3.) Das Olefin darf nicht zu stabil sein, da es nur schwierig zu aktivieren ist. Das ist vermutlich der Fall beim $\text{CFH}-\text{CFH}$, $\text{CFH}-\text{CHCl}$, $\text{CFCI}-\text{CFCI}$.

4.) Bei Olefinen mit mehr als zwei C-Atomen erleichtert eine Resonanzstabilisierung des primär entstehenden Radikals die Aktivierbarkeit des Olefins (vgl. Acrylnitril, Styrol einerseits, Allylester, Propylen andererseits). Bei Perfluor-propylen, Perfluor-butylens usw. fehlt die Resonanzstabilisierung. Diese Monomeren sind sehr reaktionsträger; maßgebend ist bei ihnen jedoch vermutlich der sterische Effekt.

5.) Die Resonanzstabilisierung darf nicht so weitgehend sein, daß das entstehende Radikal so stabilisiert und reaktionsträger wird, daß es nicht mehr im Stande ist, den Radikalcharakter auf ein anderes Monomeres zu übertragen. Möglicherweise ist das der Fall beim Perfluor-butadien, das sehr reaktionsträger ist.

6.) Die bei der Mischpolymerisation bestehenden Gesetzmäßigkeiten werden weiter unten besprochen.

Es ist leicht zu erklären, daß H-haltige Fluor-Polymerisate oder auch Mischpolymerisate instabiler sind als die H-freien Polymerisate. Das schließt jedoch nicht aus, daß solche Polymerisate auch ihre Verwendungsgebiete finden. Z. B. haben USA-Firmen folgende Produkte herausgebracht: Veloforme, ein Mischpolymerisat aus Trifluor-chloräthylen und Vinyldenfluorid und „3M“ ein Polymerisat des Acrylsäure-2,2,3,3,4,4,4-heptafluorbutylesters. Derartige Produkte müssen erhebliche Vorteile gegenüber den Großprodukten wie Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyvinylidenchlorid, Polyäthylen, Buna usw. aufweisen, damit sie sich durchsetzen, denn die Herstellung ist sehr teuer.

Polytetrafluoräthylen und Polytrifluor-chloräthylen¹⁰⁾, von denen die größte Stabilität zu erwarten ist, haben sich durchgesetzt und werden voraussichtlich noch einen größeren Markt erobern.

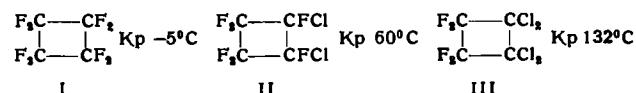
¹⁰⁾ Pionierpatente auf dem Gebiet der Fluor-haltigen Polymeren: F. Schloffer u. O. Scherer, I.G. Höchst, DRP. 677071 [1934]; R. J. Plunkett, Kinetic Chemicals Inc., AP. 2230654 [1939].

Polytetrafluoräthylen wird von Du Pont (USA) als „Teflon“, von der I. C. I. (England) als „Fluon“ herausgebracht. Polytrifluor-chloräthylen bringt die Kellogg (USA) als „Kel F“, die Bakelite Corporation (USA) unter dem Namen „Fluorothen“ in den Handel. In Deutschland wird es von den Farbwerken Hoechst unter dem Namen „Hostaflon“ herausgebracht.

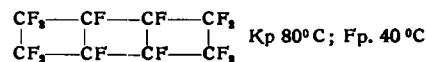
Polymerisation von Tetrafluoräthylen und Trifluor-chloräthylen¹⁰⁾

I) Radikalische Aktivierung

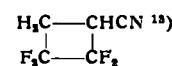
α) Thermisch. Die radikalische Aktivierung läßt sich thermisch erzwingen. Dabei erhält man nur kurze Ketten, oft Ringe¹¹⁾, z. B. das Octafluor-cyclobutan I, bzw. das 1,2-Dichlor-hexafluor-cyclobutan II. Das asym. Difluor-dichloräthylen bildet das 1,1,2,2-Tetrachlor-3,3,4,4-tetrafluor-cyclobutan III.



Aus Perfluor-butadien entsteht ein Dimeres der wahrscheinlichen Konstitution¹²⁾:



Es können auch „gemischte“ Ringe hergestellt werden, z. B. aus Tetrafluoräthylen und Acrylnitril



Die leichte Bildung des Vierer-Ringes ist sehr überraschend. Man muß daraus schließen, daß bei Fluor-haltigen aliphatischen oder mindestens cycloaliphatischen Verbindungen andere Winkelverhältnisse vorliegen als bei den Kohlenwasserstoffen. Mit den *Stuart*-Atomkalotten lassen sich bekanntlich keine Cyclobutan-Ringe herstellen. Überraschend ist auch die asymmetrische Zusammensetzung von II und III. Wenn man annimmt, daß die Dimerisation eine Reaktion zwischen Moleköl und Radikal ist, so hat die Moleköl infolge des mesomeren Effektes die positive Ladung auf der CF_2 -Seite der Moleköl, während beim Radikal (kein mesomerer Effekt, nur Feldeffekt) die negative Ladung auf der CF_2 -Seite der Moleköl sich befindet; die asymmetrische Addition kann so erklärt werden.

Das hochmolekulare Polytrifluor-chloräthylen ist nach *Haszeldine* ein 1,3-Polymerisat (Kopf-Schwanz-Polymerisat nach amerikanischer Nomenklatur)¹⁴⁾.

β) Aktivierung durch Halogen: Die Anlagerung von Halogenen bei hohen Temperaturen oder mit Licht verläuft über Radikale. Die Addition von F_2 verläuft generell über Radikale¹⁵⁾. Bei der Anlagerung von F_2 an die Olefine läßt sich daher auch eine Polymerisation gar

¹¹⁾ O. Scherer, DBP. 856145 (Prior. 1943).

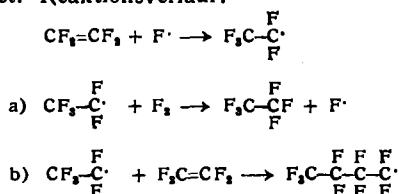
¹²⁾ W. T. Miller in *Slesser u. Schramm: Preparation, Properties and Technology of Fluorine and Organic Fluorocompounds*; McGraw-Hill Book Comp. N. Y. 1951, S. 604.

¹³⁾ R. N. Haszeldine u. A. G. Sharpe: *Fluorine and its Compounds*, John Wiley, N. Y. 1951, S. 104.

¹⁴⁾ R. N. Haszeldine u. B. R. Steele, J. chem. Soc. [London] 1953, 1592.

¹⁵⁾ W. T. Miller, J. Amer. chem. Soc. 62, 341 [1940].

nicht vermeiden. In anderen Fällen kann man die Halogenierung bewußt so lenken, daß eine Polymerisation stattfindet. Reaktionsverlauf:



Es konkurrieren also miteinander die Fluorierungs- und die Polymerisationsreaktion.

Beispiele für die Polymerisationsaktivierung mit Halogen geben die beiden folgenden Tabellen 7 und 8.

	$\text{F}_3\text{CCl}-\text{CF}_3$	$\text{F}_3\text{CCl}-\text{CF}_3\text{Cl}$	$\text{FCCl}_3-\text{CClF}_3$	$\text{FCCl}_3-\text{CCl}_2\text{F}$	CCl_3F_6
0 °C	13,0	19,0	14,8	3,4	6,5
-55 °C	8,0	17,4	10,5	1,1	30,0

Tabelle 7

Fluorierung von Dichlordifluoräthylen sym. (nach W. T. Miller¹³)
Isolierte Produkte in Mol-Prozent

Ausgangsprodukte	erhalten		hauptsächl. Monomeres hauptsächl. Trifluor-tri- chloräthan + dimeres $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$ Flüssigkeit
	Kp °C	Gew. %	
70 Gew. % Trifluor-chlor- äthylen			
30 Gew. % Cl_2	bis 30	12,5 %	hauptsächl. Monomeres hauptsächl. Trifluor-tri- chloräthan + dimeres $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$ Flüssigkeit
	30—60	57	
	30-100/ ₁₀₋₈ mm	16,5	6
	100-150/ ₈ mm	6	dünflüss. Öle
	150-220/ ₈ mm	4	viscoses Öl
	Rückstand	4	Wachs

Tabelle 8

Einwirkung von Chlor auf $\text{CF}_3-\text{CFCl}_2$ in der Gasphase^{14a)}

γ) Aktivierung durch Peroxyde. Hochmolekulare Produkte kann man durch Aktivierung mit geeigneten Radikalen (z. B. aus bestimmten Azoverbindungen, wie Azoisobuttersäure-nitril, oder Peroxyden, wie Acetylperoxyd, Benzoylperoxyd, tert. Butylperoxyd, H_2O_2 , Persulfate usw.) herstellen. Eine besondere Form der radikalischen Aktivierung besteht in der Kombination von Peroxyd und Reduktionsmittel^{15b)}.

Man kann die F-haltigen Monomeren Tetrafluoräthylen und Trifluorchloräthylen prinzipiell nach den verschiedenen Methoden (Blockpolymerisation, Polymerisation in wäßrigem Medium, Polymerisation in organischen Verdünnungsmitteln) polymerisieren. Bei der Polymerisation fallen die Polymerisate — sofern sie hochmolekular sind — als weiße Pulver oder Agglomerate, die im Monomeren bzw. organischen Verdünnungsmedium oder in der wäßrigen Phase unlöslich sind, an. Bei der Polymerisation in Wasser kann man auch wäßrige Polymerisat-Dispersionen erzielen.

Blockpolymerisation. Die Blockpolymerisation hat den Vorteil, daß sie wenig Zusatzstoffe, praktisch nur den Katalysator, benötigt^{15c)}. Man kann soweit polymerisieren, bis das Polymerisatpulver im überschüssigen Monomeren beweglich und rührbar ist und kann dann festes Polymerisat vom flüssigen Monomeren trennen. In diesem Fall ist der Umsatz gering. Oder man kann weiter polymerisieren, bis allmählich mit fortschreitendem Umsatz das

^{14a)} R. Schöff (Farbwerke Hoechst A.G.), DBP. 896721, vom 16.5.1951.

^{14b)} W. Kern, Makromol. Chem. 7, 209 [1947].

^{14c)} Über die Kinetik der Polymerisation von Trifluor-chloräthylen siehe: W. M. Thomas u. M. T. O'Shaughnessy, J. Polym. Sci. 17, 455 [1953].

ganze Gemisch erstarrt. Die Reaktionswärme ist schwierig abzuführen, die Polymerisationsgefäße dürfen bestimmte Dimensionen nicht überschreiten, und die Entfernung des Polymerisates aus dem Reaktionsgefäß bereitet einige Umstände¹⁶).

Ein kontinuierliches Blockpolymerisationsverfahren für Trifluorchloräthylen, das an die Monomerherstellung gekoppelt ist, ist in einem Patent der Kellogg¹⁷⁾ beschrieben (vgl. Bild 1).

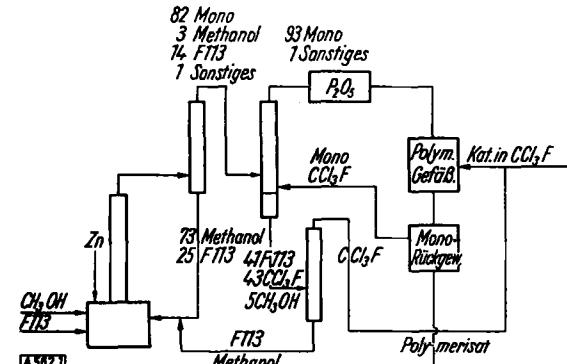


Bild 1

Schema der Herstellung von Trifluor-chloräthylen und der Polymerisation von Trifluorchloräthylen (n. AP. 2600804)

Mono = meres Trifluorchloräthylen; F 113 = $\text{CF}_3\text{Cl}\cdot\text{CFCl}_3$

Als Katalysator wird Trichloracetylperoxyd vorgeschlagen. Die Polymerisationstemperaturen liegen unter 0 °C.

Um weiter auspolymerisieren zu können, und um die Masse dennoch beweglich zu halten, kann man ein organisches Dispergiermittel zusetzen¹⁸). Man erhält jedoch dabei meist kürzere Ketten als bei der Blockpolymerisation unter analogen Bedingungen. Dieser Effekt wird später noch besprochen werden.

Beim Tetrafluoräthylen ist die Blockpolymerisation nicht zu empfehlen, da dieses Monomere bei der Polymerisation leicht „durchbrennt“. Es können explosionsartige Zersetzung unter Bildung von CF_4 und C auftreten¹⁹).

Die Polymerisation in wäßriger Phase, Emulsion oder Suspension, hat den Vorteil, daß die Mischung gut beweglich ist, die Reaktionswärme leicht abzuführen, das Polymerisat leicht aus dem Kessel zu entfernen ist und man relativ weit auspolymerisieren kann.

Man muß jedoch u. U. allerlei Zusatzstoffe wie Puffersalze, Emulgatoren verwenden, so daß die Aufarbeitung, wie Fällung der Emulsion, Abtrennen des Wassers, Waschen und Trocknen, zusätzliche Arbeitsgänge erforderlich macht und damit die Gefahr der Verschmutzung vergrößert wird.

Die Fluor-Polymerisate neigen außerordentlich stark zur Verschmutzung, denn sie sind hervorragende Isolatoren, werden durch Reibung leicht aufgeladen und ziehen die feinsten Staubteilchen an. Eine nachträgliche Reinigung von verschmutztem Polymerisat ist kaum möglich. Feine Staubteilchen im Polymerisat können später in der Anwendung Anlaß zu chemischer oder thermischer Korrosion geben.

0,2 T. K-Persulfat	1 h	26 T. C_2F_4 -Polymerisat
0,5 T. Borax		
100 T. Wasser		
30 T. C_2F_4		

Tabelle 9
Polymerisation von Tetrafluoräthylen²⁰⁾

¹⁶⁾ J. M. Wrightson, M. W. Kellogg Co., AP. 2600821 vom 30.3.1948.
¹⁷⁾ J. S. Rearick, M. W. Kellogg Co., AP. 2600804 vom 13.4.1948.
¹⁸⁾ W. T. Miller, M. W. Kellogg Co., AP. 2579437 vom 13.3.1948.
¹⁹⁾ J. M. Wrightson, M. W. Kellogg Co., AP. 2600821 vom 30.3.1948.
²⁰⁾ W. E. Hanford u. Joyce, J. Amer. chem. Soc. 68, 2082 [1946].
²¹⁾ M. M. Brubaker u. R. M. Joyce, Du Pont, DBP. 818258 vom 21.4.1942.

300	Teile Wasser
2,0	Teile K-Persulfat
0,4	Teile Na-bisulfit
0,9	Teile sek. Na.-phosphat
0,05	Teile Silbernitrat
100	Teile Trifluor-chloräthylen

16 h bei 40 °C
44 Teile Polymerisat

Tabelle 10
Polymerisation von Trifluor-chloräthylen²¹⁾

Das letzte Beispiel zeigt die Anwendung eines Metall-Redoxsystems als Aktivator, bestehend aus Peroxyd, Reduktionsmittel und wasserlöslichem Metallsalz²²⁾.

Nach einer ähnlichen Zusammensetzung haben wir die Zeit-Umsatz-Kurve bei Trifluor-chloräthylen aufgenommen.

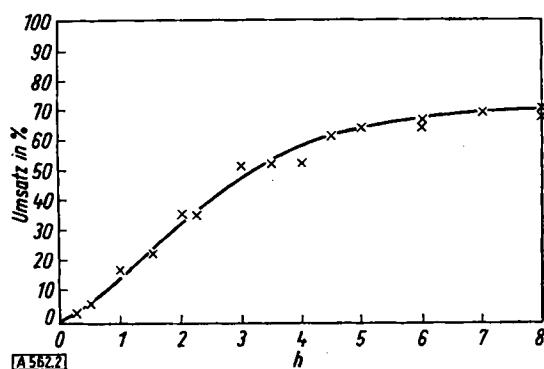


Bild 2
Polymerisation von Trifluorchloräthylen (Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit)

Die Meßpunkte sind aus Polymerisationsansätzen gewonnen, die zu verschiedenen Zeiten abgebrochen wurden. Die Aufnahme einer derartigen Serie verlangt sehr sorgfältiges Arbeiten, vor allem peinlichen Ausschluß von Luftsauerstoff, da Sauerstoff oder Reaktionsprodukte aus Monomeren + Sauerstoff die Polymerisation verzögern, inhibieren oder das Molekulargewicht herabsetzen können^{23, 24)}.

USA-Chemiker haben als Maß für den Polymerisationsgrad des Polytrifluor-chloräthylen den sog. NST-Wert^{25, 26)} (*no strength temperature*) eingeführt, eine Temperatur, bei der ein bestimmter Formkörper keine Eigenfestigkeit hat.

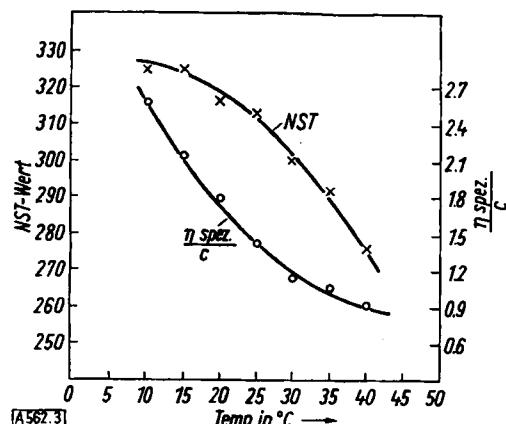
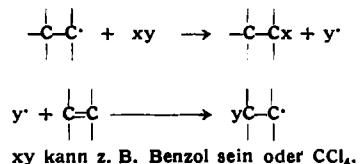


Bild 3
NST-Wert und Viscosität in Abhängigkeit von der Polymerisations-Temperatur

- ²¹⁾ J. M. Hamilton, Ind. Engng. Chem. 45, 1347 [1953].
²²⁾ Ein Metall-Redoxsystem unter Verwendung von organischen Salzen von Fe bei der Polymerisation von Trifluorchloräthylen ist von J. R. Elliot, R. L. Myers u. G. F. Roedel, Ind. Engng. Chem. 45, 1786 [1953] beschrieben.
²³⁾ H. Schlichenmayer, Farbwerke Hoechst A.G., DBP. 828595 vom 29. 10. 1949.
²⁴⁾ S. hierzu auch R. C. Myers, Ind. Engng. Chem. 45, 1783 [1953].
²⁵⁾ S. W. T. Miller u. J. T. Maynard, U.S. Atomic Energy Comm., A.P. 2626254 vom 29. 11. 1948.
²⁶⁾ Die Bakelite Corp. charakterisiert ihr Polytrifluor-chloräthylen durch die Schmelzviscosität; F. O. Dexter, Mod. Plastics, April 1953, S. 125.

Verfolgt man den NST-Wert mit steigendem Umsatz, so findet man zu Beginn der Polymerisation Produkte von etwas geringerem Molekulargewicht, ein Befund, den man fast bei allen Polymerisationen in wässriger Phase beobachtet. Der NST-Wert strebt schnell einem Grenzwert zu. Wie üblich ist das erzielbare Molekulargewicht von der Polymerisationstemperatur abhängig. Je höher die Polymerisationstemperatur, desto tiefer der NST-Wert, desto geringer die Viscosität in Lösung.

Polymerisation in Lösung. Daß man bei der Polymerisation in Lösung mit steigender Verdünnung kürzere Ketten erhält, beruht auf einer Beteiligung des Lösungsmittels an der Polymerisationsreaktion^{27, 28)}. Allgemeines Schema:



Man bezeichnet diesen Mechanismus als Kettenübertragung. Es hängt von der Konzentration der Partner und den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion ab, wie die Polymerisation einschließlich Kettenübertragung verläuft. Manche Lösungsmittel, z.B. aliphatische mit mehreren Cl-, Br-, J-Substituenten haben eine starke kettenübertragende Tendenz, andere, z. B. die Fluor bzw. Fluor und Chlor gleichzeitig enthalten, weniger.

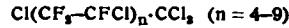
Du Pont hat dies zu einem technischen Effekt ausgestaltet und beschreibt die Herstellung niedermolekularer Produkte durch Polymerisation von Vinyl-Verbindungen in Gegenwart geeigneter Kettenüberträger²⁹⁾. Die Arbeitsweise ist auch bei den F-haltigen Monomeren anwendbar²⁹⁾.

Man polymerisiert in einem großen Überschub eines Lösungsmittels mit guter übertragender Wirkung, z. B.:

15	Teile CCl_4
1	Teil $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$
0,03	Teile C_2Cl_5
erhalten außer CCl_4 :	
ca. 10% Monomeres	
ca. 10% cycl. Dimeres und leichtflüchtige Produkte	
Kp. < 80°/3 mm	
ca. 80% Wachs vaselineartiger Konsistenz	

Tabelle 11
Polymerisation von $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$ in CCl_4

Das Wachs hat einen Siedebereich von 80–300 °C/3 mm. Die Fraktion Kp 180–220 °C (hochviscoses Öl) hat ein mittleres Molekulargewicht von 860. Das Rohprodukt hat einen F-Gehalt von etwa 40% (Polytrifluor-chloräthylen hat 48,9% F). Die Moleküle (vielfach als „Telomerisate“ bezeichnet) haben im wesentlichen die Struktur:



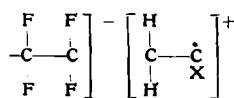
Die Strukturformel ist nicht ganz korrekt, da die Kette infolge Halogen-Abspaltung Doppelbindungen enthält.

Die Endgruppen und Doppelbindungen derartiger niedermolekularer Öle und auch Wachse sind thermisch instabil und können bei höherer Temperatur (250–300 °C) zu Zersetzungreaktionen Anlaß geben. Es ist daher zweckmäßig, solche Endgruppen durch Nachfluorieren in stabile Gruppen zu überführen^{30, 31)}.

- ²⁷⁾ P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. 59, 241 [1937].
²⁸⁾ W. E. Hanford, A.P. 2411158 vom 23. 4. 1943 u. 2433844 vom 23. 4. 1943.
²⁹⁾ W. E. Hanford u. R. M. Joyce, Du Pont, A.P. 2562547 vom 11. 12. 1944.
³⁰⁾ W. T. Miller, A. L. Dittmann, R. L. Ehrenfeld u. M. Prober, Ind. Engng. Chem. 39, 333 [1947].
³¹⁾ E. A. Belmore, W. M. Ewald u. B. H. Wojcik, ebenda 39, 338 [1947].

Die niedermolekularen Produkte dienen als Weichmacher für das hochmolekulare Produkt, als Schmieröle für Spezialpumpen, z. B. HNO_3 -Pumpen, UF_6 -Pumpen (Fluorolubes von Hooker, Kel-F-Oils, -greases, -waxes von Kellogg).

Mischpolymerisation. Tetrafluoräthylen und Tri- und Chloräthylen lassen sich mit einer Reihe von Monomeren mischpolymerisieren, wie Äthylen, Vinylchlorid, Vinylacetat, Vinyläther usw. Die Mischpolymerisation verläuft dann „ideal“, d. h. etwa im Verhältnis der Ausgangskomponenten, wenn die Aktivierungsenergie der Monomeren und die Radikalaktivität der beiden Partner ungefähr gleich ist. Sie verläuft bevorzugt 1:1, wenn die Doppelbindungen der beiden Partner im entgegengesetzten Sinne elektrisch geladen sind. Zur Erklärung der 1:1-Polymerisation hat Walling³²⁾ angenommen, daß intermediär ein Ionenradikal entsteht, z. B.:



Auch solche Monomere, die allein geringe Polymerisationstendenz haben, zeigen sich oft bei der Mischpolymerisation reaktionsfähig, besonders wenn bei der Mischpolymerisation sterische Behinderung wegfällt oder wenn die beiden Monomeren Doppelbindungen mit verschiedenem Ladungssinn haben.

Einsatz:		Erhalten:
100 Teile Wasser		48 g Polymerisat der Zusammensetzung
2 Teile Alkyl(C_{1-4})-sulfonat		2,2 Teile Vinylchlorid
0,5 Teile Rongalit		1 Teil Difluor-dichloräthylen
40 Teile Vinylchlorid		
20 Teile Difluor-dichloräthylen		
10 Teile 1% H_2O_2		

Tabelle 12

Mischpolymerisation von Vinylchlorid und asym. Difluor-dichlor-äthylen bei 40 °C³⁴⁾

Die höheren perfluorierten Olefine wie Perfluor-propylen, Butylen usw. haben eine sehr geringe Tendenz zur Polymerisation. Dagegen verläuft die Mischpolymerisation mit Äthylen, Vinylacetat, Vinyläther einigermaßen gut. Es werden jedoch im allgemeinen nicht mehr als 50 Mol.% der F-Monomeren eingebaut³⁵⁾.

Mono 1	Mono 2	Mol. % F-Verbindung im Polymerisat	Umsatz auf F-Verbindung bezogen
C_8F_8	Vinylacetat	16,3	23
C_8F_8	Vinylchlorid	10,8	13
C_4F_8	Vinylpropyläther	43	93
$\text{C}_4\text{F}_8(1)$	Vinylpropyläther	58	90
$\text{C}_4\text{F}_8(2)$	Vinylpropyläther	10,4	62
C_6F_{10} iso	Vinylpropyläther	7,2	22
$\text{C}_6\text{F}_{10}(1)$	Vinylpropyläther	2,3	5
$\text{C}_9\text{F}_{18}(1)$	Vinylpropyläther	26,0	27

Tabelle 13

Mischpolymerisation von Perfluorolefinen mit Vinyl-Verbindungen, Einsatz 1:1 (Block, 1% Acetylperoxyd)

Molekulargewicht der F-Polymerisate

Der NST-Wert ist natürlich nur ein relatives Maß für das Mol.-Gewicht von Polytrifluor-chloräthylen. Absolute Molekulargewichtsbestimmungen an Polytrifluorchloräthylen sind schwierig, da sich das Polymerisat bei Zimmertemperatur in keinem Lösungsmittel löst; erst um 100 °C

³²⁾ C. Walling u. Mitarb., J. Amer. chem. Soz. 70, 1544 [1948].

³³⁾ R. M. Adams u. F. A. Bovey, J. Polym. Sci. 9, 481 [1952].

³⁴⁾ H. Schlichenmaier, Farbwerke Hoechst A.G., DBP. 828595 vom 29. 10. 1949.

lösen einige Speziallösungsmittel (F- und Cl-haltige Kohlenstoff-Verbindungen), z. B. Trifluor-pentachlor-propan³⁵⁾ oder o-Chlor-benzotrifluorid oder 3,4-Dichlor-benzotrifluorid. Das veröffentlichte Material ist etwas widersprechend.

Kel F Typ	lim η_{sp}/C (o. Cl-Benzotrifluorid)	M osmot	M Lichtstreuung
240	0,78	56500	360000
270	0,92	76000	—
300	1,20	100000	—

Tabelle 14
Molekulargewichtsbestimmungen an Polytrifluorchloräthylen³⁶⁾

Ursache der Differenzen kann es sein, daß die Methoden bei den hohen Temperaturen nicht beherrscht wurden, die Produkte sehr uneinheitlich waren oder die Bearbeiter verschiedene Produkte in den Händen hatten. Auch können Schwankungen auftreten, die sich im NST-Wert nicht zeigen; dies zeigt auch Tabelle 15.

Polymerisationsmethode	Polymerisations-temp. °C	NST	η_{sp}/C
Emulsion	30°	285	1,04
Suspension	30°	315	1,07
Block	15°	312	3,14
Suspension	30°	315	1,07
Block	ca. 15°	312	3,14
Emulsion	5°	313	2,44
Block	ca. 25°	273	1,63
Emulsion	20°	265	1,55
Emulsion	20°	265	1,55
Suspension	40°	274	0,89

Tabelle 15
NST-Wert und spezifische Viscosität (variiert sind Katalysator und Umsatz)

Der Tabelle nach besteht anscheinend überhaupt kein systematischer Zusammenhang zwischen NST-Wert und Viscosität, wenn man mehrere Größen gleichzeitig, z. B. die Polymerisationsmethode, die Polymerisationstemperatur und den Umsatz variiert. Variiert man nur eine Größe, siehe z. B. Bild 3, so findet man einen parallelen Gang zwischen NST-Wert und Viscosität. Die Schwankungen der obigen Tabelle können voraussichtlich nicht auf verschiedene Uneinheitlichkeit zurückgeführt werden, d. h. die Viscosität-Mol.-Gew.-Beziehungen sind von den Polymerisationsbedingungen abhängig. Diese Tatsache ist bei Polystyrol seit langem durch die Arbeiten von H. Staudinger, G. V. Schulz und E. Husemann^{37, 38)} bekannt und neuerdings von Frank und Breitenbach³⁹⁾ bestätigt. In Höchst wissen wir seit einigen Jahren, daß beim Polyvinylacetat ähnliche Erscheinungen auftreten; vor kurzem fanden H. Staudinger und M. Häberle⁴⁰⁾ an zwei Polyvinylchlorid-Proben verschiedener Provenienz verschiedene Viscositäts-Molekulargewichtsbeziehungen.

Überraschenderweise zeigt das Polytrifluor-chloräthylen ähnliche Verhältnisse. Es gibt hierfür verschiedene Interpretationsmöglichkeiten. Ein Entscheid kann noch nicht getroffen werden.

Für Fraktionen des Kellogg Polytrifluor-chloräthylen gilt nach einer neueren Publikation⁴¹⁾ die ursprüngliche

³⁵⁾ R. Schäff, H. Overbeck u. H. Kühn, DBP. 834753 (Farbwerke Hoechst A.G.) vom 28. 5. 1949.

³⁶⁾ H. S. Kaufman u. M. S. Muthana, J. Polym. Sci. 6, 251 [1951]. H. T. Hall, E. L. Brady u. P. D. Zemany, J. Amer. chem. Soc. 73, 5460 [1951]. H. T. Hall, J. Polym. Sci. 7, 443 [1951].

³⁷⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2320 [1935].

³⁸⁾ G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physikal. Chem. B 36, 184 [1937].

³⁹⁾ Mh. Chemie 81, 570 [1950].

⁴⁰⁾ Makromol. Chem. 9, 35 [1953].

⁴¹⁾ H. S. Kaufman u. E. Solomon, Ind. Engng. Chem. 45, 1779 [1953].

Staudingersche Viscositätsgleichung, d. h. eine lineare Beziehung zwischen Viscositätszahl und Molekulargewicht. Man kann aus der Viscositätsgleichung schließen, daß die Makromoleküle relativ starr sind, ähnliche wie Cellulose⁴²⁾. Die Molekulargewichte der Fraktionen lagen zwischen 20000 und 200000.

Während das Polytrifluor-chloräthylen wenigstens über 100 °C in bestimmten Substanzen lösbar ist und in Lösung untersucht werden kann, kennen wir für das Polytetrafluoräthylen kein Lösungsmittel.

Man ist daher zur Untersuchung ganz auf anwendungs-technische Größen, wie Festigkeit, plastisches Verhalten usw., angewiesen.

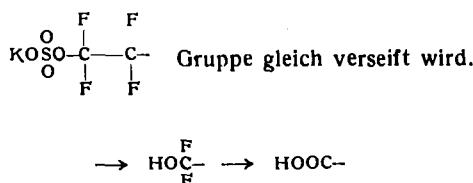
Die Pont-Chemiker⁴³⁾ versuchten indirekt das Mol-Gewicht zu bestimmen. Sie gingen von der Voraussetzung aus, daß die Peroxyde als Polymerisationsstarter in die Makromoleküle eingebaut werden. Jede Makromolekel hat z. B. zwei Peroxyd-Reste eingebaut, wenn das Ende des Kettenwachstums durch zwei aneinander wachsende Ketten (Rekombination) bestimmt ist. Man muß nun den Peroxyd-Rest im Polymerisat bestimmen und kann daraus das Mol-Gewicht berechnen. Diese Berechnung ist natürlich nur dann richtig, wenn keine Kettenübertragung während der Polymerisation eintritt. Berry und Mitarbeiter nehmen an, daß die C—F-Bindung gegen Kettenübertragung gefeit ist. Um den eingebauten Aktivatorrest möglichst genau zu bestimmen, wurden Aktivatoren mit radioaktivem S gewählt und es wurde die Relation Monomer/S aus der Radioaktivität des Polymerisates bestimmt. Die Monomer/S-Werte lagen zwischen 71000—267000. Ob die Werte wirklich Molekulargewichte oder eventuell halbe Molekulargewichte sind, hängt vom Polymerisationsmechanismus ab. Je nach Wahl des Aktivatorsystems war das Polymerisat radioaktiv oder nicht.

Aktivatorsystem	Aktivität des Polymerisates
$K_2S^{*}O_8 + Fe^{3+}$	—
$Fe^{3+} + NaHS^{*}O_3$	+
$K_2S_2O_8 + NaHS^{*}O_3$	+

Tabelle 16
Redoxpolymerisation von Tetrafluoräthylen

Wie Tabelle 16 zeigt, sind im Polymerisat nur Bruchstücke des Reduktionsmittels eingebaut und keine Bruchstücke des Persulfates.

Man kann daraus schließen — da im Fall 1 ja ebenfalls eine Polymerisation eingetreten ist —, daß entweder das Persulfat-Radikal mit H_2O ein OH-Radikal liefert, das die Polymerisation startet, oder daß das Persulfat-Radikal als Schwefelsäureester eingebaut wird und wegen der instabilen



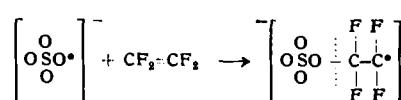
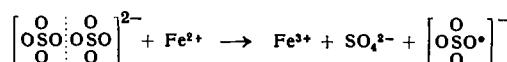
D.h. nach der Verseifung sollte in diesem Fall eine COOH-Gruppe am Ende der Kette sitzen.

⁴²⁾ Auch aus Betrachtungen an *Stuartischen Atomkalotten* geht die Starrheit der Moleküle des Polytrifluor-chloräthylen und Polytetrafluoräthylen hervor. Es fehlen allerdings die richtigen Modelle für die hochfluorierten Moleküle.

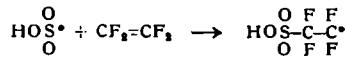
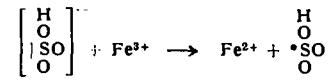
⁴³⁾ K. L. Berry u. J. H. Peterson, J. Amer. chem. Soc. 73, 5195 [1951].

Das Bisulfit bleibt dagegen wahrscheinlich als Sulfonat eingebaut. Die Reaktionen würden folgendermaßen verlaufen⁴⁴⁾:

1 Persulfat + Fe^{3+}



2 Bisulfit + Fe^{3+}



3 Persulfat + Bisulfit

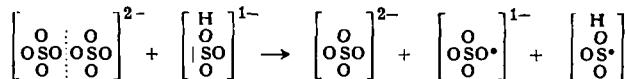


Tabelle 17
Mechanismus der Redoxaktivierung

Diese Untersuchung, die zunächst dazu diente, das Mol-Gewicht von Tetrafluoräthylen zu bestimmen, hat einen wertvollen Beitrag zur Theorie der Redoxaktivierung geliefert.

Man sieht, daß die F-haltigen Monomeren und Polymeren prinzipiell den Gesetzen der lange bekannten Vinylmonomeren und Vinylpolymeren gehorchen, wobei jedoch gewisse Eigentümlichkeiten durch die Feinstruktur der Moleküle bedingt sind.

Die technische Polymerisation der F-Monomeren bereitet jedoch größere Schwierigkeiten als die Polymerisation von Vinylchlorid, Styrol, Vinylacetat usw. Die Forderungen nach Reinheit der Monomeren und Polymerisationszusätze sind sehr hoch, da Spuren von Verunreinigungen⁴⁴⁾ die Polymerisation inhibieren oder verzögern können und der Einbau von Fremdmonomeren selbst in kleinen Mengen die Stabilität der Makromoleküle herabsetzen kann. Ferner kann durch unerwünschte Nebenreaktionen HF entstehen⁴⁴⁾, der die Apparate stark korrodiert, wodurch andererseits die Polymerisate durch Metallsalze verunreinigt werden können. Der Einbau von Fremdmonomeren, besonders von H-haltigen, die u. U. im Monomeren als Nebenprodukte der Herstellung enthalten sein können⁴⁵⁾, kann bei den nötigen hohen Verarbeitungstemperaturen zu Verfärbungen oder Molekelschädigungen Anlaß geben. Die Hauptprobleme in der Fluorpolymertechnik sind Monomerenreinheit und Vermeidung von Verunreinigungen während der Polymerisation und Aufarbeitung.

Verarbeitung und Eigenschaften der F-haltigen Polymerisate

Polytetrafluoräthylen und Polytrifluor-chloräthylen besitzen hervorragende thermische und chemische Stabilität, besonders gegen konz. anorganische Säuren und Laugen. Dies ist verständlich, bewirkt doch eine Häufung von F-Substituenten eine Verstärkung der übrigen Bindungen einschließlich der C—C-Bindungen.

⁴⁴⁾ In Gegenwart von Wasser und Sauerstoff hydrolysiert z. B. Trifluorchloräthylen über verschiedene Stufen bis zur Oxalsäure, wobei HF und HCl entstehen.

⁴⁵⁾ S. J. M. Hamilton, Ind. Engng. Chem. 45, 1347 [1953].

Polytrifluor-chloräthylen ist in der Mehrzahl der üblichen Lösungsmittel unlöslich⁴⁶). Für Polytetrafluoräthylen ist kein Lösungsmittel bekannt. Beide Polymerisate haben spezielle Vorteile. Polytrifluor-chloräthylen kann nach den üblichen Verarbeitungsmethoden für Thermoplaste, jedoch bei höheren Temperaturen, ca. 250–300 °C, verformt werden im Preßverfahren, im Schneckenspritzverfahren, im Spritzguß, im Schlagpreßverfahren usw.^{47, 48}.

Polytetrafluoräthylen verlangt zur Verformung ein besonderes thermisches Sinterverfahren, ähnlich wie es bei der Keramik-Industrie angewendet wird⁴⁹). Das Polymerisat wird bei > 300 °C vorgesintert und dann heiß geprägt. Beide Polymerisate haben eine hohe Kristallisationstendenz — Polytetrafluoräthylen stärker als Polytrifluor-chloräthylen —, die man durch schnelles Abschrecken der heiß verformten Teile mehr oder weniger verhindern kann. Die Kristallisation zeigt sich durch eine Trübung.

In Tabelle 18 sind die bei beiden Polymerisaten anwendbaren Verarbeitungsverfahren zusammengestellt:

	$(C_2F_3Cl)_n$	$(C_2F_4)_n$
Pressen	ja	ja (nach Vorverdichten u. Sintern)
Strangpressen ..	ja	nein (bedingt)
Spritzpressen ..	ja	nein
Folienblasen	ja	nein
Flammensprühen	bisher nein	nein
Walzen	bisher nein	nein
Schweißen	ja	nein (bedingt)
Kleben	bisher nein	nein
Lösen	ja	nein
Dispergieren	ja	ja
Spanabheben	ja	ja

Tabelle 18

Man kann Polytetrafluoräthylen allerdings nach komplizierten Spezialverfahren zu Körpern fast beliebiger Form verarbeiten⁵⁰). Ein gewisser Nachteil ist aber, daß einmal verformtes Material nicht wieder neu verformt werden kann, im Gegensatz zum Polytrifluor-chloräthylen.

Aus Polytetrafluoräthylen erhält man Formkörper mit einem geschmeidigen, sich fettig anführenden Griff, ähnlich dem von Polyäthylen-Körpern. Aus Polytrifluor-chloräthylen erhält man harte Produkte, ähnlich Hart-polyvinylchlorid.

Tabelle 19 zeigt die Eigenschaften einiger bekannter Polymerer und der beiden wichtigen F-haltigen Kunststoffe.

Bemerkenswert ist die hohe Dichte der F-Polymeren, die geringe Wasseraufnahme, die dadurch bedingten hohen elektrischen Qualitäten, die hohe Dauertemperaturbeständigkeit. Polytrifluor-chloräthylen zeichnet sich außerdem durch enorm hohe Biegefestigkeit aus.

⁴⁶) Über die Einwirkung von anorganischen und organischen Flüssigkeiten auf Polytrifluor-chloräthylen s. Sh. E. Frey, J. D. Gibson u. R. H. Lafferty, Ind. Engng. Chem. 42, 231 [1950] u. M. T. Gladstone, ebenda 45, 1555 [1953].

⁴⁷) O. Horn u. W. Starck, diese Ztschr. 64, 533 [1952].

⁴⁸) G. Schulz, Chem.-Ing.-Technik 24, 544 [1952].

⁴⁹) M. M. Renfrew u. E. E. Lewis, Ind. Engng. Chem. 38, 870 [1946].

⁵⁰) J. F. Lantz, W. B. Happoldt, J. A. Jaffe u. C. E. Robb, Ind. Engng. Chem. 44, 1800, 1805 [1952].

	Poly- äthylen	Poly- vinyl- chlorid	Poly- styrol	Poly- MM- Ester	Poly- amid	Poly- trifluor- chlor- äthylen	Poly- tetra- fluor- äthylen
Dichte	0,92	1,38	1,05	1,19	1,13	2,1	2,2
Wasseraufnahm. %	20,01	20,1	20,1	0,5	2	0	0
spez. Wärme ...	0,55	0,23	0,32	0,35	0,5	0,22	0,25
Wärmeleitfähig- keit Cal/h m	0,3	0,13	0,12	0,3	0,24	0,2	0,2
Dauerwärmebe- ständigkeit °C	70	50	70-90	70	140	160	200
Zugfestigkeit kg/cm ²	120	550	500	550	600	420	125
Dehnung % ...	1200	30000	30000	4000	8000	13-14000	100-400
E-Modul kg/cm ²							4000
Druckfestigkeit kg/cm ²	100	750	900	600	900	4-6000	120
spez. Widerstand Ohm. cm	10^{16}	10^{15}	$> 10^{16}$	$> 10^{16}$	10^8	10^{18}	$> 10^{18}$
ϵ : 50 Hz	2,3	3,4	2,5	3,5	6	2,4	2,0
ϵ : 10 ⁴ Hz	2,3	3,1	2,5	3,1	4	2,1	2,0
$\tan 50$ Hz 10^4 ..	5	200	2	500	300	200	2
10^6 Hz	5	150	2	200	700	80	2
Durchschlagfestig- keit Kv/mm	40	40	40	20	25	25	35

Tabelle 19
Mechanische, thermische und elektrische Eigenschaften
einiger Kunststoffe

Das Polymerisat kann zu Blöcken, Platten, Membranen und Folien verpreßt werden, die direkt verwendet oder spanabhebend verformt werden können. Solche Teile finden im Apparatebau der chemischen Technik und der Elektroindustrie vielseitige Verwendung⁵¹). Das Polymerisat kann als Dichtungsmaterial benutzt werden, mit und ohne Füllung; es können daraus Filtermassen hergestellt werden⁵²).

Aus dem Polymerisat können Rohre, Profile, Schläuche und Blasfolien gespritzt werden; besonders wichtig ist die Kabelisolierung⁵³). Hier z. B. Anwendung bei Unterwassermotoren.

Interessant ist der Oberflächenschutz mit Hilfe von Dispersionen des Polymerisates. Die Dispersion wird in dünner Schicht, z. B. mit einer Spritzpistole, aufgetragen. Das Dispergiermittel wird verdampft und die Polymerisatschicht eingebrannt. Dieses Verfahren wird mehrmals wiederholt. So überzogene Metallgegenstände haben die Korrosionsfestigkeit des Polytrifluor-chloräthylen bzw. des Polytetrafluoräthylen. Die Technik des Oberflächenschutzes mit Hilfe von Polytrifluor-chloräthylen-Dispersionen ist allerdings noch nicht ausgereift.

Generell ist die Einführung der Fluor-haltigen Polymeren etwas erschwert durch den hohen Preis und durch das Fehlen von Maschinen aus korrosionsfestem Material, die auf die notwendigen hohen Arbeitstemperaturen angelegt sind.

In den USA beträgt die Produktion der F-haltigen Polymeren nach Fertigstellung der angelaufenen Projekte ca. 100 t/Monat. Auch in Europa ist mit steigender Produktion zu rechnen.

Eingeég. am 15. Februar 1954 [A 562]

⁵¹) B. H. Maddock, Mod. Plastics 30, Febr., S. 116 [1953].

⁵²) W. H. Reysen, P. S. Napolitan, W. T. Daniel u. R. H. Lafferty, ebenda 28, Febr., S. 102 [1951].

B. H. Maddock u. W. M. Land, ebenda 30, Dez., S. 126 [1953].