



Doctoral Thesis

Beitrag zur Kenntnis der Uni- und Copolymerisation des Nitroäthylens

Author(s):

Leuenberger, Ernst

Publication Date:

1963

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000087812> →

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](#).

Prom. Nr. 3415

Beitrag zur Kenntnis der Uni- und Copolymerisation des Nitroäthylens

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von
ERNST LEUENBERGER

dipl. Ing.-Chem. ETH
von Huttwil (Kt. Bern)

Referent: Herr Prof. Dr. H. Hopff
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. G. Elias

Juris-Verlag Zürich
1963

Zusammenfassung

1. Die Darstellung des Nitroäthylens wurde nach schon bekannten Methoden durchgeführt, wobei bei der Pyrolyse des 2-Nitroäthylpropionats eine Kontaktzeit von rund 3 Sekunden die höchsten Ausbeuten ergab. Nach zweimaliger Destillation wurde dann ein Nitroäthylen vom pH = 6 - 7 erhalten, das den gestellten Reinheitsanforderungen genügte.
2. Bei der anionischen Polymerisation von Nitroäthylen konnten die dabei verwendeten Amine in drei verschiedene Gruppen eingeteilt werden.
 - a) Solche, die die Polymerisation z.T. recht langsam auslösten, d.h. primäre und sekundäre Amine.
 - b) Tertiäre Amine, die mit zunehmender Basizität die Polymerisation beschleunigten.
 - c) Tertiäre Amine, die bei gleichbleibender Basizität, aber mit zunehmender sterischer Hinderung, eine rasche Polymerisation verhinderten.
3. Bei der radikalischen Copolymerisation des Nitroäthylens mit Styrol, Methylmethacrylat, Acrylnitril und Vinylidenchlorid wurde mit zunehmendem Nitroäthylengehalt im Monomergemisch eine sich verstärkende, inhibierende Wirkung der Polymerisationsreaktion festgestellt.
4. Für die radikalische Copolymerisation wurden folgende Parameter ermittelt:

M_1	M_2	r_1
Styrol	Nitroäthylen	0.134
Methylmethacrylat	Nitroäthylen	0.868
Acrylnitril	Nitroäthylen	0.303
Vinylidenchlorid	Nitroäthylen	0.720

Da das Nitroäthylen keine radikalische Unipolymerisation zeigte, wurde der Parameter $r_2 \ll \frac{M_1}{M_2}$ angenommen.

5. Die mit Hilfe der Gleichungen von Alfrey und Price gefundenen e- und Q-Werte für das Nitroäthylen lauten:

$$e = 1.27 \quad Q = 1.28$$

6. Bei der Reaktion zwischen dem Vinylisobutyläther und Nitroäthylen entstanden keine Polymeren, sondern Kristalle, die infolge ihrer Zersetzlichkeit nicht weiter untersucht werden konnten.
7. Die anionische Copolymerisation mit Acrolein oder Acrylnitril führte zu folgenden Parametern:

M_1	M_2	r_2	r_1
Acrolein	Nitroäthylen	15.67	0.0362
Acrylnitril	Nitroäthylen	63.24	0.0129

Erwähnenswert ist dabei die Löslichkeit der Copolymeren in Aceton.

8. Viskosimetrische Messungen ergaben bei einigen, bei Zimmertemperatur in homogener Phase polymerisierten Polynitroäthylenen eine Viskositätszahl von ca. 4 ml/g. Bei der thermoelektrischen Osmose wurden Molekulargewichte von ca. 500 gemessen.

Der Continental Oil, Ponca City (Oklahoma), möchte ich für die grosszügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit meinen besten Dank aussprechen.

Ferner möchte ich Herrn K. Oertli vom Mikrolaboratorium des org. techn. Instituts der ETH für die Ausführung der Elementaranalysen und Fräulein H. Fröhlich für die Bestimmung der IR-Spektren und der Molekulargewichte vielmals danken.