



Doctoral Thesis

Keto-Enol-Tautomere als Polymerisationsinitiatoren

Author(s):

Hossamel-Din, Samir

Publication Date:

1966

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000087875> →

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. 3873

Keto-Enol-Tautomere als Polymerisationsinitiatoren

ABHANDLUNG

zur Erlangung

der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

SAMIR HOSSAMEL-DIN

dipl. Ing.-Chem. ETH

geboren am 8. Juli 1937

Bürger der Vereinigten Arabischen Republik

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. H. Hopff, Referent

Prof. Dr. H.-G. Elias, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich
1966

4. ZUSAMMENFASSUNG

1) Es wurden Aryl- und besonders heterocyclische Arylcarbonylverbindungen synthetisiert und als Initiatoren bei der Copolymerisation eines ungesättigten Polyesters mit Styrol an fünf verschiedenen Verbindungstypen geprüft: $\text{Ar-CH}_2\text{-CHO}$; $\text{Ar-CH}_2\text{-CO-CH}_3$; $\text{Ar-CH}_2\text{-CO-COOH}$; $\text{Ar-CHCN-CO-COOC}_2\text{H}_5$ und Ar-CHOH-CO-Ar .

2) Unter den erwähnten Verbindungen erwiesen sich α -Thiophenacetaldehyd, α -Thienylmethylketon, α -Furylmethylketon, N-Methylpyrrylmethylketon (eine bisher unbekannte Verbindung), Naphthalinbrenztraubensäure und α -Pyridoin als gute Initiatoren. Mit Initiator Mengen von $3,3 \cdot 10^{-3}$ Mol bei 100°C wurden Gelierzeiten zwischen 3 und 6 Minuten erreicht, wobei die erhaltenen Temperaturmaxima 112°C nicht überstiegen. Ohne Initiator erfolgt die Gelierung bei gleichen Bedingungen ca. 30 mal langsamer.

3) α -Naphthalinbrenztraubensäure erwies sich als wirksamer Initiator, welcher bei den oben erwähnten Bedingungen eine kurze Gelierzeit von 3,6 Minuten bewirkte. Die gleiche Gelierzeit weisen Hydratropaaldehyd und Phenylbrenztraubensäure auf, hingegen ist die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Gelierzeiten bei diesen beiden Initiatoren ungünstiger.

4) Die besten Ergebnisse wurden mit α -Pyridoin erzielt. In Mengen zwischen 0,00001 und 0,001 Mol als Initiator bei 100°C eingesetzt, erhält man die gleiche Gelierzeit von 3,6 Minuten und Temperaturmaxima, die 102°C nicht übersteigen. Die mechanischen Eigenschaften der Produkte sind teilweise besser als die mit Benzoylperoxyd erzielten.

Die initiiierende Wirkung von α -Pyridoin bei der Unipolymerisation von Vinylmonomeren ist sehr gering. Die höchsten Umsätze wurden dabei mit Methylmethacrylat erzielt und waren direkt proportional der Wurzel der Initiatorkonzentration einem bimolekularen Abbruch entsprechend. Zudem konnte die Polymerisation mit α -Pyridoin durch Chinon und α, α -Diphenylpicrylhydrazyl völlig inhibiert werden. Es ist deshalb ein Radikalmechanismus anzunehmen.

Von der theoretischen Seite her kann bezüglich einem Zusammenhang zwischen chemischer Struktur und katalytischer Wirksamkeit folgendes gesagt werden:

a) Im Falle von Substanzen, die nicht als Enole vorliegen, wie die untersuchten Arylmethylketone, ist die katalytische Wirksamkeit anscheinend nicht proportional der formalen Enolisierungstendenz (etwa nach steigender Aromatizität des Arylkernes), sondern dem Beitrag der betreffenden Verbindung zur Resonanzstabilisierung der enolischen Doppelbindung, wobei hier vor allem sterische Faktoren mitwirken.

b) Im Falle von Verbindungen, die bereits enolisiert sind, scheint die cis-trans Isomerie der enolischen Doppelbindung eine Rolle zu spielen. Es wurde hier nämlich anhand von Kernresonanzspektren gezeigt, dass α -Cyano- α -naphthalinbrenztraubensäureäthylester, der weniger wirksam war als die entsprechende Phenylverbindung, im Gegensatz zu dieser zu 1/5 in der cis- und zu 4/5 in der offenen trans-Form vorliegt, m.a.W. ein Isomeres (die offene trans-Form) ist der Peroxyd bzw. Radikalbildung zugänglicher.