

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Beiträge zur Kenntnis der Polymerisation

Seeligmann, Franz

1906

B. Versuche mit Styrol

[urn:nbn:de:bsz:31-276090](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-276090)

ich aus den Arbeiten Kronsteins wusste, dass es bei bequemerem und billigerem Beschaffung mehr Aussichten zur Erreichung des von mir angestrebten Zieles bot; dem Styrol.

So viel aber kann durch die vorstehenden Versuche als bewiesen betrachtet werden, dass ein von dem Endprodukt der Polymerisation seinen Eigenschaften nach völlig verschiedenes Zwischenprodukt (vielleicht auch ein Gemisch mehrerer) gebildet wird, sowie auch, dass die Polymerisation bis zur Bildung des Endproduktes nicht sprungweise erfolgt.

B. Versuche mit Styrol.

Beim Zimmtsäureallylester scheiterte die künstliche Nachbildung der Verdickung durch Auflösen des isolierten Zwischenproduktes in seinem Monomolekularen daran, dass die Darstellung des Zwischenproduktes nur schwer zu bewerkstelligen war. Das Hindernis bestand hauptsächlich darin, dass der monomolekulare Ester wegen seines hohen Siedepunktes ohne weitere Polymerisation desselben schwer zu entfernen war und das Zwischenprodukt nur vermittelt der Fällungsmethoden gewonnen werden konnte. Da aber hierbei Verunreinigungen durch die Fällungsmittel wegen der zähen Beschaffenheit des Zwischenproduktes äusserst schwer entfernbar sind, so sah ich mich nach einem Körper um, der die Isolierung eines völlig reinen Zwischenproduktes bei seiner Polymerisation gestattete und fand ihn in dem von Kronstein untersuchten Styrol. Bei dessen Untersuchung gelang mir die Reindarstellung des Zwischenproduktes dadurch, dass ich das verdickte Styrol in offenem Gefäss auf 210° erhitze. Dabei verflüchtigte sich die Hauptmenge des monomolekularen Styrols, während das Zwischenprodukt zurückblieb. Das auf diese Weise erhaltene Zwischenprodukt stellt einen weissen, glasartigen Körper dar, der sich in Benzol löst und mit Alkohol in derselben charakteristischen Form fällbar ist, wie das Zwischenprodukt des Zimmtsäureallylesters.

Um bei dieser Methode der Gefahr einer Depolymerisation zu entgehen, habe ich mit Erfolg das Victor Meyer'sche „Toluolbad“ benutzt, indem ich als Siedemittel Benzoessäureäthylester wählte.

Nachdem mir so die Isolierung des Zwischenproduktes geglückt war, war es mir möglich, den nahezu sicheren Beweis für die Tatsache zu erbringen, dass die Verdickung in der ersten Phase der mesomorphen Polymerisation dadurch zustande kommt, dass sich ein Teil des monomolekularen Körpers direkt zu einem festen polymolekularen Zwischenprodukt polymerisiert, welches in dem monomolekularen Körper gelöst bleibt und durch seine Anwesenheit die Verdickung hervorruft. Dieses Zwischenprodukt bleibt sich wie oben (Seite 21) bereits hervorgehoben, qualitativ stets gleich, in welchem Polymerisationsstadium man es auch isoliert. Seine quantitative Menge jedoch wächst mit der Erwärmung.

Für den Beweis habe ich einerseits, wie beim Zimmtsäureallylester die Aenderungen des spezifischen Gewichts und der Viskosität während der Verdickung festgestellt, andererseits eine entsprechende Verdickung durch Auflösung des zuvor isolierten Zwischenproduktes in frischem Styrol herbeigeführt und mit dieser Lösung die physikalischen Konstanten bestimmt, um sie mit den direkt erhaltenen Werten zu vergleichen.

1. Die Erscheinungen der Verdickung während der Polymerisation des Styrols.

Die Versuche werden ähnlich denen des Zimmtsäureallylesters ausgeführt, jedoch mit dem Unterschied, dass schon von Viertelstunde zu Viertelstunde Messungen des spezifischen Gewichts und der Viskosität vorgenommen wurden, weil beim Styrol zur Erreichung des gleichen Ziels wie beim Zimmtsäureallylester eine viel kürzere Zeit notwendig ist.

a. Spezifisches Gewicht bei 20°:

Pyknometer leer	8,4952
„ mit Wasser	21,5940
also Wassergewicht	13,0988

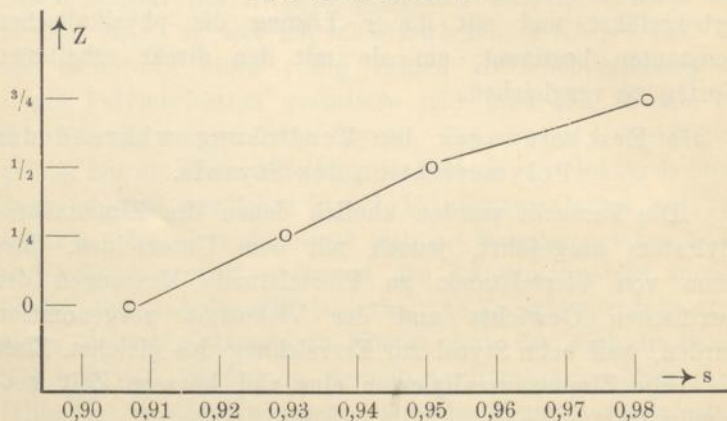
Es bedeuten wieder:

- Z = Zeit des Erwärms,
- x = Gewicht des Pyknometers,
- s = spezifisches Gewicht.

Tabelle No. 14.

Z	x	s
0	20,3021	0,9092
1/4	20,6726	0,9300
1/2	20,9484	0,9503
3/4	21,3900	0,9830
—	—	—

Kurvenbild No. 13.

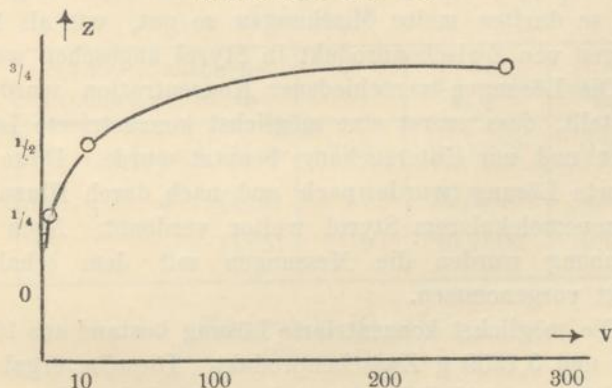


b. Viskosität bei 20°.

Tabelle No. 15.

Erwärmungszeiten in Stunden	Ausflusszeiten in Stunden		
0 ¹⁾	—	—	—
1/4	6	6	6
1/2	35	34	35
3/4	275	276	276

Kurvenbild No. 14.



Die Tabellen und Kurven zeigen Resultate, die denen beim Zimmtsäureallylester gefundenen vollständig entsprechen. Daraus darf geschlossen werden, dass sich bei dem Verdickungsprozess des Styrols derselbe Vorgang abspielt, wie beim Zimmtsäureallylester.

¹⁾ Im Urzustand (nach 0 Stunden Erwärmungszeit in der Tabelle) war die Ausflussgeschwindigkeit so gross, dass sie in der zur Verwendung gewählten Röhre (die gleiche wie bei der Zimmtsäureallylesterbestimmung) nicht gemessen werden konnte. — Andererseits war sie bereits nach einer Stunde Erhitzung so gering, dass ein regelmässiges Ausfliessen überhaupt nicht mehr stattfand.

2. Erscheinungen der Verdickung durch Auflösen des isolierten Zwischenproduktes in Styrol.

Bei der Herstellung der Lösung des Zwischenproduktes in dem Styrol war vor allem darauf zu achten, dass dieselbe ohne Zuhilfenahme von Wärme, die eventuell zu Neubildungen von Zwischenprodukt führen könnte, vorgenommen wurde. Lässt man Zwischenprodukt mit Styrol bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erfolgt die Auflösung nur äusserst langsam. Dagegen lässt sich dieser Vorgang durch Anwendung des Schüttelapparates sehr leicht bewerkstelligen. Zieht man in Betracht, dass nach den Untersuchungen von Lémoin¹⁾ bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln jährlich nur ca. 1 % Polymerisationsprodukt des Styrols gebildet wird, so durften meine Mischungen so gut, wie als blosse Lösungen von Zwischenprodukt in Styrol angesehen werden.

Die Lösungen verschiedener Konzentration wurden so dargestellt, dass zuerst eine möglichst konzentrierte Lösung bereitet und zur Untersuchung benutzt wurde. Diese konzentrierte Lösung wurde nach und nach durch Hinzufügen von monomolekularem Styrol weiter verdünnt. Nach jeder Verdünnung wurden die Messungen mit dem erhaltenen Produkt vorgenommen.

Die möglichst konzentrierte Lösung bestand aus 10 ccm Styrol und 5,1359 g Zwischenprodukt. Dieselbe ergab eine Viskosität von 195 Sekunden bei gewöhnlicher Temperatur und ein spezifisches Gewicht von 0,9645. Eine gleich konzentrierte Lösung wurde mit weiteren 10 ccm Styrol verdünnt und die physikalischen Konstanten bestimmt. Dafür ergab sich eine Viskosität von 16 Sekunden und ein spezifisches Gewicht: 0,9424. Endlich wurden noch weitere 5 ccm Styrol hinzugefügt, wobei das Ergebnis der Viskositätsbestimmung 9 Sekunden war, das des spezifischen Gewichts 0,9353.

¹⁾ Compt. rend. 125, 530.

Zusammenstellung der Resultate.

Wägeglast leer	67,5331 g
mit Zwischenprodukt	72,6690 g
also angewandtes Zwischenprodukt	5,1359 g
<hr/>	
Pyknometer leer	8,4952 g
mit Wasser	21,5940 g
also Wassergewicht	13,0988 g

Es bedeuten wieder:

V = Viskosität,

x = Gewicht des Pyknometers mit Styrol,

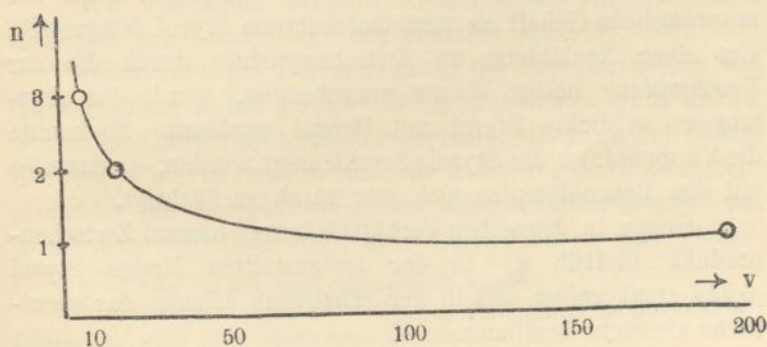
s = Spezifisches Gewicht.

Tabelle 16.

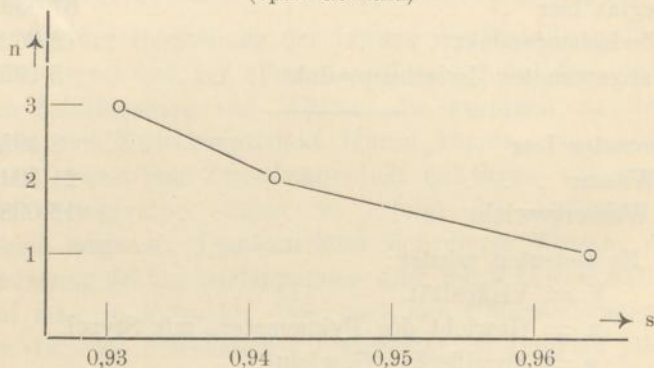
n	5,1359 Zwischen- produkt gelöst in:	V	x (vgl. Kurvenbild No. 15)	s (vgl. Kurvenbild No. 16)
1	10 ccm Styrol (1:2)	195	21,1252	0,9645
2	20 " " (1:4)	16	20,8405	0,9424
3	25 " " (1:5)	9	20,7400	0,9303

Kurvenbild No. 15.

(Viskosität.)



Kurvenbild No. 16.
(Spez. Gewicht.)



Beim Vergleich dieser Kurven ergibt sich die Uebereinstimmung der Verdickung durch Polymerisation mit der Verdickung durch Auflösung.

Zur Kontrolle der Richtigkeit des eben geschilderten Verfahrens wurden folgende Untersuchungen vorgenommen: Bei einem verdickten Styrol aus einem beliebigen Zeitpunkt der ersten Phase der Polymerisation wurden spezifisches Gewicht und Viskosität bestimmt. Alsdann erfolgte die Trennung des monomolekularen Styrols vom Zwischenprodukt durch Verdampfung des ersteren. Der Rückstand (Zwischenprodukt) wurde gewogen und dadurch zugleich auch der ursprüngliche Gehalt an monomolekularem Styrol festgestellt. Um einer Neubildung an Zwischenprodukt durch die zur Verdampfung nötige Wärme vorzubeugen, wurde das abgewogene verdickte Styrol mit Benzol verdünnt. So konnte die Verdampfung des Styrols beschleunigt werden, da dasselbe mit den Benzoldämpfen sich sehr rasch verflüchtigt.

Genau in demselben Verhältnis wurde hierauf Zwischenprodukt (3,4168 g) in der festgestellten Menge Styrol (6,744 ccm) gelöst und in der erhaltenen Lösung das spezifische Gewicht bestimmt.

Pyknometer leer	8,4952 g
mit Wasser	21,5940 g
also Wassergewicht	13,0988 g
x =	20,9700
s =	0,9526
v =	165 Sekunden.

Bechergläschen ¹⁾ leer	14,7300
Wäagegläschen ²⁾ mit dem zu untersuchenden Styrol	27,2707
Wäagegläschen geleert	20,6750
also angewandtes Styrol	6,5957
Bechergläschen nach der Verdampfung	17,0902
also Zwischenprodukt	2,3602
also monomolekulares Styrol	4,2355

Gläschen leer	56,4536
Gläschen mit Zwischenprodukt	59,8704
also Zwischenprodukt	3,4168
entspricht dem monomolekularen:	6,1320 g = 6,744 ccm.

Für diese Mischung wurde gefunden:

$$\left. \begin{array}{l} x = 20,9903 \\ s = 0,9540 \end{array} \right\} \text{Pyknometer wie oben.}$$

v = 165 Sekunden.

Wie man sieht, stimmen auch hier die entsprechenden Resultate zufriedenstellend mit einander überein.

Da sowohl die Polymerisation des Styrols in bezug auf die Aenderung seiner physikalischen Konstanten ganz analog wie beim Zimmtsäureallylester verläuft, als auch bei beiden Körpern in polymerem Zustande die Isolierung eines Zwischenproduktes mit übereinstimmenden Eigenschaften möglich ist, so ist man wohl berechtigt, auch die Ergebnisse und Schluss-

¹⁾ In dem die Mischung abgedampft wurde.

²⁾ Styrol kann wegen seiner grossen Flüchtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur nicht offen abgewogen werden.

folgerungen mit dem Styrol auf den Zimmtsäureallylester zu übertragen, die man durch die Nachbildung des Zwischenstadiums der Polymerisation durch Auflösung des Zwischenproduktes im Monomolekularen beim Styrol erbracht hat: dass nämlich, was schon die Viskositätsbestimmungen am Zimmtsäureallylester wahrscheinlich gemacht haben, die mesomorphe Polymerisation in einer Lösung des Zwischenproduktes in dem Monomolekularen besteht.

IV. Beiträge zur Kenntnis des Zusammenhangs zwischen der Konstitution einer Verbindung und ihrer Fähigkeit mesomorph zu polymerisieren.

A. Polymerisationsversuche mit Stilben und Styracin.

In dem vorhergehenden Teil dieser Arbeit wurde die Fähigkeit des Styrols und des Zimmtsäureallylesters mesomorph zu polymerisieren einer Betrachtung unterzogen.

Um festzustellen, wie sich ähnlich konstituierte Verbindungen der mesomorphen Polymerisation gegenüber verhalten, habe ich nun noch einige weitere Versuche durchgeführt. So wurden zuerst das s-phenylierte Styrol (Stilben) $C_6H_5CH=CH.C_6H_5$ einerseits, und der s-phenylierte Zimmtsäureallylester (Styracin) $C_6H_5-CH=CHCOO-CH_2-CH=CH-C_6H_5$ andererseits der Erhitzung im Apparat C unterworfen. Dabei zeigte es sich schon sehr bald dass während das Styracin polymerisationsfähig ist, dem Stilben diese Fähigkeit vollständig abgeht. Die ersten Anzeichen traten schon dadurch in Erscheinung, dass das erhitzte Stilben beim Abkühlen erstarrte, während das Styracin schon nach verhältnismässig kurzem Erhitzen ($1/4$ Stunde) bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr fest wurde. Diese Tatsache findet darin ihre Erklärung, dass das Stilben durch Erhitzen unverändert blieb, indes das Styracin polymerisierte