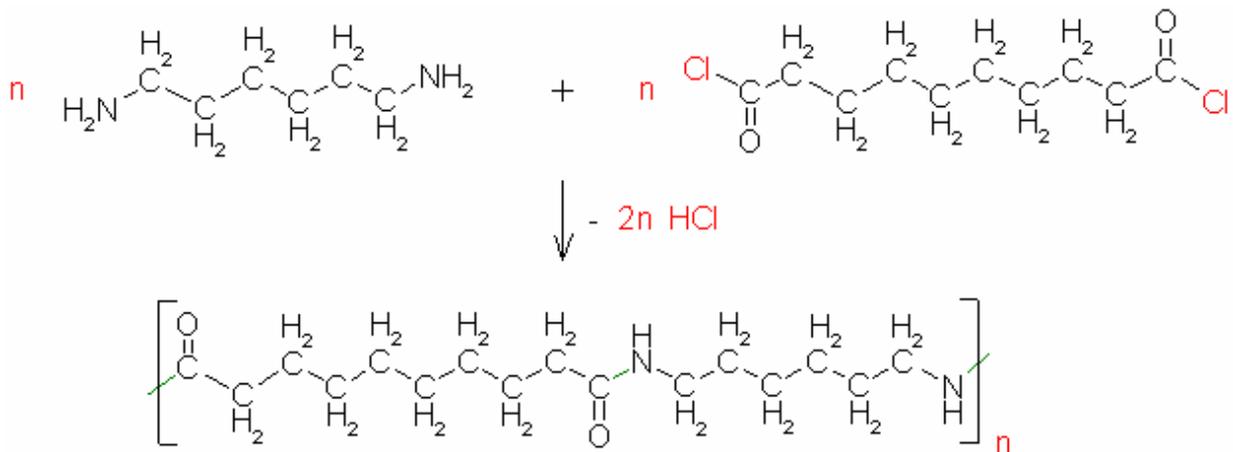


Herstellung von Polyamid-6,10 durch Grenzflächenpolykondensation



Geräte: Bechergläser (250 und 150 mL), Pipette, Messzylinder, Pinzette, Glasstab

Chemikalien: 1,6-Diaminohexan, Sebacinsäuredichlorid, n-Hexan, Phenolphthalein 1 % in Ethanol, Ethanol (oder Aceton)

Versuchsdurchführung:

In einem 250 mL Becherglas wird eine Lösung von 3 mL (14 mmol) Sebacinsäuredichlorid in 100 mL n-Hexan vorgelegt. In einem zweiten 150 mL Becherglas werden 4,4 g (38 mmol) 1,6-Diaminohexan in 50 mL dest. Wasser gelöst. Zur Lösung fügt man fünf Tropfen alkoholischer Phenolphthalein-Lösung zu. Mit einer Pipette überschichtet man die wässrige Lösung vorsichtig mit der Sebacinsäuredichlorid-Lösung. Unmittelbar an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten bildet sich eine dünne Haut. Das der unteren wässrigen Phase zugesetzte Phenolphthalein macht die Grenzfläche sichtbar.

Der sich an der Grenzfläche sofort bildende Polyamidfilm wird mit einer Pinzette aus der Mitte herausgezogen und über einen Glasstab gelegt. Er kann nun als innen hohler Strang kontinuierlich abgezogen und auf dem Glasstab aufgewickelt werden.

Der abgezogene Polyamidstrang wird zunächst mit 50 %-igem Ethanol oder mit Aceton und anschließend gründlich mit Wasser gewaschen und bei 50 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Aufgaben:

- Die Gesamtausbeute nach Trocknung ist zu bestimmen.
- Das Polymer ist mittels IR-Spektroskopie zu charakterisieren. Das erhaltene Spektrum ist mit dem Literaturspektrum zu vergleichen.

Herstellung von Polyamid-6,10 durch Grenzflächenpolykondensation

Theorie

Stufenwachstumsreaktion (Polykondensation und Polyaddition)

Es gibt zwei grundsätzlich verschiedene Arten der Polymerisation: die Stufenwachstumsreaktion und die Kettenwachstumsreaktion (Abb. 1). Polykondensation und Polyaddition sind Stufenwachstumsreaktionen. Bei der Polykondensation erfolgen die einzelnen Reaktionsschritte unter Kondensation kleiner Moleküle wie zum Beispiel Wasser. Bei der Polyaddition tritt lediglich eine Addition der Monomermoleküle ein. Die Kettenwachstumsreaktionen werden hier nicht näher besprochen.

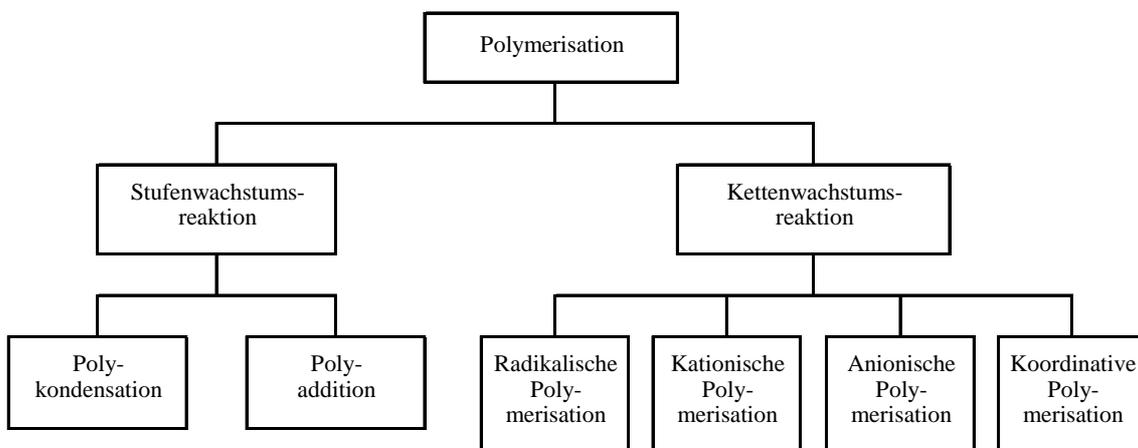
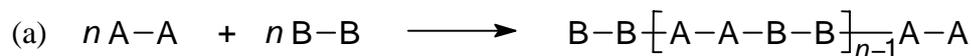


Abb. 1. Schema der verschiedenen Polyreaktionen.

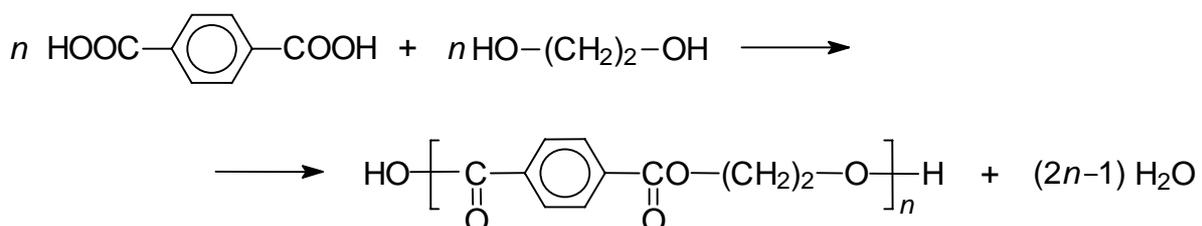
Lineare Stufenwachstumsreaktion

Lineare Stufenwachstumsreaktionen können erfolgen durch die Reaktionen



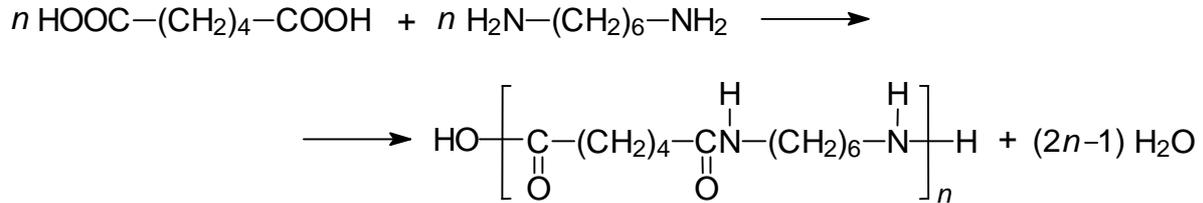
Beispiele für (a):

Polyester durch Polykondensation:

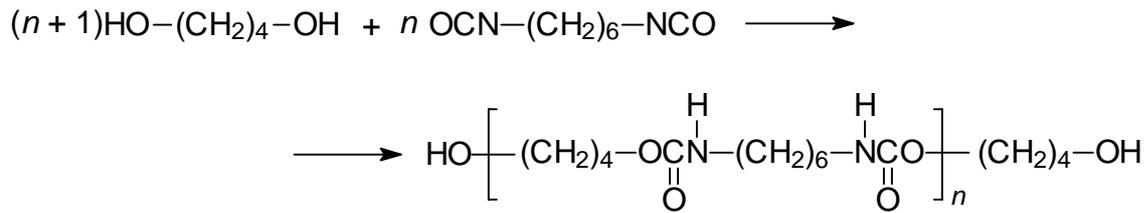


Herstellung von Polyamid-6,10 durch Grenzflächenpolykondensation

Polyamid durch Polykondensation:

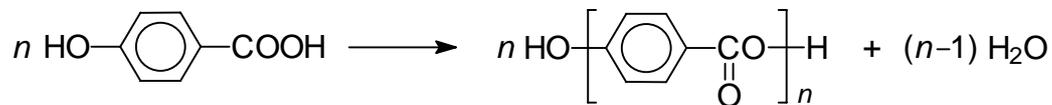


Polyurethan durch Polyaddition:



Beispiel für (b):

Polyester durch Polykondensation:



Der Verlauf der Stufenwachstumspolymerisation ist in Abb. 2 illustriert. Selbst bei einem Umsatz von 75 % sind nur Oligomere und Restmonomere vorhanden. Erst bei sehr hohem Umsatz bilden sich lange Polymerketten.

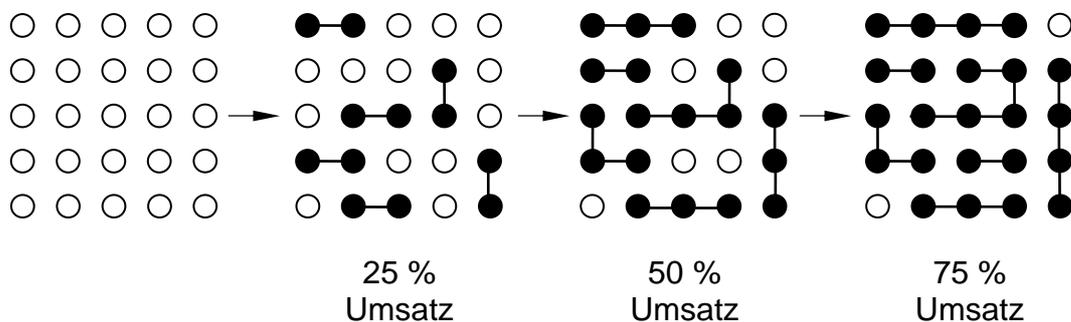


Abb. 2. Schematische Darstellung der Stufenwachstumspolymerisation.

Herstellung von Polyamid-6,10 durch Grenzflächenpolykondensation

Carothers-Gleichung

Die Carothers-Gleichung liefert eine Beziehung zwischen dem Umsatz p und dem Polymerisationsgrad \bar{X}_n .

(a) Wir betrachten ein **A–B-System**. N_0 sei die ursprüngliche Zahl von Monomermolekülen. Sie entspricht der Zahl der Gruppen A oder B. N_t sei die Zahl der Moleküle zur Zeit t . Sie entspricht der Zahl der Gruppen A oder B, die zur Zeit t noch vorhanden sind. Daraus folgt, dass die Differenz $(N_0 - N_t)$ die Zahl der funktionellen Gruppen A oder B, die zur Zeit t reagiert haben, beschreibt. Für den Umsatz p gilt demnach

$$p = \frac{N_0 - N_t}{N_0} \quad \text{und} \quad \frac{N_0}{N_t} = \frac{1}{1-p}.$$

p kann man auch als die Wahrscheinlichkeit definieren, dass eine ursprünglich vorhandene funktionelle Gruppe reagiert hat. $p = 0,5$ bedeutet dann, dass bei einem Umsatz von 50 % jede ursprünglich vorhandene Gruppe mit einer 50%-Wahrscheinlichkeit reagiert hat.

Der Polymerisationsgrad \bar{X}_n lässt sich beschreiben durch

$$\bar{X}_n = \frac{\text{Zahl der ursprünglich vorhandenen Moleküle}}{\text{Zahl der zur Zeit } t \text{ vorhandenen Moleküle}} = \frac{N_0}{N_t}.$$

Hieraus folgt die Carothers-Gleichung

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-p}.$$

Beispiel:

p	\bar{X}_n
0,5	2
0,95	20
0,990	100
0,9990	1000
0,9999	10.000

Der Zusammenhang zwischen p und \bar{X}_n ist in Abb. 3 grafisch dargestellt. Das Beispiel zeigt, dass erst bei sehr hohen Umsätzen hohe Polymerisationsgrade erreicht werden.

(b) Wir betrachten ein **A–A/B–B-System**. Bei exaktem 1:1-Verhältnis gelten die gleichen Überlegungen wie bei einem A–B-System, außer dass von zwei N_0 Anfangsmolekülen ausgegangen werden muss.

Herstellung von Polyamid-6,10 durch Grenzflächenpolykondensation

Ist das Molverhältnis ungleich, ändert sich die Carothers-Gleichung. In diesem Fall definieren wir ein Verhältnis r der Anzahl der A–A-Moleküle zur Anzahl der B–B-Moleküle:

$$r = \frac{\text{Zahl der Moleküle A–A}}{\text{Zahl der Moleküle B–B}}.$$

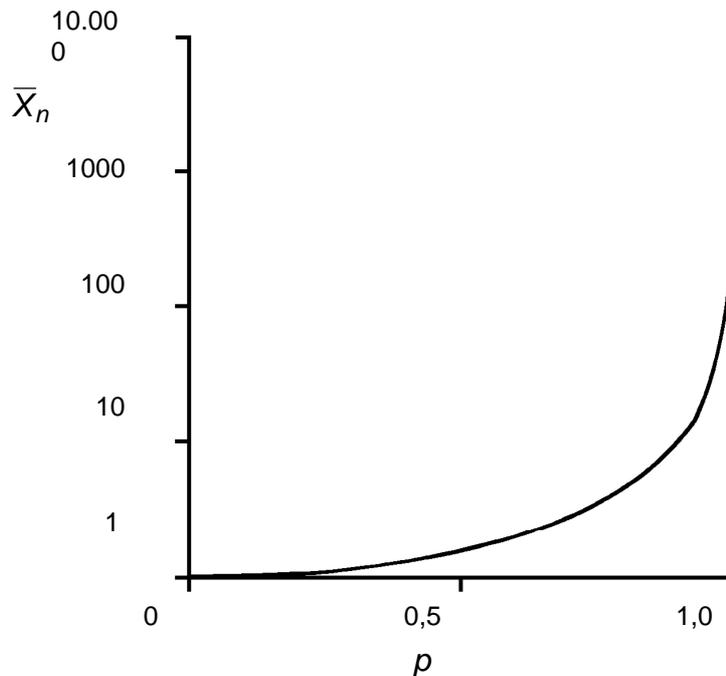


Abb. 3. Zusammenhang zwischen Umsatz p und mittlerem Polymerisationsgrad \bar{X}_n bei der Stufenwachstumsreaktion.

Die Definition erfolgt immer so, dass $r < 1$ ist. Die Carothers-Gleichung wird nun zu

$$\bar{X}_n = \frac{(1+r)}{(1+r-2rp)}.$$

Beispiel:

In einem Reaktionsgemisch sind 5 % mehr Disäure als Diol vorhanden. Hieraus folgt für r :

$$r = \frac{1}{1,05} = 0,9524.$$

In Tab. 1 sind die mithilfe der Carothers-Gleichung erhaltenen Polymerisationsgrade \bar{X}_n für $r = 0,9524$ und $r = 1$ bei 99,99 und 100 % aufgelistet. Das Beispiel zeigt, dass die stöchiometrische Einwaage extrem wichtig ist, um hohe Molgewichte zu erhalten. Sie ist noch viel wichtiger als die Vollständigkeit des Umsatzes.

Herstellung von Polyamid-6,10 durch Grenzflächenpolykondensation

Tab. 1. Zusammenhang zwischen r beziehungsweise p und \bar{X}_n .

r	p	\bar{X}_n
0,9524	0,999	39,4
1	0,999	1000,0
0,9524	1	41,0

Grenzflächenpolykondensation

Die Grenzflächenpolykondensation ist eine Stufenwachstumsreaktion, die die Schwierigkeiten mit der Stöchiometrie der Ausgangsmonomeren weitgehend umgeht. Beide Ausgangsmonomere werden in verschiedenen, nicht mischbaren Lösungsmitteln gelöst, so dass eine Reaktion zwischen beiden ausschließlich an der Grenzfläche der Lösemittel erfolgen kann (Abb. 4). Die Reaktion wird daher durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Monomeren zur Grenzfläche und nicht durch deren Konzentration in der Lösung bestimmt. Nachteile dieser Methode sind gegenüber der technisch durchgeführten Polykondensation in der Schmelze das niedrigere Molekulargewicht und die geringere Reinheit des Produkts.

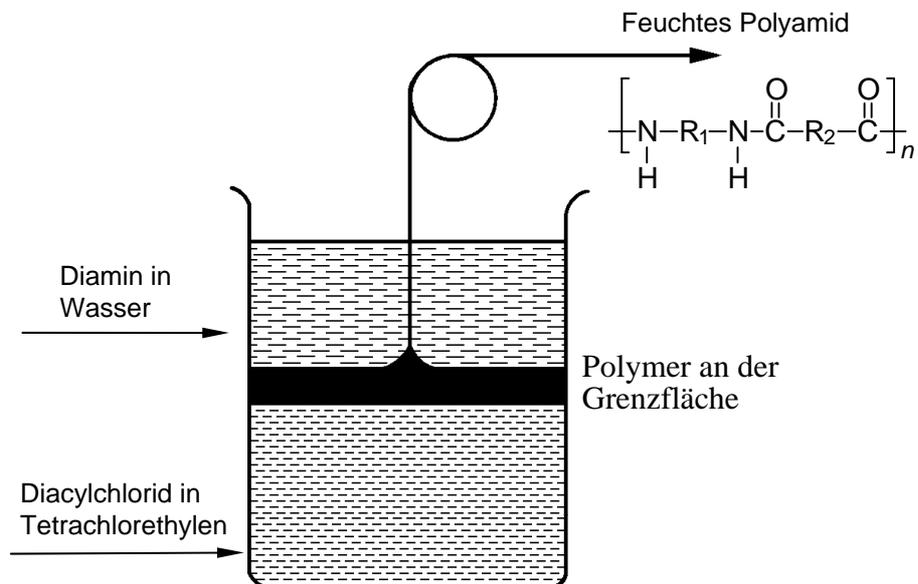
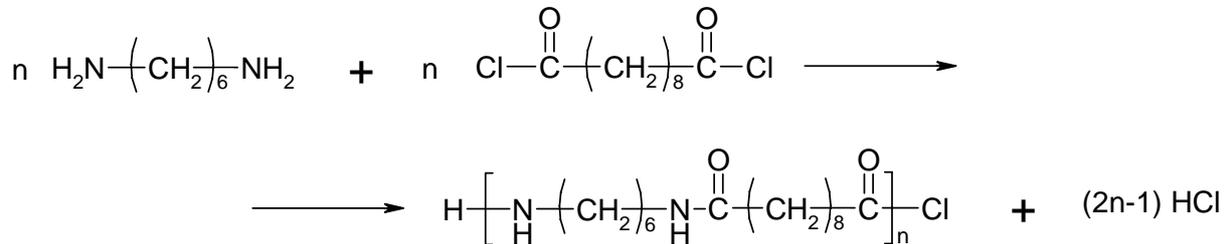


Abb. 4. Schematische Darstellung der Grenzflächenpolykondensation.

Herstellung von Polyamid-6,10 durch Grenzflächenpolykondensation

Besonders leicht lassen sich durch Grenzflächenkondensation Polyamide herstellen. Die Reaktion beruht im Prinzip auf der Schotten-Baumann-Reaktion zur Acylierung von Aminen mit Säurechloriden, z.B.:



Bei dieser Reaktion von 1,6-Diaminohexan mit Sebacinsäurechlorid entsteht Polyamid-6,10. Die Zahlen am Ende geben die Anzahl der C-Atome im Diamin (6) und im Säurechlorid (10, die Carbonyl-C-Atome werden mitgezählt) an.

Als Lösemittel für das Diamin kann Wasser verwendet werden. Für das Disäurechlorid eignen sich Kohlenwasserstoffe (Hexan) oder chlorierte Kohlenwasserstoffe (Dichlormethan, Chloroform). Neben aliphatischen Säurechloriden können auch aromatische verwendet werden, auch Bischlorkohlensäurereste oder Disulfonylchloride sind geeignet. Als zweite Komponente können primäre und sekundäre Amine sowie die Dinatriumsalze von Diphenol verwendet werden. Aromatische Amine und aliphatische Diole reagieren dagegen zu langsam, um Hochpolymere zu bilden.

Eine Reihe von Anzeichen sprechen dafür, dass das Polykondensat sich an der Grenzfläche im organischen Lösungsmittel bildet:

- 1.) Bei der Kondensation von Anilin und Ammoniak mit Benzoylchlorid wird ausschließlich Benzanilid gebildet, obwohl NH_3 normalerweise $5 \cdot 10^3$ mal schneller mit dem Säurechlorid reagiert als Anilin.
- 2.) Monofunktionelle Verbindungen in der wässrigen Phase beeinflussen das Molekulargewicht des Polykondensats kaum, in der organischen Phase dagegen unterbinden sie die Polykondensation (nur Oligomere).
- 3.) Die Filmdicke des Polykondensats wächst in der organischen Phase (kann durch aufgestreutes Metallpulver veranschaulicht werden).

Herstellung von Polyamid-6,10 durch Grenzflächenpolykondensation

Vergleich der Grenzflächenpolykondensation mit der Schmelzpolykondensation

	Grenzflächen	Schmelzmethode
<u>Ausgangsprodukte</u>		
Reinheit	technisch rein - rein	Reinst
Äquivalenz	nicht notwendig	unumgänglich
Hitzebeständigkeit	nicht notwendig	notwendig
<u>Polymerisationsbedingungen</u>		
Zeit	wenige Minuten	Stunden
Temperatur	0 – 40 °C	200 °C
Ausrüstung	einfach, offene Gefäße	Spezialgefäße, abgeschlossen
<u>Polykondensat</u>		
Ausbeute	niedrig bis hoch	hoch
Molekulargewicht	unbegrenzt	begrenzt durch die Hitzebeständigkeit
Reinheit	verunreinigt, Reinigung notwendig	rein, sofort verarbeitbar

R- und S-Sätze

Chemikalie	R-Sätze	S-Sätze
1,6-Diaminohexan	R21/22, R34, R37	S22, S26, S36/37/39, S45
Sebacinsäuredichlorid	R22, R34	S26, S36/37/39, S45
n-Hexan	R11, R38, R48/20, R51/53, R62, R65, R67	S9, S16, S29, S33, S36/37, S61, S62
Phenolphthalein	R22, R40	S36/37, S45
Aceton	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
Ethanol	R11	S7, S16

R 11 Leichtentzündlich.

R 22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.

R 34 Verursacht Verätzungen.

R 36 Reizt die Augen.

R 37 Reizt die Atmungsorgane.

Herstellung von Polyamid-6,10 durch Grenzflächenpolykondensation

R 38 Reizt die Haut.

R 40 Verdacht auf krebserzeugende Wirkung.

R 62 Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.

R 65 Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.

R 66 Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.

R 67 Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.

R 21/22 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.

R 48/20 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.

R 51/53 Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

S 7 Behälter dicht geschlossen halten.

S 9 Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.

S 16 Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen.

S 22 Staub nicht einatmen.

S 26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.

S 29 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.

S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen).

S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

S 62 Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.

S 36/37 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.

S 36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.