

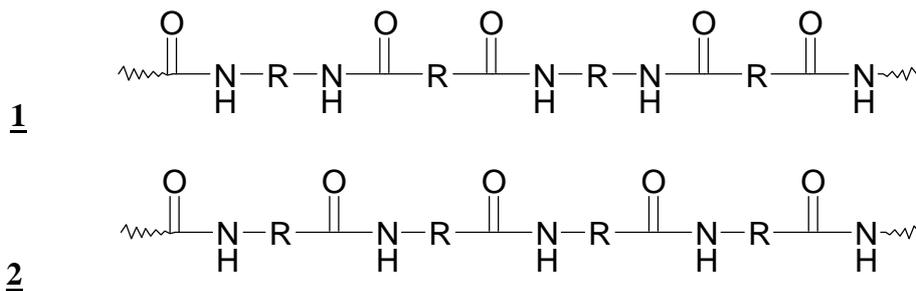
Protokoll

über Versuch Nr. 8

Grenzflächenkondensation

1. Allgemeiner Teil

Grenzflächenkondensation ist eine Variante der Polykondensation. Polykondensationen sind Stufenreaktionen von bifunktionellen Verbindungen, bei denen durch Austritt von kleinen Molekülen wie Wasser oder Chlorwasserstoff etc. eine Polymerkette entsteht. Dabei kann das bifunktionelle Monomer zwei gleichartige oder zwei verschiedene funktionelle Gruppen tragen. Je nach Art des Monomers sind also zwei grundsätzliche Strukturen möglich:



Setzt man hingegen trifunktionelle Monomere ein, so erhält man zweidimensional vernetzte Makromoleküle.

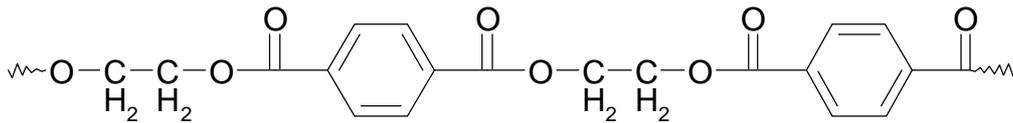
Typische Polykondensate sind beispielsweise Polyamide, Polyester, Phenol-Formaldehyd-Harze (Bakelit); auch Proteine können als natürliche Polykondensate bezeichnet werden.

Polyamide können aus Dicarbonsäuren und Diaminen dargestellt werden, die Struktur des Polymeren entspricht dann 1. Man erhält auf diese Weise durch Umsetzung von Adipinsäure mit Hexamethyldiamin Nylon-6,6 (Die Zahlen geben die Anzahl der Kohlenstoffatome zwischen den funktionellen Gruppen an).

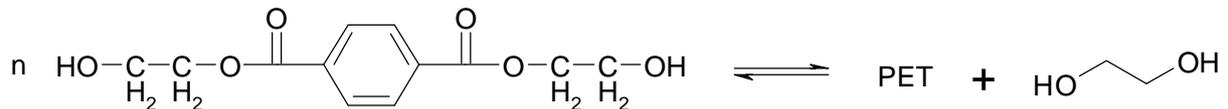
Im Gegensatz hierzu erhält man durch Polymerisation von ϵ -Caprolactam Nylon-6, welches die Struktur 2 besitzt.

Polyester werden im Vergleich zu Polyamiden durch die Reaktion einer Säure mit einem Alkohol gewonnen. Alternativ hierzu können auch Ester mit Alkoholen umgesetzt werden (Sog. Umesterung), dies hat den Vorteil, dass Dicarbonsäureester meist einen niedrigeren Schmelzpunkt haben.

Polyethylenterephthalat (PET) findet eine breite Anwendung bei der Herstellung von Mehrweg-Getränkeflaschen:



Technisch stellt man PET durch Umsetzung von Terephtalsäuredimethylester mit einem Überschuss an Glykol dar. Durch Erhitzen der Schmelze im Vakuum spaltet sich unter Polykondensation Glykol ab:



Diese Reaktion ist ein Beispiel für eine Gleichgewichtsreaktion. Viele Polykondensationen sind Gleichgewichtsreaktionen aber nicht alle. So ist die später beschriebene Reaktion von Adipindisäurechlorid mit Hexamethyldiamin keinesfalls eine Gleichgewichtsreaktion, da der freiwerdende Chlorwasserstoff nicht in der Lage ist, die Reaktion umzukehren und mit dem Polyamid zum Säurechlorid zurückzureagieren.

Aus der Carothers-Gleichung

geht hervor, dass man nur bei einem Umsatz von über 99 % einen Polymerisationsgrad über 100 erreicht. Das bedeutet, dass es äußerst wichtig ist, stöchiometrisch zu arbeiten und entstehendes Wasser oder andere Produkte möglichst quantitativ dem Reaktionsgleichgewicht zu entziehen.

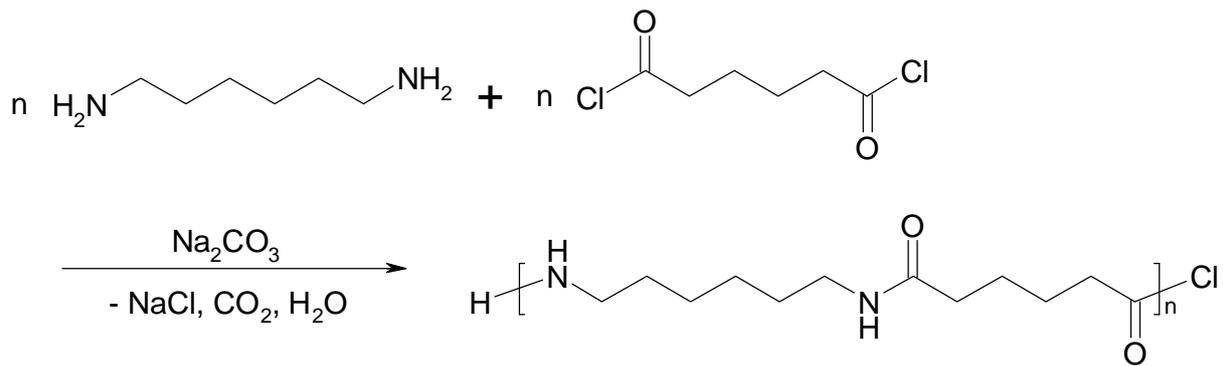
Dies kann zum einen durch Polykondensation in der Schmelze erreicht werden; diese wird zum Beispiel bei der Herstellung von Nylon-6,6 aus dem sog. AH-Salz (Adipinsäure/Hexamethyldiamin) angewendet. Nachteile der Schmelzpolykondensation sind auftretende Nebenreaktionen bei hohen Temperaturen (z.B. Umesterungen, Umamidierungen); weiter besteht die Möglichkeit der thermischen Zersetzung der Reaktionsprodukte.

Um diese auftretenden Probleme zu vermeiden kann man bei thermisch wenig belastbaren Stoffen oder sehr hoch schmelzenden Polykondensaten auf die Grenzflächenkondensation ausweichen. Zur Polyamidherstellung verwendet man hier aufgrund der erhöhten Reaktivität anstelle einer Disäure ein Disäurechlorid. Die beiden Edukte (Diamin, Disäurechlorid) werden in zwei nicht mischbaren Lösemitteln gelöst; für eine Komponente nimmt man üblicherweise Wasser. Beim Überschichten der beiden Lösungen bildet sich an der Phasengrenzfläche das Polyamid aus und verhindert eine weitere Diffusion der Reaktionslösungen, die Reaktion kommt zum Stillstand. Erst nach Entfernen der Polyamidschicht als Schlauch/Faden, kommen die Reaktanden erneut in Kontakt und die Reaktion kann fortschreiten.

Eine Alternative zur Grenzflächenkondensation, bei der man fadenartige Produkte erhält, ist die Perlkondensation. Dabei erzeugt man durch starkes Rühren einer Komponente Tröpfchen, an deren Oberfläche die Polykondensation mit der anderen Komponente ablaufen kann.

2. Experimenteller Teil

Aus Adipinsäuredichlorid und Hexamethyldiamin wird mittels Grenzflächenkondensation ein Faden aus Nylon-6,6 hergestellt:



1.5 ml (10 mmol) Adipinsäuredichlorid werden in 50 ml Chloroform gelöst, ebenso 2.2 g (19 mmol) Hexamethyldiamin und 4.0 g (38 mmol) Natriumcarbonat in 60 ml Wasser. In einem 100 ml Becherglas werden 25 ml der Adipinsäuredichloridlösung vorgelegt und vorsichtig mit der wässrigen Lösung des Diamins überschichtet. Dabei bildet sich sofort an der Phasengrenzfläche das Polyamid. Der Film wird in der Mitte mit einer Pinzette aus der Reaktionslösung herausgezogen und auf eine Spindel gewickelt die von einem KPG-Rührer angetrieben wird. Auf diese Weise ist das kontinuierliche Ziehen eines langen Fadens möglich. Während des Aufwickelns wird der Faden permanent mit Wasser gewaschen. Die Reaktion endet, sobald eine der beiden Phasen aufgebraucht ist. Den erhaltenen farblosen, dünnen Faden trocknet man an der Luft.

Die restliche Diamin-Lösung wird mit einem Glasstab mit Rührer intensiv geschlagen, so dass Luftblasen durch die Lösung perlen. Hierzu tropft man den Rest der Adipinsäuredichlorid-Lösung. Anstatt von kleinen Nylon-6,6-Perlen bildet sich jedoch an der Oberfläche des Rührers ein schwammiges Polymer aus. Die farblose Masse wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

3. Literatur

- [1] Praktikumsanleitung
- [2] B. Vollmert, *Grundriss der makromolekularen Chemie*, Vollmert-Verlag, Karlsruhe 1988