

Andreas Stanzel

Protokoll zu Versuch 1: Kinetik der Polykondensation

1. Allgemeiner Teil

Bei der Polykondensation reagieren Moleküle mit bifunktionellen Gruppen miteinander. Prinzipiell sind bei dieser Stufenreaktion zwei verschiedene Kombinationen möglich. Entweder wird ein Monomer eingesetzt, welches zwei verschiedene funktionelle Gruppen besitzt ein, oder es werden zwei verschiedene bifunktionelle Monomere mit je zwei gleichen funktionellen Gruppen eingesetzt. Die Kinetik der letzteren Variation soll mit Hexan-1,6-diol und Bernsteinsäure bestimmt werden. Die Herstellung von Polykondensaten mit hohen Kettenlängen ist auch in der Industrie schwierig. Z.B. besitzen Polyester, wie Nylon und Perlon nur Molekulargewichte um 20.000, während technische Polymerisate, wie Plexiglas, Polystyrol und PVC in der Regel Molekulargewichte um 300.000 haben. Gemäß der Gleichung von W. H. Carothers (1), der ein Pionier auf dem Gebiet der Polykondensation ist, werden hohe Polymerisationsgrade, und damit lange Ketten erst bei sehr hohen Umsätzen erzielt. Während der Reaktion wird ständig Wasser abgespalten, welches mit einem Wasserabscheider abgetrennt werden muss, damit die Gleichgewichtsreaktion zu Gunsten des Polykondensats verschoben wird. Die durchzuführende Reaktion mit Zusatz von Toluolsulfonsäuremonohydrat und fremd katalysiert. Die Abnahme der Carboxylatgruppen und damit der Umsatz, wird während der Reaktion bestimmt, in dem man immer nach bestimmten Zeitabschnitten eine kleine Probe entnimmt und mit Natronlauge titriert. Das Geschwindigkeitsgesetz (2) lässt sich durch die Verwendung equimolarer Mengen von Dicarbonsäure und zweiwertigem Alkohol und nach Integration zur Formel 3 umformen. Durch anschließenden graphische Auswertung lässt sich aus Gleichung 3 die Geschwindigkeitskonstante k bzw. k' bestimmen.

$$1 \quad P_n = \frac{1}{1 - p}$$

$$2 \quad \frac{-d[\text{COOH}]}{dt} = k \cdot [\text{Kat}] \cdot [\text{COOH}] \cdot [\text{OH}] = k' \cdot [\text{COOH}] \cdot [\text{OH}] = k' \cdot c^2$$

$$3 \quad c_0 k' t = \frac{1}{1 - p} - 1$$

2. Experimenteller Teil

In einem 500ml Dreihalskolben mit Wasserabscheider und Rückflusskühler werden auf der Analysenwaage mit Wägebapier genau 5,9088 g (50.000 mmol) Hexan-1,6-diol und 5,9044 g (50.000 mmol) Bernsteinsäure eingewogen. Nach Zugabe von 150 mg p-Toluolsulfonsäuremonohydrat und 150 ml Toluol wird der Wasserabscheider über den Rückflusskühler bis zum Rand mit Toluol gefüllt. Das Reaktionsgemisch wird unter starkem Rühren refluxiert. Nach etwa 20 min war eine klare Lösung entstanden und 2 ml Reaktionslösung wurden mit einer Vollpipette entnommen und mit einer 0,0177 molaren ethanolschen Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert. Innerhalb der nächsten 5 Stunden wurden in 30 min Abständen weitere Proben entnommen und titriert.

3. Messwerte und Auswertung

M (Bernsteinsäure) = 118,09 g mol⁻¹

M (p-Toluolsulfonsäuremonohydrat) = 190,22 g mol⁻¹

50,0 mmol Bernsteinsäure in 150 ml ergibt eine Anfangskonzentration von c₀ = 0,667 mol l⁻¹

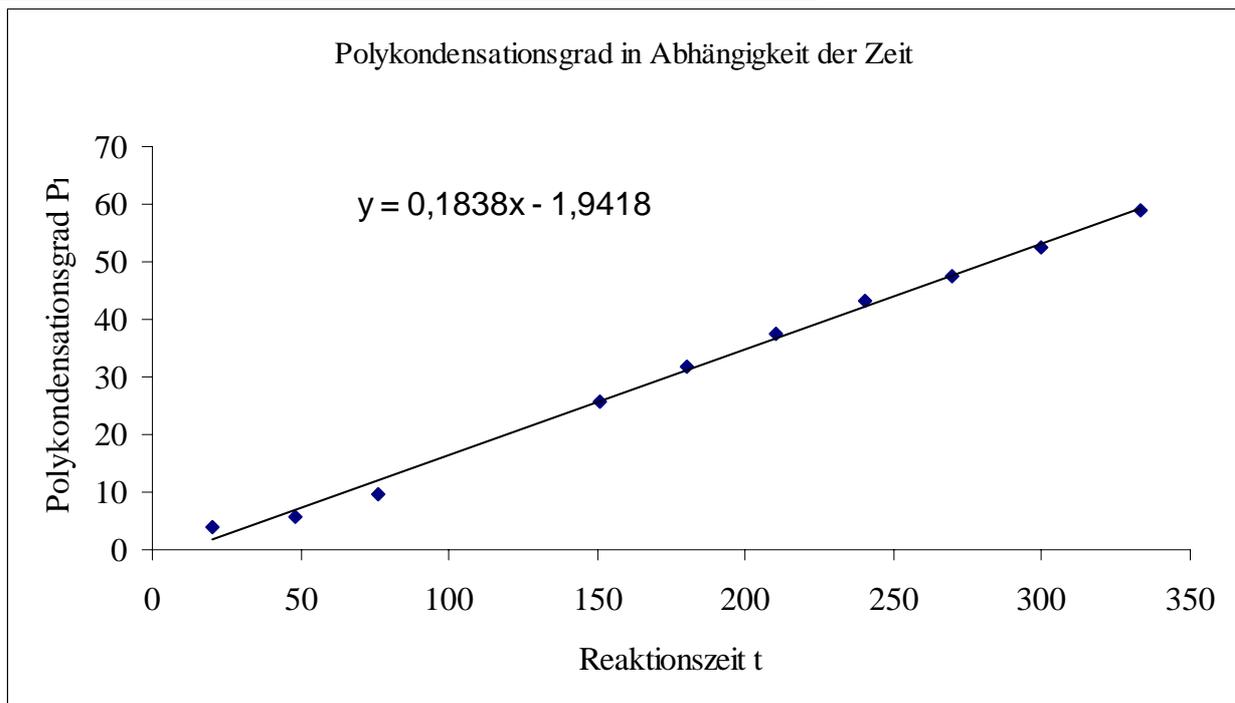
0,789 mmol p-Toluolsulfonsäuremonohydrat in 150 ml ergibt c_{KAT} = 5,2571 mmol l⁻¹

Die Kalilauge wurde gegen eine 0,1 molare Salzsäuremaßlösung titriert (Verbrauch 11,3 ml), daraus ergibt sich eine Konzentration c = 0,0177 mol l⁻¹

Die Konzentration c_{COOH} der noch nicht umgesetzten zweibasigen Bernsteinsäure ergibt sich durch folgende Formel:

$$c_{\text{COOH}} = \frac{V_{\text{KOH}} \cdot 0,0177 \text{ mol l}^{-1}}{2 \text{ ml}} - 5,2571 \text{ mmol l}^{-1}$$

Zeit [min]	V(KOH) [ml]	c(COOH) [mol/l]	p	p/(1-p)
20	15,8	0,135	0,798	3,956
48	11,8	0,099	0,851	5,726
76	7,7	0,063	0,906	9,606
151	3,4	0,025	0,963	25,860
180	2,9	0,020	0,969	31,683
210	2,55	0,017	0,974	37,532
240	2,3	0,015	0,977	43,178
270	2,15	0,014	0,979	47,437
300	2	0,012	0,981	52,605
333	1,85	0,011	0,983	59,007



Aus dem Diagramm erhält man $c_0 k' = 0,1838 \text{ min}^{-1} = 0,00306 \text{ s}^{-1}$. Dividiert man diesen Wert durch die Anfangskonzentration c_0 erhält man $k' = 0,00459 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Da k das Produkt aus k' und c_{KAT} ist, erhält man k durch Division von k' durch c_{KAT} .

$$k = 0,874 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

4. Literatur

Praktikumsanleitung

B. Vollmert, *Grundriss der makromolekularen Chemie*, Vollmert-Verlag, Karlsruhe 1988, S.47