

Andreas Stanzel

Protokoll zu Versuch 5 : Modifizierung (Vernetzung) von makromolekularen Stoffen

1. Allgemeiner Teil

Bereits synthetisierte Polymere kann man durch Zusätze von Antioxidantien (Phenol und Kresolderivate) und Lichtstabilisatoren wie z.B. 4-Methoxy-2,2'-dihydroxy-benzophenon verbessern. Auch das Zumischen von anorganischen Füllstoffen, an- oder organischen Fasern, und anderen Polymeren führt oft zu Verbesserungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften. Ein großes Gebiet der Polymermodifizierung sind die polymeranalogen Reaktionen. Es handelt sich um chemische Modifizierungen, wobei die Kettenlänge und Form des ursprünglichen Polymers erhalten bleibt. Denkbar sind hier nachträgliche Veresterungen von Hydroxygruppen, Verlängerungen der Seitengruppen zu sog. Pfropfpolymeren, Sulfonierungen, Vernetzungen und viele mehr. In diesem Versuch sollte ich ein Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisat aus Versuch 4 nitrieren und anschließend zum Amin reduzieren. Aus solchen Harzen kann man Anionenaustauscher herstellen, die in Verbindung mit Kationenaustauscher zur Vollentsalzung von Wasser eingesetzt werden können. Ionen austauscher sind makromolekulare, polyvalente Säuren oder Basen die wegen ihrer Unlöslichkeit zum Austausch von H^+ bzw. OH^- Ionen befähigt sind. Kationenaustauscher besitzen meist Sulfonsäure-, Carbonsäure-, Hydroxy-, oder Phosphorsäuregruppen. Anionenaustauscher sind oft durch quartäre Alkyl-Ammonium-Gruppen modifiziert. Ein Austauscherharz kann eine Menge an Ionen austauschen. Diesen Parameter bezeichnet man als Ausstauscherkapazität.

2. Experimenteller Teil

2.1 Nitrierung

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 60 ml rauchende Salpetersäure vorgelegt. Unter Eiskühlung und Rühren wurden dann langsam 60 ml konz. Schwefelsäure zugetropft. 20,47 g (195 mmol) des Polymers aus Versuch 4 wurden vorsichtig über einen Pulvertrichter zur Nitriersäure gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1,5 Stunden bei 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen war eine grüne Flüssigkeit über gelbbraunen Polymerisatkügelchen zu beobachten. Der Kolben wurde mit Eis gekühlt und über den Tropftrichter wurden sehr vorsichtig 300 ml Wasser zugegeben. Die Suspension wurde abgenutscht und mit ca 1 l Wasser neutral gewaschen. Das Produkt wurde über Nacht bei 60 °C getrocknet. 38,61 g (nitriertes Polymerisat wurden erhalten, dass entspricht einer Gewichtszunahme von 18,15 g (403 mmol NO_2 -Gruppen). Der Nitrierungsgrad ergab sich deshalb zu $403 \text{ mmol} / 195 \text{ mmol} = 2,1$.

2.2 Reduktion mit Eisenpulver und konz. Salzsäure

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 150 ml Ethanol, 50 g (893 mmol) Eisenpulver und 38,61 g (195 mmol) nitriertes Polymer vorgelegt. Über den Tropftrichter wurde anschließend langsam 300 ml rauchende Salzsäure zugetropft. Die Suspension wurde 4 Stunden lang unter Gasentwicklung refluxiert. Nach dem alles Eisenpulver aufgebraucht war, wurde die Reaktion abgebrochen, da keine sichtbare Veränderung des Polymerisats auftrat. Vermutlich waren die Reaktionsgrenzflächen der beiden heterogenen Systeme Polymerisatkügelchen und Eisenpulver zu klein. Das

Polymerisat wurde abgenutscht und wieder neutral gewaschen. Es ist durch Eisenverunreinigungen etwas dunkler gefärbt als das Ausgangsprodukt.

2.3 Reduktion mit Natriumaluminiumbis-(2-methoxyethoxy)-dihydrid in Toluol

Das gesamte Produkt von 2.2 und 50 ml Toluol wurden wieder in einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter vorgelegt. Unter Rühren und refluxieren wurden langsam 70 ml einer 70 % Lösung von Natriumaluminiumbis-(2-methoxyethoxy)-dihydrid in Toluol zugetropft. Unter heftiger Gasentwicklung wurde 4 Stunden refluxiert. Das Polymerisat wurde dunkelbraun, abgenutscht und über Nacht bei 60°C getrocknet. Da das Produkt eigentlich farblos sein sollte gilt auch dieser Reduktionsversuch als gescheitert.

4. Literatur

Praktikumsanleitung

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