

Protokoll zur Übung Superslurper

im Rahmen des Praktikums

Chemische Technologien organischer Stoffe



Betreuender Assistent
Univ.Ass. Dipl.-Ing. Martin Schwentenwein

Verfasser des Protokolls: **Daniel Bomze 0726183**

1 Theoretischer Hintergrund

1.1 Aufgabenstellung

Aufgabe war es, Stärke mittels radikalischer Polymerisation so zu modifizieren, dass dabei ein Propfcopolymer, ein sogenannter Superslurper, entsteht, welches ein extrem hohes Wasseraufnahmevermögen besitzt. Dazu sollte die Stärke zuerst mit Acrylnitril und 3-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure umgesetzt werden. Das erhaltene Polymer sollte anschließend in Natronlauge verseift werden, um so die eigentliche Spezies mit einem großen Wasseraufnahmevermögen (WAV) zu bekommen.

Außerdem sollte nach Erhalt des verseiften Polymers das WAV mit destilliertem Wasser und künstlichem Urin bestimmt werden.

1.2 Was ist ein Superslurper?

Als Superslurper wird hier eine modifizierte Stärke bezeichnet, die in Wasser unlöslich ist, jedoch ein sehr starkes Quellvermögen hat. Sie kann also ein Vielfaches ihres Eigengewichtes an Wasser aufnehmen, ohne selbst zu zerfließen.

1.3 Reaktion

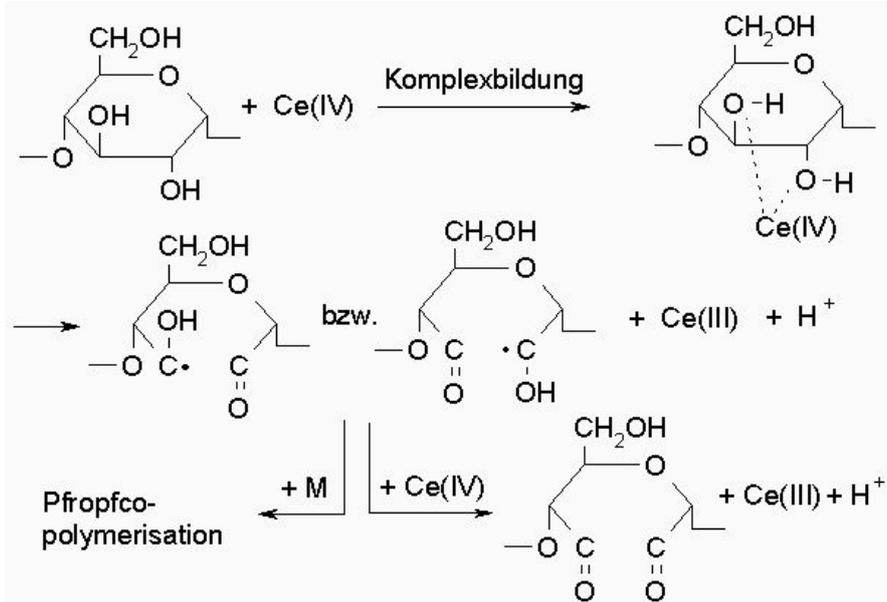


Abbildung 1.1: Initialschritt, bei dem bei der Stärke mit Hilfe von Cer(IV)-Nitrat ein Radikal ausgebildet wird

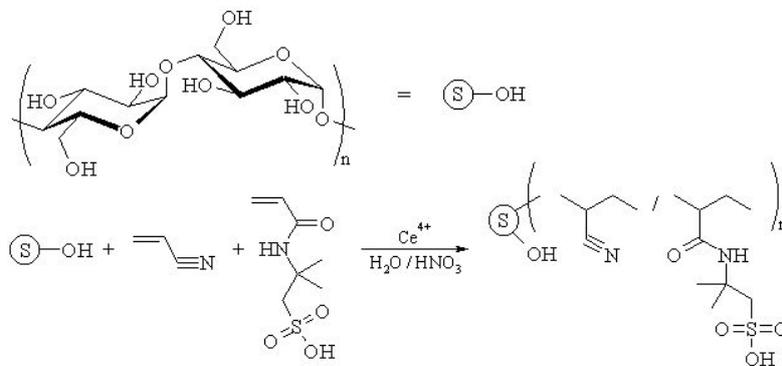


Abbildung 1.2: Propftocopolymerisierung mit Acrylnitril und 3-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonsäure

Abbildungen 1.1 und 1.2 geben die Reaktionsmechanismen zur Bildung des Propftocopolymers an.

Die Verseifung der Nitrilgruppen mittels NaOH verläuft nach folgendem Schema (Abbildung 1.3).

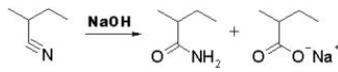


Abbildung 1.3: Verseifung der Nitrilgruppen im Basischen zu Amid und Carbonsäuresalz

Die vollständige Verseifung zum Carbonsäuresalz geschieht dabei in mehreren Schritten.

2 Praktischer Teil

2.1 Versuchsdurchführung

2.1.1 Herstellung des Superslurpers

Fünf g Stärke wurden in 83,51 g Wasser in einem 3-Hals-Kolben vorgelegt. Als Rührer wurde ein mechanischer Rührer eingesetzt. Um den gelösten Sauerstoff aus dem Wasser zu entfernen, wurde für 10 Minuten Stickstoff durch die Lösung geblasen. Anschließend wurde mit einem Stickstoffballon eine Stickstoffatmosphäre im Kolben aufrecht erhalten. Nachdem die Stärke 98 Minuten im Wasser gerührt wurde, um zu quellen, wurden 7,2 g Acrylnitril sowie 1,47 g 3-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure zugegeben. Anschließend wurde ein Septum auf den dritten Hals des Kolbens gesteckt und ein weiteres Mal mit Stickstoff gespült. Durch das Septum wurde anschließend die Initiatorlösung (1,5 mL Cer(IV)Nitrat-Lösung) zugegeben und für zwei weitere Stunden gerührt. Der Kolben wurde dabei im Wasserbad gekühlt.

Anschließend wurde die Lösung mit verdünnter NaOH auf pH 7 eingestellt. Entgegen der Arbeitsvorschrift wurde der Niederschlag dann abgenutscht. Dieser Fehler konnte jedoch behoben werden, indem Filtrat und Filterkuchen vereint und nochmals gerührt wurden. Anschließend wurden 100 mL Ethanol zugegeben und der Niederschlag erneut abgenutscht. Der Niederschlag wurde mit weiteren 100 mL Ethanol gewaschen und über Nacht im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Der Superslurper wurde ab dem darauffolgenden Tag im Exsiccator über Phosphorpentoxid gelagert, wobei immer wieder erneut Vakuum angelegt wurde.

Die Ausbeute an Superslurper betrug 8,06 g.

2.1.2 Veresterung des Superslurpers

Um die eigentliche wasseraufnehmende Wirkung des Superslurpers zu entfalten, musste dieser noch verseift werden. Dazu wurden zweimal jeweils 1,00 g eingewogen und jeweils mit 25 mL 0,5 N NaOH versetzt. Diese Lösung wurde auf dem Magnetrührer solange erhitzt, bis die Lösung zu gelieren begann. Anschließend wurde die Verseifungszeit von 60 und 75 Minuten gemessen und der Kolben anschließend abgekühlt.

Das verseifte Polymer wurde anschließend in rund 125 mL Wasser aufgenommen. Diese Lösungen wurden anschließend in kleinen Portionen in jeweils 500 mL Ethanol gegossen. Dabei fiel das verseifte Polymer sehr fein verteilt aus. Um es aus dem Becherglas zu bekommen, wurde mit dem Spatel am Boden und an den Wänden gekratzt, dabei hafte-

ten die feinen Polymerteilchen am Spatel und konnten so leicht aus der Lösung entfernt werden. Der Ethanol wurde im Büchnertrichter abfiltriert und anschließend wurde der Filterkuchen noch mit etwas Ethanol nachgewaschen. Das erhaltene Polymer wurde im Trockenschrank bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

Nach der ersten Nacht im Trockenschrank wurde das Pulver im Mörser zerkleinert und das so erhaltene feine Pulver im Exsiccator über Phosphorpentoxid weiter getrocknet.

Verseifungszeit [min]	Auswaage [g]
60	1,05
75	1,10

Tabelle 2.1: Auswaagen der verseiften Superslurper

Tabelle 2.1 gibt die Auswaagen der erhaltenen, verseiften Superslurper an.

2.1.3 Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens

Um das Wasseraufnahmevermögen (WAV) zu bestimmen, wurden jeweils 20 mg des Superslurpers eingewogen und für 30 Minuten in 50 mL destilliertem Wasser quellen gelassen. Anschließend wurde das gequollene Polymer auf einem 45 μm Sieb abfiltriert und die Gewichts Differenz bestimmt. Um außerdem den Einfluss von gelösten Ionen auf das Wasseraufnahmevermögen des Superslurpers zu testen, wurde eine Kunsturinlösung hergestellt. Dafür wurden 0,64 g Calciumchlorid, 1,14 g Magnesiumsulfat Monohydrat, 8,20 g Natriumchlorid sowie 20 g Harnstoff in einem Liter Wasser gelöst.

Das Aufnahmevermögen wurde analog dem destillierten Wasser mit dem künstlichen Urin ausgetestet. Es wurden alle Untersuchungen zweimal durchgeführt.

2.2 Auswertung

Mittels folgender Formel konnte das WAV berechnet werden

$$WAV = \frac{m_q - m_p}{m_p}$$

Dabei steht m_q für die Masse des gequollenen Polymers und m_p für die Masse des eingewogenen, trockenen Polymers.

Probe	QM	mp [g]	mq [g]	WAV
D1	Wasser	0,0217	3,65	167
D2	Wasser	0,0205	3,06	148
E1	Wasser	0,0223	3,36	150
E2	Wasser	0,0224	3,89	173
D1	künst. Urin	0,0221	0,27	11
D2	künst. Urin	0,0197	0,34	16
E1	künst. Urin	0,0204	0,51	24
E2	künst. Urin	0,0229	0,44	18

Tabelle 2.2: Messwerte der WAV-Bestimmung mit verschiedenen Quellungsmitteln und unterschiedlichen Verseifungszeiten

Tabelle 2.2 listet die ermittelten WAV auf Grund der gemessenen Gewichtsunterschiede zwischen trockenem und gequollenem Polymer auf. Die Proben mit der Bezeichnung *D* stehen dabei für den Superslurper mit der Verseifungszeit von 60 Minuten, die mit der Bezeichnung *E* für 75 Minuten Verseifungszeit.

Probe	QM	gemittelt. WAV
D	Wasser	158
E	Wasser	161
D	künst. Urin	14
E	künst. Urin	21

Tabelle 2.3: Gemittelte WAV-Werte in Abhängigkeit von Verseifungszeit und Quellungsmittel

Tabelle 2.3 zeigt die gemittelten Werte der Superslurper.

2.3 Ergebnisse & Diskussion

Man erkennt in Tabelle 2.3, dass je länger die Verseifungszeit ist, desto besser das Aufnahmevermögen von Wasser bzw. künstlichem Urin ist. Weiters sieht man sofort, dass die gelösten Ionen das Wasseraufnahmevermögen drastisch reduzieren.

Die Unterschiede des WAV zwischen den unterschiedlichen Verseifungszeiten sind sehr gering, jedoch ist auch der Unterschied von 15 Minuten nicht sehr groß. Außerdem ist die Methode relativ fehlerbelastet, da das Sieb nie getrocknet wurde, sondern nur grob mit einem Papiertuch abgewischt. Es kommt auch darauf an, ob das Sieb unten abgewischt wurde, um die restliche stehende Flüssigkeit auf dem Sieb zu entfernen oder nicht. Als Anhaltspunkt dürfte es dennoch ausreichend sein.

Das Wasseraufnahmevermögen nimmt mit steigender Verseifungszeit zu, da die Amid-

oder Säuregruppen, die durch die Verseifung aus dem Nitril entstehen, deutlich hydrophiler sind als die ursprünglichen Nitril-Gruppen. Je länger also verseift wird, desto mehr dieser vorerst vorhandenen Nitril-Gruppen werden in Amid-Gruppen und teilweise auch in Säuregruppen umgewandelt. Dieses Verhalten wurde auch experimentell bestätigt. Der Grund, warum das WAV bei der künstlichen Urinlösung deutlich geringer ist als bei destilliertem Wasser, dürfte mehrere Gründe haben. Einmal können die anionischen Seitenketten (verseiftes Polymer) mit mehrwertigen Metallsalzen Brücken bilden, welche dann zu einer Zusammenknäuelung der Polymerketten und in weiterer Folge zu einer geringeren Wasseraufnahme führen. Die Struktur der Polymerketten wird auch durch die Ionenstärke der gelösten Ionen beeinflusst. Ist die Ionenstärke hoch, so sind die Polymerketten dichter gepackt, was wiederum in einem geringeren WAV resultiert.

Substanz	Einwaage bzw. Auswaage[g]
Stärke	5
Acrylnitril	7,2
3-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure	1,47
unverseifter Superslurper	8,06

Tabelle 2.4: Ansatz und Ergebnis der Superslurper-Synthese

Tabelle 2.4 fasst den Ansatz und den erhaltenen Superslurper zusammen.