

Kapitel 19: Kunststoffe



Inhalt

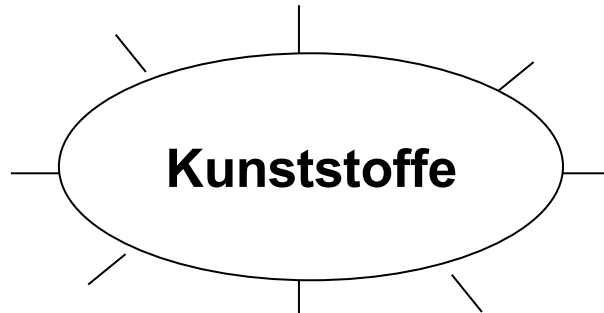
| | |
|--|----|
| Kapitel 19: Kunststoffe..... | 1 |
| Inhalt..... | 2 |
| Was sind Kunststoffe?..... | 3 |
| Untersuchung von Kunststoffen..... | 4 |
| Unterscheidung von Kunststoffen | 5 |
| Allgemeines zu Kunststoffen: Was sind Kunststoffe?..... | 6 |
| Gemeinsame Eigenschaften von Kunststoffen:..... | 6 |
| Grundsätzlicher Aufbau von Kunststoffen..... | 6 |
| Einteilung der Kunststoffe..... | 7 |
| Einteilung von Kunststoffen nach den Eigenschaften:..... | 7 |
| a) Thermoplaste..... | 7 |
| b) Duroplaste..... | 7 |
| Gummi - ein natürlicher Elastomer..... | 10 |
| Einteilung von Kunststoffen nach der Herkunft der Ausgangsstoffe:..... | 11 |
| Zur Geschichte der Kunststoffe..... | 12 |
| Erste Kunststoffe: Zellulosenitrat (auch Nitrocellulose bzw. Celluloid genannt)..... | 12 |
| Erste Kunststoffe: Bakelit (Phenol-Formaldehyd-Kunstharz)..... | 12 |
| Ausgangsstoffe der Polymerisation und die daraus gebildeten Kunststoffe..... | 13 |
| Kunststoffgewinnung (I) aus Naturstoffen..... | 14 |
| a) Regenerierte bzw. umgewandelte Naturstoffe (makromolekular)..... | 14 |
| Kunststoffsynthese (II) durch Polymerisation..... | 16 |
| Radikalische Polymerisation I: Bildung von Polyethylen..... | 17 |
| Radikalische Polymerisation II: Bildung von Polystyrol (Styropor) aus Styrol..... | 18 |
| Kationische und anionische Polymerisation..... | 19 |
| Technisch wichtige Polymere..... | 20 |
| Kunststoffsynthese (III) durch Polykondensation..... | 21 |
| Zwei Typen der Polykondensation im Vergleich..... | 21 |
| Polyester..... | 22 |
| Bekannte Polykondensationsprodukte: Die Polyamide - Nylon und Perlon..... | 23 |
| Bekannte Polykondensationsprodukte: Polyester..... | 23 |
| Windelversuch..... | 24 |
| Kunststoffsynthese (IV) durch Polyaddition..... | 25 |
| Beispiel: Bildung von Polyurethan..... | 25 |
| Versuch: Herstellung eines Polyurethanhartschaums..... | 26 |
| Vergleich der Polymertypen nach ihren Eigenschaften..... | 27 |
| Vergleich der „Plaste“ (Thermoplast & Duroplast)..... | 28 |
| Duroplast | 28 |
| Kunststoffrecycling..... | 28 |
| a) CD Recycling..... | 28 |
| Chemiefasern..... | 29 |

Was sind Kunststoffe?

Betrachte einmal verschiedene Kunststoffarten. Obwohl wir alle Kunststoffe mit den Oberbegriffen Kunststoff und Plastik beschreiben, gibt es doch offensichtlich große Unterschiede.

Wofür werden Kunststoffe benötigt? Wo tauchen sie in unserem Leben auf?

- Brainstorming:*
- Verpackungsmaterial
 - Textilfasern
 - Wärmeisolierung
 - Rohre
 - Bodenbeläge
 - Lacke
 - Klebstoffe
 - Kosmetika
 - Kabel
 - Gebäude
 - Reifen



Kunststoffe sind künstlich hergestellte feste Materialien, welche in mehrere Untergruppen, bzw nach ihren Ausgangssubstanzen eingeteilt werden können. Sie werden auch Polymere genannt.

Kunststoffe dienen z.B. als

als Verpackungsmaterial
als Textilfasern (Kunstfasern)
zur Wärmeisolierung
Als Ausgangsstoff für Rohre
als Bodenbeläge
als Lack- und Farbenbestandteile
als Klebstoff
als Inhaltsstoffe in Kosmetika
als Isolierungsmaterial
für Reifen
als Polster
für Autoarmaturen
Kanister und Tanks
usw...

Zusatzinformationen

<http://de.wikipedia.org/wiki/Kunststoff>
<http://de.wikipedia.org/wiki/Polymerchemie>

Untersuchung von Kunststoffen

Material:

Polyamid (PA)
Kupferdraht
Polyvinylchlorid (PVC)
Polyethylen (PE)
Polystyrol (PS)
Plexiglas (PMMA)

V1: Schmelzen und Verbrennen von Kunststoffen

Der Bunsenbrenner wird mit einem Winkel von 45° eingespannt, Alufolie untergelegt und dann die folgenden Substanzen in und außerhalb der Flamme untersucht.

Besonderes Augenmerk ist dabei auf Entzündbarkeit sowie die selbstständige Brennbarkeit zu legen. Auch die viskosen Eigenschaften der geschmolzenen Kunststoffe sollen notiert werden. In die Dämpfe kann etwas feuchtes Indikatorpapier gehalten werden.

V2: Identifizieren eines unbekanntes Kunststoffes

Durch Vergleich soll ein unbekannter Kunststoff mit den Ergebnissen der aus V1 bekannten Eigenschaften identifiziert werden.

V3: Beilsteinprobe

Ein Kupferdraht wird in der Bunsenbrennerflamme ausgeglüht und dann mit etwas PVC bzw. PE benetzt. Er wird erneut in die Flamme gehalten. (Erinnere Dich an die Beilstein-Probe auf Halogene.)

V4: Dichte

Teste die Dichte von Kunststoffen in Wasser

Zusatzinformationen

<http://de.wikipedia.org/wiki/Beilsteinprobe>

Unterscheidung von Kunststoffen

| Versuch | Beobachtung | Schlussfolgerung |
|--|---|--|
| Schwimmverhalten: | | |
| Polyethylen | schwimmt | $\rho < 1,0 \text{ g/cm}^3$ |
| PVC | schwimmt nicht | $\rho > 1,0 \text{ g/cm}^3$ |
| Brennverhalten: | | |
| PE | leicht entzündbar erweicht schnell beim Erhitzen brennt mit viel Ruß tropft auch beim Brennen | |
| PVC | brennt schlecht und rußt stark verkohlt zum Teilprozesse tropft kaum beim Brennen brennt ohne Bunsenbrenner- flamme kaum eigenständig | |
| Zersetzungsprodukte: Erhitzen im RG und dabei die Zersetzungsgase mit feuchtem Indikatorpapier untersuchen | | |
| PE | keine Verfärbung | Keine Säurebildung |
| PVC | Rotfärbung | Verbrennungsgase sind sauer: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ \Rightarrow Freisetzung von HCl (PVC = Polyvinyl chlorid) |

Aufgaben:

1. Nenne Vorteile sowie Nachteile von Kunststoffen und deren Gebrauch

Allgemeines zu Kunststoffen: Was sind Kunststoffe?

Kunststoffe bestehen vor allem aus den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff. Auch wenn es nicht so scheint, so sind sie doch Kohlenwasserstoffe. Sie sind aus einzelnen kleinen Bestandteilen, den Monomeren, durch Verkettung der einzelnen Monomermoleküle zu sehr langen Ketten zusammengefügt (so genannten Makromolekülen bzw. Polymere).
(Altgriechisch: mono = 1, makro = groß, polys = viel, meros = Teil)

Die ersten Kunststoffe waren:

1869 Celluloid (für Käämme, Puppen, Filme)

1885 (Bakelit) Kunsthorn (Knöpfe, Schnalle, Füllhalter)

Gemeinsame Eigenschaften von Kunststoffen:

Meist haben Polymere eine geringe Dichte, nur schlechte Leitfähigkeit für Wärme und Strom sowie hohe Beständigkeit gegen Säuren & Laugen und Verwitterung. D.h. Kunststoffe sind in der Regel sehr lange haltbar. Ein Becher aus Kunststoff verwittert in 10 000 Jahren nicht! Wie beseitigt man also auf ökologischem Wege Kunststoffe?

Kunststoffschäume wie z.B. Schaumstoff sind sie gute Schall- und Wärmeisolatoren.

In der Regel sind Kunststoffe nicht temperaturbeständig. Sie schmelzen oder verkohlen bei höheren Temperaturen. Beim Verbrennen entstehen z.T. giftige Gase (Dioxine). Viele Kunststoffe sind eher wenig kratzfest, und oft brüchig (besonders, wenn sie länger dem Sonnenlicht ausgesetzt sind). Sie neigen zur elektrostatischen Aufladung (besonders Folien).

Grundsätzlicher Aufbau von Kunststoffen

Kunststoffe bestehen aus langen, ineinander verschlungener Molekülketten. Deren Anzahl kann in die Millionen gehen (=Polymeren). Aufgrund der Größe der einzelnen Moleküle spricht man auch von Makromolekülen. Betrachtet man die Makromoleküle genauer, erkennt man dass es sich immer wieder um stets wiederholenden Grundeinheiten (so genannte Monomere) handelt, welche zu Ketten verbunden sind (Vergleichbar mit einer Perlenkette).

Beispiel: Polypropylen ist ein Kunststoff aus sich vielfach wiederholenden Propyleneinheiten

- „Monomer“ = Einzelbaustein

- „Polymer“ = Makromoleküle bestehend aus vielen durch Atombindungen (=kovalent) verknüpften Monomeren. --------

Man unterscheidet dabei zwischen:

- „Homopolymer“ = nur **eine** Monomerensorte

- „Copolymer“ (Heteropolymer) = verschiedene Monomerensorten (alternierend od. statistisch)

- Pfropfpolymer: Untergruppe der Copolymere.

Merkmal: die Seitenketten der Polymerkette sind aus anderen Monomeren aufgebaut.

Eine bekannte Verwendung von Copolymeren ist der Einsatz in Bausteinen für Kinder. Sie bestehen in der Regel aus **A**crylnitril, 1,3 **B**utadien und **S**tyrol (ABS-Kunststoff). Sie sind leicht färbbar und durch ihre Härte nahezu unzerbrechlich. Weitere ABS-Kunststoffe findet man in Staubsaugergehäusen und im Autobau der Automobilindustrie.

SBR-Kunststoffe (aus **S**tyrol und **B**utadien - das R steht für "**R**ubber") werden als Synthesekautschuk für Schläuche, Autoreifen usw. verwendet.

Aufgaben:

1. Können Kunststoffe brennen? Begründe mit ihrem Aufbau?
2. Welche Eigenschaften sprechen für den Kunststoffeinsatz im Auto (in der Küche?)
3. Ordne den 3 Kunststoffgruppen Verwendungsbeispiele zu

Einteilung der Kunststoffe

Es gibt mehrere Möglichkeiten Kunststoffe einzuteilen. Nach der Zusammensetzung, bzw. nach den Eigenschaften.

Einteilung von Kunststoffen nach den Eigenschaften:

- Thermoplaste (= Plastomere) sind durch Hitze verformbar
- Duroplaste (= Duromere) sind hart
- Elastomere (= Elastoplaste) sind elastisch und gummiartig

a) Thermoplaste

Sie gehören in die Gruppe der "Plaste" (wie die Duroplaste).

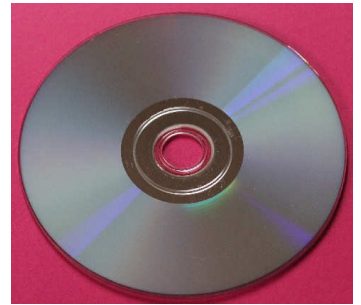
Die Polymere der Thermoplaste sind meist lang und linear, also wenig verzweigt. Die Moleküle liegen entweder als Knäuel oder parallel angeordnet (wie Streichhölzer in einer Packung) vor. Ein Polymermolekül kann dabei 10^{-6} - 10^{-3} mm lang und 10^4 - 10^6 u schwer sein.

Die namensgebende Besonderheit der Thermoplaste ist, dass sie bei Hitze



verformt werden können. Da die Polymerketten allerdings nicht alle identisch sind, hat man unterschiedliche Atomgewichte und somit verschiedene Wechselwirkungen der Atome untereinander (im Grunde liegt ein Gemisch vor). Als Konsequenz haben die Polymerketten unterschiedliche Schmelz- und Siedepunkte, so dass der ganze Kunststoff eher Schmelz- und Siedebereiche, anstelle von exakten

Schmelz- und Siedepunkten hat. Sind die Temperaturen nicht zu hoch, werden die Polymere übrigens beim Schmelzen nicht verändert, d.h. nach dem Abkühlen liegt wieder der gleiche Kunststoff vor, nur in einer anderen Form. Thermoplaste sind recht schwer entzündbar. Sie sind geruchs- und geschmacksneutral.



⇒ Thermoplastische Kunststoffe gehen langsam vom festen über einen weichen bis in den flüssigen Zustand über.

Bekannte Vertreter der Thermoplaste sind:

Polyethylen, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyamid

b) Duroplaste

Die Polymere der Duroplaste sind untereinander dreidimensional engmaschig vernetzt. Dadurch haben sie eine hohe Härte und Festigkeit¹ („Duro“ = hart). (D Makromolekülen, die durch untereinander durch Atombindungen vereinigt sind!
⇒ Es liegt pro Kunststoff nur ein einziges (!) Molekül vor.

Duroplastische Kunststoffe werden auch bei hohen Temperaturen nicht weich. Sie schmelzen auch bei Hitze nicht, da die dreidimensionale Vernetzung erhalten bleibt. Sie bleiben so lange harte & spröde bis sie verkohlen.

Duroplaste sind schwer entflammbar, hart und kaum verformbar, geruchs- und geschmacksneutral.



¹ Vergleiche: auch bei Diamanten sind die Kohlenstoffe untereinander stark vernetzt.

Bekannte Vertreter der Duroplaste sind „Phenoplast“ und „Aminoplast“

Phenoplast:

- hart, durch Füllstoffe (Holzmehl u.a.) spröde und zäh
- meist in dunklen Farben
- für Elektroartikel (Stecker usw.), Dosen
- früher als Kraftfahrzeugkarosserie (Trabant)

Aminoplast:

- hart, meist schlagfest, farblos oder gefärbt
- für Geschirr, Spielwaren, Wärme- und Schallisolation

c) Elastomere

Elastomere sind, wie der Name schon vermuten lässt elastisch wie Gummi. Man kann sie auseinanderziehen oder auch zusammendrücken. Sie nehmen schnell wieder ihre ursprüngliche Form an. Man spricht auch vom „Gedächtnis“ des Kunststoffes. Wenn Du Dir jetzt einen Softball oder einen Schwamm vorstellst, siehst Du einen Elastomer ;-)

Die Polymerketten der Elastomere sind zwar untereinander vernetzt und vor allem verknäult, aber nicht so stark wie bei den Duroplasten. Vielmehr liegt eine weitmaschige Vernetzung vor, wodurch die gummielastisch werden. Zieht man an Elastomeren, so werden die Polymerknäule auseinandergezogen, wobei die Makromoleküle aneinandergleiten. Sowie der Zug aufhört, verknäulen sich die Moleküle wieder zu ihrer ursprünglichen Form. Genau wie die Duroplaste sind sie nicht schmelzbar. Sie sind aber im Vergleich leichter zu entzünden.

Elastomere können nicht dauerhaft verformt werden

Elastomere können aus Rohkautschuk hergestellt werden. Dazu muss der Rohkautschuk durch eine Reaktion (Vulkanisation, bei der sich Schwefelbrücken ausbilden) bearbeitet werden. Wird keine Vulkanisation durchgeführt, bleiben die Polymere brüchig.

Vertreter: (alles Gummi- und gummiähnliche Stoffe)

- Polyurethan
- Polyester (Kunstfasern ⇒ für Textilien geeignet)

Polyurethan:

- den Polyamiden ähnlich
- meist schaumstoffartig
- Grundstoff für viele Klebstoffe
- Grundstoff für einige Textilfasern

Zusatzinformationen:

<http://de.wikipedia.org/wiki/Thermoplast>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Duroplast>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Elastomer>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Vulkanisation>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Disulfidbrücke>

http://de.wikipedia.org/wiki/Plastische_Verformung

Aufgaben

1. Eine Bleistiftlinie soll Polymerkohlenstoffkette darstellen. Wie würdest Du dann den Aufbau der Thermoplaste mit Linien zu zeichnen?
2. Wie würdest Du nun einen Duroplasten zeichnen? Bedenke dabei die Art der Verknüpfungen. Wo werden Duroplaste verwendet?
3. Wie würdest Du den Aufbau von Elastomeren skizzieren? Wo werden sie verwendet?
4. Gerade bei Elastomeren spricht man vom Gedächtnis der Kunststoffe. Begründe warum, anhand eines Softballs.
5. Welches Atomgewicht hat ein Molekül, welches 1500mal aus Ethen besteht. Wie heißt es?
6. Wo finden thermisch verformbare Kunststoffe ihre Anwendung? Bedenke auch deren Herstellungsprozess.
7. Bei Thermoplaste liegt kein einheitlicher Schmelz**punkt** vor? Warum nicht?
8. Welchen Vorteil hat eine gute Hitzebeständigkeit (vor allem bei Duroplasten) (Tipp: Geschirr).

Gummi - ein natürlicher Elastomer

Die Milch des Gummibaums ist ein natürliches Gemisch (mit ca. 40% Kautschuk) und wird beim Aushärten mit Sauerstoff zum natürlichen Kunststoff Latex. Mit Hilfe von Säure wird die Milch zu Rohkautschuk verarbeitet und bei Bedarf gleich, oder später mit Schwefel erhitzt (=vulkanisiert). Bei binden Schwefelatome mit dem Rohkautschuk. Das entstehende Produkt ist Gummi.

Der Anteil des Schwefels bestimmt dabei die Weichheit:

- < 2% Schwefel ⇒ Weichgummi
- 2%-30% ⇒ Gummi
- > 30% Schwefel ⇒ Hartgummi (z.B. für Autoreifen).



Kautschukgewinnung in Malaysia²



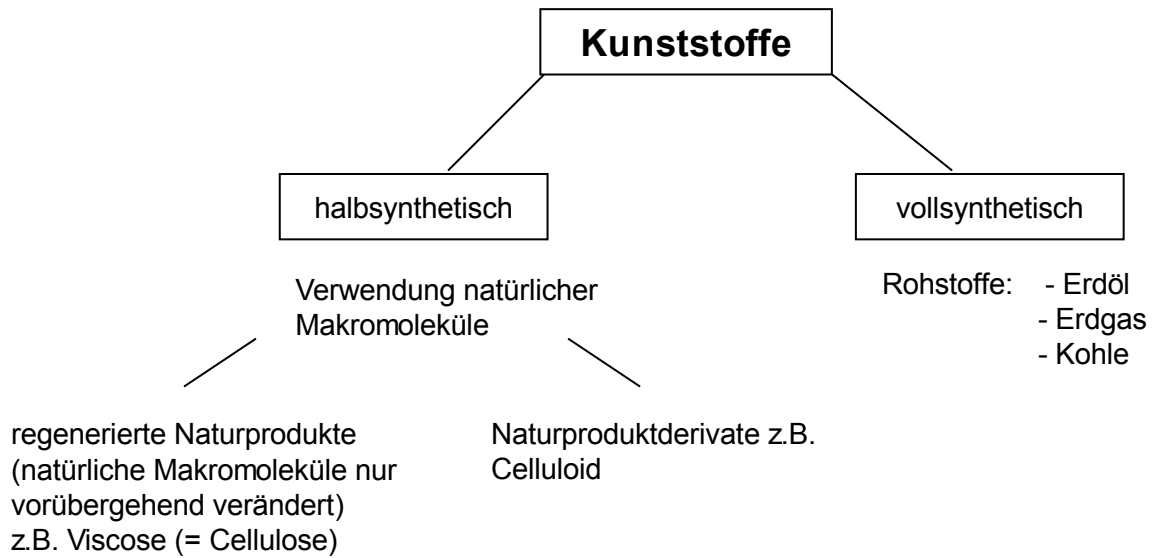
Hartgummireifen



Zusatzinformationen

- <http://de.wikipedia.org/wiki/Gummi>
- <http://de.wikipedia.org/wiki/Kautschuk>
- http://de.wikipedia.org/wiki/Charles_Goodyear
- <http://de.wikipedia.org/wiki/Gummi>

² Quelle Fotos: http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Rubbertrees_malaysia.jpg; http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Rubbertree_malaysia.jpg; von Wikipediäuser Craig - Vielen Dank

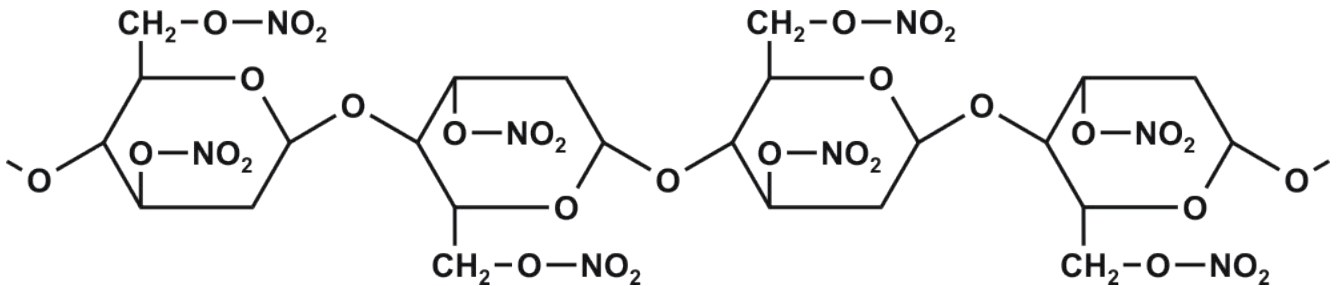
Einteilung von Kunststoffen nach der Herkunft der Ausgangsstoffe:**Def: Kunststoffe sind...**

- im wesentlichen organischer Natur (C, H, O, N, S, Halogenen, Si)
- werden aus Makromolekülen aufgebaut (Molekülmasse > 10.000 u)
Polymere → Molekülketten aus sich stets wiederholenden Grundeinheiten **Monomeren**
- entstehen durch Synthese oder Umwandlung von Naturstoffen

Zur Geschichte der Kunststoffe

Erste Kunststoffe: Zellulosenitrat (auch Nitrocellulose bzw. Celluloid genannt)

Herstellung durch Nitrieren von Cellulose



Zusatzinformationen

<http://de.wikipedia.org/wiki/Zellulosenitrat>

http://commons.wikimedia.org/wiki/Image:Cellulose_nitrate.svg (andere Darstellungsform)

Erste Kunststoffe: Bakelit (Phenol-Formaldehyd-Kunstharz)

Ursprünglich als Elfenbein-Ersatz hergestellt

Herstellung: http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Bakelit_Reaktion.png

Struktur: http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Bakelit_Struktur.png

Zusatzinformationen

<http://de.wikipedia.org/wiki/Bakelit>

Ausgangsstoffe der Polymerisation und die daraus gebildeten Kunststoffe

Bei der Synthese von Kunststoffen werden viele kleine Monomere zu ketten- oder netzförmigen Polymeren verkettet. Tausende von Molekülen des Ausgangsstoffes werden dabei zu einer Kette zusammengesetzt.

| Ausgangsstoff (Ethenoderivate) | Summen- formel | Kunststoff | Eigenschaften | Verwendung in |
|-----------------------------------|--|---------------------------------|---|---|
| Ethen | $\begin{array}{c} \text{H} \ \text{H} \\ \ \\ \text{C}=\text{C} \\ \ \\ \text{H} \ \text{H} \end{array}$ | Polyethylen (PE) | weich, geringe Dichte | Tragetaschen, Mülltonnen, Bierkästen. Folien, Verpackungsmaterial, Druckrohre, Kabelisolierung, Schutzhelme |
| Propen | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \ \text{H} \\ \ \\ \text{C}=\text{C} \\ \ \\ \text{H} \ \text{H} \end{array}$ | Polypropylen (PP) | schlechter Temperaturleiter | Wärmedämmplatten, Styropor (mit 98% Luft aufgeschäumt), Verpackungen, Schuhabsätze, Folien, |
| Vinylchlorid | $\begin{array}{c} \text{Cl} \ \text{H} \\ \ \\ \text{C}=\text{C} \\ \ \\ \text{H} \ \text{H} \end{array}$ | Polyvinylchlorid (PVC) | schwer entflammbar (wegen d. Halogene) Beständigkeit gegenüber Lauge, Säuren, Benzin & Mineralölen | Folien, Fußbodenbeläge, Kabel, Schallpaltten, Trinkwasserleitungen, Spielwaren, Dachrinnen, Kunstleder, Flaschen |
| Terephtalsäure und Ethandiol | $\begin{array}{c} \text{HO} \ \text{OH} \\ \ \\ \text{C}=\text{C} \\ \ \\ \text{H} \ \text{H} \end{array}$ | Polyethenterephtalat (PET) | Haltbar, auch in dünnem Zustand sehr fest | Getränkeflaschen Fasern für Kleidung |
| Tetrafluorethylen | $\begin{array}{c} \text{F} \ \text{F} \\ \ \\ \text{C}=\text{C} \\ \ \\ \text{F} \ \text{F} \end{array}$ | Polytetrafluorethylen (PTFE) | enorm hitzebeständig Cancerogen | Teflonbeschichtung in Bratpfannen, Dichtungen |
| Acrylnitril | $\begin{array}{c} \text{N}\equiv\text{C} \ \text{H} \\ \ \\ \text{C}=\text{C} \\ \ \\ \text{H} \ \text{H} \end{array}$ | Polyacrylnitril (PAN) | hitzebeständig | Feuerschutzanzüge Textilfasern |
| Styrol | $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \ \text{H} \\ \ \\ \text{C}=\text{C} \\ \ \\ \text{H} \ \text{H} \end{array}$ | Polystyrol (PS) | | Haushaltsartikel, Elektrogeräte, Verpackungen, Joghurtbecher |

Kunststoffgewinnung (I) aus Naturstoffen**a) Regenerierte bzw. umgewandelte Naturstoffe** (makromolekular)**(1) halbsynthetische Zellulosefasern**

Baumwolle: 90% lange Zellulosefasern

aber: Rohstoffbedarf der Textilindustrie hoch → Verwendung auch kurzkettiger Zellulose

Ausgangsstoff: kurzkettige Zellulose aus Holz**Endstoff:** Reyon („Kunstseide“), langfaserig, spinnbar
(bzw. Cellophan (flexibler durch Glycerin))

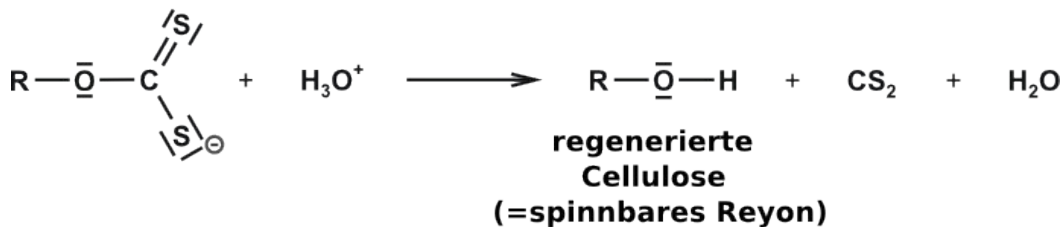
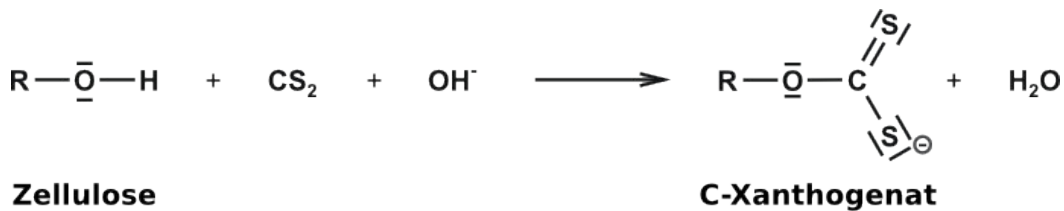
z.B. Viskoseverfahren

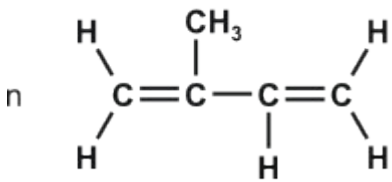
Cellulose + 20 %ige NaOH + CS₂ → zähflüssige Viskose

Spinndüsenpressung

Säurebad: langkettige Zellulose

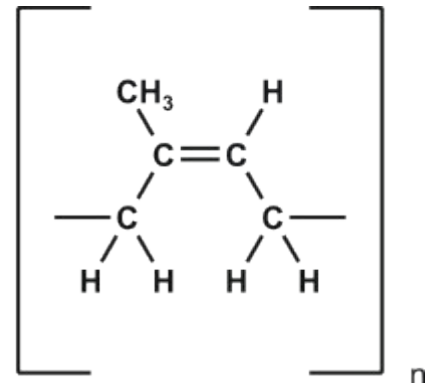
Formeln nur für LK:



(2) Vulkanisierter Gummi - Naturkautschuk (zuerst von Goodyear 1839)**Ausgangsstoff:** Naturkautschuk (natürliches Polymer aus Isopren)(Südamerika: Kautschukbaum – *Hevea brasiliensis* → Latex = Milchsaft (Kautschukemulsion))

2-Methyl-1,3-butadien

= Isopren



cis-1,4-Polyisopren

= Naturkautschuk

M = 350.000 (weich)

Kunststoffsynthese (II) durch Polymerisation

Die Polymerisation (der Monomere) kann durch Radikale ausgelöst werden. Dabei bindet ein Radikal an ein ungesättigtes Molekül (z.B. Styrol). Dieses wird selbst zum Radikal und bindet an ein weiteres Molekül, usw...

Bei der Polymerisation lagern sich ungesättigte Verbindungen (unter Verlust der Doppelbindung) zusammen. Die Polymerisation kann radikalisch oder über Ionen ablaufen.

Bei der eigentlichen Reaktion lagern sich immer ungesättigte Monomere (meist Alkene) unter Öffnung der Doppelbindung zusammen. Das Produkt wird dann entsprechend seiner Monomere benannt (Ethen reagiert zu Polyethen).

Ein so entstandener Polymer besteht aus Tausenden von Monomeren. Man nennt solche Moleküle auch Makromoleküle. Da alle gebildeten Polymerketten eine verschiedene Länge haben, sind die Moleküle eines Kunststoffes also nicht nicht alle gleich groß. Die Folge sind uneinheitliche Molekülmassen und somit keine exakten Schmelz- und Siedepunkte (sondern eher Schmelz- und Siedebereiche).

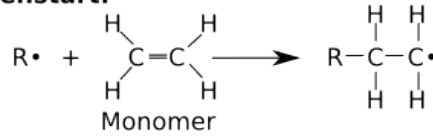
(Vergleich des Prinzips der freien Hand mit Tanzpaaren paarweise → Aufbruch zur Kette durch einen einzelnen Tänzer)

Radikalische Polymerisation I: Bildung von Polyethylen

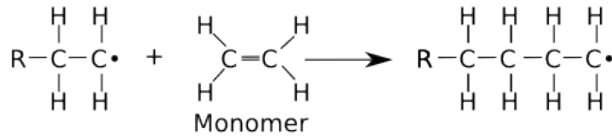
Bildung von Startradikalen:



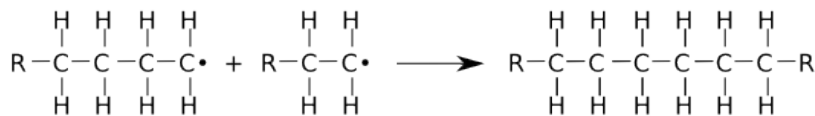
Kettenstart:



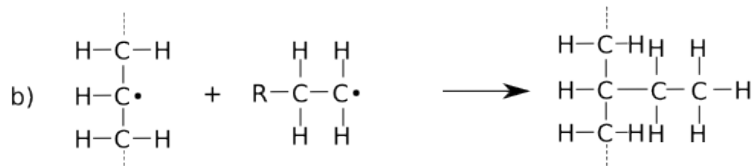
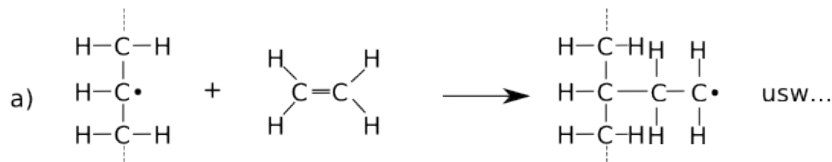
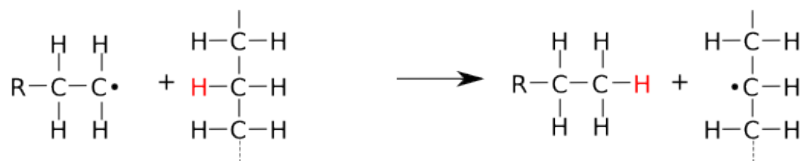
Kettenwachstum:



Kettenabbruch (verschiedene Möglichkeiten):



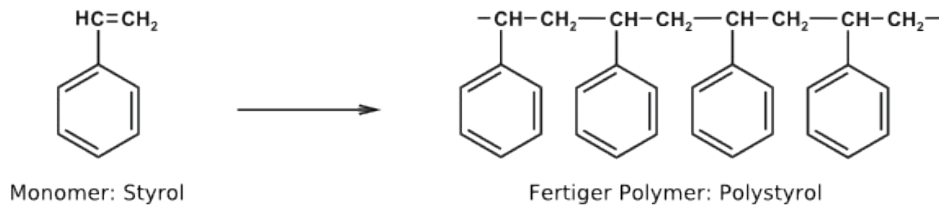
Kettenverzweigung (Nebenreaktionen):



Radikalische Polymerisation II: Bildung von Polystyrol (Styropor) aus Styrol

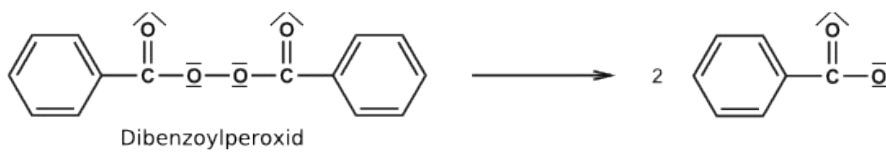
Polystyrol (PS bzw. Polystyren) ist ein meist transparenter Thermoplast mit großer Verbreitung. Er wird als Schaumstoff bzw. Verpackungsmittel verwendet. Er ist gegen Säuren und Laugen unempfindlich, gegenüber apolaren Lösungsmitteln wie z.B. Benzin nicht.

Übersicht:



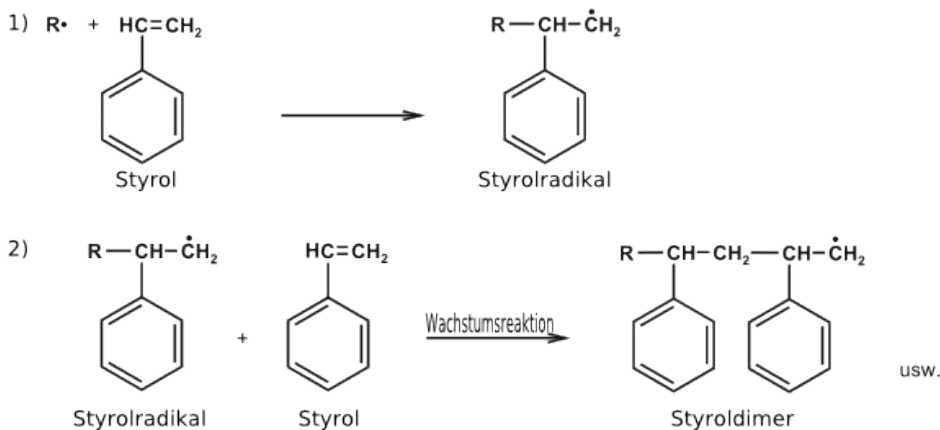
Styropor als Isolierungsmaterial

Radikalbildung:



Radikalbildung z.B. durch organische Peroxide als Starter (z.B. Dibenzoylperoxid)

Mechanismus im Detail:



Abbruchreaktionen

Der Abbruch der radikalischen Kettenreaktion kann durch Vereinigung zweier Radikale (Rekombination) oder durch Bildung von Alkan und Alken durch Übergang eines Wasserstoffatoms erfolgen.

Zusatzinformationen

<http://de.wikipedia.org/wiki/Polystyrol> (siehe auch Beständigkeit)

<http://de.wikipedia.org/wiki/Schaumstoff>

Kationische und anionische Polymerisation

Neben der Radikalischen Polymerisation ist auch eine Polymerisation durch starke Ionen möglich. Als Kation kann dabei als Startion H^+ dienen, also starkes Anion $(C_4H_9)^-$.

Die Ionen (je nach Mechanismus als Kation oder als Anion - niemals liegen beide vor!) greifen nun jeweils die Mehrfachbindung an, um so die Kettenreaktion zu starten.

Der Kettenabbruch erfolgt entweder durch Zusammentreffen von

- a) Kation und einem in der Reaktion entstandenem Anion.
- b) Anion und einem in der Reaktion entstandenem Kation.

Zusatzinformation:

http://de.wikipedia.org/wiki/Polymerisation#Kationische_und_Anionische_Polymerisation

Technisch wichtige Polymere

| Monomer | | Polymer |
|---------------------|-------------|--|
| Ethen | PE | Polyethen |
| Propen | PP | Polypropen |
| Styrol | PS | Polystyrol (Styropor) |
| Vinylchlorid | PVC | Polyvinylchlorid |
| Methacrylsäureester | PMMA | Polymethacrylsäureester(=Plexiglas, Acrylglas) |
| Tetrafluorethen | PTFE | Polytetrafluorethen |

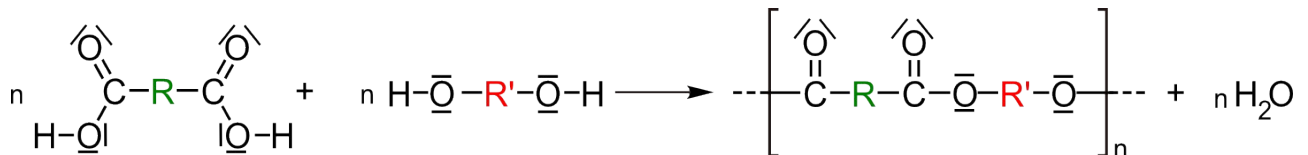


Schaumstoff

Kunststoffsynthese (III) durch Polykondensation

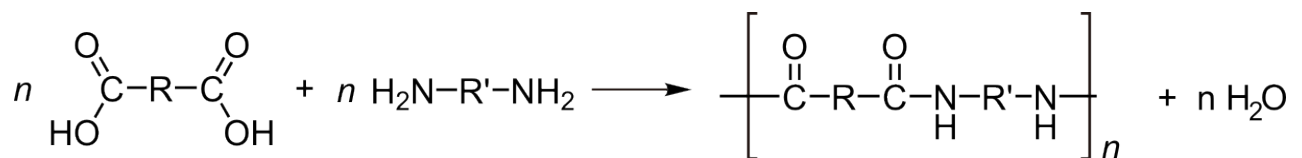
Erinnere Dich: Bei der Esterbildung reagieren immer eine Säure und ein Alkohol miteinander. Dabei spaltet sich Wasser ab (=Kondensation).

Da es allerdings auch Mehrfachalkohole (z.B. Glycerin) bzw. Dicarbonsäuren gibt, kann man sozusagen, die Veresterung an beiden Enden der Moleküle durchführen. Es kommt dabei zur Kettenbildung unter vielfacher Wasserabspaltung (=Polykondensation).

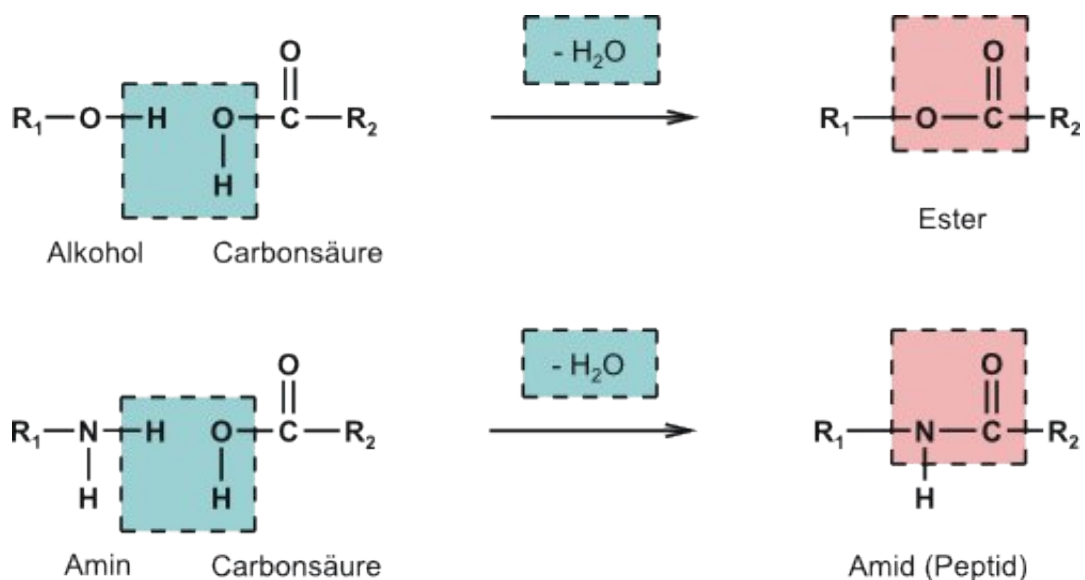


Bei der Polykondensation werden Monomere mit mindestens zwei funktionellen Gruppen zu Makromolekülen vereinigt. Dabei tritt ein kleines Molekül, meist Wasser, aus.

Die Reaktion kann anstelle von Diolen auch mit Diaminen durchgeführt werden³:



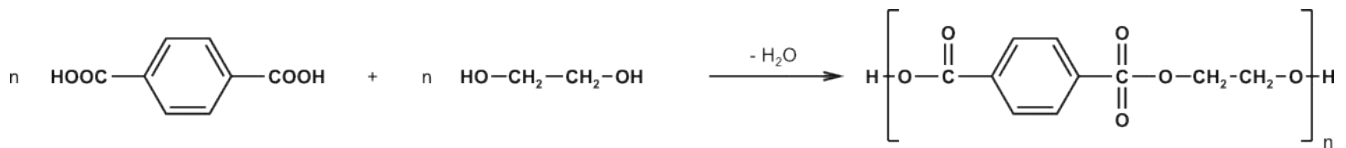
Zwei Typen der Polykondensation im Vergleich



³ Quelle Bild: http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Condensation_polymerization_diacid_diamine.svg; public Domain- Author: Wikipediuser Calvero. Vielen Dank!

Polyester

Polyester sind Polykondensate. Sie sind Kunststoffe, welche durch eine Veresterung von Ethandiol (oder anderer mehrwertiger Alkohole) mit kurzkettigen Dicarbonsäure (z.B. Ethandisäure) in entstehen. Da es sich um eine Veresterung handelt, tritt dabei Wasser aus.



Polyester sind im Gegensatz zu den Ausgangsstoffen hydrophob, da die hydrophilen Gruppen -COOH sowie -OH sich bei der Veresterung verbinden und so ein Großteil des Dipolcharakters verloren geht. Durch diese Wasser abweisende Eigenschaft, trocknen Polyester (z.B. als Kunstfaser in Kleidung) besonders schnell. Der Nachteil ist, dass Polyester allerdings auch keine Körperfeuchtigkeit aufnehmen. In reiner Polyesterkleidung schwitzt man also stärker. Das Tragen ist deshalb auch nicht so angenehm. Die Lösung sind Mischgewebe in denen Polyester mit z.B. Baumwolle vermischt sind. Solche Kleidungsstücke sind in der Regel hautfreundlich, trocknen schneller (obwohl sie auch Schweiß aufnehmen). Außerdem sind sie nach dem Waschen meist knitterfreier.

Zusatzinformation:

<http://de.wikipedia.org/wiki/Polyester>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Polykondensationsreaktion>

Bekannte Polykondensationsprodukte: Die Polyamide - Nylon und Perlon

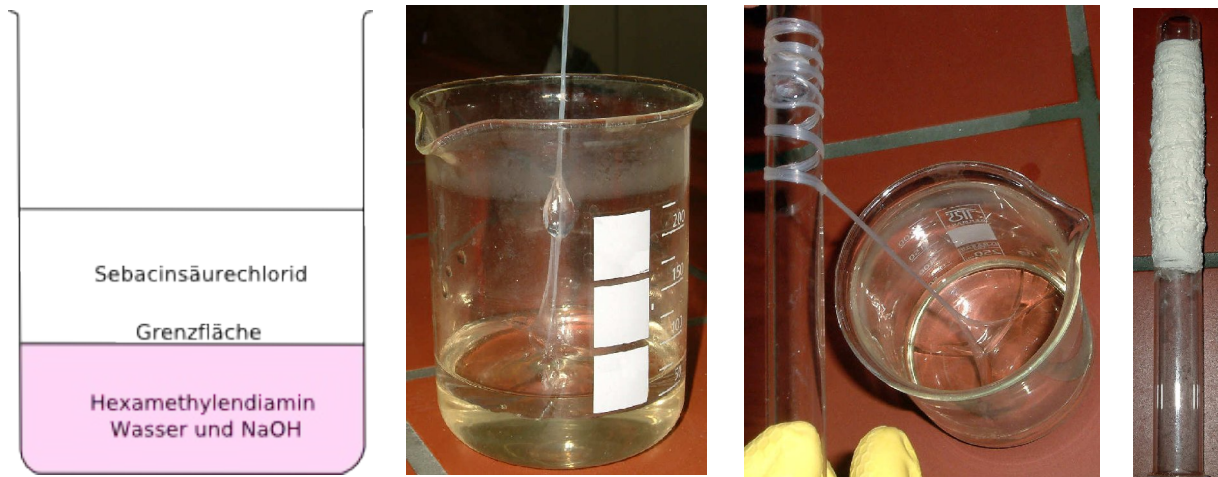
V: Nylonherstellung

Material: Schutzbrille, Handschuhe, 2 Bechergläser (200 sowie 50/100ml), Glasstab.

Ca. 0,55g 1.6-Diaminohexan werden in ein Becherglas zu 45ml Wasser und 2 NaOH-Plätzchen gelöst. Zum Auflösen mit einem Glasstab 2min. rühren. Einen Tropfen Phenolphthalein zufügen (erhöht die Sichtbarkeit!)

In einem zweiten (100ml bzw. 50ml) Becherglas werden vorsichtig mit dem Gemisch aus 1ml Sebacinsäuredichlorid (bzw. Hexandicarbonsäure-dichlorid) und 15ml Heptan vermischt. Dieses zweite Gemisch kommt über das erste (Überschichtung). Zum Überschichten kann ein Glasrichter verwendet werden. Nun wartet man ca. 3 min.

Das Produkt entsteht nun an der Phasengrenze als "Haut" und kann mit einer Pinzette herausgezogen und anschließend um einen Holzstab oder ein Reagenzglas gewickelt werden.



Wenn man keine Lust mehr zum Drehen hat, kann man das Gemisch auch mit dem Holzstab umrühren, so dass die Reaktion wesentlich schneller abläuft. Es entsteht ein Klumpen. Die Entfärbung des Phenolphthaleins zeigt das Ende der Reaktion an.

Zusatzinformationen:

- Technische Synthese von Nylon 66 aus AH-Salz: Adipinsäure + Hexamethyldiamin
- Perlon (= Nylon 6) aus $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$ über Caprolactam
- Kevlar: $\dots-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-[\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}]_n-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}\dots$ aus p-Aminobenzoesäure

Bekannte Polykondensationsprodukte: Polyester

V1: 1ml Glycerin und 3,5g Bernsteinsäure (Butandisäure) werden bei kleiner Flamme vorsichtig in einem Reagenzglas (fast waagrecht halten und leicht schwenken!) erhitzt. Zum Überprüfen weiterer Produkte wird dabei ein angefeuchtetes Indikatorpapier an die Öffnung des RG gehalten. Die ursprünglich dünnflüssige Masse wird nach einiger Zeit dickflüssig. Beim Abkühlen wird sie fest.

Man kann auch anstelle der Bernsteinsäure auch andere Dicarbonsäuren verwenden:

Polyester aus Benzol-1.2-dicarbonsäure (=Phthalsäure)

3g Phthalsäureanhydrid und z.B. 3ml Propantriol in ein RG geben, 20 min über kleiner Flamme erhitzen => Glyptal, Lackrohstoff

Polyester aus Glycerin und Citronensäure

1,9g Citronensäure (bzw. 2,1g Citronensäuremonohydrat) und 6 Tropfen Glycerin werden vermischt und entsprechend den vorherigen Versuchen 2min. erwärmt.

Es entsteht ein linearer Polyester (lineare Polyester bilden Thermoplaste)



Zusatzinformationen: <http://de.wikipedia.org/wiki/Polyethylenterephthalat> (PET)

Windelversuch

Babywindeln müssen sehr viel Flüssigkeit aufnehmen. Normale Watte kann ca. 50% ihres Eigengewichtes an Wasser tragen, danach tropft es heraus. Auch durch Druck, z.B. durch Sitzen auf der Watte, kann Flüssigkeit austreten.

Aus diesem Grunde ist heute ein wichtiger Bestandteil von vielen Windeln ein „Superabsorber“ aus vernetzten Polyacrylfasern. Die schwach durch Butan-1,4-diol vernetzten Polyacrylsäuren quellen bei Kontakt mit Wasser zu einem Gel auf. In diesem Zustand befinden sich zwischen den Fasern große Lücken, in die die Wassermoleküle eingelagert werden. Selbst unter Druck bleibt das Wasser so chemisch gebunden. 1g Gel kann dabei bis zur 20-30fachen Menge seines Eigengewichtes fest binden.

Tipps für die Versuche:

- Gewogen wird in Bechergläsern, so dass kein Wasser in die Waage fließt!
- Kein Superabsorber einatmen, in die Augen oder in das Waschbecken!

V1: Eine Windeleinlage wird von den Klebebändern befreit und in ca. 4 Längstreifen geschnitten. Diese wird gewogen und dann in Wasser getaucht und erneut gewogen. Zum Vergleich wird der Versuch mit einem gleichschweren Papiertaschentuch wiederholt. Ein Auspressen beider Streifen kann abschließend versucht werden.

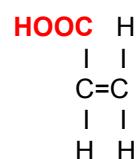
V2: Ein Streifen einer Windel wird über einem Blatt Papier zwischen den Fingern zerrieben und dann das gewonnene Pulver durch ein Teesieb von den überflüssigen Zellstofffasern befreit. Die so gereinigten Superabsorberkörner werden in ein Reagenzglas gefüllt und mit einem Folienstift der Stand markiert. Nun wird solange Wasser zugefügt, wie es vom Absorber gehalten wird.

Hilfen zur Auswertung der Versuche:

Propensäure (=Acrylsäure) ist eine mittelstarke Carbonsäure mit stechend riechendem Geruch. Reagiert sie mit einem Radikal (Startersubstanz z.B. ein Peroxid vom Typ: R-O-O-R'), bildet sich Polyacrylsäure.

1. Nach welchem Reaktionsmechanismus reagieren beide Stoffe zu Polyacrylsäure? Formuliere den Mechanismus inklusive des Kettenabbruchs.

Tipp: notiere die Acrylsäure in der folgenden Form:



2. Gibt man zu Polyacrylsäure (=Polypropensäure) nun Butan-1,4-diol hinzu, so werden die Polyacrylsäurefasern untereinander vernetzt, so dass eine Netzstruktur entsteht. Bei diesem Vorgang wird Wasser frei. Je mehr Butan-1,4-diol dabei reagiert, desto stärker ist logischerweise die Vernetzung.

- a) Stelle den Mechanismus zur Bildung des vernetzten Superabsorbers auf (Formelausschnitte reichen!). Wie nennt man diese Reaktion?
- b) Wie kann man sich und die Wasseraufnahmefähigkeit des Superabsorbers erklären?
- c) Inwiefern hat der Vernetzungsgrad Einfluss auf die Wasserabsorptionsfähigkeit des Produktes?

Kunststoffsynthese (IV) durch Polyaddition

Die Polyaddition ist wie die Polymerisation eine ständig fortlaufenden Reaktion. Allerdings kommen keine Radikale zum Einsatz. Als Ausgangsstoffe (Edukte) werden mindestens zwei verschiedene Moleküle verwendet (so genannte bifunktionelle Moleküle). Es entstehen keine Nebenprodukte (wie z.B. das Wasser bei der (Polykondensation)).

Das wichtigste Kennzeichen ist dabei der Übergang von Wasserstoffatomen von einem Monomer zum anderen.

Polyaddition: Eine ständig ablaufende Addition, bei der Makromolekülen durch Verknüpfung mehrfunktioneller Monomere (also Monomere mit mindestens zwei funktionellen Gruppen!) ohne Austritt von Wasser gebildet werden.

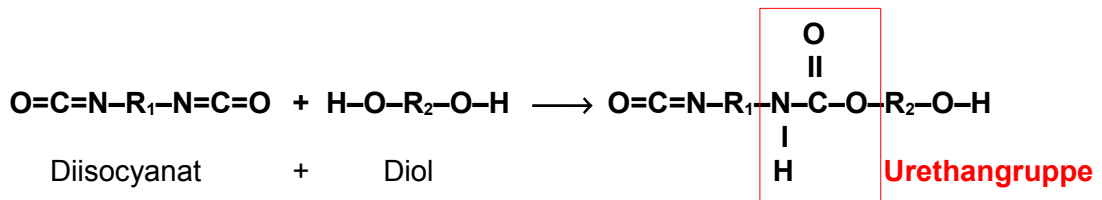
Merkmal ist die "Wanderung" eines Protons bei jedem Reaktionsschritt.

Durch Polyaddition werden z.B. Polyurethane hergestellt. Diese finden als Schaumstoffe in Verpackungstoffen, Schuhsohlen sowie Matratzen und Kissen wieder. Das Aufschäumen kommt dabei durch den Einschluss von Kohlenstoffdioxid, welches sich bei der Reaktion eines Ausgangsstoffes mit Wasser bildet.

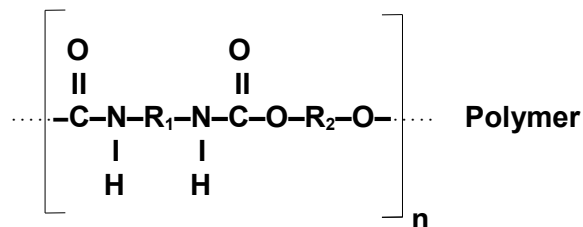
So können sie auch in Hauswände zur Wärmeisolierung gespritzt werden - die Zugabe von Wasser startet dann den Schaumvorgang.

Beispiel: Bildung von Polyurethan

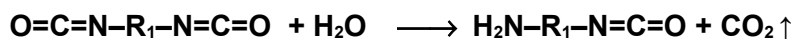
Polyurethan entsteht durch eine Polyaddition eines Diisocyanats (Cyanat: $\text{N}=\text{C}=\text{O}-\text{H}$, bzw. $\text{N}\equiv\text{C}-\text{O}-\text{H}$) mit einem Diol (Zweifachalkohol). Das Kohlenstoffatom ist durch die elektronenziehende Wirkung des Stickstoffes positiviert, so dass es Elektronen vom Sauerstoff des Alkohols an sich zieht, so dass die OH-Gruppe schließlich ihr Proton an den Stickstoff abgibt.



Die Reaktion findet an jedem Ende des Diisocyanats bzw. des Diol statt:



Es bildet sich ein Polymer. Aber, wie kommt es zum Aufschäumen? In einer Nebenreaktion entsteht Kohlenstoffdioxid durch die Reaktion von Diisocyanat mit Wasser. Das entstehende Kohlenstoffdioxid lässt den Kunststoff aufquellen:



Versuch: Herstellung eines Polyurethanhartschaums

Im Abzug arbeiten, Schutzbrille und Schutzhandschuhe benutzen!

In einen Plastikbecher (z.B. Getränkebecher oder Joghurtbecher) wird der Boden gut mit Desmophen® (Polyol) und dem Aktivator bedeckt. Dann wird ungefähr die gleiche Menge Desmodur® (Isoocyanat) sowie zwei Spritzer Wasser hinzugefügt.

Mit einem Holz- oder Glasstab wird gerührt, bis eine Reaktion einsetzt. Das Volumen des sich bildenden Schaumstoffs ist bis zu 30mal so größer, als das der Edukte.

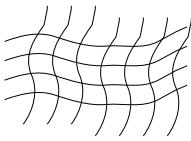
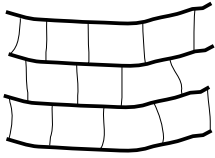
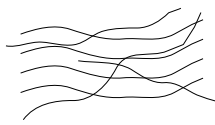
**Zusatzinformationen**

<http://de.wikipedia.org/wiki/Polyaddition>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Polyurethan>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Cyanat>

Vergleich der Polymertypen nach ihren Eigenschaften

| | | Bildung durch Polymerisation | Bildung durch Polykondensation | Bildung durch Polyaddition |
|---|--|--|---|-----------------------------------|
| Duroplaste sind nicht verformbar, thermisch nicht verformbar |  eng vernetzte Kohlenstoffketten | | Silikonkautschuk | Polyurethane |
| Elastomere sind elastische Kunststoffe, welche auf Zug oder Druck hin sich verformen. |  weitmaschige vernetzte Kohlenstoffketten | Synthetischer Kautschuk | Phenolharze Melaminharze Polyesterharze Silikone | Polyurethane Epoxidharze |
| Thermoplaste sind beim Erwärmen verformbar |  lineare oder verzweigte Kohlenstoffketten | Polyethen (PE) Polypropylen (PP) Polystyrol (PS) Polyvinylchlorid (PVC) | Polyamiden Polyester Polycarbonate | (lineare) Polyurethane |

Elastomer⁴:

a: entspannt
b: gedehnt

**Duroplast:**

⁴ Quelle Bild: http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Polymer_picture.PNG, public Domain, Author: Mdufalla - Thank you

Vergleich der „Plaste“ (Thermoplast & Duroplast)**Verwendung der Plaste:**

- Tonbänder, Kassetten, Disketten, Speichermedien
- Kunststoffbrillengläser
- Medizin (Zahnprothese, Sehnenersatz, Knochenersatz...)

| Thermoplast | Duroplast |
|----------------------------|----------------------------------|
| - erweicht beim Erwärmen | - zersetzt sich beim Erwärmen |
| - ist plastisch verformbar | - ist nicht plastisch verformbar |

Kunststoffrecycling

Versuch zum CD Recycling
(siehe Skript ab S. 1d)

a) CD Recycling

Material: Schere, 2 Glasschalen, Plätzchenform, Pinzette, Schliff fett, sonstiges Labormaterial, Alufolie

Schutzvorkehrungen beachten: Abzug, Kittel, Handschuhe, Schutzbrille!

V:

1. Eine CD mit 40ml konzentrierte Salpetersäure übergießen. (Vorsicht nitrose Gase entstehen!)
2. Nach 2min hat sich die obere Lackschicht gelöst. Reste evtl. mit einer Pinzette, einem Glasstab oder einem Kunststoffspatel entfernen. Man erkennt die freie Aluminiumschicht.
3. Zugabe von 40ml konzentrierter Salzsäure. Die Aluminiumschicht wird so abgelöst. Zurück bleibt die Polycarbonat Scheibe
4. Die Scheibe in ein zweites Gefäß geben und unter fließend Wasser reinigen.
5. Ein Teil der Polycarbonatscheibe wird mit einer Schere in ca. 1cm² große Schnipsel geschnitten.
6. Man erhitzt auf einer heißen Platte (Keramik- oder Ceranplatte) bedeckt diese mit Aluminiumfolie und schmilzt die Polycarbonatschnipsel in einer (vorher mit Schliff fett gefetteten) Plätzchenform aus Metall (max. 1cm hoch befüllen).
7. Wenn man möchte, kann man das noch heiße Polycarbonat mit Thymolblau oder Methylrot färben.



Chemiefasern

Man unterscheidet:

Natürliche „Chemiefasern“

Aramid
Elastan
Elastodien
Fluoro
Modacryl
Polyacryl
Polyamid
Polyester
Polyethylen
Polypropylen
Polyvinylalkohol
Polyvinylchlorid
Polyvinylidenchlorid

Synthetische „Chemiefasern“

zellulosische Chemiefasern:

- Viskose
- Modal
- Cupro
- Acetat
- Triacetat

Alginat
Gummi