

OC-Kapitel 17: Kunststoffe



Freies Lehrbuch der organischen Chemie von H. Hoffmeister und C. Ziegler
(unter GNU Free Documentation License, Version 1.2 (GPL)).

Die jeweils aktuellste Fassung finden Sie unter: <https://hoffmeister.it/index.php/chemiebuch-organik>

Inhalt

OC-Kapitel 17: Kunststoffe.....	1
Inhalt.....	2
Mögliche Referate.....	3
Was sind Kunststoffe?.....	4
Untersuchung von Kunststoffen.....	5
Unterscheidung von Kunststoffen.....	6
Allgemeines zu Kunststoffen: Was sind Kunststoffe?.....	7
Gemeinsame Eigenschaften von Kunststoffen:.....	7
Grundsätzlicher Aufbau von Kunststoffen.....	7
Einteilung der Kunststoffe.....	9
Einteilung von Kunststoffen nach den Eigenschaften:.....	9
a) Thermoplaste.....	9
b) Duroplaste.....	10
c) Elastomere.....	10
Aufgaben zu Kunststofftypen.....	11
Gummi - ein natürlicher Elastomer.....	12
Einteilung von Kunststoffen nach der Herkunft der Ausgangsstoffe:.....	13
Zur Geschichte der Kunststoffe.....	14
Erste Kunststoffe: Zellulosenitrat (auch Nitrocellulose bzw. Celluloid genannt).....	14
Erste Kunststoffe: Bakelit (Phenol-Formaldehyd-Kunstharz).....	14
Ausgangsstoffe der Polymerisation und die daraus gebildeten Kunststoffe.....	15
Kunststoffgewinnung aus Naturstoffen.....	16
a) Regenerierte bzw. umgewandelte Naturstoffe (makromolekular).....	16
Kunststoffsynthese durch Polymerisation.....	18
Radikalische Polymerisation I: Bildung von Polyethylen.....	19
Radikalische Polymerisation II: Bildung von Polystyrol (Styropor) aus Styrol.....	20
Technisch wichtige Polymere.....	21
Kationische und anionische Polymerisation.....	22
Kunststoffsynthese durch Polykondensation (Polyesterbildung).....	23
Zwei Typen der Polykondensation im Vergleich.....	23
Polyester.....	24
Polyesterfasern: Diolen, Trevira.....	24
Bekannte Polykondensationsprodukte: Polyester.....	26
Windelversuch.....	27
PET.....	28
Kunststoffsynthese durch Polyaddition.....	29
Beispiel: Bildung von Polyurethan.....	29
Herstellung eines Polyurethan-Schaumpilzes.....	30
Versuch: Herstellung eines Polyurethanhartschaums.....	30
Vergleich der Polymertypen nach ihren Eigenschaften.....	31
Vergleich der „Plaste“ (Thermoplast & Duroplast).....	32
Duroplast.....	32
Kunststoffrecycling.....	33
a) CD Recycling.....	33
Chemiefasern.....	34

Mögliche Referate

- Was sind Kunststoffe, wozu werden sie verwendet? Übersicht, (Wichtig: Monomere, Polymere)
- Einteilung der Kunststoffe: Thermoplaste, Elastomere, Duroplaste
- Gummi/ Kautschuk, Latex, Harz: Natürliche Polymere
- Polymerisation (Radikalische Polymerisation (Bildung von Polyethylen und Bildung von Polystyrol (Styropor))
- Kationische und anionische Polymerisation
- Kunststoffsynthese durch Polykondensation
- Kunststoffsynthese durch Polyaddition
- Kunststoffrecycling

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 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

<https://de.wikipedia.org/wiki/Kunststoff>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Polymerchemie>

Untersuchung von Kunststoffen

Betrachtet man eine Wasserflasche aus Kunststoff, so steht oft auf dieser die Art des Kunststoffes als Zifferncode oder als Abkürzung. Diese Kennzeichnung soll nicht nur die Verbraucher informieren, sondern auch das Recycling vereinfachen.

Materialien für Kunststoffprodukte:

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

V1: Schmelzen und Verbrennen von Kunststoffen

Der Bunsenbrenner wird mit einem Winkel von 45° eingespannt, Alufolie darunter gelegt 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 Kunststoffs

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. Tipp: Erwähne Dich an die Beilstein-Probe bei Halogenen.

V4: Dichte

Teste die Dichte von Kunststoffen in Wasser.

Zusatzinformationen

<https://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	<ul style="list-style-type: none"> - leicht entzündbar - erweicht schnell beim Erhitzen - brennt mit viel Ruß - tropft auch beim Brennen 	
PVC	<ul style="list-style-type: none"> - brennt schlecht und rußt stark - verkohlt zum Teilprozesse - tropft kaum beim Brennen - brennt ohne Brennerflamme kaum eigenständig 	
Zersetzungsprodukte: Erhitzen im RG und dabei die Zersetzungsgase mit feuchtem Indikatorpapier untersuchen		
PE	keine Verfärbung	Keine Säurebildung
PVC	Rotfärbung	Verbrennungsgase sind sauer: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ => Freisetzung von HCl (PVC = Polyvinylchlorid)

Aufgaben:

1. Nenne Vorteile und Nachteile von Kunststoffen. Beachte dabei nicht nur den Gebrauch, sondern auch, was mit Kunststoffen nach ihrem Gebrauchsende passiert.

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 (sogenannten Makromolekülen bzw. Polymere).

Herkunft der Wörter:

Altgriechisch: mono = 1, makro = groß, polys = viel, meros = Teil

Die ersten Kunststoffe waren:

1869 Celluloid (für Kämmen, Puppen, Filme)

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

Gemeinsame Eigenschaften von Kunststoffen:

- Meist haben Polymere eine geringe Dichte, nur schlechte Leitfähigkeit für Wärme und Strom sowie hohe Beständigkeit gegen Säuren & Laugen und gegen Verwitterung.
- Das heißt, Kunststoffe sind in der Regel sehr lange haltbar. Ein Becher aus Kunststoff verwittert in 10 000 Jahren nicht!
- Sie schmelzen oder verkohlen bei höheren Temperaturen. Beim Verbrennen entstehen z.T. giftige Gase (Dioxine).
- Eine wichtige Frage im Umgang mit Kunststoffen ist demzufolge immer, wie man sie beseitigt, ohne dabei die Natur zu schädigen und sich dabei ökologisch zu verhalten.
- Kunststoffschäume wie z.B. Schaumstoff sind sie gute Schall- und Wärmeisolatoren.
- In der Regel sind Kunststoffe nicht temperaturbeständig.
- 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 (sogenannte 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

Unterscheidung von Polymeren:

- „Homopolymer“ = nur **eine** Monomerensorte
- „Copolymer“ (Heteropolymer) = verschiedene Monomerensorten (alternierend od. statistisch)
 - Pfropfpolymer: Untergruppe der Copolymer.
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 Staubsauger-gehäusen 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, sodass 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).

(Das heißt, es liegen Makromoleküle vor, die untereinander durch feste Atombindungen vereinigt sind!
=> Es liegt pro Kunststoff nur ein einziges (!), aber stark vernetztes, 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 hart & spröde, bis sie schließlich verkohlen.

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

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 auseinander ziehen 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 auseinander gezogen, 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 zu diesen 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

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

Aufgaben zu Kunststofftypen

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. Berechne das Atomgewicht eines Moleküls, welches 1500mal aus Ethen besteht. Wie heißt es?
6. Wo finden thermisch verformbare Kunststoffe ihre Anwendung? Bedenke auch deren Herstellungsprozess.
7. Bei Thermoplasten liegt kein einheitlicher Schmelz**punkt** vor. Begründe, warum dies so ist.
8. Nenne den Vorteil einer guten Hitzebeständigkeit (vor allem bei Duroplasten) (Tipp: Geschirr).

Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Thermoplast>
<https://de.wikipedia.org/wiki/Duroplast>
<https://de.wikipedia.org/wiki/Elastomer>
<https://de.wikipedia.org/wiki/Vulkanisation>
<https://de.wikipedia.org/wiki/Disulfidbrücke>
https://de.wikipedia.org/wiki/Plastische_Verformung

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. Mithilfe von Säure wird die Milch zu Rohkautschuk verarbeitet und bei Bedarf gleich oder später, mit Schwefel erhitzt (=vulkanisiert). Dabei binden Schwefelatome mit dem Rohkautschuk. Das entstehende Produkt ist Gummi.

Der Anteil des Schwefels bestimmt dabei die Weichheit des Gummis:

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



Kautschukgewinnung in Malaysia²



Hartgummireifen

Zusatzinformationen

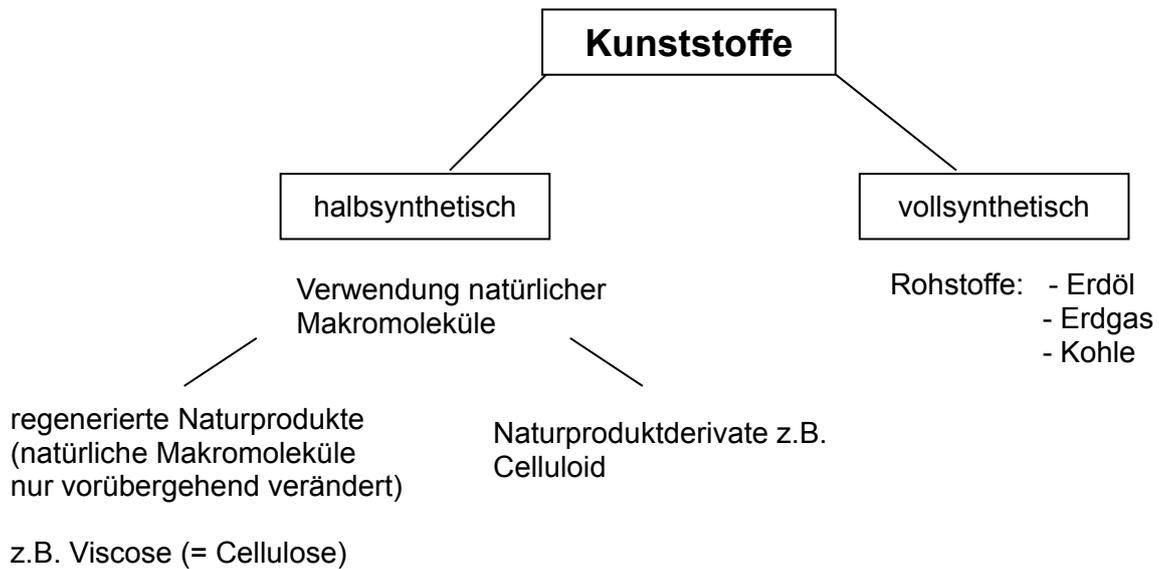
<https://de.wikipedia.org/wiki/Gummi>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Kautschuk>

https://de.wikipedia.org/wiki/Charles_Goodyear

<https://de.wikipedia.org/wiki/Gummi>

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

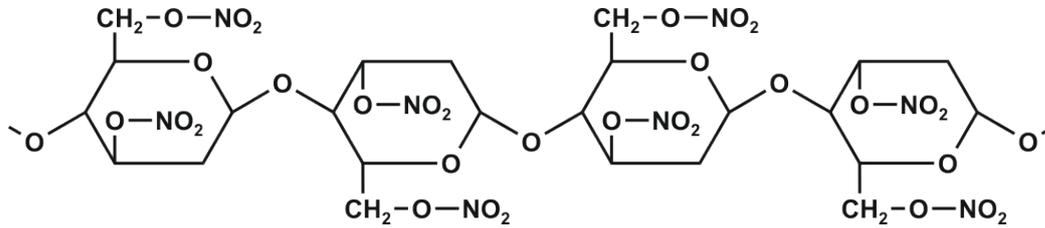
Einteilung von Kunststoffen nach der Herkunft der Ausgangsstoffe:**Definition: Kunststoffe sind...**

- 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

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

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

Erste Kunststoffe: Bakelit (Phenol-Formaldehyd-Kunstharz)

Ursprünglich als Elfenbein-Ersatz hergestellt.

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

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

Zusatzinformationen

<https://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 (Ethen-derivate)	Summenformel	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, Schallplatten, Trinkwasserleitungen, Spielwaren, Dachrinnen, Kunstleder, Flaschen
Terephtalsäure und Ethendiol	$\begin{array}{c} \text{HO} \ \text{OH} \\ \ \\ \text{C}=\text{C} \\ \ \\ \text{H} \ \text{H} \end{array}$	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 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 Cellulose aus Holz

Endstoff: Reyon („Kunstseide“), langfaserig, spinnbar
(bzw. Cellophan (flexibler durch Glycerin))

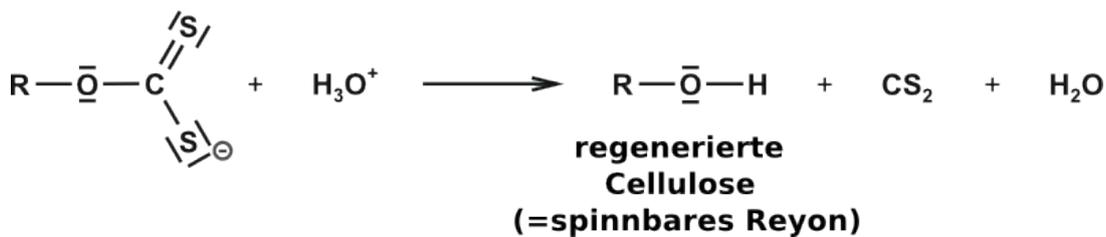
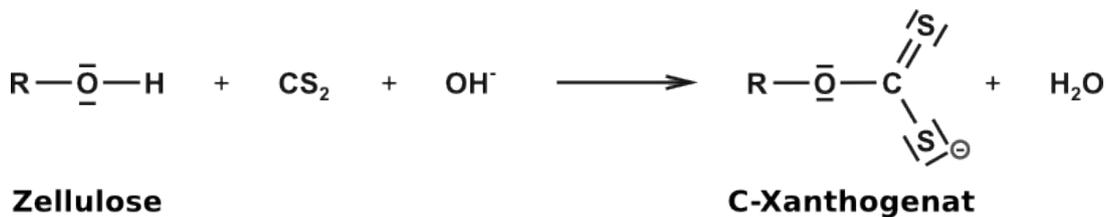
z.B. Viskoseverfahren

Cellulose + 20 %ige NaOH + CS₂ => zähflüssige Viskose



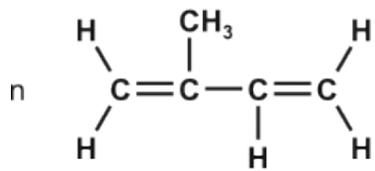
Spinndüsenpressung

Säurebad: langkettige Cellulose



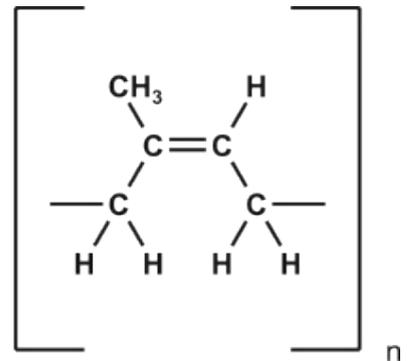
(2) Vulkanisierter Gummi - Naturkautschuk (zuerst von Goodyear 1839)**Ausgangsstoff:** Naturkautschuk (natürliches Polymer aus Isopren)

(Südamerika: Kautschukbaum – Hevea brasiliensis → Latex = Milchsaft (Kautschukemulsion))



2-Methyl-1,3-butadien

= Isopren



cis-1,4-Polyisopren

= Naturkautschuk

M = 350.000 (weich)

Kunststoffsynthese 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).

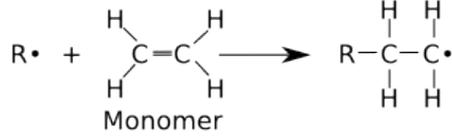
Ein so entstandener Polymer besteht aus Tausenden von Monomeren. Man nennt solche Moleküle auch Makromoleküle. Da alle gebildeten Polymerketten eine verschiedene Länge haben, sind die Moleküle eines Kunststoffes also nicht alle gleich groß. Die Folge sind uneinheitliche Molekülmassen und somit keine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

Radikalische Polymerisation I: Bildung von Polyethylen

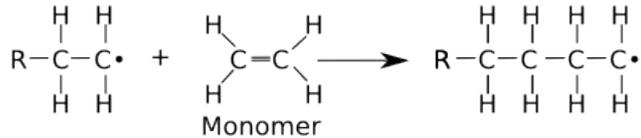
Bildung von Startradikalen:



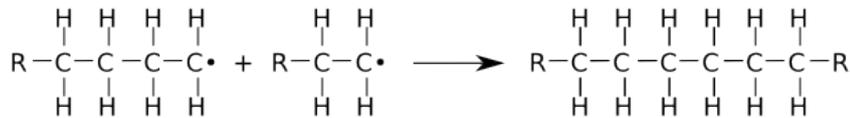
Kettenstart:



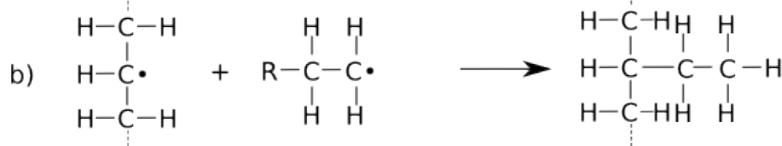
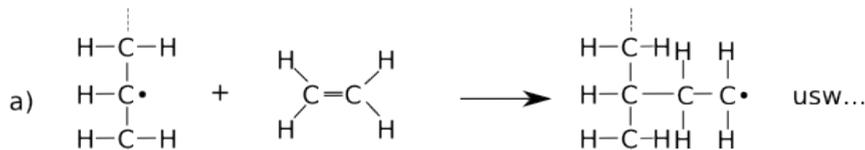
Kettenwachstum:



Kettenabbruch (verschiedene Möglichkeiten):



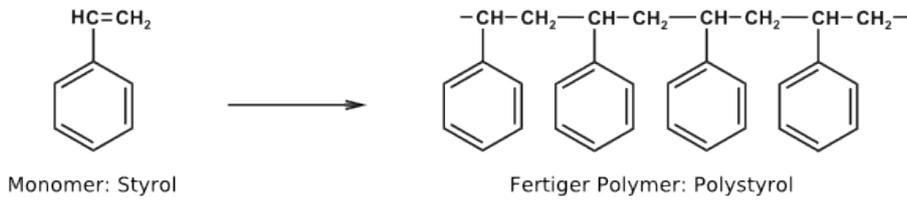
Kettenverzweigung (Nebenreaktionen):



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

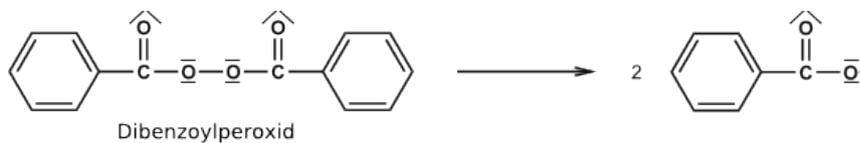
Polystyrol (PS bzw. Polystyren) ist ein meist transparenter Thermoplast mit großer Verbreitung. Er wird als Schaumstoff bzw. Verpackungsmaterial verwendet. Er ist gegen Säuren und Laugen unempfindlich, gegenüber apolaren Lösungsmitteln wie z.B. Benzin nicht.

Übersicht:



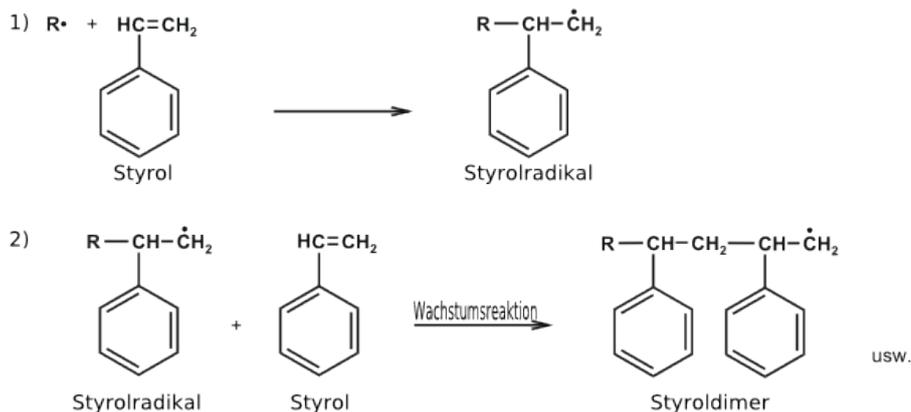
Styropor als Isolierungsmaterial

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

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

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

Technisch wichtige Polymere**Monomer**

Ethen
Propen
Styrol
Vinylchlorid
Methacrylsäureester
Tetrafluorethen

Polymer

PE Polyethen
PP Polypropen
PS Polystyrol (Styropor)
PVC Polyvinylchlorid
PMMA Polymethacrylsäureester(=Plexiglas, Acrylgas)
PTFE Polytetrafluorethen

HA: Aufstellen der Formeln



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.

Apolare Stoffe wie Ethen sind aber generell nur durch eine katalytische Polarisierung zu verwenden. Aluminiumchlorid ($AlCl_3$) kann da oft hilfreich sein.

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.

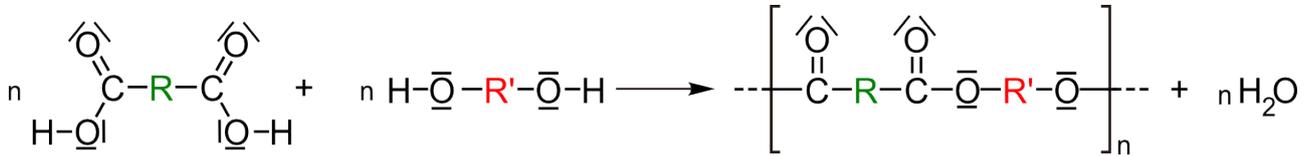
Zusatzinformation:

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

Kunststoffsynthese durch Polykondensation (Polyesterbildung)

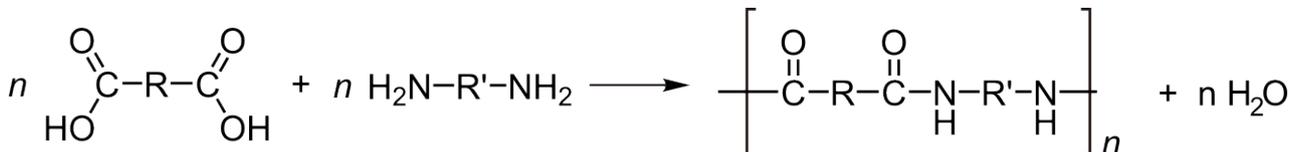
Erinnere Dich: Bei der Esterbildung reagieren immer eine Säure und ein Alkohol miteinander. Dabei spaltet sich Wasser ab (=Kondensation).

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).

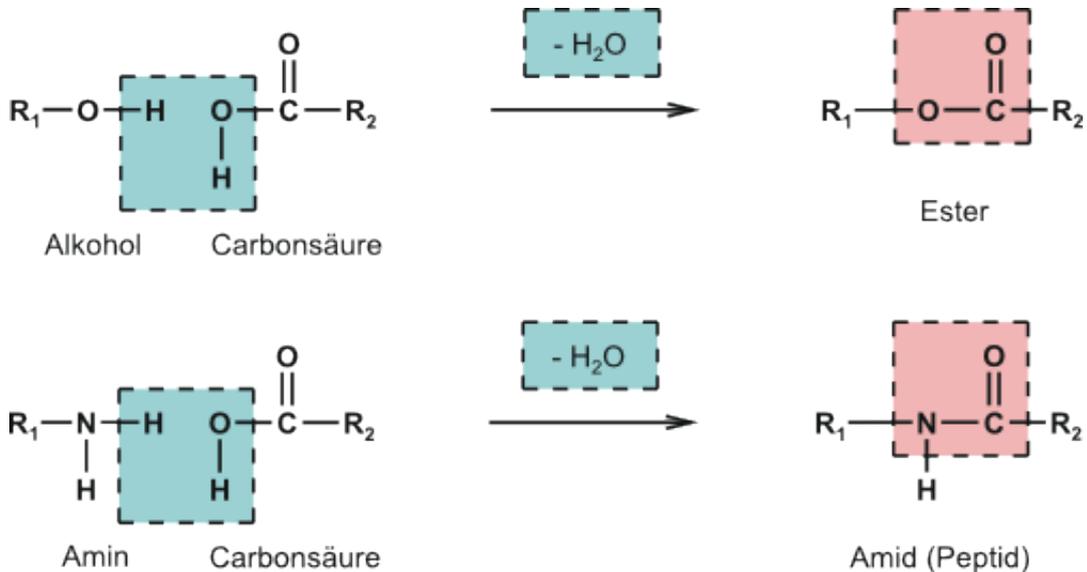


Bei der Polykondensation werden Monomere mit mindestens zwei funktionellen Gruppen zu Makromolekülen vereinigt. Dabei tritt ein kleines Molekül, meist Wasser, aus.

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



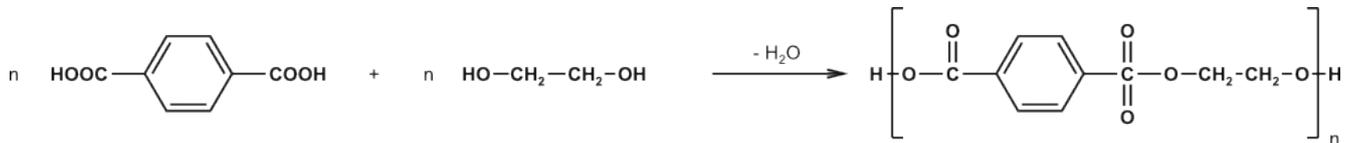
Zwei Typen der Polykondensation im Vergleich



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

Polyester

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



Polyester sind im Gegensatz zu den Ausgangsstoffen hydrophob, da die hydrophilen Gruppen $-\text{COOH}$ sowie $-\text{OH}$ 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.

Polyesterfasern: Diolen, Trevira

Aus Glycol und Benzol-1.4-dicarbonsäure (=Terephthalsäure) kann man leicht einen Polyester herstellen.

Durchführung: Man gibt in ein Reagenzglas 3g Phthalsäureanhydrid und 3ml Propantriol. Das Glas wird nicht ganz lotrecht am Stativ befestigt und etwa 20 min. über kleiner Flamme erhitzt.

Beobachtung: Die ursprünglich dünnflüssige Masse wird dickflüssig. Beim Abkühlen wird sie fest.

Schlussfolgerung: Es ist Glyptal, ein Lackrohstoff entstanden. Er wird ebenso für Fasern verwendet. Es handelt sich dabei um einen ungesättigten Polyester.

Zusatzinformation:

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

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

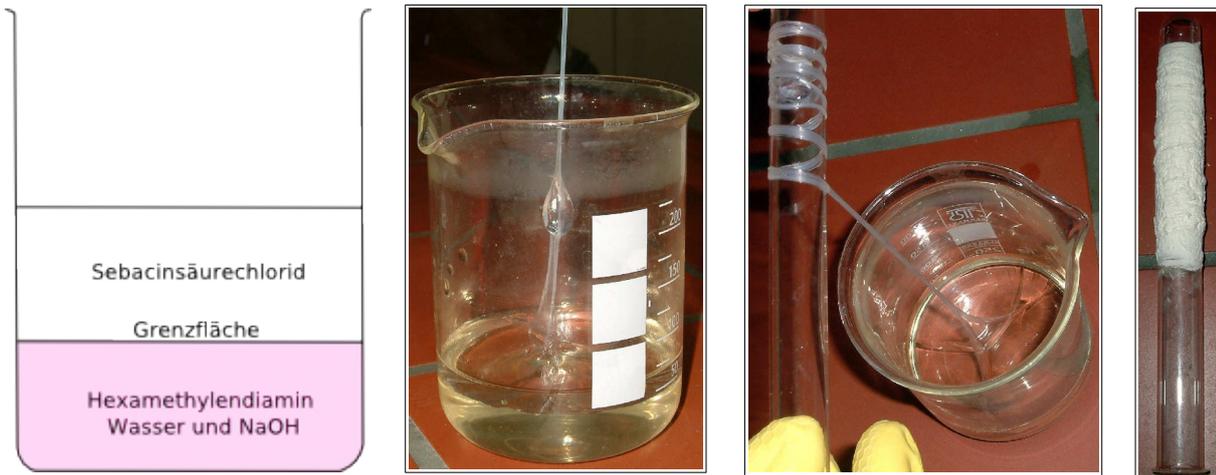
Bekannte Polykondensationsprodukte: Die Polyamide - Nylon und Perlon

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 Glastrichter 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, sodass die Reaktion wesentlich schneller abläuft. Es entsteht ein Klumpen. Die Entfärbung des Phenolphthaleins zeigt das Ende der Reaktion an.

Herstellung von Nylon 6,6 durch Grenzflächenkondensation von mit 1.6-Diaminohexan:

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)

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, sodass 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 Längsstreifen 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.

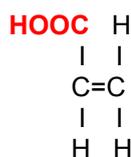
V2: Ein Streifen einer Windel wird über einem Blatt Papier zwischen den Fingern zerrieben und dann das gewonnene Pulver durch ein Teesieb von den überflüssigen Zellstofffasern befreit. Die so gereinigten Superabsorberkörner werden in ein Reagenzglas gefüllt und mit einem Folienstift der Stand markiert. Nun wird so lange 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, sodass 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?

PET

Zusatzinformationen:

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



Kunststoffsynthese 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 (sogenannte 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.

Die Polyaddition ist 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.

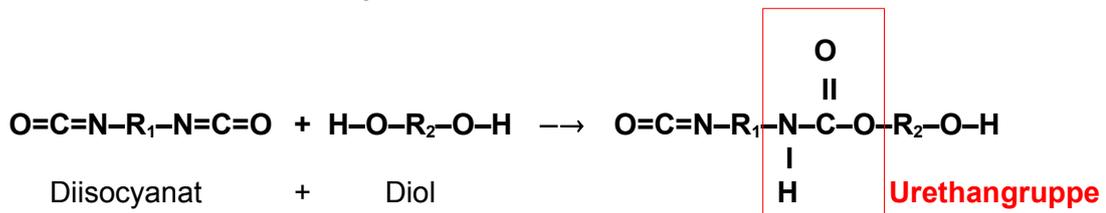
Durch Polyaddition werden z.B. Polyurethane hergestellt. Diese finden als Schaumstoffe in Verpackungsmaterialien, Schuhsohlen sowie Matratzen und Kissen wieder. Das Aufschäumen kommt dabei durch den Einschluss von Kohlenstoffdioxid, welches sich bei der Reaktion eines Ausgangsstoffes mit Wasser bildet.

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

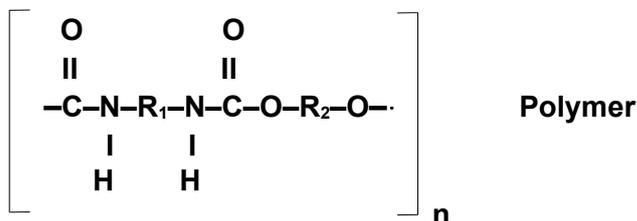


Beispiel: Bildung von Polyurethan

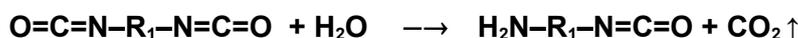
Polyurethan entsteht durch eine Polyaddition eines Diisocyanats (Cyanat: $\text{N}=\text{C}=\text{O}-\text{H}$, bzw. $\text{N}\equiv\text{C}-\text{O}-\text{H}$) mit einem Diol (Zweifachalkohol). Das Kohlenstoffatom ist durch die elektronenziehende Wirkung des Stickstoffes positiviert, sodass es Elektronen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



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

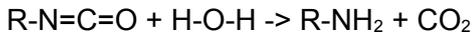


Es bildet sich ein Polymer. Aber, wie kommt es zum Aufschäumen? In einer Nebenreaktion entsteht Kohlenstoffdioxid durch die Reaktion von Diisocyanat mit Wasser. Das entstehende Kohlenstoffdioxid lässt den Kunststoff aufquellen:



Herstellung eines Polyurethan-Schaumpilzes

Schaumstoff entsteht durch Zusatz von Wasser zur Alkoholkomponente. Wasser reagiert mit Isocyanat unter CO_2 -Entwicklung, dieses Gas bläht den sich bildenden Kunststoff auf:



Anderes Beispiel: Polyoxymethylen durch Polyaddition von Methanal

Versuch: Herstellung eines Polyurethanhartschaums

Im Abzug arbeiten, Schutzbrille und Schutzhandschuhe benutzen! Dämpfe vermutlich krebserregend!

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® (Isocyanat) 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.

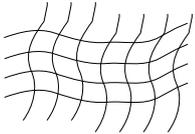
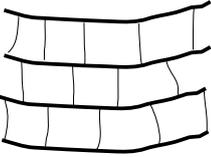
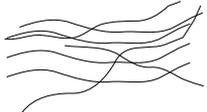
Zusatzinformationen

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

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

<https://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	Phenolharzes 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



A



B

b: gedehnt

Duroplast:



4 Quelle Bild: https://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

a) CD Recycling

Material: Schere, 2 Glasschalen, Plätzchenform, Pinzette, Schliffett, 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 Schliffett 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

Aufgaben

1. Nenne Vor- und Nachteile von synthetischen „Chemiefasern“.
2. Nenne Produkte, die solche Fasern enthalten, warum setzt man sie dort ein?
3. Warum werden Deiner Meinung nach Naturfasern oft mit synthetischen „Chemiefasern“ kombiniert?