

Name:	Datum:
-------	--------

Thermoplast oder Duroplast?

Geräte

Brenner, Tiegelzange, Keramiknetz

Materialien

verschiedene Kunststoffproben (Joghurtbecher, Einwegflasche, Wasserschlauch, Partybesteck, alte Elektrodose, Legosteine u.a.m.)

Sicherheitshinweise

Trage eine Schutzbrille! Arbeite unter dem Abzug und verwende eine feuerfeste Unterlage! Vorsicht beim Arbeiten mit dem Heißluftgebläse. Verbrennungen sind möglich!

Einführung

Kunststoffe werden unabhängig von ihrem chemischen Aufbau aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften verschiedenen Gruppen zugeordnet. Zwei Gruppen lernst du in diesem Versuch kennen:

Thermoplast = unter Wärmeeinwirkung verformbarer Kunststoff

Duroplast = harter, nicht verformbarer Kunststoff

Durchführung

1. Stelle diverse Kunststoffproben auf das Keramiknetz.
2. Erwärme bzw. erhitze die Kunststoffproben mit einem Heißluftgebläse nacheinander.
3. Beobachte, ob sich die Proben verändern (Verformung, Zersetzung)?
4. Notiere deine Beobachtungen in der Tabelle und überlege, zu welcher Gruppe die Proben gehören.

Beobachtung und Auswertung

Probe	Verformung	Zersetzung	Thermoplast	Duroplast

Name:	Datum:
-------	--------

Bauprinzipien von Polymeren

Geräte

4 Reagenzgläser mit Bördelrand, Reagenzglasständer, Holzklammer, 4 Tropfpipetten, Becherglas (250 mL), Thermometer, Waage, Heizplatte, 1 Stativ mit Muffe, 2 Spatel, 3 Holzspieße, Gasbrenner, Streichhölzer, Tüpfelplatte

Materialien

Komponente A:

Ethanol	A-●
Ethandiol	●-A-●
Glycerin*	●-A-●
	↓

Komponente B

Eisessig	∩-B
Glutarsäure**	∩-B-c
Citronensäure*	∩-B-c
	↓
	∩

* = wasserfrei ** = 1,5 h bei 50 °C im Trockenschrank vorgetrocknet

Sicherheitshinweise

Ethanol ist leichtentzündlich. Die Arbeiten werden unter dem Abzug durchgeführt. Handschuhe tragen. Vorsicht beim Arbeiten mit dem Gasbrenner!

Reagenzgläser beim Erhitzen immer so halten, dass die Öffnungen vom Körper weg zeigen!
Eisessig (100 %ige Essigsäure) ist ätzend!

A. Reaktion von zwei monofunktionellen Verbindungen: Ethanol (A) und Essigsäure (B)



Durchführung

1. Rieche vorsichtig durch Zufächeln an den Ausgangsprodukten Ethanol und Essigsäure. Welchen Geruch nimmst du wahr?
-
2. Gib 3 mL Ethanol und 1 mL Eisessig in ein Reagenzglas.
 3. Fülle warmes Wasser in ein 250 mL Becherglas (maximal halb füllen) und bereite auf der Heizplatte ein Wasserbad mit 55 - 60 °C vor (Thermometer am Stativ befestigen und ins Wasser eintauchen lassen).
 4. Erwärme das Gemisch im Reagenzglas für 10 Minuten in dem Wasserbad.
 5. Rieche nun wieder durch Zufächeln an der Flüssigkeit im Reagenzglas. Welchen Geruch nimmst du jetzt wahr?

6. Beschreibe Konsistenz (dickflüssig, dünnflüssig, fest?) und Farbe des Gemisches!

7. Anschließend gießt du aus dem Becherglas mit Wasser das überstehende Wasser vorsichtig durch den Faltenfilter in den Messzylinder. Lies das aufgefangene Wasservolumen ab und notiere den Wert in der Tabelle

**B. Reaktion von zwei bifunktionellen Verbindungen:
Ethandiol (A) und Glutarsäure (B)**

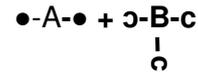


Durchführung

1. Fülle in das trockene Reagenzglas 1,0 g Glutarsäure, füge 1 mL Ethandiol hinzu und lass es in den Feststoff einsickern.
2. Klemme das Reagenzglas in die Holzklammer und erhitze das Gemisch unter ständigem Schütteln über dem Bunsenbrenner (ca. 20 Sekunden).
3. Nimm nun das Reagenzglas aus der Flamme und gieße die Hälfte der Flüssigkeit auf eine Tüpfelplatte.
4. Erhitze den Rest im Reagenzglas unter ständigem Schütteln nochmals, und lass die Flüssigkeit ca. 20 Sekunden sieden.
5. Gieße die Masse ebenfalls auf die Tüpfelplatte.
6. Prüfe mit dem Holzspieß die Beschaffenheit (Konsistenz) der beiden Produkte, vergleiche ihre Eigenschaften und notiere deine Beobachtungen.

Beobachtung nach kurzem Erhitzen

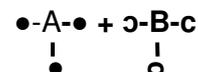
Beobachtung nach langem Erhitzen

**C. Reaktion einer bi- und einer trifunktionellen Verbindung:
Ethandiol (A) und Citronensäure (B)**

Durchführung

1. Fülle in das trockene Reagenzglas 1,0 g Citronensäure, gib mit der Tropfpipette 1 mL Ethandiol hinzu und lass es in den Feststoff einsickern.
2. Klemme das Reagenzglas in die Holzklammer und erhitze das Gemisch **unter ständigem Schütteln** über dem Bunsenbrenner, bis du eine klare Lösung erhältst. Erhitze dann weitere 30 Sekunden unter Schütteln.
3. Nimm nun das Reagenzglas aus der Flamme und gieße die Hälfte der Flüssigkeit auf eine Tüpfelplatte.
4. Den Rest im Reagenzglas erhitzt du unter ständigem Schütteln nochmals und lässt die Flüssigkeit mindestens 40 Sekunden sieden.
5. Gieße die Masse ebenfalls auf die Tüpfelplatte.
6. Prüfe mit dem Holzspieß die Beschaffenheit (Konsistenz) der beiden Produkte, vergleiche ihre Eigenschaften und notiere deine Beobachtungen.

Beobachtung nach kurzem Erhitzen

Beobachtung nach langem Erhitzen

**D. Reaktion von zwei trifunktionellen Verbindungen:
Glycerin (A) und Citronensäure (B)**

Durchführung

1. Fülle in das trockene Reagenzglas 1,0 g Citronensäure, füge 1 mL Glycerin hinzu und lass es in den Feststoff einsickern.
2. Klemme das Reagenzglas in die Holzklammer und erhitze das Gemisch **unter ständigem Schütteln** über dem Bunsenbrenner, bis du eine klare Lösung erhältst. Erhitze dann weitere 30 Sekunden unter Schütteln.
3. Nimm nun das Reagenzglas aus der Flamme und gieße die Hälfte der Flüssigkeit auf eine Tüpfelplatte.
4. Den Rest im Reagenzglas erhitzt du unter ständigem Schütteln nochmals und lässt die Flüssigkeit mindestens 40 Sekunden sieden.

5. Gieße die Masse ebenfalls auf die Tüpfelplatte.
6. Prüfe mit dem Holzspieß die Beschaffenheit (Konsistenz) der beiden Produkte, vergleiche ihre Eigenschaften und notiere deine Beobachtungen.

Beobachtung nach kurzem Erhitzen

Beobachtung nach langem Erhitzen

Auswertung

Welche Eigenschaften haben die Produkte? Wie ändern sich diese beim Erwärmen?

Wie erklärst du dir die Veränderung? Was ist bei der Reaktion passiert?

Wie sehen die entstandenen Moleküle wohl aus? Schau dir die Bausteine genau an und versuche die Produkte zu zeichnen!

A-● + ◡-B:

●-A-● + ◡-B-c:

●-A-● + ◡-B-c:

$$\begin{array}{c} \text{●-A-●} + \text{◡-B-c} \\ | \\ \text{●} \end{array}$$

●-A-● + ◡-B-c:

$$\begin{array}{cc} \text{●-A-●} + \text{◡-B-c} \\ | \quad | \\ \text{●} \quad \text{●} \end{array}$$

Name:	Datum:
-------	--------

Veresterung von Glycerin mit unterschiedlichen Säuren

Geräte

Spatel, 2 Tropfpipetten, 3 Reagenzgläser, Glasstab, Holzklammer, Stoppuhr, Reagenzglasständer, Waage, Gasbrenner, Anzünder, Holzspieße, Tüpfelplatte

Materialien

Komponente A:

1,2-Ethandiol 2 funktionelle Gruppen (-OH) ●-A-●

Komponente B:

Essigsäure, konz. 1 Säuregruppe ⌋-B

Weinsäure 2 Säuregruppen ⌋-B-c

Citronensäure* 3 Säuregruppen ⌋-B-c



* = wasserfrei

Sicherheitshinweise

Ethanol ist leichtentzündlich. Die Arbeiten werden unter dem Abzug durchgeführt. Handschuhe tragen. Vorsicht beim Arbeiten mit dem Gasbrenner!

Reagenzgläser beim Erhitzen immer so halten, dass die Öffnungen vom Körper weg zeigen!

Eisessig (100 %ige Essigsäure) ist ätzend!

Durchführung

1. Fülle in das trockene Reagenzglas 2 g Citronensäure, füge 1 mL Ethandiol hinzu und lass es in den Feststoff einsickern.
2. Klemme das Reagenzglas in die Holzklammer und erhitzte das Gemisch unter ständigem Schütteln über dem Bunsenbrenner (ca. 20 Sekunden).
3. Nimm nun das Reagenzglas aus der Flamme und gieße die Hälfte der Flüssigkeit auf eine Tüpfelplatte.
4. Erhitze den Rest im Reagenzglas unter ständigem Schütteln nochmals, und lass die Flüssigkeit ca. 30 Sekunden sieden.
5. Gieße die Masse ebenfalls auf die Tüpfelplatte.
6. Prüfe mit dem Holzspieß die Beschaffenheit (Konsistenz) der beiden Produkte, vergleiche ihre Eigenschaften und notiere deine Beobachtungen.
7. Wiederhole die Durchführung mit 2 g Weinsäure und 2 mL Essigsäure anstelle der Citronensäure.

Beobachtung nach kurzem Erhitzen:

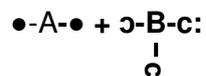
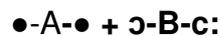
Beobachtung nach langem Erhitzen:

Auswertung

Welche Eigenschaften haben die Produkte? Wie ändern sich diese beim Erwärmen?

Wie erklärst du dir die Veränderung? Was ist bei der Reaktion passiert?

Wie sehen die entstandenen Moleküle wohl aus? Schau dir die Bausteine genau an und versuche die Produkte zu zeichnen!



Name:	Datum:
-------	--------

Umformung von PET und Vergleich einiger Eigenschaften mit PE

PET = Polyethylenterephthalat, PE = Polyethylen

Geräte

Dreifuß mit Keramikdrahtnetz, Gasbrenner, Anzünder, Tiegelzange, 2 Aluschalen, 2 Holzspieße

Materialien

PET-Stücke (z.B. aus Flaschenresten, je ca. 1 cm²), LD-PE-Stücke (z.B. Heißkleber)

Sicherheitshinweise

Vorsicht beim Arbeiten mit dem Gasbrenner. Trage Handschuhe.

Durchführung

1. Untersuche die beiden Kunststoffe genau und vergleiche ihre Eigenschaften.
2. Gib in die eine Aluschale einige PET-Stücke, in die andere etwas PE und stelle beide auf das Keramiknetz.
3. Erhitze die Schalen langsam mit kleiner Flamme und beobachte, was passiert. Stelle ggf. die Flamme größer.

Beobachtung beim Erhitzen

Eigenschaft	PET	PE
Farbe		
Form		
Festigkeit		

4. Probiere aus, wann und wie man am besten mit den Holzspießen Fäden aus den geschmolzenen PET- und PE-Massen ziehen kann.
5. Versuche, die Fäden durch vorsichtiges Ziehen zu strecken.
6. Erhitze die Massen weiter, bis sie flüssig werden und lass sie dann wieder abkühlen.
7. Versuche, die erkalteten Massen nach dem Abkühlen vom Schalenboden zu lösen.

Beobachtung nach dem Erhitzen

Eigenschaft	PET	PE
Verhalten beim Fädenziehen		
Konsistenz der Fäden		
Aussehen der Masse		
Festigkeit der Masse		

Auswertung

Name:

Datum:

Herstellung von Nylon

Geräte

100 mL- Becherglas, Wägegglas zylindrisch, 25 mL-Messzylinder, Trichter, Pipette, Spatel, 2 Glasstäbe, Pinzette, 200 mL-Becherglas eng, Lupe

Materialien

Petrolether, Adipinsäuredichlorid, Wasser, Phenolphthalein-Lösung 1 %, 1,6-Diaminohexan

Sicherheitshinweise

Der Versuch wird unter dem Abzug durchgeführt. Vorsicht: Adipinsäurechlorid und Diaminohexan sind ätzend. Petrolether ist gesundheitsschädlich.

Durchführung

1. Miss 20 mL Petrolether im Messzylinder ab, gieße sie in das 100 mL-Becherglas, füge mit der Pipette 1 mL Adipinsäuredichlorid dazu und rühre um.
2. Wiege 1 g Diaminohexan in das Wägegglas, gib 20 mL Wasser und einen Tropfen Phenolphthalein-Lösung dazu und löse es unter Rühren.
3. Schichte anschließend **sehr vorsichtig** die Petrolether-Lösung über das Wasser. Was passiert?
4. Ziehe mit der Pinzette vorsichtig die sich an der Grenzschicht bildende Substanz **senkrecht** nach oben und wickle sie um ein schmales Becherglas.
5. Versuche vorsichtig, das Produkt zu strecken und verdrehen. Untersuche es mit der Lupe.
6. Wie sieht die wässrige Phase anschließend aus? Warum?

Beobachtung

Erklärung

Lehrerinformation

Am Beispiel von Materialien und Gegenständen des Alltags sollen die SchülerInnen anhand von experimentellen Untersuchungen dieser Stoffe erkennen, wie sich die Eigenschaften von Kunststoffen – hier die thermische Verformbarkeit bzw. die Nichtverformbarkeit – durch Unterschiede in ihrer molekularen Architektur verstehen lassen.

In einfachen Reagenzglassynthesen wird systematisch studiert, zu welchen Stoffeigenschaften die Verknüpfung mono-, di- und trifunktioneller Bausteine führt. Das Bau- bzw. Verknüpfungsprinzip kann anhand von Bausteinen leicht nachgestellt werden. Die Modelle unterstützen das Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen und führen gleichzeitig das Modell bzw. die Modellvorstellung als wesentliches Element naturwissenschaftlichen Verstehens ein.

In den hier vorgestellten Versuchen lernen die SchülerInnen verschiedene Grundlagen aus der Welt der Kunststoffe kennen. So kann man künstliche Polymere nach ihren physikalischen Eigenschaften einteilen, wie es in der Systematik der Thermoplaste und Duroplaste geschieht. Man kann sie aber auch nach chemischen Gesichtspunkten einteilen, z.B. nach Substanzklassen wie Polyestern und Polyamiden. Und man kann sie nach den Reaktionsmechanismen bei ihrer Herstellung einteilen. Man unterscheidet drei verschiedene Reaktionstypen: Polymerisation, Polyaddition und Polykondensation.

Jede dieser Gliederungen hat ihre Gründe. Die Einteilung nach Eigenschaften ist für die Anwendung der Materialien entscheidend. Es gibt harte und weiche Kunststoffe, schmelzbare und thermostabile, manche bilden Fasern, andere Gele.

Aber die Einteilung nach Eigenschaften stimmt mit der Einteilung nach Substanzklassen oder Reaktionsmechanismen nicht überein. Das macht die Welt der Kunststoffe manchmal etwas unübersichtlich.

Da es in diesem Projekt „Von Groß zu Klein“ darum geht, aufzuzeigen wie man von den makroskopisch beobachtbaren Eigenschaften auf die zugrunde liegenden Strukturen auf der makromolekularen Ebene schließen kann, ist die Einteilung nach Eigenschaften Ausgangspunkt der Versuchsreihe. Die Überlegung, wie das beobachtete unterschiedliche Verhalten von Unterscheidung von Thermoplasten und Duroplasten anhand ihres Verhaltens beim Erhitzen führt zu ihrer Struktur auf molekularer Ebene.

Die unterschiedlichen Strukturen lassen sich gut mit Modellbaukästen darstellen. Die SchülerInnen können die Strukturen aber auch selbst nachstellen. Fassen sich mehrere Schüler an den Händen, entstehen Ketten. Die einzelnen Ketten können sich frei im Raum bewegen, sie können z.B. aneinander vorbeigleiten. Wenn jetzt einzelne Schüler die Ketten untereinander verbinden, indem sie jeweils einen Schüler aus einer Kette anfassen, entstehen netzartige Strukturen. Die Beweglichkeit wird im Polymer stark eingeschränkt, die Kettenabschnitte können nur noch wenig gleiten. So hat sich der Thermoplast in einen Duroplasten verwandelt.

Den Weg vom Thermoplasten zum Duroplasten lernen die SchülerInnen in den Versuchen zur Polykondensation kennen. Sie können direkt beobachten, wie sich die Eigenschaften im Reaktionsverlauf ändern. Durch den systematischen Aufbau der Versuche wird der Einfluss der Anzahl der funktionellen Gruppen (Wertigkeit) der einzelnen Bausteine deutlich. Die Kondensationsreaktion kann durch den Nachweis des abgespaltenen Wassers mit Kupfersulfat-Papier nachgewiesen werden.

Die für Kunststoffe wichtige Eigenschaft des sogenannten Glasübergangs neben den bekannten Aggregatzuständen fest - flüssig - gasförmig lernen die Schüler bei der Untersuchung von PET und PE kennen. Dieser Übergang ist bedingt durch die Struktur

der Polymere und entscheidend für ihre Anwendung. Unterhalb der Glasübergangstemperatur T_G verändern die Molekülketten ihre relative Lage zueinander nicht. Wird der Kunststoff nun langsam erwärmt, werden die Ketten beweglicher. Sie halten aber noch zusammen, bis die Glasübergangstemperatur erreicht ist. Dann können sich längere Abschnitte der Molekülketten frei bewegen, der Kunststoff wird zunächst weich, bis er bei weiterer Temperaturerhöhung schließlich flüssig wird.

Die Bildung von Fasern und ihre Eigenschaften werden ebenfalls untersucht. Fasern können nur von sehr langen Molekülen gebildet werden. Dazu müssen die Moleküle langgestreckt werden und sich dicht aneinanderlagern. Um stabile Fasern bilden zu können, müssen sich die Moleküle in diesem Zustand stabilisieren. Dies wird z.B. bei Nylon durch Wasserstoff-Brückenbindungen erreicht. Es entstehen sogar kristalline/hoch geordnete Abschnitte, die eine hohe Festigkeit bewirken. Fasern aus PE werden durch die gegenüber H-Brücken deutlich schwächeren Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten, daher sind sie nicht so reißfest. Manche Kunststoffe nicht zur Faser-gewinnung nicht geeignet, weil sie nicht gern geordnete Zustände einnehmen bzw. diese Zustände sich nicht ausreichend stabilisieren lassen, z.B. weil störende Seitenketten vorhanden sind.

Um die Moleküle in diesen geordneten Zustand zu bringen, müssen sie verstreckt werden. Dazu wird werden die Polymere während des Abkühlens einem Zug ausgesetzt, damit sich die zunächst ungerichtet und ungeordnet vorliegenden Molekülketten in Zug-richtung anordnen und stabilisieren können. Das kann man mit einen Bündel aus längeren Fäden demonstrieren, die zunächst ungeordnet auf einem Haufen liegen. Fasst man den Haufen an zwei Enden und zieht daran, richten sich die Fäden überwiegend in Zugrichtung aus.

Zu den Versuchen

1 Thermoplast oder Duroplast?

In diesem Versuch vergleichen die SchülerInnen das Verhalten verschiedener Kunststoffe beim Erwärmen. Anhand der Beobachtungen sollen die SchülerInnen sich Gedanken machen, wie große Molekülketten beschaffen bzw. angeordnet sein müssen, damit sie sich bei Wärme bewegen können oder starr bleiben. Das Angebot von Bausteinen, mit denen sie Modelle konstruieren können (z.B. ZOOB-Bausteine, siehe Abb. 1), soll helfen, die Vorstellungen zu überprüfen. Mit diesen Hilfsmitteln sollen sie aus ihren Beobachtungen schließen, ob es sich bei den untersuchten Kunststoffen um Thermoplasten oder Duroplasten handelt.

Thermoplastische Kunststoffe sind im Alltag weit verbreitet. Wie ihr Name bereits sagt, sind sie unter Wärmeeinfluss plastisch, also formbar. Bei zu großer Wärmezufuhr schmelzen sie. Duroplaste verhalten sich beim Erwärmen vollkommen gegensätzlich. Sie bleiben zunächst starr. Bei größerer Hitze zersetzen sie sich, ohne vorher zu schmelzen.

Dieser grundsätzliche Unterschied ist in der unterschiedlichen Struktur auf molekularer Ebene begründet. In Thermoplasten liegen einzelne Polymerketten vor, die durch zwischenmolekulare Kräfte wie Wasserstoffbrücken oder hydrophobe Wechselwirkungen zusammengehalten werden, deren Bindungsstärke deutlich unter der von kovalenten Bindungen liegt. In den Duroplasten dagegen sind die Ketten kovalent vernetzt, ein Duroplast ist quasi ein einziges Riesenmolekül (Abb. 1). Da die Ketten engmaschig und ohne „Abstandhalter“ miteinander verbunden sind, wird auch durch Wärmezufuhr die Beweglichkeit nicht erhöht. Dafür gibt es sozusagen keinen Spielraum. Stattdessen

werden bei fortgesetzter Energiezufuhr die kovalenten des Duroplasten Bindungen gespalten. Er zersetzt sich in kleinere Bruchstücke.

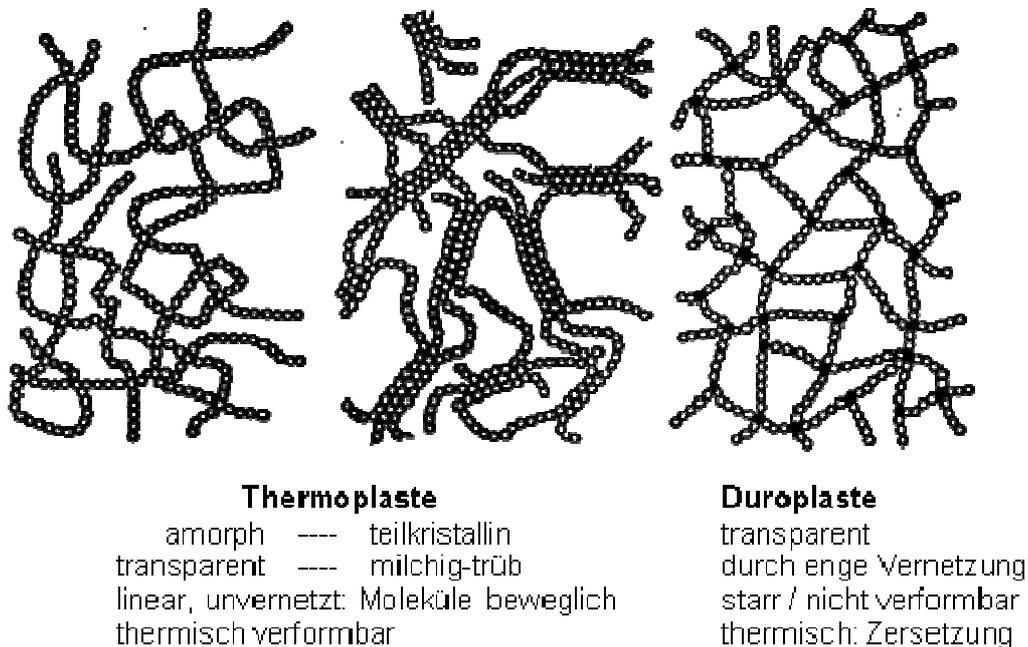


Abb. 1: Schematische Darstellung von Thermoplasten und Duroplasten

Ganz anders sieht es bei den Thermoplasten aus. Bei Erwärmung wächst die Beweglichkeit der einzelnen Molekülketten. Die unvernetzten Ketten können sich im Thermoplasten relativ leicht gegeneinander verschieben. Das führt zur Verformbarkeit. Bei welcher Temperatur ein Thermoplast beweglich wird, hängt von seiner Glasübergangstemperatur ab: Oberhalb dieser Temperatur ist der Kunststoff weich und verformbar, unterhalb fest und nicht formbar.

Erklärung zum Versuch "Thermoplast oder Duroplast?"

Die Kunststoffe in den zur Untersuchung verwendeten Materialien liegen in der Regel nicht rein vor, denn die unterschiedlichsten Additive werden zur Veränderung von Eigenschaften (z. B. Weichmacher) oder des Aussehens (z. B. Farbstoffe) zugesetzt. Daher muss vorher geprüft werden, inwieweit die zugesetzten Stoffe die Eigenschaften der Materialien verändern. Es sollte nur Probenmaterial verwendet werden, dessen Verhalten eindeutige Zuordnungen zulässt.

Der Versuch kann auch mit einem Gasbrenner durchgeführt werden. In diesem Fall muss darauf geachtet werden, dass die Proben bei kleiner Flamme mit etwas Abstand gelinde erwärmt werden, um vorzeitiges Entzünden zu vermeiden.

2 Bauprinzipien von Polymeren

Am Beispiel der Polykondensation sollen die SchülerInnen in dieser Versuchsreihe ein Grundverständnis der Architektur von Makromolekülen gewinnen. Moleküle mit je einer funktionellen Gruppe, zwei (bifunktionell) oder drei (trifunktionell) reaktiven Gruppen werden miteinander zur Reaktion gebracht und so die Dimensionen der Strukturbildung schrittweise erhöht. Die Veresterung wird als Reaktionstyp gewählt, weil sie leicht säu-

rekatalysiert im Reagenzglas durchführbar ist und die verwendeten Säuren und Alkohole ungiftig und gut zu handhaben sind. Die SchülerInnen können bei der Deutung auf eigene Erfahrungen mit Baukästen, in denen Bausteine zu Ketten verbunden werden und auch Verzweigungsstücke einbaubar sind, zurückgreifen. Es wird jedoch auch ein Baukasten zur Verfügung gestellt, der den Nachbau der aus verschiedenen Elementen erlaubt und die möglichen Strukturen veranschaulicht.

Die Reaktion verläuft säurekatalysiert. Das Proton wird vom nicht-bindenden Elektronenpaar des C=O aufgenommen und mesomer stabilisiert, das C-Atom wird elektrophil. Dadurch kann die OH-Gruppe der Alkoholkomponente nucleophil angreifen.

Es muss aber nicht unbedingt ein Katalysator zugefügt werden, weil bereits Säuren als Edukte eingesetzt werden. Unter Zugabe von einer starken Säure verläuft die Reaktion sehr viel schneller, allerdings auch intensiver, sodass das Produkt sehr schnell verkohlt. Die oft als Katalysator vorgeschlagene konzentrierte Schwefelsäure ist außerdem stark ätzend und für Schülerversuche nicht geeignet.

Um das Verständnis für den Vorgang der Polymerbildung und die von einem thermoplastischen Polymer zum Duroplasten weiterführende Reaktion zu erlangen, wird die Kondensationsreaktion mit unterschiedlichen Monomeren systematisch untersucht. Dabei wird die Zahl der funktionellen Gruppen der Alkohole und Säuren schrittweise erhöht (Tab. 1).

Tab. 1: Übersicht über die eingesetzten Monomere

Funktionelle Gruppen	Alkoholkomponente	Säurekomponente	Produkt
1 - 1	Ethanol	Essigsäure	einzelnes Molekül
2 - 2	Ethandiol (Glykol)	Glutarsäure	Polymerkette
2 - 3	Ethandiol	Citronensäure	vernetztes Polymer
3 - 3	Glycerin	Citronensäure	vernetztes Polymer

Das aus monofunktionellen Bausteinen kein Polymer entstehen kann, wird den meisten Schülern leicht plausibel erscheinen. Aus bifunktionellen Bausteinen entstehen Polymerstränge, die jedoch keine Möglichkeit haben, sich untereinander zu verbinden. Sie weisen die typisch thermoplastischen Eigenschaften auf, sie lassen sich mehrfach hintereinander durch Erwärmung verflüssigen und durch Abkühlung wieder verfestigen. Erst wenn mindestens einer der Bausteine trifunktionell ist, besteht die Möglichkeit, dass sich die Polymerketten vernetzen. Dass die Reaktion stufenweise verläuft - zunächst bilden sich thermoplastische Polymerstränge, die sich erst im weiteren Reaktionsverlauf vernetzen - kann im Versuch gut nachvollzogen werden. Beim Einsatz von zwei trifunktionellen Bausteinen ist der Übergang zu einer duroplastischen Masse schneller zu erkennen.

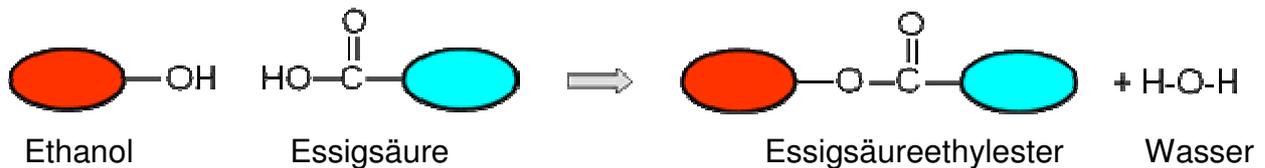
Der Zusammenhang zwischen der Anzahl an funktionellen Gruppen und den daraus erzielbaren Produkten kann den Schülern in der Auswertungsphase auch durch ein Spiel einmal verdeutlicht werden. Jede/r Schüler/in stellt einen Baustein dar. Die Monofunktionalität erreicht man, indem jede/r Schüler/in eine Hand in die Hosen- oder Kitzeltasche steckt. Dann bleibt nur die andere Hand, um "eine Bindung" mit einem anderen Baustein - also Schüler/in - einzugehen. Am Ende sind nur "kleine Moleküle" aus zwei SchülerInnen vorhanden. Hat jede/r Schüler/in beide Hände zur Verfügung, können sie eine Kette bilden - ein Polymerstrang entsteht. Sind einige Schüler sogar tri-

funktionell, d.h. sie können mit einem Fuß noch zusätzlich eine Bindung eingehen, kann sich die Klassengemeinschaft vernetzen. Legt man vorher die Regel fest, dass ein Fuß zum Eingehen einer Bindung nur direkt neben den Fuß eines anderen Schülers gestellt werden darf, stellen die Schüler ganz schnell fest, dass das Polymer schon durch das Eingehen weniger "Fußverbindungen" sehr unbeweglich wird, also duroplastische Eigenschaften erhält. Dieses aktive Spiel führt neben dem Bausteinmodell zu einem „körperlichen“ Nachempfinden, das sich gut einprägen sollte. Es greift antropomorphe Deutungsmuster auf, in denen die Kinder in die Rolle der Moleküle schlüpfen.

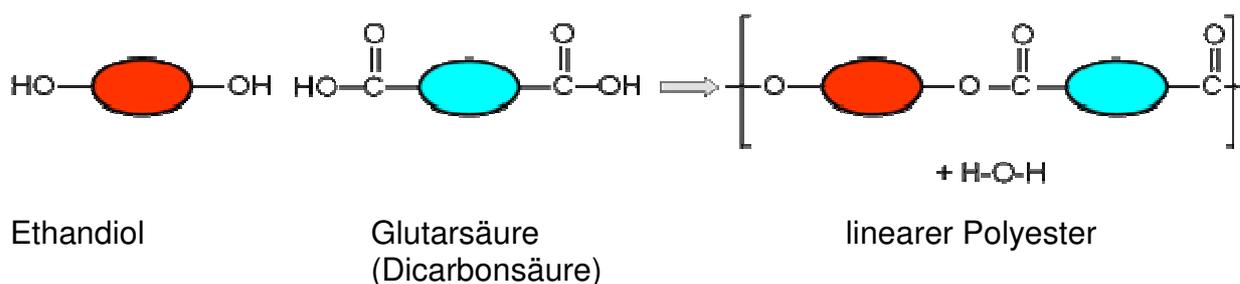
Erklärung zum Versuch „Bauprinzipien von Polymeren“

Als Beispiele für **monofunktionelle** Bausteine werden Ethanol und Essigsäure eingesetzt. Die Reaktion der Ausgangssubstanzen zu einer neuen Substanz mit anderen Eigenschaften ist zwar optisch nicht erkennbar.

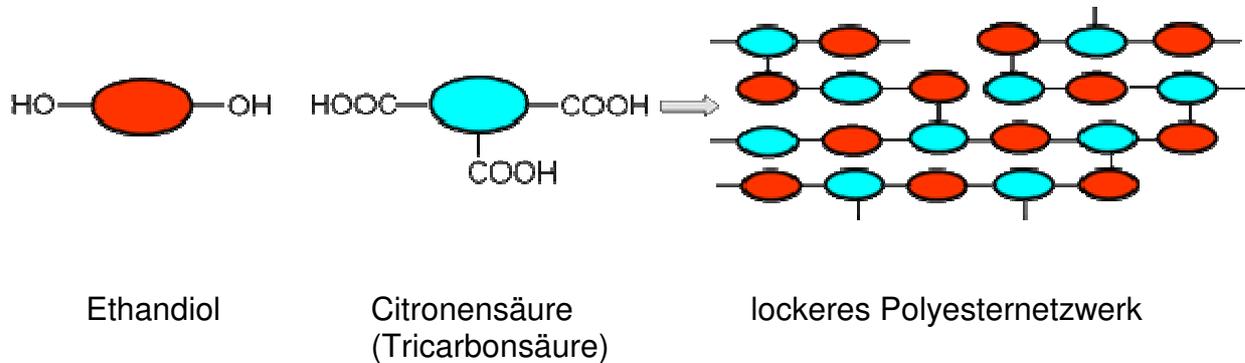
Dennoch kann das Reaktionsprodukt ohne großen analytischen Aufwand allein durch seinen typisch esterartigen aromatischen Geruch sehr einfach nachgewiesen werden. Die Ausgangssubstanzen weisen ebenfalls einen typischen Geruch auf, der im Reaktionsverlauf verschwindet.



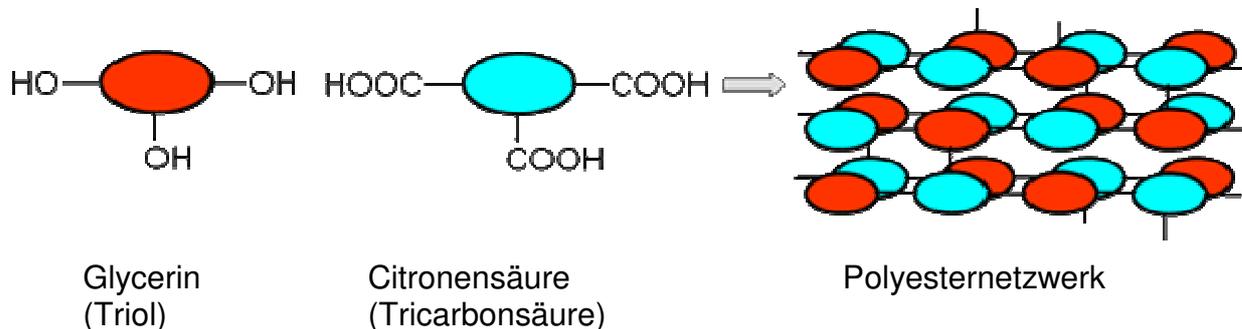
Bei der Reaktion der **bifunktionellen** Bausteine Ethandiol und Glutarsäure entsteht ein farbloses, klares und viskoses Produkt mit thermoplastischen Eigenschaften. Auch bei längerem Erhitzen verändert es seine Eigenschaften nicht weiter. Beim Abkühlen wird es sehr zäh und beinahe fest. Durch erneuten Erwärmen lässt sich das Produkt wieder verflüssigen.



Lässt man dagegen Ethandiol und Citronensäure, eine Tricarbonsäure, miteinander reagieren, entsteht zunächst ebenfalls ein klares, farbloses, viskoses Produkt. Erhitzt man das entstandene Produkt noch weiter, wirkt dieses nach einiger Zeit nicht mehr flüssig, sondern wird zu einer festen schaumartigen Substanz, die sich zunächst gelblich-braun verfärbt und bei weiterem Erhitzen rauchend verkohlt. Das Produkt pyrolysiert.



Mit den Edukten Glycerin und Citronensäure, die beide je drei funktionelle Gruppen tragen, lässt sich dieser Verlauf beschleunigen. Nach einer kürzeren Übergangsphase mit einem farblosen, klaren Produkt verfärbt sich dieses schnell braun und dann schwarz und verkohlt schließlich.



Bei der Verwendung von wasserfreien Edukten kann zusätzlich die Abspaltung von Wasser durch getrocknetes Kupfersulfat-Papier, das im oberen Bereich des Reagenzglases platziert wird, nachgewiesen werden. Das Papier färbt sich im Verlauf der Reaktion blau, weil das wasserfreie weiße CuSO_4 in das blaue Pentahydrat $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ umgesetzt wird.

3 Veresterung von Glycerin mit unterschiedlichen Säuren

Dieser Versuch hat grundsätzlich die gleiche Intention wie Versuch 3.2 Bauprinzipien von Polymeren, ist jedoch nicht so komplex aufgebaut. Die dort aufgeführten grundsätzlichen Erläuterungen gelten auch hierfür.

Die Alkoholkomponente bleibt in allen Ansätzen gleich, nur die Säurekomponente wird systematisch variiert. Natürlich wäre es auch möglich, die Alkoholkomponente zu variieren und die Säurekomponente konstant zu halten. Mit Glycerin ist jedoch ein einfacherer Versuchsaufbau zu realisieren, als es mit gängigen ein- oder zweiwertigen Alko-

holen möglich wäre, da dann aufgrund ihrer Entzündlichkeit nicht mit dem Gasbrenner gearbeitet werden könnte.

Erklärung zum Versuch „Veresterung von Glycerin mit unterschiedlichen Säuren“

In allen drei Ansätzen wird Glycerin als trifunktioneller Baustein verwendet, die eingesetzten Säuren unterscheiden sich in der Anzahl ihrer Säuregruppen und damit ihrer Kopplungsfähigkeit. Bei der Reaktion von Essigsäure mit Glycerin kann kein Polymer entstehen, da die Säure nur eine Bindung eingehen kann.

Bei den Ansätzen mit Glutar- bzw. Citronensäure ist die Lage anders. Glutarsäure hat zwei funktionelle Gruppen, kann also Kettenmoleküle aufbauen. Da Glycerin drei funktionelle Gruppen hat, kann es sogar Ketten vernetzen. Es entsteht als Endprodukt kein reiner Thermoplast, sondern im Verlauf der Reaktion kommt es zu Vernetzungen. Bricht man die Reaktion rechtzeitig ab, erhält man ein Produkt, das thermoplastische Eigenschaften besitzt. Wird Glutarsäure im Überschuss eingesetzt, verzögert sich der Übergang zum Duroplasten.

Die Reaktion von Glycerin mit Citronensäure führt ebenfalls erst zu einem thermoplastischen Produkt, bei weiterem Erhitzen bildet sich dann eine duroplastische Masse.

Auch hier lässt sich bei der Verwendung von wasserfreien Edukten die Abspaltung von Wasser durch getrocknetes Kupfersulfat-Papier nachweisen.

Der allmähliche Übergang vom Thermoplasten zum Duroplasten verläuft bei diesem einfachen Reagenzglasversuch uneinheitlich. So kann die Masse an stärker erhitzten Stellen schneller duroplastisches Verhalten zeigen und bereits verschmoren, während an den äußeren Rändern noch ein klarer geschmolzener Thermoplast fließt (Abb. 2). Es ist daher wichtig, das Reagenzglas beim Erhitzen immer in Bewegung zu halten (zu schütteln), um eine möglichst gleichmäßige Erhitzung zu erzielen.



Abb. 2: Reaktionsgemisch aus Glycerin und Citronensäure beim Übergang vom Thermo- zum Duroplasten

4 Umformung von PET und Vergleich einiger Eigenschaften mit PE

PET ist die Kurzbezeichnung für Polyethylenterephthalat, einem thermoplastischen Kunststoff, der durch Polykondensation aus den Monomeren Ethandiol und Terephthalsäure unter Wasserabspaltung gewonnen wird. Es wird unter anderem zur Herstellung von Getränkeunststoffflaschen, aber auch für hochwertige Folien verwendet. Recyclingcode für PET ist 01.

Bei PE handelt es sich um Polyethen, gewöhnlich als Polyethylen bezeichnet, das durch Polymerisation von Ethen hergestellt wird. PE wird in unterschiedliche Produkttypen eingeteilt, die beiden wichtigsten sind PE-LD und PE-HD. PE mit schwach verzweigten Ketten weist eine höhere Dichte auf (i.d.R. $0,94 - 0,97 \text{ g/cm}^3$) und wird daher als PE-HD bezeichnet. HD steht dabei für "high density". Diese Form wird hauptsächlich zur Herstellung von Behältern verwendet. Sein Recyclingcode lautet 02. PE-LD mit geringerer Dichte - also "low density" - (ca. $0,92 - 0,93 \text{ g/cm}^3$) ist stärker verzweigt. Es trägt den Recyclingcode 04 und wird überwiegend zur Folienproduktion eingesetzt.

Die Polymerisation kann auf zwei unterschiedlichen Wegen verlaufen. Die radikalische Polymerisation unter sehr hohem Druck führt zu PE, das zusätzliche Seitenketten enthält. Daher können die Moleküle nicht so eng zusammenliegen, die Dichte ist also geringer, PE-LD. Für die Herstellung von PE-HD wird die Polyadditionsreaktion mit Ziegler-Natta-Katalysatoren angewendet.

Erklärung zum Versuch „Umformung von PET und Vergleich einiger Eigenschaften mit PE“

Reines PE ist bei Raumtemperatur relativ weich, man kann es sogar mit dem Fingernagel einritzen. PET weist im Vergleich dazu eine spürbare Sprödigkeit auf. Ursache für diesen Unterschied ist die Glasübergangstemperatur der beiden Materialien. Sie kennzeichnet den Übergang vom spröden oder glasartigen Zustand in den weichen Zustand eines Kunststoffes und wird daher auch "Erweichungstemperatur" genannt. Sie ist eine charakteristische Kenngröße von Polymeren und hängt im Wesentlichen von ihrer Struktur ab. Ihre Größe vermittelt einen Anhaltspunkt über die Formbeständigkeit des Kunststoffes bei Wärmeeinwirkung. Man kann auch verschiedene Materialien anhand ihrer Glasübergangstemperaturen unterscheiden. Die Glasübergangstemperatur von PE-LD liegt bei $-100 \text{ }^\circ\text{C}$, von PE-HD bei -70°C .

PE wird also üblicherweise im weichen Bereich angewendet. Anders bei PET, bei einer Glasübergangstemperatur von $+70$ bis $80 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt der Hauptanwendungsbereich im spröden Zustand.

Während bei diesem Versuch PE schon zu Beginn, also bei Raumtemperatur im weichen Zustand ist, wird dieser für PET erst im Versuchsverlauf, also durch Erhitzen erreicht. PE schmilzt im Temperaturbereich um $140 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Schmelzpunkt von PET liegt über $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

Aus PE lassen sich schon nach kurzen Erhitzen mit kleiner Flamme zunächst lange Fäden ziehen, beim weiteren Erwärmen reißen die Fäden dann aber schnell. Die aus PET gezogenen Fäden sind wesentlich länger und stabiler. Die PET-Fäden können im warmen Zustand sogar noch verstreckt werden, so dass der Faden durchaus mehrere Meter lang werden kann. Dagegen ist das verflüssigte PE gut gießbar, die entstandene Folie ist allerdings etwas klebriger als übliches PE.

PET-Artikel müssen sehr hoch erhitzt werden, um gießbar zu werden. Bedingt durch Fremdzusätze (Additive) kann das Material schon beginnen, zu verschmornen. Einfacher ist es oft, die flüssig gewordene Masse in der für das Schmelzen verwendeten Aluschale erkalten zu lassen und sie nicht in die Glaspetrischalen zu gießen. Da die PET-Folie nach dem Erkalten sehr spröde ist, sollte sie möglichst im warmen Zustand aus der Schale gezogen werden. Ansonsten springt sie. Ursache hierfür ist ebenfalls die im Vergleich zu PE höhere Glasübergangstemperatur: Im weichen Zustand können die Molekülketten aneinander vorbeigleiten, aber im harten Glaszustand können die Moleküle aber nicht ausweichen. Ist die einwirkende Kraft zu groß, bricht der Kunststoff auseinander.

5 Herstellung von Nylon

Die industrielle Produktion von Nylon erfolgt mit einem anderen Verfahren als das im Versuch verwendete. Nylon wird im sogenannten Schmelzspinnverfahren hergestellt. Dazu werden die Monomere Adipinsäure und 1,6-Diaminohexan gemischt und erhitzt, bis eine Schmelze entsteht. Diese Schmelze wird durch feine Düsen gepresst. Der Durchmesser der Düsen bedingt später die Faserstärke. Die Fasern werden gekühlt und anschließend durch sehr schnelles Aufwickeln verstreckt, d. h. auf ein Vielfaches ihrer Länge gezogen. Durch dieses Verstrecken verändern die Polymerketten ihre Lage, sie richten sich zur Faserachse aus.

Die fadenförmigen Makromoleküle im Nylon können sich aufgrund ihrer Größe nicht ohne weiteres in ein Kristallgitter einordnen. Nur in kleinen Abschnitten können die Ketten kristalline, also geordnete Bereiche ausbilden, in denen die Makromoleküle parallel neben einander gelagert sein können. Vor dem Verstrecken liegen die kristallinen Bereiche ungeordnet vor. Durch das Verstrecken werden sie parallelisiert und dabei vermehrt. Dadurch werden die Fasern elastischer und gleichzeitig erhöht sich die im Material Reiß- und Zugfestigkeit (Abb. 3). Da die Makromoleküle untereinander wechselwirken, insbesondere Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, behalten die Moleküle eine solche Anordnung bei, wenn sie einmal erreicht ist. Die Ketten können nicht mehr aneinander vorbei gleiten. Dadurch wird eine hohe Zugfestigkeit erreicht, denn die Faser kann kaum noch gedehnt werden.

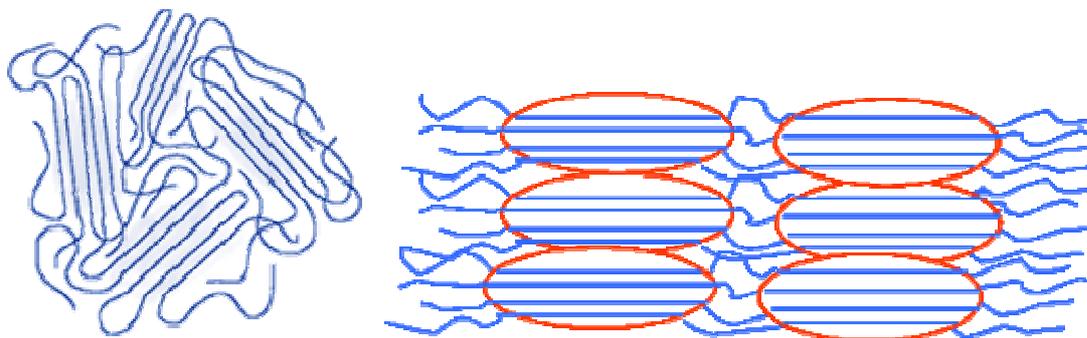


Abb. 3: Anordnung der Molekülketten vor und nach dem Verstrecken [9]

Erklärung zum Versuch „Herstellung von Nylon“

Der vorgestellte Versuch zur Nylonherstellung ist ein gängiger Schulversuch und sehr einfach durchzuführen. Diaminohexan wird in Wasser gelöst, die Zugabe von etwas

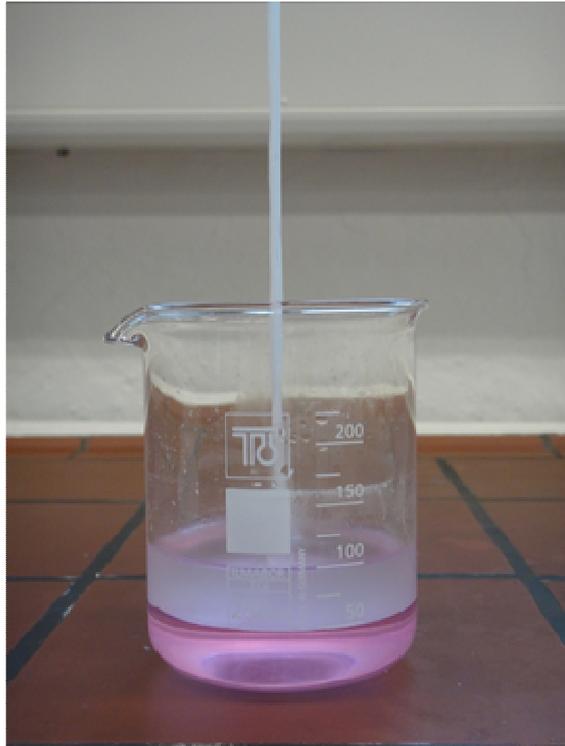


Abb. 5: Herstellung von Nylonfäden durch Grenzflächenreaktion

Der Versuch ist grundsätzlich auch mit Adipinsäure anstelle von Adipinsäuredichlorid durchführbar, allerdings nur im sauren Milieu. Die Protonen sind als Katalysatoren erforderlich, um die Carboxylgruppe zu aktivieren. Das Proton wird vom nicht-bindenden Elektronenpaar des C=O aufgenommen und somit positiv geladen. Die Ladung wird mesomer stabilisiert, die andere Grenzstruktur hat die positive Ladung am Carbonyl-C. Damit ist dessen Elektrophilie erhöht, die Aminogruppe kann nucleophil angreifen. Das Öffnen der π -Bindung ist essentiell für eine Veresterung, auch wenn man das Säurechlorid einsetzt. Das Säurechlorid ist deutlicher reaktiver als die Säure.