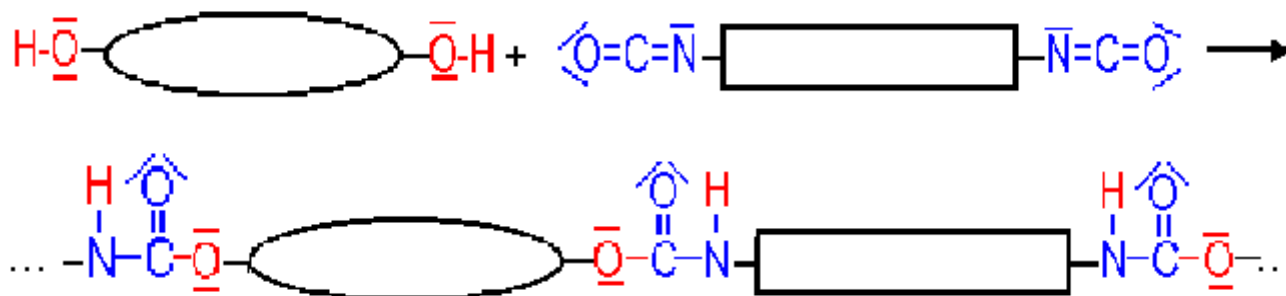


### Gruppe 13:

### Polyurethan auf der Basis von Rizinusöl

#### Reaktion:



#### Chemikalien:

Eingesetzte Stoffe	Gefahrensymbole	R- und S- Sätze	Einsatz in der Schule [1]
Rizinusöl	-	-	unbegrenzt
Diphenylmethan-4,4-diisocyanat	Xn	R 20-36/37/38-42/43 S1/2-23-36/37-45	Sekundarstufe II

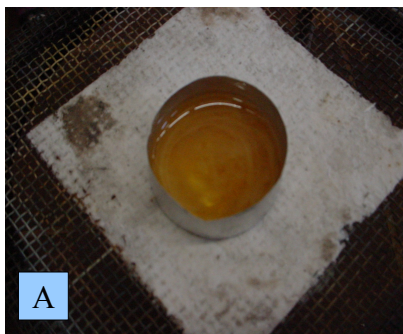
#### Materialien:

Alufolie, Dreifuß, Reagenzglas, Pinzette, Feuerzeug, Alu-Teelichtbehälter

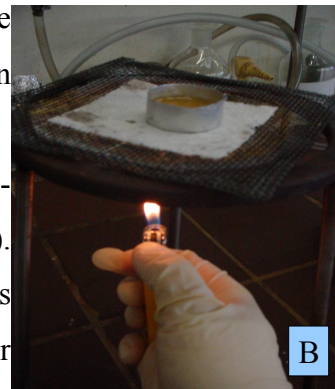
#### Durchführung:

In einem Reagenzglas werden 4g Rizinusöl mit 1,3 mL Diphenylmethan-4,4-diisocyanat vermengt und gut mit dem Glasstab durchgerührt. Anschließend schüttet man das Gemisch in einen Alu-Teelichtbehälter und erhitzt für kurze Zeit vorsichtig mit kleiner Flamme (Vorsicht: größere Flammen, zum Beispiel Bunsenbrenner, kann den überlaufenden Schaum in Brand setzen) bis die Reaktion einsetzt (Pinzette einsetzen).

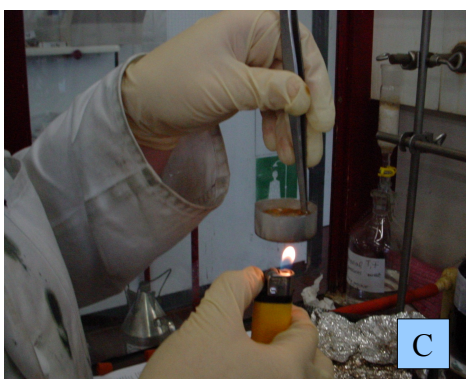
### **Beobachtung:**



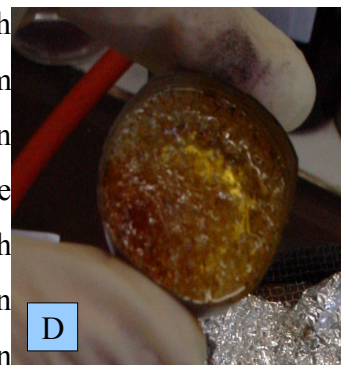
Beim Vermengen des klaren dickflüssigen Rizinusöl mit dem orange-braunen Diphenylmethan-4,4-diisocyanate erhält man eine leicht trübe gelblich-braune dickflüssige Masse (Foto A). Zunächst habe ich versucht das Gemisch in der Alu- Teelichtbehälter



auf einem Dreifuß zu erhitze (Foto B), was jedoch keine Reaktion hervorrief.



Aus diesem Grund versuchte ich das Gemisch direkt unter dem Alu- Teelichtbehälter zu erhitzen (Foto C). Nun begann die Reaktion im Gemisch, jedoch schlug es nur leichte Bläschen und wurde fest (Foto D). Ein



Aufschäumen konnte auch nach drei weiteren Durchführungen **nicht** beobachtet werden.

### **Entsorgung:**

Der erhaltende „Schaum“ kann samt Alu-Teelichtbehälter abgekühlt in den Feststoffbehälter gegeben werden.

### **Fachliche Analyse:**

#### Allgemeines zum Thema Kunststoffe:

Kunststoffe werden generell durch schrittweises Aneinanderfügen von Monomeren zu langen Ketten – den Polymeren – hergestellt, wobei grundsätzlich zwischen Kettenpolymerisation (auch Kettenreaktion) und Stufenpolymerisation (auch Stufenreaktion) unterschieden wird.

Kettenpolymerisationen

#### **Kettenpolymerisation**

Bei einer Kettenpolymerisation beginnt das Wachstum mit einem Molekül, an das sukzessive weitere Monomere addiert werden. Das die Polymerisation startende Molekül nennt man Initiator oder Starter, das auf diesen aufwachsende heißt Monomer. Die Zahl der Monomere, aus denen das

Polymer letztendlich besteht, ist der Polymerisationsgrad. Der Polymerisationsgrad kann durch das Verhältnis von Monomer zu Initiator eingestellt werden.

Man unterscheidet dabei folgende Reaktionsmechanismen:

#### Radikalische Polymerisation

Bei der radikalischen Polymerisation werden die Wachstumsreaktionen durch Radikale initiiert und fortgepflanzt. Sie ist verglichen mit anderen Kettenreaktionen unempfindlich, leicht zu kontrollieren und liefert schon bei recht kleinen Umsätzen hohe Polymerisationsgrade. Sie wird daher vor allem bei der Herstellung von billigen Kunststoffen, wie LD-PE, PS oder PVC eingesetzt.

#### Ionische Polymerisation

Bei ionischen Polymerisationen werden die Wachstumsreaktionen durch ionische Spezies initiiert und fortgepflanzt.

#### Metallorganische Katalysatoren

Diese Polymerisationen finden in Gegenwart von Katalysatoren statt. Beim Katalysator handelt es sich um einen Metallkomplex (Verbindung aus Metallatomen, umgeben von weiteren Spezies), der in der Lage ist die wachsende Kette zu binden. Die Addition weiterer Monomere geschieht durch Einschub (Insertion) des Monomers zwischen wachsende Kette und Katalysatorspezies. Resultat ist ein höherer Ordnungsgrad der entstehenden Polymere, sowie ein geringerer Verzweigungsgrad. Aufgrund dieser reguläreren Struktur erfolgt auch die Packung der einzelnen Ketten im Festkörper effizienter, der Kunststoff wird dichter. Die zur Zeit industriell wichtigste Katalysatorklasse sind die der Ziegler-Natta-Katalysatoren. Eine Rolle spielt dies zum Beispiel bei der Herstellung von Polyethylen.

Bei *Low-Density-Polyethylen* (LD-PE) handelt es sich um in der Gasphase polymerisiertes Ethen, mit geringem Ordnungsgrad, vielen Seitenverzweigungen und geringer Dichte. Diesen Kunststoff findet man vor allem als transparente oder auch gefärbte Verpackungsfolie von Getränkeflaschen, Büchern, CDs, etc.

*High-Density-Polyethylen* wird mit einem metallorganischen Katalysator im Ziegler-Natta-Verfahren hergestellt, es resultiert ein Polymer mit hohem Ordnungsgrad, wenigen Verzweigungen und hoher Dichte. Dieser Kunststoff findet beispielsweise Verwendung als Material für Autotanks, Benzinkanistern etc.

### **Stufenpolymerisationen**

Im Gegensatz zur Kettenpolymerisationen erfolgt in Stufenpolymerisationen die Bildung der Polymere nicht durch Initiation einer wachsenden Kette, die weiter sukzessive Monomer addiert,

sondern durch direkte Reaktion der Monomere untereinander. Diese Reaktion kann unter Freisetzung eines Nebenprodukts wie Wasser (Polykondensation) oder durch einfache Addition der Monomere zu einer neuen Spezies (Polyaddition) erfolgen.

### Polykondensation

Bei Polykondensationen erfolgt die Bildung der linearen Kette durch intermolekulare Reaktion bifunktioneller Polymere unter Abspaltung einer kleineren Spezies, wie beispielsweise Wasser.

Beispiel Polyamide:



### Polyaddition

Bei Polyadditionen erfolgt die Bildung des Polymers durch Addition der einzelnen Monomere untereinander, ohne die Bildung von Nebenprodukten.

Beispiel Polyurethane:



Isocyanate reagieren dabei mit Alkoholen in einer Additionsreaktion zu sogenannten Urethanen. Auch hier gilt: setzt man bifunktionelle Monomere ein, erfolgt die Bildung langer linearer Ketten. Auf diese Weise hergestelltes Polyurethan wird für Armaturenbretter, Lacke, Klebstoffe etc. verwendet. Setzt man der Polymerisationsmischung Wasser zu, reagiert dieses mit den Isocyanaten zu Aminen und Kohlenstoffdioxid. Das in der Mischung freiwerdende CO<sub>2</sub> wird in Form von Bläschen in den Kunststoff eingeschlossen, so dass man einen Schaumstoff erhält. Polyurethanschaumstoff wird für Matratzen, Sitzmöbel, Schwämme, etc. verwendet. [4]

### Außerdem gilt folgende Charakteristika der Kunststoffe:

Lassen sich Kunststoffe bei Hitzezufuhr verformen, so bezeichnet man sie als Thermoplaste, sind sie hingegen hitzebeständig, so sind es Duroplaste. Elastische Kunststoffe nennt man Elastomere. Die unterschiedlichen Eigenschaften dieser Kunststoffe sind auf die Anordnung der Molekülketten zurückzuführen.

### Thermoplast:

Hier liegen die Makromoleküle hauptsächlich linear, also wenig verzweigt vor. Führt man einem Thermoplast Hitze zu, so können die Moleküle sich gegeneinander verschieben (aneinander vorbeigleiten).

### Duroplast:

Die Makromoleküle dieser Kunststoffart sind miteinander eng vernetzt. Es liegen zwischen den Molekülen feste Bindungen vor. Bei zu hoher Temperatur zerreißt das Netz, so dass hier keine Verformbarkeit vorliegt.

### Elastomere:

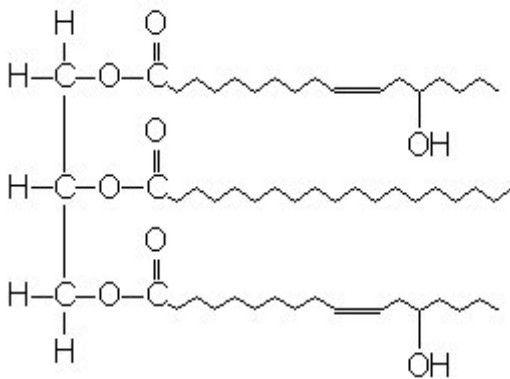
Die Makromoleküle dieser Stoffgruppe bildet ähnlich wie bei den Duroplasten eine Netzstruktur aus, jedoch ist hier das Netz weitmaschiger. Bei mechanischer Belastung wie z.B. Dehnen wird das Netz auseinander gezogen, es kehrt jedoch danach wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurück.

[5]

### Zum Versuch:

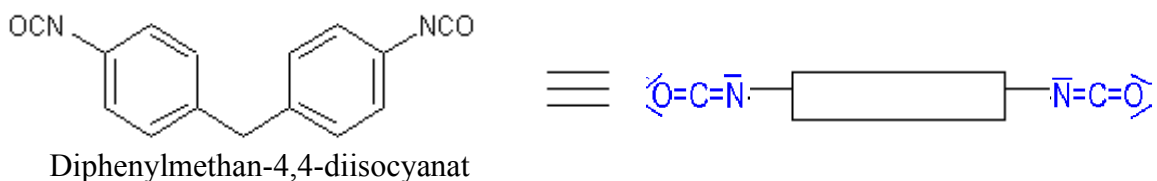
Im folgenden Versuch handelt es sich um die Herstellung eines Polyurethans also (siehe oben) um eine Polyaddition. Dabei reagieren die zwei Komponenten Diphenylmethan-4,4-diisocyanat und Rizinusöl miteinander.

Rizinusöl besteht hauptsächlich aus dem einem Triglycerid der Rizinolsäure [7]:

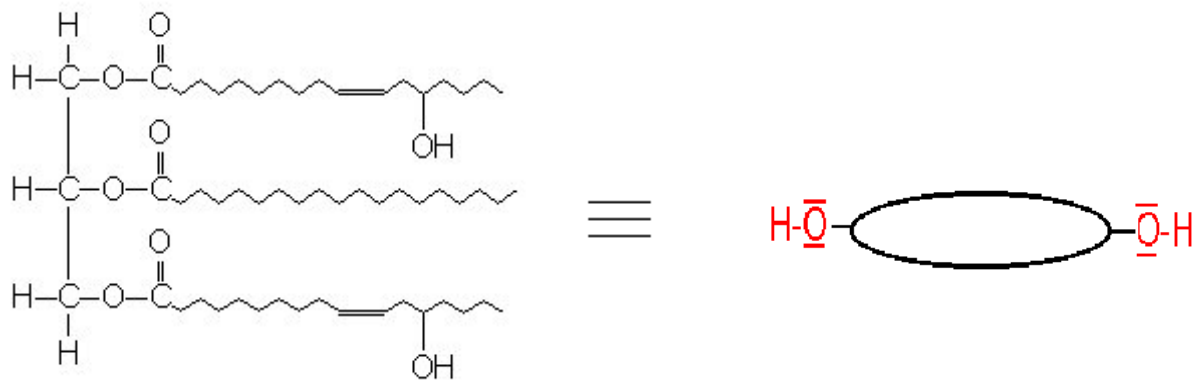


Rizinusöl

Im folgenden sollen folgende Vereinfachungen dienen:



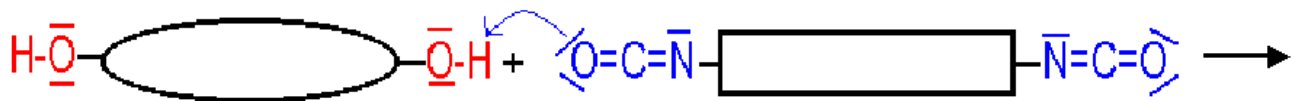
Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat



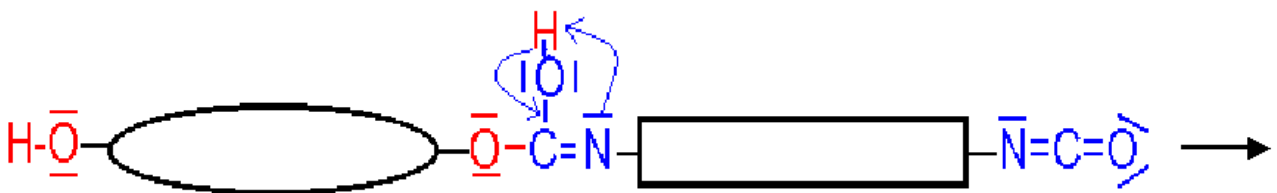
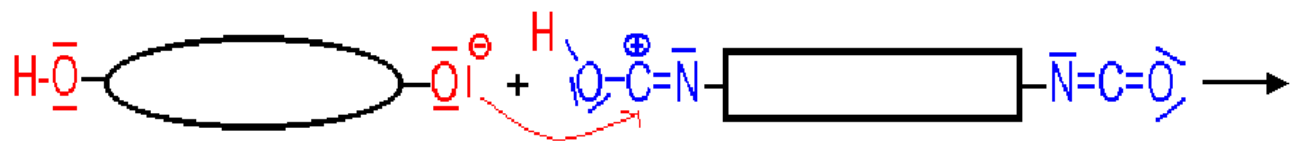
Reaktionsmechanismus:

Rizinusöl und Diphenylmethan-4,4-diisocyanat reagieren im Verlauf einer Polyaddition zu einem Polyurethan.

Im ersten Schritt wird der Alkohol durch die Isocyanatgruppe deprotoniert.

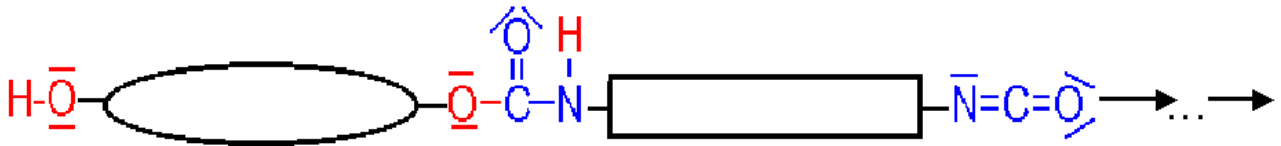


Dadurch entsteht eine positive Ladung am Kohlenstoff der Isocyanatgruppe und ein Alkoholat-Ion. Das Alkoholat-Ion greift nun nucleophil am positiv geladenem Kohlenstoffatom an. Es bildet sich eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung aus.

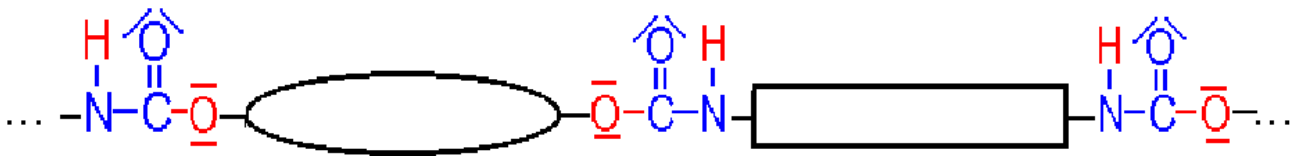


Das Stickstoffatom greift nun das Proton der Hydroxy-Gruppe ab. Es kommt zur Ausbildung einer

Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung (Triebkraft dieser Reaktion)

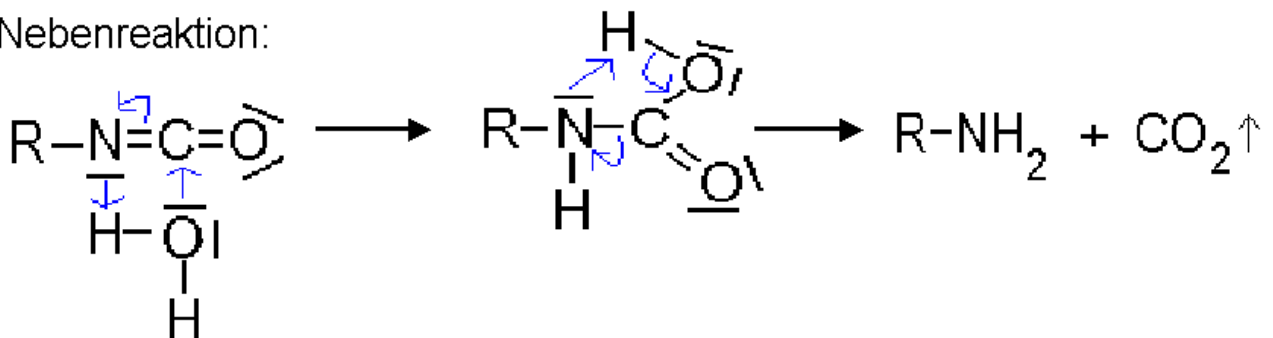


Da das Rizinusöl und das Diphenylmethan-4,4-diisocyanatmolekül mehrere funktionelle Gruppen besitzen, können an diesen noch weitere Additionsreaktionen stattfinden, bis man zum Schluss ein dreidimensionales Gerüst eines Polyurethans erhält.



Normalerweise ist PUR eine glasartige Substanz. Wasser reagiert mit der Isocyanat-Komponente rasch zu Carbaminsäure. Diese zerfällt als freie Säure spontan zu einem Amin und  $\text{CO}_2$ . Das Diisocyanat reagiert also mit dem im Rizinusöl vorhandenen Wasser (weiterer Inhaltsstoff). Dabei wird Kohlenstoffdioxid freigesetzt, das gasförmig aus dem System entweicht und den Schaumstoff aufbläht. Es entsteht der Polyurethanschaum (PUR).

Nebenreaktion:

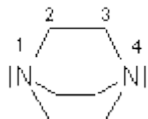


[Quelle: 2]

Früher mischte man deshalb zum Aufschäumen von PUR zur Reaktionsmischung immer etwas Wasser hinzu.

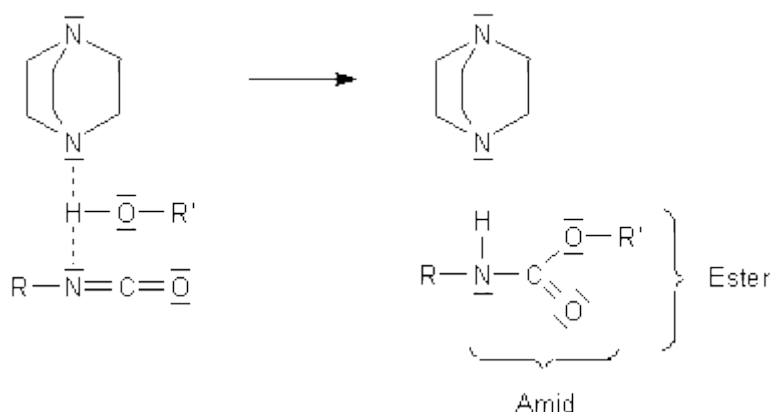
Wenn jedoch die Ausgangsstoffe von vornherein wasserhaltig (sowie bei uns) sind, sollte das Aufschäumen auch ohne Wasserzusatz funktionieren.

Da der Versuch nicht im gewünschten Ausmaß funktioniert hat, kann an der geringen Reaktivität der Naturstoffe liegen. Es wäre also von Vorteil wenn man einen Aktivator wie zum Beispiel 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan zugesetzt hätte.



1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan

Ein solches tertiäres Amin (stärkere Base als die Isocyanatgruppe) kann den Alkohol deprotoniert den Alkohol. Das Endprodukt der Mechanismen ist dasselbe.



[Quelle: 9]

### **Methodisch- Didaktische Analyse:**

Der zeitliche Aufwand für diesen Versuch ist eher gering. Die Vor- sowie Nachbereitung ist in einer Fünf-Minuten-Pause machbar, die Durchführung dauert ca. 10 Minuten. Der apparative Aufwand ist ebenso gering und bei der Verwendung von Alu-Teelichtbehältern zudem sehr kostengünstig. Der finanzielle Aufwand hält sich auch bei den Chemikalien in Grenzen, da man Rizinusöl in der Apotheke sehr günstig erhalten kann (ca. 1,20 Euro für 50 g).

Da der Versuch leider nicht ganz zeigt was er zeigen soll ist er in dieser Form aus didaktischen Gründen für den Unterricht nicht einsetzbar. Ein Versuch bei dem die Gefahr sehr hoch ist, dass er nicht funktioniert kann nur zu Spekulationen führen und wird den Schülern auch bei noch so einleuchtender Theorie nicht glaubwürdig erscheinen. Methodisch ist dieser Versuch also nicht sehr wertvoll und kann entweder durch ähnliche Versuche (siehe Quelle 8: Herstellen eines Naturstoff-Reaktivklebers) ersetzt werden oder man versucht ob er bei Zugabe eines Aktivators wie dem 1,4-

Diazabicyclo[2.2.2]octan besser funktioniert.

Es lohnt sich jedoch sich ähnliche Versuche auszusuchen, da sie sehr erstaunliche Effekte zeigen und eine sehr wichtige Theorie dahinter steht. Zudem ist der Alltagsbezug sehr groß und die Herstellung von Polyurethanen im Unterricht kann somit viele interessante Gesprächsthemen hervorbringen.

Die Einbindung solcher Versuche kann am besten in der 11 Klasse beim Thema Kohlenstoffchemie II anbringen. Hier behandelt man das Unterthema synthetische Makromoleküle. Ich würde die Herstellung eines Polyurethans direkt vor der Besprechung der Anwendung von Kunststoffen ansiedeln, da man so eine gute Überleitung schaffen kann.

Fazit: Leider funktioniert dieser Versuch nach der mir zugeteilten Versuchsvorschrift nicht, es empfiehlt sich jedoch weitere Versuche zu diesem Thema auszutesten, da den Schülern eine solche doch recht spektakuläre Durchführung, die mit so viel Inhalt gefüllt ist nicht vorenthalten werden sollte. Je nach Gefährlichkeit der eingesetzten Chemikalien könnte man einen solchen Versuch auch als Schülerexperiment durchführen lassen, ich denke jedoch das ein solcher Effekt- Versuch durchaus auch spektakulär genug ist wenn ihn nur der Lehrer durchführt, zumal bei schlechter Durchführung eine ganz schöne Sauerei entstehen kann. Zudem sollte man bedenken das der entstehende Polyurethanschaum brennbar ist.

### **Literatur:**

1. Soester-Liste
2. Experimentalvortrag zum Thema Kunststoffe, Anette Rudy, WS 2004/05
3. Experimentalvortrag zum Thema Kunststoffe, Stefan Burgmeister, SS 2003
4. <http://de.wikipedia.org/wiki/Kunststoff>
5. Wissensspeicher Chemie; Klaus Sommer, Karl-Heinz Wunsch; Volk und Wissenverlag; Berlin 1996
6. CD Römpp Chemie Lexikon – Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995
7. <http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/haus/v117.htm>
8. <http://www.experimentalchemie.de/versuch-027.htm>
9. <http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/nachwroh/polyuret.htm>