

Praktikum zur Organischen Chemie für Studierende des Lehramts

WS 2010/11

Praktikumsleitung: Dr. Reiß

Assistent(in): Julia Konen

Name: Johannes Hergt

Datum: 20.12.2010

Gruppe 13: Polymere

Assi-Versuch: Plexiglasherstellung

(Polymerisation von Methacrylsäuremethylester)

Zeitbedarf

Vorbereitung: 10 Minuten

Durchführung: 30 Minuten

Nachbereitung: 5 Minuten

Reaktionsgleichungen

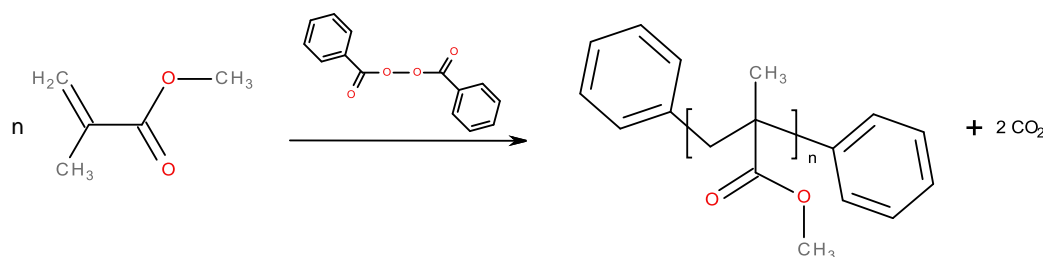


Abb. 1: Radikalische Polymerisation von Methacrylsäuremethylester.

Chemikalien [2,3]

Tab. 1: Verwendete Chemikalien.

Eingesetzte Stoffe	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole	Schul-einsatz
Methacrylsäuremethylester	$C_5H_8O_2(s)$	5 mL	11-37/38-43	(2)-24-37-46	F, Xi	S1
Dibenzoylperoxid	$C_{14}H_{10}O_4(s)$	0,3 g	3-7-36-43	(2)-3/7-14-36/37/39	E, Xi	LV
Methylenblau	$C_{16}H_{18}ClN_3S(aq)$	3 Tropfen	22		Xn	S1

Geräte

- Reagenzglas
 - Magnetrührer mit Rührfisch
 - Thermofühler
 - Becherglas (250 mL)
 - Stativmaterial
- } Wasserbad

Aufbau

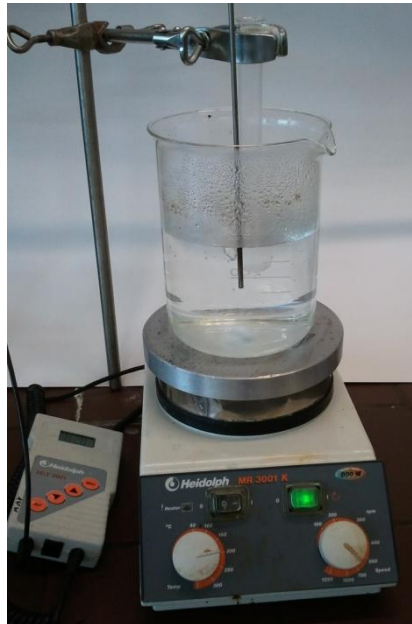


Abb. 2: Versuchsaufbau.

Durchführung

5 mL Methacrylsäuremethylester werden in ein Reagenzglas gegeben und 0,3 g Dibenzoylperoxid zugeführt. Das Reagenzglas wird so lange geschwenkt bis sich das Dibenzoylperoxid vollständig gelöst hat. Anschließend wird das Reagenzglas in das Wasserbad (bei ca. 70°C) gestellt. Nach 15 Minuten kann die Lösung im Reagenzglas bzw. im Wasserbad belassen werden oder aber in eine kleine Form (z.B. Teelichtform) umgegossen werden. Die Form wird dann in den Trockenschrank (bei ca. 75°C) gestellt. Zur Färbung können zusätzlich zu den beiden Chemikalien wenige Tropfen Methylenblau mit ein paar Tropfen seifenfreies Spülmittel zugeführt werden.

Beobachtung

Benzoylperoxid löst sich rasch im farblosen Methacrylsäuremethylester (siehe Abb. 3: 1). Nach ca. 15 Minuten sind feine Schlieren in der Lösung zu erkennen. Nach einer weiteren viertel Stunde entsteht ein weißer, solider Feststoff (siehe Abb. 3: 2). Der Anteil des Feststoffs nimmt zu, wobei gleichzeitig die Menge der Flüssigkeit abnimmt.

Werden der Methacrylsäuremethylester-Benzoylperoxid-Mischung zusätzlich 3 Tropfen Methylenblau mit ein wenig Seife zugesetzt, färbt sich die Lösung hellblau. Nach dem Aushärten in einer Form wird ein durchsichtiges, an einigen Stellen blau gefärbtes Produkt erhalten (siehe Abb. 3: **3**).

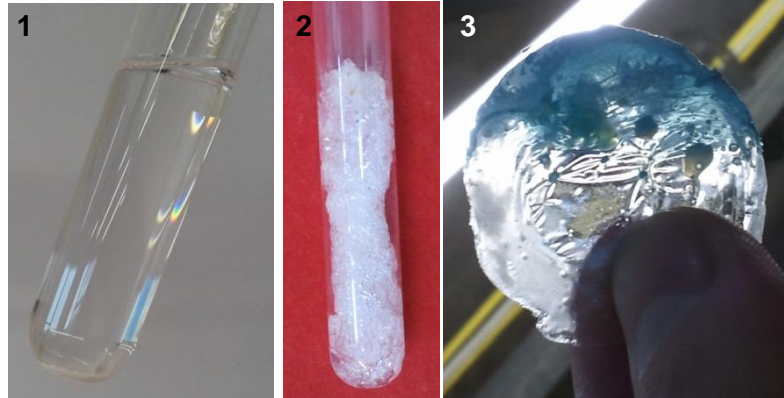


Abb. 3: Methacrylsäureethylester-Benzoylperoxid-Mischung **1**; weißer, solider Feststoff **2**; durchsichtiger, teils blau gefärbter Feststoff (aus Teelicht-Form) **3**.

Entsorgung

Das Produkt wird im Sammelbehälter für Feststoffabfälle entsorgt.

Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse ^[4-6]

Bei der im Versuch stattfindenden Reaktion handelt es sich um eine radikalische Polymerisation des Methacrylsäuremethylesters zu Polymethacrylsäuremethylester.

Die Zugabe geringer Mengen Dibenzoylperoxids ist deshalb notwendig, weil die homolytische Bindungsspaltung des Methacrylsäuremethylesters zunächst durch einen Radikalstarter initiiert werden muss. Dibenzoylperoxid zerfällt in der Wärme des Wasserbads dabei nach folgendem Reaktionsschema:

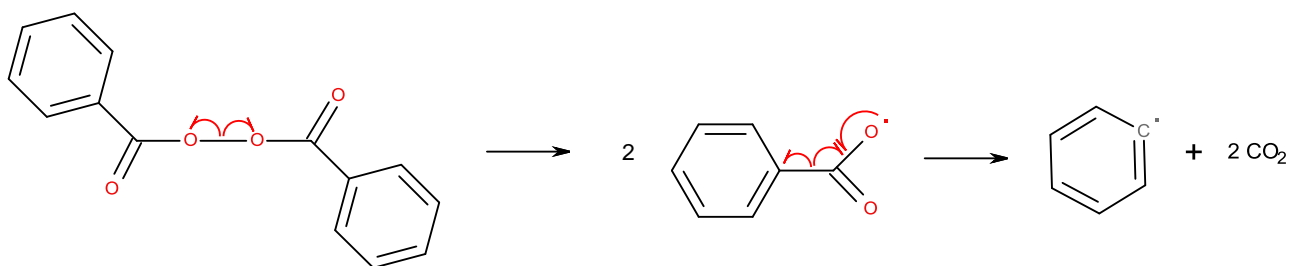


Abb. 4: Zerfall von Benzoylperoxid als Radikalstarter.

Das entstandene Radikal kann nun die Doppelbindung des Methacrylsäuremethylesters angreifen und so einen Radikalester bilden. Das ungepaarte Elektron liegt im neu gebildeten Radikal am tertiären Kohlenstoffatom vor, da es dort besser stabilisiert wird als am benachbarten, sekundären Kohlenstoffatom.

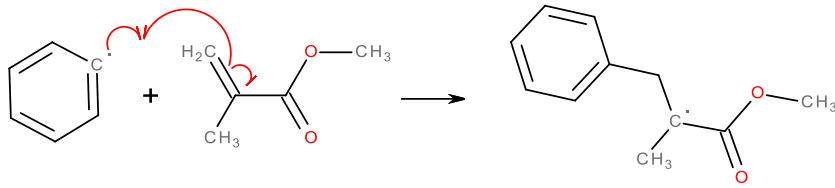


Abb. 5: Bildung eines Radikalesters (Startreaktion).

Nun folgt die Wachstumsreaktion (Propagation), bei der das neu gebildete radikalische, reaktive Zentrum mit einem weiteren Methacrylsäuremethylestermolekül reagiert und so jeweils ein neues reaktives Radikal gebildet wird.

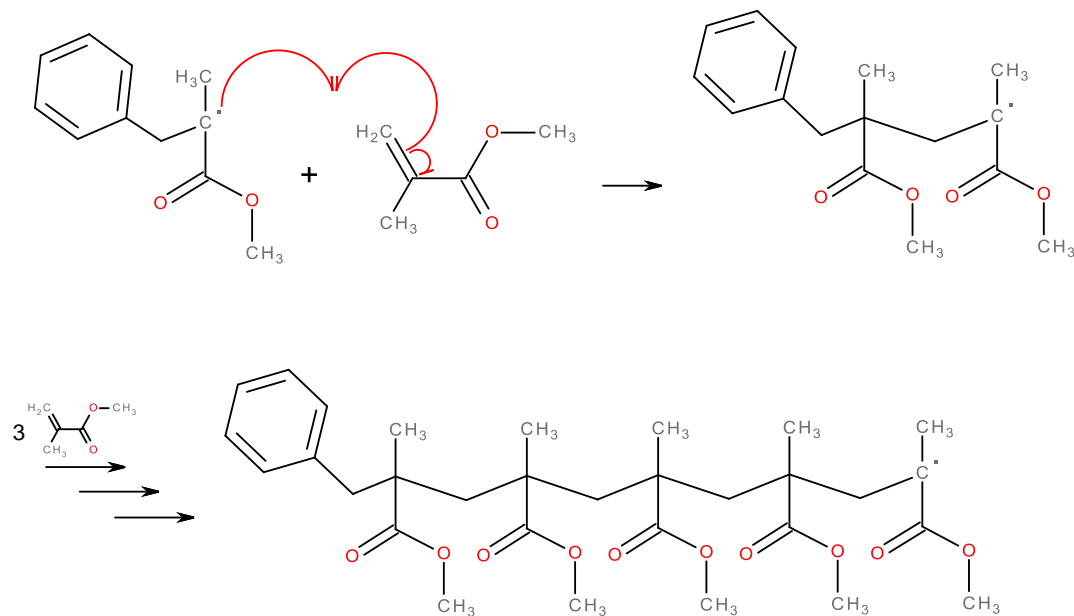


Abb. 6: Kettenwachstum (Propagation).

Zu einer Abbruchreaktion kommt es erst in dem Moment, wenn zwei Radikale miteinander in Reaktion treten. Dabei ist auch eine sog. Disproportionierung möglich (siehe Abb.7 unten).

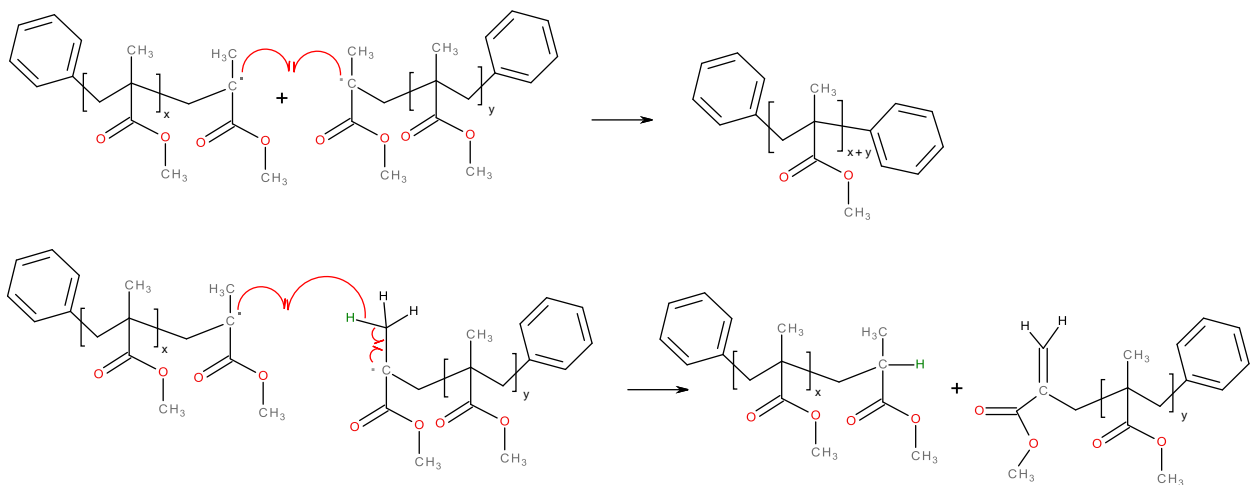


Abb. 7: Kettenabbruch durch Reaktion von zwei Radikalen.

Bei der radikalischen Polymerisation entstehen, wie in Abb. 7 zu erkennen ist, zahlreiche Polymethacrylsäuremethylesterstränge (Makromoleküle). Aneinandergelagert und ungeordnet sind solche Stränge charakteristisch für Kunststoffe bzw. genauer gesagt für Thermoplaste.

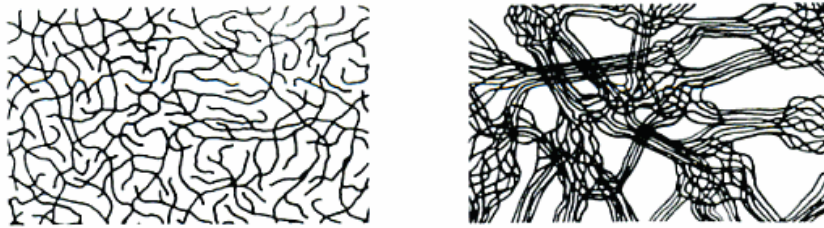


Abb. 8:^[6] Geknäulte, amorphe Makromoleküle (links) und teilkristalline Makromoleküle (rechts) als Merkmal eines Thermoplasts.

Wodurch zeichnen sich Thermoplasten aus?

- bestehen aus linearen oder verzweigten Makromolekülen, die nicht miteinander vernetzt sind
- beim Erwärmen weich und verformbar
- keine definierte Schmelztemperatur
- sie sind amorph (geknäult)
 - z.B. Polyvinylchlorid, Polymethacrylsäuremethylester, Polystyrol oder teilkristallin (parallel)
 - z.B. Polypropylen
- die Makromoleküle werden durch Van-der-Waals-Kräfte oder Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten

Bei dem im Versuch hergestellten harten, glasklaren thermoplastischen Kunststoff handelt es sich um Polymethacrylsäuremethylester (PMMA), der besser unter dem Namen Plexiglas oder Acrylglas bekannt ist. Er wird u.a. für optische Linsen, Kraftfahrzeuge oder Flugzeugkanzeln eingesetzt. Auch für Reflektoren und durchsichtige Lampenaufsätze wird Plexiglas verwendet. Der klare Kunststoff kann durch Einmischen eines Farbstoffs (im Versuch Methylenblau - siehe Abb. 3: **3**) zudem relativ einfach gefärbt werden, was insbesondere für die Fahrzeugindustrie (rote, weiße u. gelbe Rückleuchten beim Auto z.B.) von Bedeutung ist.

Eine Lösung eines Gemischs aus Polymethacrylsäureester und monomerem Methacrylsäuremethylester wird beispielsweise auch als Klebstoff in der Chirurgie verwendet. Nach Zugabe eines Peroxids zum Gemisch, härtet der Kleber rasch aus (siehe Reaktionsmechanismus des Versuchs).

Wann spricht man von einer radikalischen Polymerisationsreaktion?

Bei einer Polymerisation werden Moleküle mit Doppelbindungen zu Polymeren verknüpft. Die wichtigsten Monomere sind dabei Ethen und Ethenderivate (→ Herstellung von z.B. Polypropylen, Polyethylen oder Polyvinylchlorid). Die Polymerisation wird durch Wärme, Licht oder „Initiatoren“ (z.B. Dibenzoylperoxid) ausgelöst.

Methodisch-Didaktische Analyse

1 Einordnung^[7]

Laut hessischem Lehrplan wird die Polymerisation, als Verknüpfung von Monomeren zu Makromolekülen, unter dem Gesamthema „Synthetische Makromoleküle“ in der Qualifikationsphase 2 (zweites Halbjahr der elften Klasse) behandelt.

Wurde in der Qualifikationsphase 1 bereits die Polymerisation von Ethen durchgenommen, eignet sich die Polymerisation von Methacrylsäuremethylester gut zur Festigung bereits erworbenen Wissens. Ist den Schülern bereits die Bildung und das Reaktionsverhalten von Radikalen verständlich, ist der Versuch relativ leicht zu verstehen und stellt gleichzeitig eine sinnvolle Wiederholung dar.

Der gute Alltagsbezug des Reaktionsprodukts (Plexiglas) macht den Versuch für Schüler sehr interessant. Sie lernen, wie ein in der Industrie in großen Mengen hergestelltes Produkt auf relativ einfache Weise im Labormaßstab gewonnen werden kann.

2 Aufwand

Der Versuch ist mit keinem großen Aufwand verbunden. Für den Aufbau des Wasserbads wird ein gewisses Maß an Zeit benötigt, aufwändige Apparaturen müssen jedoch nicht aufgebaut werden.

Die verwendeten Chemikalien sind im Anschaffungspreis durchschnittlich teuer, da aber mit relativ kleinen Mengen gearbeitet wird, eignet sich das Experiment auch als Schülerversuch. Das erhaltene Produkt kann von den Schülern mit nach Hause genommen werden, muss also nicht unbedingt entsorgt werden. Als ungiftiger Feststoff ist die Entsorgung im Feststoffabfall aber auch nicht weiter problematisch.

3 Durchführung

Der Versuch kann problemlos als Lehrerversuch durchgeführt werden. Aufgrund des relativ simplen Versuchsablaufs und des visuell eindrucksvollen Reaktionsprodukts ist es allerdings sinnvoller die Plexiglassynthese als Schülerversuch durchzuführen. Laut HessGISS ist die Verwendung von Dibenzoylperoxid jedoch aufgrund seiner Explosionsfähigkeit im Schülerexperiment nicht möglich. Als Kompromiss könnte der Lehrer die Schüler den Versuch durchführen lassen und lediglich die Zuführung von Dibenzoylperoxid selbst vornehmen. Dazu könnte er die benötigten Mengen pro Ansatz bereits in kleinen Aufbewahrungsbehältern abfüllen und so zügig während der Versuchsdurchführung zugeben. In gelöster Form ist Dibenzoylperoxid nicht mehr explosionsfähig.

Der Lehrer sollte die Schüler dann bitten, ihre Beobachtungen zu notieren und evtl. Fotos zu machen. Im Plenum könnte dann die Theorie zum Versuch besprochen werden.

4 Fazit

Der Versuch ist aufgrund des visuell eindrucksvollen Reaktionsprodukts, dessen guten Alltagsbezugs sowie der guten Einordnung in den Lehrplan unter den genannten Bedingungen (Zuführung Benzoylperoxids durch Lehrer) sehr gut als Schülerversuch geeignet.

Quellenverzeichnis

- [1] Versuchsquelle: H. G. Aurich und P. Rinze: Chemisches Praktikum für Mediziner. Teubner Verlag. Stuttgart **1997**. S.188. Versuch 61.
- [2] GESTIS - Stoffdatenbank:
<http://biade.itrust.de/biade/lpext.dll?f=templates&fn=main-hit-h.htm&2.0>
(Zugriff am 7. Januar 2011)
- [3] HessGISS - GUV-Regel Umgang mit Gefahrenstoffen im Unterricht
Ausgabe Januar 1998 (Aktualisierte Fassung Juni 2004)
- [4] Bayer, Walter: *Lehrbuch der organischen Chemie*. 24. Auflage. S. Hirzel Verlag. Stuttgart **2004**. S. 256.
- [5] <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/polyradi.htm>
Titel: Radikalische Polymerisation
Urheber: Mirjam Kratzert
Zugriff am: 7. Januar 2011
- [6] Peter Schwarzmann: *Thermoformen in der Praxis*. 2. Auflage. Hanser Verlag. München: **2008**. S. 21 f.
- [7] Hessischer Lehrplan: Chemie. **2010**
http://www.hessen.de/irj/HKM_Internet?uid=3b43019a-8cc6-1811-f3ef-ef91921321b2
(Zugriff am 7. Januar 2011)