

Praktikum zur Organischen Chemie für Studierende des Lehramts

WS 2010/11

Praktikumsleitung: Dr. Reiß

Assistent(in): Julia Konen

Name: Johannes Hergt

Datum: 21.12.2010

Gruppe 13: Polymere

Versuch (selbst): Polyurethan auf Ligninbasis

Zeitbedarf

Vorbereitung: 10 Minuten

Durchführung: 10 Minuten

Nachbereitung: 5 Minuten

Reaktionsgleichung

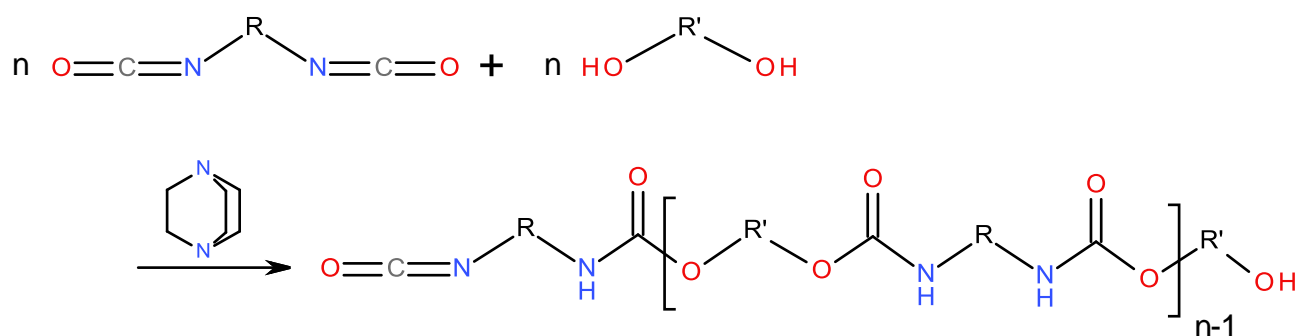


Abb. 1: Polyaddition - Synthese eines Polyurethans.

Chemikalien ^[2,3]

Tab. 1: Verwendete Chemikalien.

Eingesetzte Stoffe	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz
Lignin	C ₉ H ₁₀ O _{2(s)}	5 g				S1
Diphenylmethandiisocyanat	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O _{2(l)}	15 g	20-36/37/38-40-42/43-48/20	(1/2)-23-36/37-45	Xn	S1
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan	C ₈ H ₁₂ N _{2(s)}	1 g	11-22-36/38	9-16-23-26	F, Xn	S1

Geräte

- Einweggetränkbecher (200 mL)
 - Glasstab
 - Becherglas (250 mL)
 - Magnetrührer mit Kontaktthermometer und Rührfisch
 - Holz- oder Plastikklammer
- } Wasserbad

Aufbau

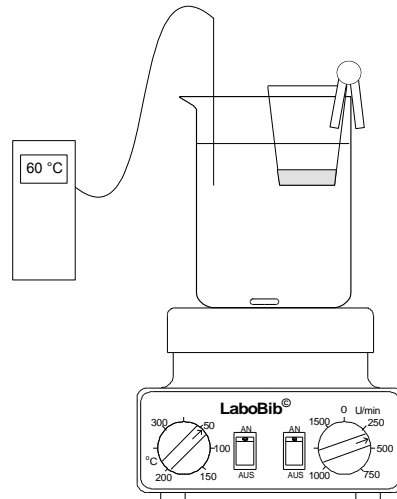


Abb. 2: Versuchsaufbau.

Durchführung

In einem Einweggetränkebecher werden 5 g Lignin eingewogen und anschließend 15 g Diphenylmethandiisocyanat zugeführt. Mit dem Glasstab werden die Chemikalien gut vermischt und in das 60 °C warme Wasserbad eingetaucht und mit einer Klammer gesichert. Nach 5 Minuten wird 1 g 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan dazugegeben. Der Einweggetränkebecher kann nun aus dem Wasserbad herausgenommen werden.

Beobachtung

Das schwarze Lignin-Pulver und das harzartige, beige Diphenylmethandiisocyanat ergeben vermengt eine zähflüssige, schwarze Masse. Nach dem Erwärmen im Wasserbad und der Zugabe von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan setzt eine leichte Gasentwicklung ein und die schwarze Masse beginnt im Einweggetränkebecher aufzusteigen (siehe Abb. 3: 1 - 4).

Nach ca. 2 Minuten übersteigt die Masse den Becherrand. Die bis dahin relativ glatte Oberfläche wird durch an der Oberfläche austretende, relativ große Gasblasen aufgeraut (siehe Abb. 3: 4).

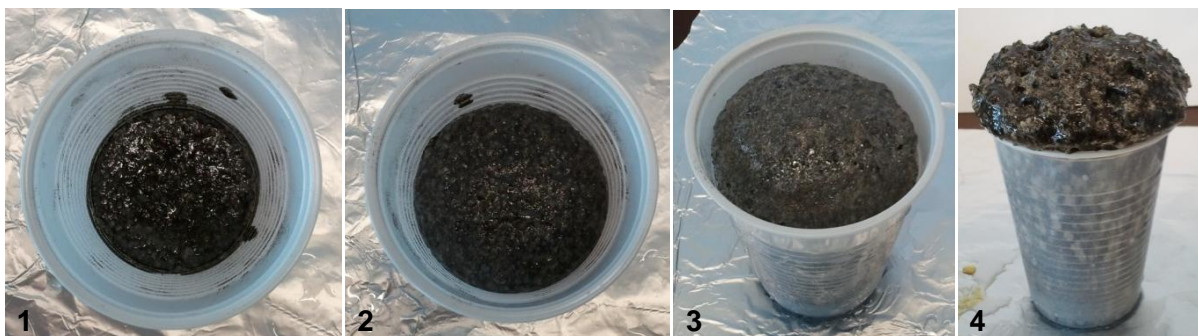


Abb. 3: Aufsteigen des Lignin-Diphenylmethandiisocyanat-Gemischs (1 - 4).

Entsorgung

Das Produkt wird im Sammelbehälter für Feststoffabfälle entsorgt.

Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse [4-9]

Bei der im Versuch stattfindenden Reaktion handelt es sich um eine Polyaddition. Die reagierenden Edukte sind Diphenylmethan-diisocyanat und Lignin. Treten sie in Reaktion, so geht durch den genannten Reaktionstyp ein Kunststoff als Produkt hervor.

Lignin besteht aus Moleküleinheiten, die dreidimensional miteinander vernetzt sind. Es besteht u.a. aus den folgenden drei Monomeralkoholen, die auch Monolignole genannt werden:

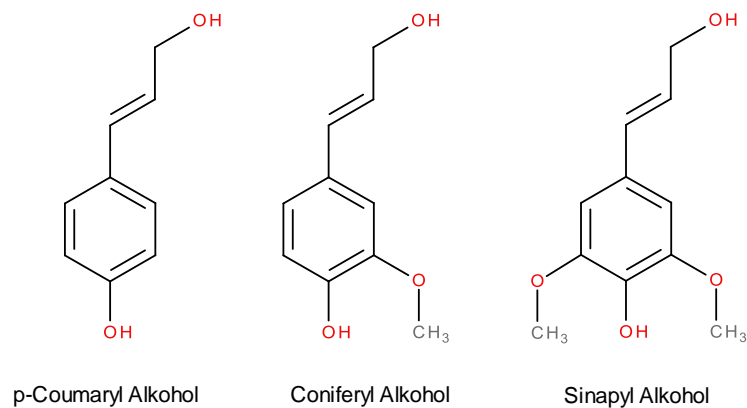


Abb. 4: Wichtigste Monolignole des Lignins.

Lignin ist ein Biopolymer, das in pflanzlichen Zellwänden eingelagert werden kann und so deren Verholzung bewirkt. Die Stabilität und Druckfestigkeit von Bäumen und Sträuchern beruht deshalb u.a. auf der Bildung von Lignin als „alles zusammenhaltendes“ Makromolekül.

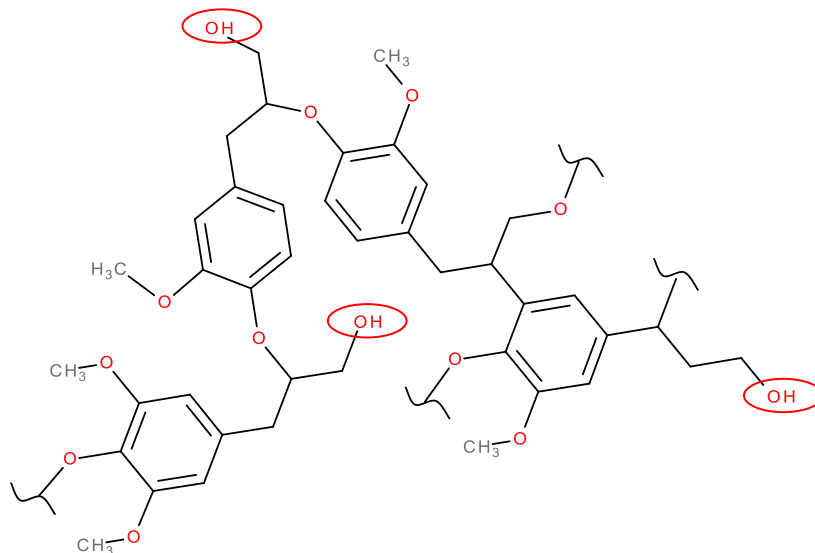


Abb. 5: Beispiel einer möglichen Ligninstruktur.

Die Möglichkeit einer Polyaddition mit Lignin als Edukt, ist auf die freien Hydroxygruppen (in Abb. 5 durch rote Ovale markiert) zurückzuführen.

Im Versuch reagiert so je eine Hydroxygruppe mit je einer Isocyanatgruppe des Diphenylmethandiisocyanats:

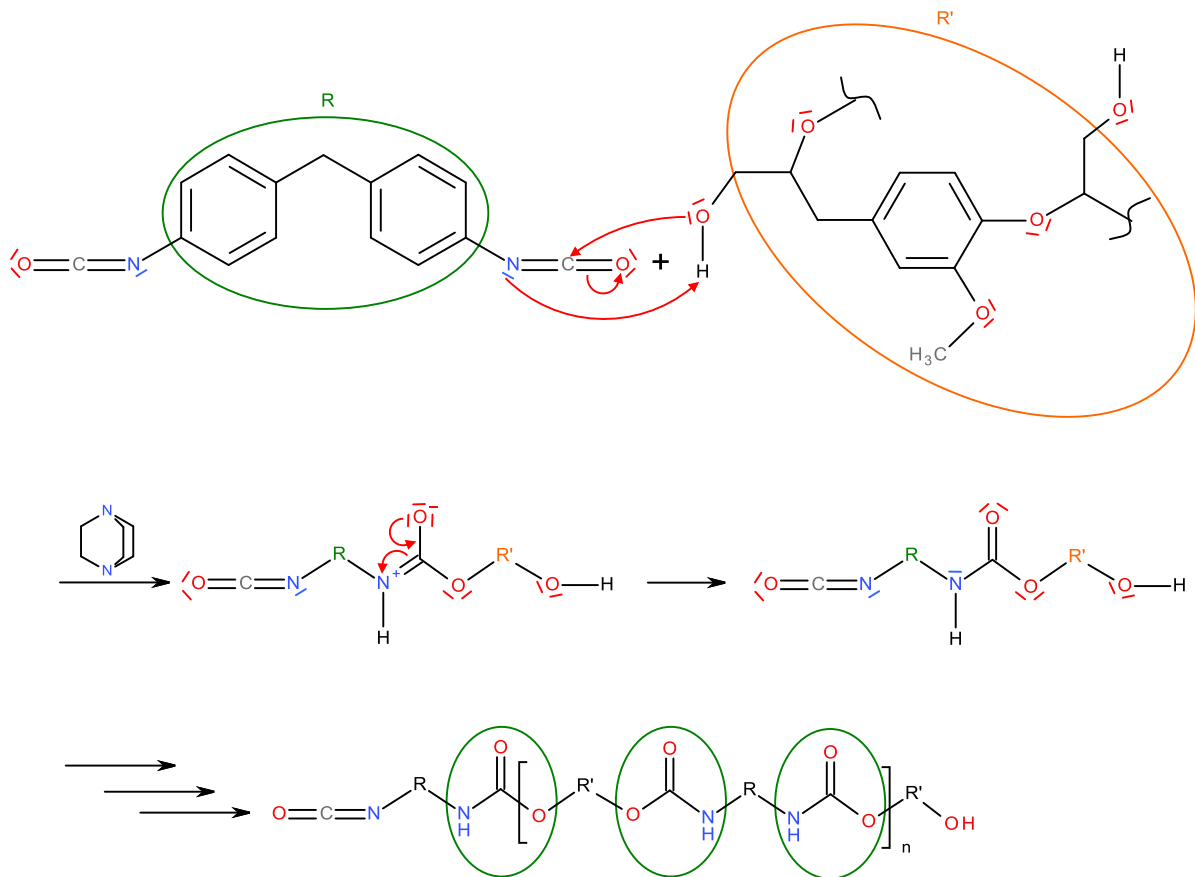


Abb. 6: Reaktion von Diphenylmethandiisocyanat mit Lignin als Diol.
 → Polyaddition zu einem Polyurethan (durch grüne Ovale markiert: Urethangruppen).

In Abb. 6 wird deutlich, dass das Produkt der ersten Reaktion erneut aufgrund zweier funktioneller Gruppen mit einem Diisocyanatmolekül oder Lignin durch Protonenübertragung reagieren kann. So wird aus Lignin, einem Biopolymer, ein synthetisches, noch enger vernetztes Polymer: das sog. Polyurethan.

Als Initiator wird für die Reaktion 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan benötigt, da die Basizität des Stickstoffs der Isocyanatgruppe nicht ausreichend groß ist, um die Hydroxygruppe des Lignins zu deprotonieren.

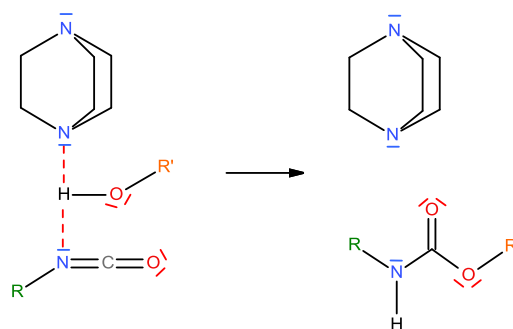


Abb. 7: Basizitätsverstärkende Wirkung des Aktivators 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan.

Polyurethane können sowohl harte, duroplastische Kunststoffe (wie im Versuch) als auch elastische Kunststoffe sein. Letztere werden auch als Elastomere bezeichnet. Diese können bei Zimmertemperatur leicht durch Einwirkung einer Kraft gedehnt werden und nehmen, sobald die Kraft nicht mehr einwirkt, schlagartig ihre ursprüngliche Form wieder an (z.B. Gummibänder).

Strukturell sind Duroplasten und Elastomere ähnlich aufgebaut. Letztere verfügen im Vergleich zu Duroplasten jedoch über deutlich weniger Verknüpfungsstellen (siehe Abb. 8), d.h. sie sind weitmaschiger und aus diesem Grund gummielastisch.

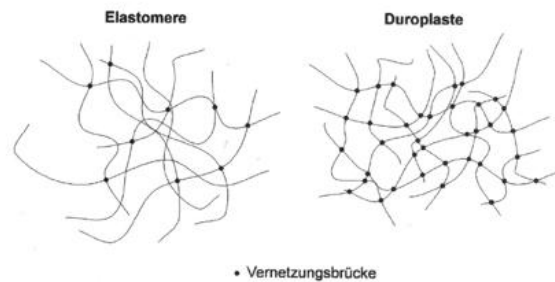


Abb. 8:^[9] Beispielhafte Struktur von Elastomeren und Duroplasten.

Zu bekannten Polyurethan-Elastomeren gehören z.B. Vulkollan (Polyurethan-Kautschuk) oder Elastophasern (Elastan oder Spandex). Durch Wasserzuführung während des Reaktionsprozesses der Polyurethanbildung werden durch Kohlenstoffdioxidentwicklung zudem Schaumstoffe gewonnen, die beispielsweise als Polsterung in Möbeln oder Fahrzeugen oder zur Wärmedämmung/-isolierung verwendet werden können.

Auch im Versuch kann diese in der Industrie zur Schaumbildung genutzte Gasentwicklung beobachtet werden (durch Wasserreste in den verwendeten Lösungen). Diese beruht auf einer Reaktion der Isocyanatgruppen mit Wasser:

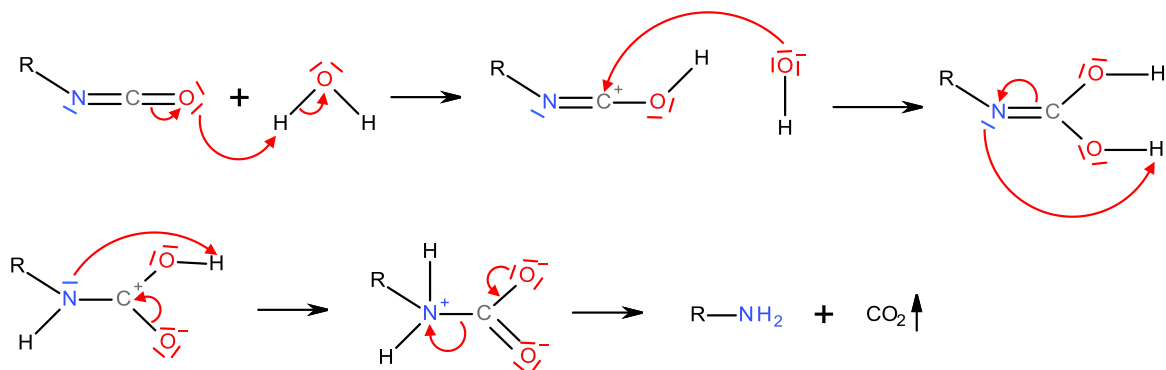


Abb. 9: Bildung von Kohlenstoffdioxid durch Reaktion von Wasser mit Isocyanat.

Durch Zugabe von Wasser zum Reaktionsgemisch kann somit eine stärkere Gasentwicklung und somit eine stärkere Schaumbildung bewirkt werden.

Methodisch-Didaktische Analyse

1 Einordnung^[10]

Laut hessischem Lehrplan ist die Polyaddition, als Verknüpfung von Monomeren zu Makromolekülen, in der Qualifikationsphase 2 (im zweiten Halbjahr der elften Klasse) unter dem Gesamtthema „Synthetische Makromoleküle“ zu behandeln.

Neben Versuchen zur Polykondensation und Polymerisation bildet die Synthese von Polyurethan auf Ligninbasis als Versuch zur Polyaddition einen sinnvollen Einstieg in das Thema Kunststoffe bzw. deren Synthese.

Da Polyurethane eine wichtige Rolle in Industrie und Alltag spielen, kommt dem Versuch eine nicht unwesentliche Alltagsrelevanz zu.

2 Aufwand

Der Versuch ist nicht mit dem Aufbau aufwändiger Apparaturen verbunden. Als erstes sollte das Wasserbad vorbereitet werden, da der Aufbau und der Erwärmungsvorgang ein gewisses Maß an Zeit in Anspruch nehmen. Ansonsten müssen lediglich Einweggetränkebecher sowie die zu verwendenden Chemikalien bereit gestellt werden.

Aufgrund der ungiftigen und nicht allzu kostspieligen Chemikalien ist der Versuch auch unter Verwendung größerer Mengen als Schülerversuch geeignet.

3 Durchführung

Aufgrund des eindrucksvollen Aufsteigens des Chemikaliengemischs und des kunststofftypischen Reaktionsprodukts ist das Experiment sehr gut als Schülerversuch geeignet. Das Produkt kann zudem von den Schülern mit nach Hause genommen werden.

Der Lehrer sollte die Schüler darauf hinweisen, dass sie das Lignin-Diphenylmethandiisocyanat-Gemisch vor der Zugabe von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan lange genug im Wasserbad erwärmen, da das Aufsteigen bei einer zu geringen Temperatur sonst deutlich schwächer ausfällt.

Der Lehrer könnte die Schüler bitten, ihre Beobachtungen zu notieren und diese darum bitten, sich Gedanken über den Reaktionsmechanismus zu machen. Letzteres ist besonders dann sinnvoll, wenn die Polymerisation und die Polyaddition bereits als Reaktionstypen behandelt wurden, sodass die Schüler überlegen müssen, ob es evtl. einen weiteren Reaktionstyp gibt.

4 Fazit

Aufgrund der guten Einordnung in den Lehrplan, der großen Alltagsrelevanz und der ungiftigen Chemikalien ist der Versuch sehr gut als Schülerversuch geeignet.

Quellenverzeichnis

- [1] Versuchsquelle: Versuchsvorschrift von Prof. R. Blume (Universität Bielefeld), überarbeitet von Elisabeth Rickelt: Polyurethan auf Ligninbasis.
- [2] GESTIS - Stoffdatenbank:
<http://biade.itrust.de/biade/lpext.dll?f=templates&fn=main-hit-h.htm&2.0>
(Zugriff am 8. 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. 377.
- [5] Hatakeyama, Hyoe: *Chemical Modification, Properties and Usage of Lignin*. Plenum Publishers. New York **2002**. S. 42 ff.
- [6] Endres, Hans Josef und Andrea Siebert-Raths: *Technische Biopolymere*. Carls Hanser Verlag. München **2009**. S. 147.
- [7] Altprotokoll - Sarah Henkel: *Polyurethan auf Ligninbasis* (vom 13. Januar 2009)
- [8] <http://www.chemieunterricht.de/dc2/nachwroh/polyuret.htm>
Titel: Fragen zur Synthese der Polyurethane
Urheber: Dagmar Wiechoczek
Zugriff am: 8. Januar 2011
- [9] <http://www.svarak.cz/c/de-2/thermisches-spritzen-von-kunststoffen.htm>
Titel: Thermische Spritzen von Kunststoffen
Urheber: Dipl. Ing. Sven Hartmann
Zugriff am: 8. Januar 2011
- [10] Hessischer Lehrplan: Chemie. **2010**
http://www.hessen.de/irj/HKM_Internet?uid=3b43019a-8cc6-1811-f3ef-ef91921321b2
(Zugriff am 8. Januar 2011)