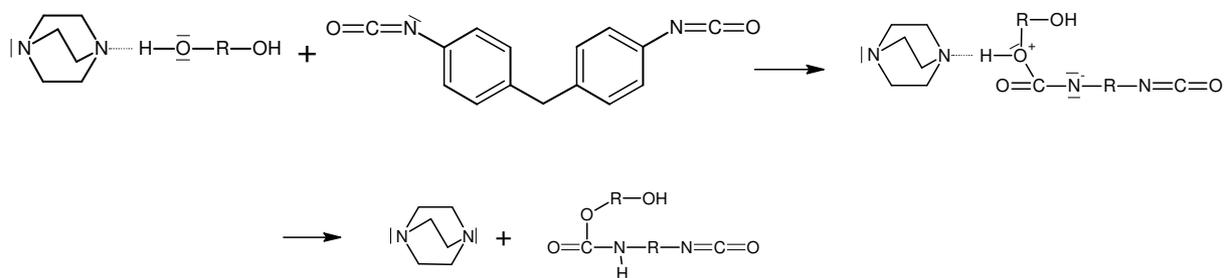


Versuchsprotokoll

Herstellung von Polyurethanschaum

Gruppe 13, Typ: Eigenversuch

1. Reaktionsgleichung



2. Zeitbedarf

	Teil 1
Vorbereitung	2 min
Durchführung	5 min
Nachbearbeitung	1 min

3. Chemikalien

Name	Summenformel	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze	Einsatz in der Schule
Lignin		-	-	-	S I
Diphenylmethan-diisocyanat	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	Xn	20-36/37/38-42-43	23-36/37-45	S I
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan	C ₆ H ₁₂ N ₂	Xn	22-36/38	22-26	S I

Gefahrensymbole



4. Materialien/Geräte

200 mL-Einweggetränkebecher aus PS, Waage, Spatel, Magnetrührer für Wasserbad, Glasstab

5. Versuchsaufbau



Abb. 1: Die Chemikalien werden direkt in den Einwegbecher eingewogen

6. Versuchsdurchführung

Man gibt in den Getränkebecher 15 g Diphenyldiisocyanat und 5 g Lignin und rührt mit dem Glasstab gut um. Nun erhitzt man das Gemisch im Wasserbad bei 60 °C ca. 2 min lang unter ständigem Umrühren. Anschließend gibt man 1 mL 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan hinzu und rührt erneut um.

7. Beobachtung

Mischt man das dunkelbraune Diphenyldiisocyanat und das schwarze Lignin, so entsteht eine schwarze dickflüssige Masse. Durch Erhitzen im Wasserbad wird die Masse flüssig. Nach Zugabe des 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octans bildet sich zuerst eine graue Schicht über der schwarzen Flüssigkeit, die Blasen bildet. Nach ca. 10 sek. nimmt Masse die stark an Volumen zu (Abb. 1).

8. Entsorgung

Der Becher samt Harz wird trocken und kalt in der Feststofftonne entsorgt.

9. Fachliche Analyse

Die Herstellung des Polyurethanschaumes auf Lignin-Basis findet nach dem Mechanismus der Polyaddition statt. Wie auch bei der Polykondensation reagieren dabei Monomere mit funktionellen Gruppen miteinander und bilden Polymere. Der Unterschied dieser beiden Mechanismen besteht darin, dass in der Polyaddition keine Nebenprodukte abgespalten werden.

Für die Herstellung von Polyurethanen braucht man einen Dialkohol, in diesem Fall das Lignin, und Diisocyanate. Als Katalysator wird hier 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) eingesetzt.

Lignin ist ein sehr großes Molekül.

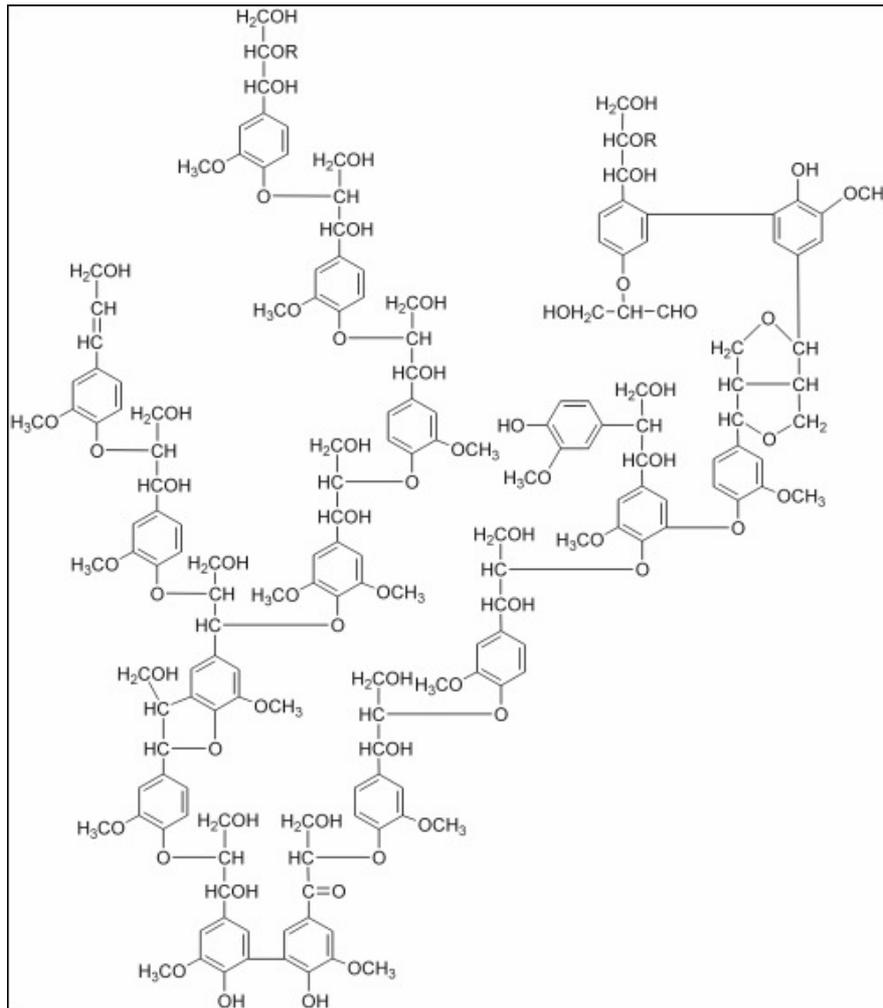


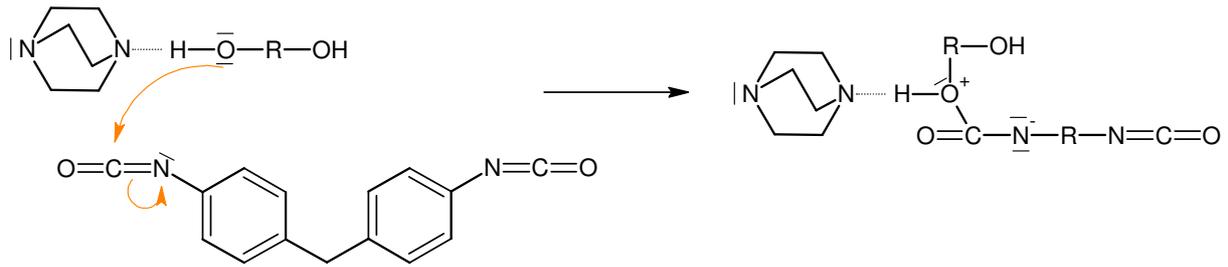
Abb. 2: Strukturformel von Lignin^[2]

Vereinfacht wird es im Folgenden als $\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$ dargestellt.

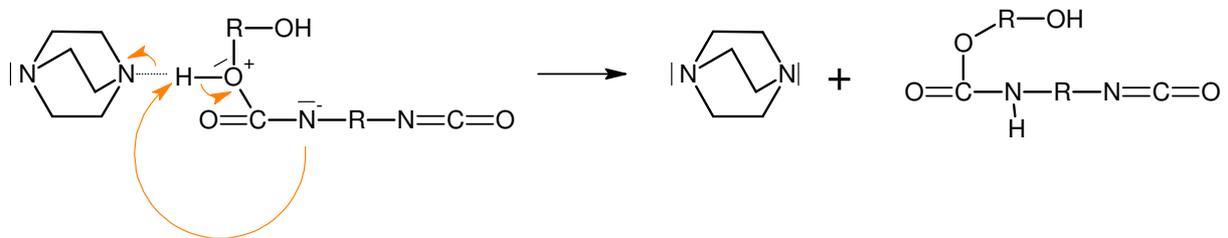
Im ersten Schritt reagiert der Katalysator mit dem Dialkohol. DABCO besitzt zwei freie Elektronenpaare und zieht als Nucleophil das Wasserstoffatom des Dialkohols an, wodurch eine Wasserstoffbrückenbindung entsteht.



Das Sauerstoffatom wird dadurch stark negativ polarisiert, also reaktiver. Dies führt dazu, dass dieses Sauerstoffatom im nächsten Schritt mit dem elektronenarmen Kohlenstoffatom der Cyanatgruppe des Diisocyanats reagiert, wodurch es dreibindig wird und eine positive Ladung bekommt. Die Doppelbindung vom Kohlenstoffatom zum Stickstoffatom bricht dabei auf, es bildet sich eine Einfachbindung und das Stickstoffatom erhält ein zweites freies Elektronenpaar, wodurch es negativ geladen wird.



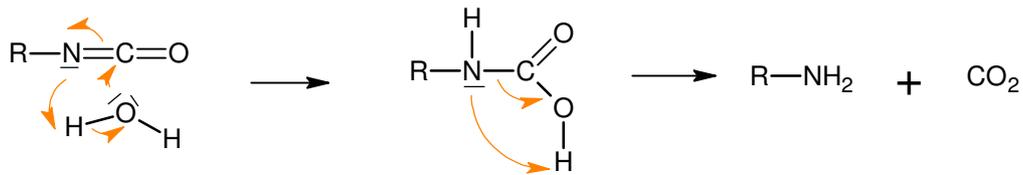
Nun erfolgt eine Umlagerung des Wasserstoffatoms, das für die Wasserstoffbrückenbindung verantwortlich ist. Diese Wasserstoffbrückenbindung bricht auf, wodurch der Katalysator wieder hergestellt wird. Das Wasserstoffatom wird auf das negativ geladene Stickstoffatom übertragen und die Bindungselektronen zwischen dem Wasserstoffatom und dem Stickstoffatom bleiben beim Sauerstoffatom.



Dieser Schritt wird auch als Urethanbildung bezeichnet, da die beiden Monomere zu einem Dimer über (-NH-CO-O-) verknüpft werden und somit weiter zu einem Polymer reagieren können. An dem einen Ende des Moleküls befindet sich eine Hydroxyl-Gruppe, an dem anderen Ende eine Isocyanat-Gruppe. Es kann also in beide Richtungen beliebig weiterreagieren, da mit jedem neuen angelagerten Molekül eine neue funktionelle Gruppe hinzukommt. Die Kette bzw. Verzweigung kann also beliebig verlängert werden.

Für das Aufschäumen des Polyurethanschaumes ist eine Nebenreaktion verantwortlich. Wenn Isocyanat auf Wasser trifft, so entsteht Carbamidsäure, die schnell zu einem Amin und Kohlenstoffdioxid zerfällt, welches entweicht und somit für die große Volumenzunahme des Polyurethanschaumes verantwortlich ist.

Das Stickstoffatom des Cyanat-Gruppe greift ein Wasserstoffatom des Wassermoleküls an und bindet dieses. Das Sauerstoffatom des Wassermoleküls bindet sich an das Kohlenstoffatom, wodurch dessen Doppelbindung zum Stickstoff auflöst und sich eine Einfachbindung ausbildet. Im nächsten Schritt zerfällt diese Komponente. Das Stickstoffatom bindet das zweite Wasserstoffatom des ehemaligen Wasser-Moleküls und spaltet sich als Amin ab. Übrig bleibt außerdem das angesprochene Kohlenstoffdioxid.



Das Wasser, welches für diese Reaktion notwendig ist, stammt wahrscheinlich aus dem Naturstoff Lignin. Es ist anzunehmen, dass sich im Lignin Wasser angelagert hat.

Lignin ist ein farbloses Polymer, welches in pflanzliche Zellwände eingelagert ist und für die Verholzung verantwortlich ist. Neben Cellulose ist es die häufigste organische Substanz auf der Erde.

Polyurethane werden vor allem für die Herstellung von Matratzen, Schuhsohlen, Dichtungen, Schläuchen und Autositzen verwendet. Ihre Eigenschaften werden je nach Anwendung durch die Wahl des jeweiligen Dialkohols beeinflusst werden. Ohne Polyurethan wäre der Skisport heute kaum noch vorstellbar. Die Ski bestehen nicht mehr aus einem Holzkern, sondern aus einem harten Polyurethanschaum, der von weiteren Kunststoffen umgeben ist. Die Skischuhe bestehen ebenfalls aus Polyurethan. Der Innenschuh logischerweise aus einem weichen Schaum, der Außenschuh aus hartelastischem Polyurethanschaum, der wasserdicht, kratzfest und kältebeständig bis -25 °C ist. Ebenso bestehen die Rennanzüge und Protectoren wie z.B. Helme aus Polyurethanschäumen.

Gerade in der heutigen Zeit wird der Mangel an Erdöl stark diskutiert. Da die meisten Kunststoffe aus Erdöl entstehen, müssen Kunststoffe recycelt werden. Ganz davon abgesehen sind die meisten Kunststoffe so widerstandsfähig, dass sie von der Natur nur schlecht abgebaut werden können. Es ist also der Mensch gefragt etwas Sinnvolles mit den großen Mengen Kunststoffabfall anzufangen.

Es gibt drei verschiedene Recycling-Verfahren. Das eine ist das werkstoffliche Recycling, in dem die Kunststoffe zerkleinert werden, um sie anschließend zu schmelzen und zu neuen Kunststoffen weiter zu verarbeiten. Auf diesem Wege werden z.B. die PET-Flaschen recycelt. Der Nachteil liegt darin, dass für die Verarbeitung der Kleinteile neue Zusatzstoffe benötigt werden, um neue brauchbare Kunststoffe herstellen zu können. Ein weiteres Verfahren ist das rohstoffliche Recycling. In einer Pyrolyse, also einer Erhitzung unter Sauerstoffausschluss, werden die Kunststoffe bei verschiedenen Temperaturen in ihre Einzelteile aufgespalten, wie Methan, Ethan, Ethen usw., die in einer anschließenden Destillation voneinander getrennt werden. Dieses Verfahren ist zwar sehr teuer, dafür müssen die Abfälle nicht sortiert werden. Eine dritte Möglichkeit ist die thermische Verwertung der Kunststoffe. Dabei werden die Kunststoffe verbrannt und die entstehende Wärmeenergie gewonnen. Das Problem dieser Methode ist, dass giftige Gase entweichen und daher eine Abgasreinigungsanlage von Nöten ist.

Es gibt jedoch auch einige wenige Kunststoffe, die weder nicht-biologisch abbaubare Produkte, noch Weichmacher oder Stabilisatoren enthalten und innerhalb von einem Jahr in Wasser, Kohlenstoffdioxid und Humus umgewandelt werden können. Werden diese Substanzen (z.B. Stärke, Cellulose, Wolle oder Gelatine) mit fossilen Rohstoffen wie z.B. Polyestern zusammengebracht, so wird die biologische Abbaubarkeit mit der guten Verarbeitbarkeit des fossilen Rohstoffs vermischt. Diese Produkte werden als „Blends“ bezeichnet. Diese dienen vor allem für Bereiche, in denen die Kunststoffe nur begrenzt halten müssen wie z.B. Plastiktüten oder Joghurtbechern.

10. Didaktische Analyse

Dieser Versuch ist nach dem Lehrplan G9 in die Jahrgangsstufe 12 einzuordnen unter das Thema „Kohlenstoffchemie II: Technisch und biologisch wichtige Kohlenstoffverbindungen“ in dessen Block es auch um synthetische Makromoleküle, also die Kunststoffe geht. Die Schüler sollten im Vorfeld wissen, was Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere sind und welche verschiedenen Wege es gibt, Kunststoffe zu synthetisieren.

Der Versuch dauert nicht lange, es ist jedoch fraglich, ob die verwandten Chemikalien in der Schule vorhanden sind. Es gibt diverse andere Vorschriften, um Polyurethanschum herzustellen, doch in den meisten werden toxische oder canzerogene Substanzen verwendet, die für die Schule nicht geeignet sind, aber leider heute von vielen unwissenden Kollegen noch benutzt werden.

Das Ergebnis dieses Versuchs ist sehr gut sichtbar und hilft den Schülern gut sich die Entstehung von diversen anderen Polyurethanschäumen, wie z.B. den des Skischuhs, nachvollziehen zu können.

An das Thema der Kunststoffe sollte auf jeden Fall das Thema des Recyclings gekoppelt werden. Wie oben beschrieben ist dieses Thema heute schon enorm wichtig und wird immer wichtiger werden. Die Schüler sollten auch sensibilisiert werden keine Kunststoffabfälle in die Umwelt zu werfen, weil diese eben schlecht abbaubar sind.

11. Literatur

Versuchsquelle:

[1] Rickelt, E., *Lehrerfortbildung – Polyurethan auf Lignin-Basis*, Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie

Fachquellen:

[2] Antelo, L., *Environmental Biotechnology and Enzymes*, Institut für Biotechnologie und Wirkstoff-Forschung e.V., Kaiserslautern, http://www.ibwf.de/env&enz_index.htm, (letzter Zugriff: 31.01.09, 15:09 Uhr)

[3] Gerhardt, T., Schneider, J., *Lernzirkel zum Thema Kunststoffe*, Phillips-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, 2008

[4] *Lehrplan Chemie für die Jahrgangsstufen G7 bis G12* des hessischen Kultusministeriums, 2005 (http://www.kultusministerium.hessen.de/irj/HKM_Internet?uid=3b43019a-8cc6-1811-f3ef-ef91921321b2)

[5] Seilnacht, T., *Kunststoffe und Umwelt*, <http://www.seilnacht.com>, (letzter Zugriff: 31.01.09, 15:09 Uhr)

[6] Unfallkasse Hesse (UKH), Hessisches Kultusministerium, *Hessisches GefahrstoffInformations System Schule (HessGISS)*, Version 11.0, 2006/2007

[7] Wikimedia Foundation Inc., <http://de.wikipedia.org> (letzter Zugriff: 31.01.09, 15:09 Uhr)