

Organisch-chemisches Praktikum für Studierende des Lehramts

WS 08/09

Praktikumsleitung: Dr. Reiß

Assistent: Jan Schäfer

Name: Sarah Henkel

Datum: 13.01.2009

Gruppe 13: Polymere

Versuch: Polyurethan auf Lignin-Basis (Selbst)

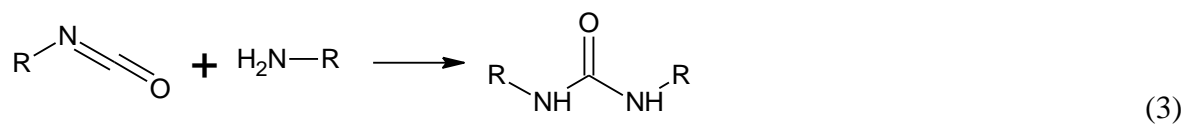
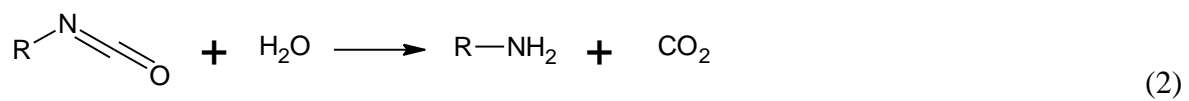
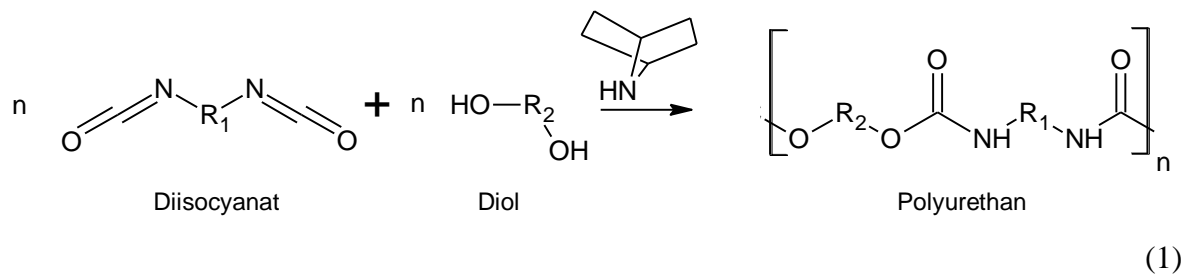
Zeitbedarf

Vorbereitung: 5 Minuten

Durchführung: 5 Minuten

Nachbereitung: 2 Minuten

Reaktionsgleichung



Chemikalien

Tab. 1: Verwendete Chemikalien.

| Eingesetzte Stoffe | Formel | Menge | R-Sätze | S-Sätze | Gefahrensymbole | Schuleinsatz |
|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------------------|-------------|-----------------|---------------|
| Lignin | | 5 g | - | - | - | S I |
| Diphenylmethandiisocyanat | OCN-C ₆ H ₄ -CH ₂ -C ₆ H ₄ -NCO | 15 g | 20-36/37/38-42/43 | 23-36/37-45 | Xn | S I |
| 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan | C ₆ H ₁₂ N ₂ | 1 g | 22-36/38 | 22-26 | Xn | Keine Angaben |

Geräte

- Becherglas (1000 mL)
- Kunststoffbeutel
- Holzstab

Aufbau



Abb. 1: Diphenylmethandiisocyanat.



Abb. 2: Diphenylmethandiisocyanat mit Lignin.



Abb. 3: Nach Zugabe des Aktivators.



Abb. 4: Aufschäumendes Polyurethan.

Durchführung

Es werden 15 g Diphenylmethandiisocyanat (dies entspricht 12,5 mL, da die Dichte $1,2 \text{ g/cm}^3$ beträgt) in einen 200 mL-Einweggetränkebecher eingewogen. Alternativ kann auch ein 250 mL-Becherglas verwendet werden. Danach werden 5 g Lignin mit einem Glasstab untergerührt und unter Rühren 1-2 Minuten in einem Wasserbad ($60 \text{ }^\circ\text{C}$) erhitzt. Anschließend wird 1 g 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan als Aktivator dazugegeben. Nach dem Umrühren schäumt das Gemisch auf und erstarrt in der Kälte zu einem grauschwarzen porösen und sehr voluminösen Harz.

Beobachtung

Das braune, sehr zähflüssige Diphenylmethandiisocyanat bildet mit dem Lignin eine schwarze Masse. Nach der Zugabe von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan ist eine Aufschäumung des Gemischs zu erkennen.

Entsorgung

Der Polyurethanschaum wird mit dem Becher in den Behälter für organische Feststoffe gegeben.

Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse

Polymere, die Urethan-Gruppen enthalten, werden als Polyurethane bezeichnet. Ein Urethan (Carbamat) enthält eine OR-Gruppe und eine NHR-Gruppe im Molekül. Beide sind an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden. Urethane lassen sich aus Isocyanaten und Alkohol gewin-

nen, indem man der Reaktion einen Katalysator (tertiäres Amin) zusetzt. Polyurethane werden dementsprechend aus Diisocyanaten und Diolen hergestellt. Polyurethane werden in elastischen Geweben eingesetzt. Diese Gewebe sind Block-Copolymere, in denen Polyurethane, Polyester und Polyether enthalten sind. Der Unterschied in den Blöcken liegt darin, dass die Polyurethanblöcke sehr kurz und starr sind und die Blöcke der anderen beiden Polymere lang und biegsam. Die weichen Blöcke sind mit den harten vernetzt und gehen beim Dehnen in den kristallinen Zustand über. Lässt die Spannung jedoch nach, gehen sie in ihren ursprünglichen Zustand zurück. Diese Gewebe sind typische Beispiele für Elastomere, die sich beliebig oft bei Raumtemperatur verformen lassen. Sie nehmen jedoch immer wieder ihre ursprüngliche Gestalt an.

Der Erfinder des Polyurethans ist Otto Bayer, der zunächst für seine Erfindung verspottet wurde, indem ein 1941 untersuchtes Stück Polyurethan als Emmentaler-Käse-Imitation bezeichnet wurde. Heute wird Polyurethan jedoch in vielerlei Hinsicht verwendet. Es kommt in Bürogebäuden, Kühlschränken und Frachtcontainern in isolierter Form vor. Es dient jedoch auch in Autos für Sitze, Stoßfänger, Spoiler und Dachhimmel. Weiterhin kann es als Klebstoff eingesetzt werden, da es Metalle sehr gut mit anderen Stoffen verbindet. Selbst in Schuhsohlen ist Polyurethan enthalten.

Copolymere, wie es das Polyurethan ist, da zwei verschiedene Monomere an der Reaktion beteiligt sind, können sich genauso wie Homopolymere entweder durch Kettenwachstumspolymerisation oder Stufenwachstumspolymerisation bilden. Bei der Stufenwachstumspolymerisation handelt es sich um eine Reaktion bei der entweder ein Molekül zwei verschiedene funktionelle Gruppen besitzen muss oder bei dem zwei Moleküle mit unterschiedlichen (jedoch innerhalb des Moleküls gleichen) funktionellen Gruppen miteinander in Reaktion treten. Bei diesen Reaktionen wird unter Zusammentritt dieser beiden Moleküle ein kleineres Molekül (z.B. Wasser) abgespalten. Die so gebildeten Polymere werden auch Kondensationspolymere genannt.

Der Mechanismus der Polyurethanbildung verläuft nach einer Polyaddition. Es kommt folglich zu keiner Abspaltung eines kleineren Moleküls. Vielmehr wird eine Doppelbindung zu einer Einfachbindung „zurückgebildet“. Im ersten Schritt wird der Alkohol durch eine Isoocyanatgruppe des Diisocyanats deprotoniert, woraufhin sich ein Carbokation am Diisocyanat bildet. Aus dem Alkohol wird ein Alkoholat-Ion. Das Alkoholat-Ion kann daraufhin nukleophil am Carbokation des Diisocyanats angreifen und eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung

ausbilden. Im zweiten Schritt deprotoniert das Stickstoffatom die Hydroxylgruppe, sodass eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung entsteht. Gleichzeitig klappt die eine Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff zum Stickstoff und wird ein freies Elektronenpaar. Aufgrund der zweifach vorhandenen funktionellen Gruppen kann die Reaktion in beide Richtungen des Moleküls stattfinden und verlängert somit die Kette. Es findet eine Polymerisation statt.

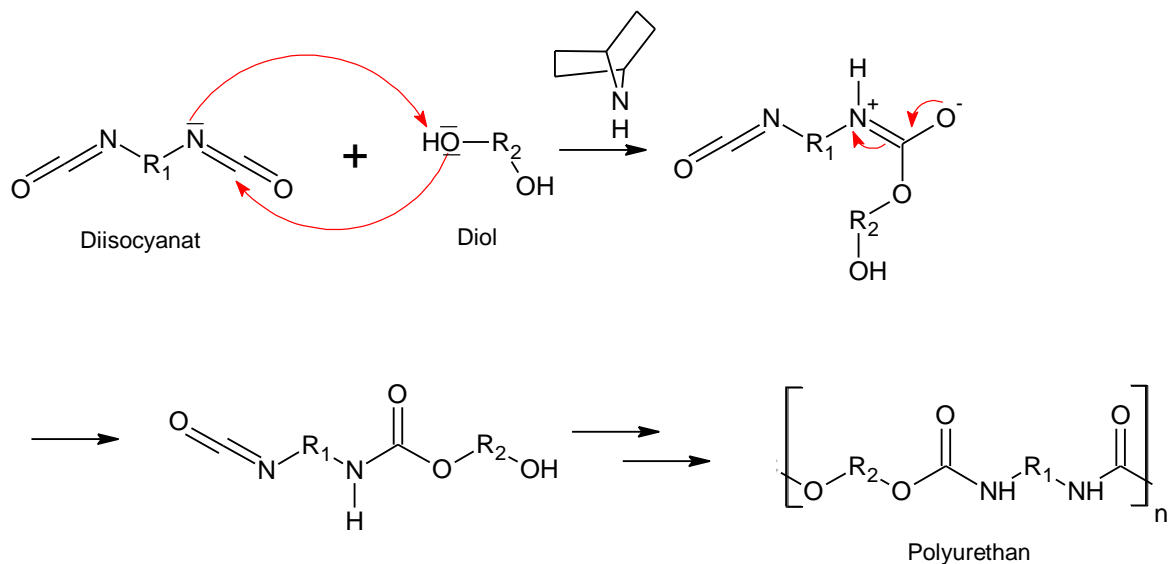


Abb. 5: Der allgemeine Mechanismus der Polyurethanbildung.

Der Aktivator dient als Basenkatalysator. Er kommt zum Einsatz, da die Basizität des Stickstoffs aus dem Diisocyanat nicht stark genug ist, um den Alkohol zu deprotonieren.

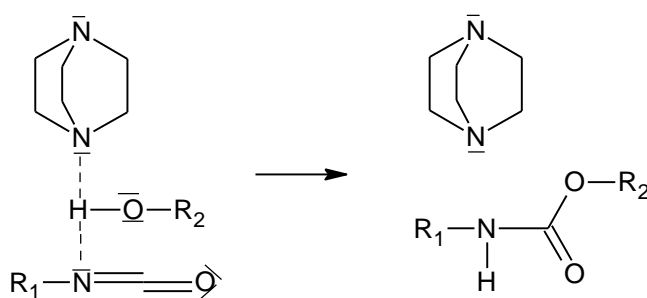


Abb. 6: Aktivatorwirkung.

Auf Lignin und Diphenylmethan-diisocyanat übertragen, sieht der Mechanismus folgendermaßen aus:

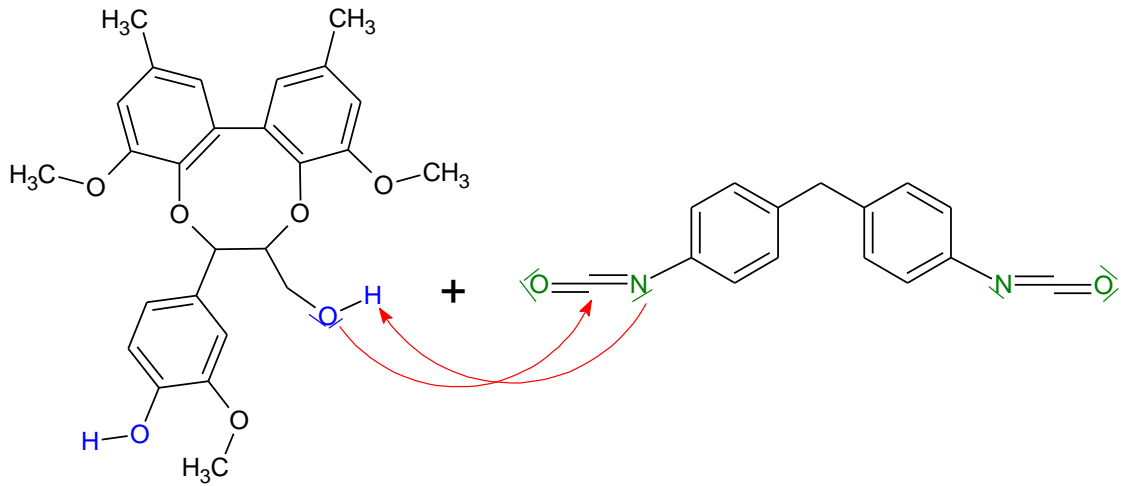


Abb. 7: Angriff des Diphenylmethan-diisocyanat auf Lignin.

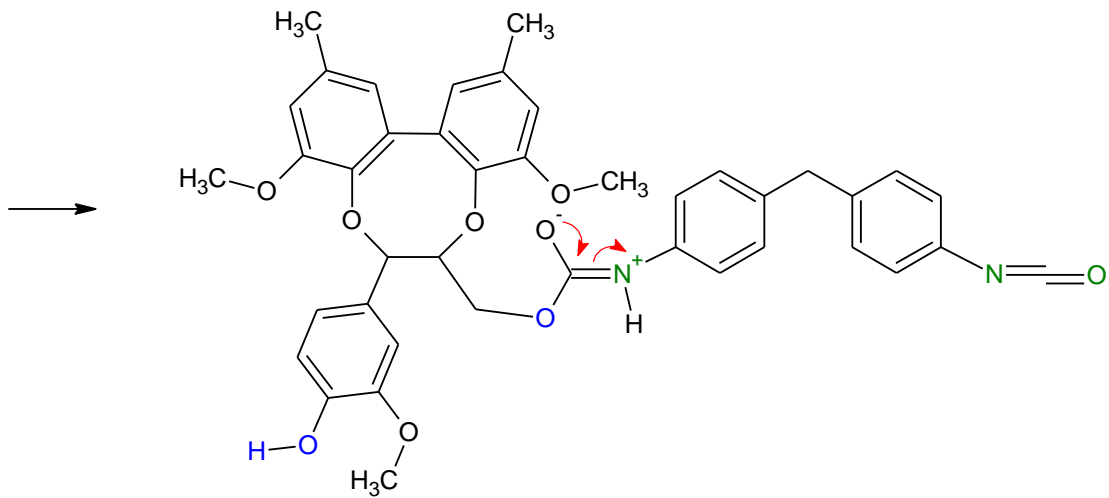


Abb. 8: Rückbildung des neutralen Moleküls.

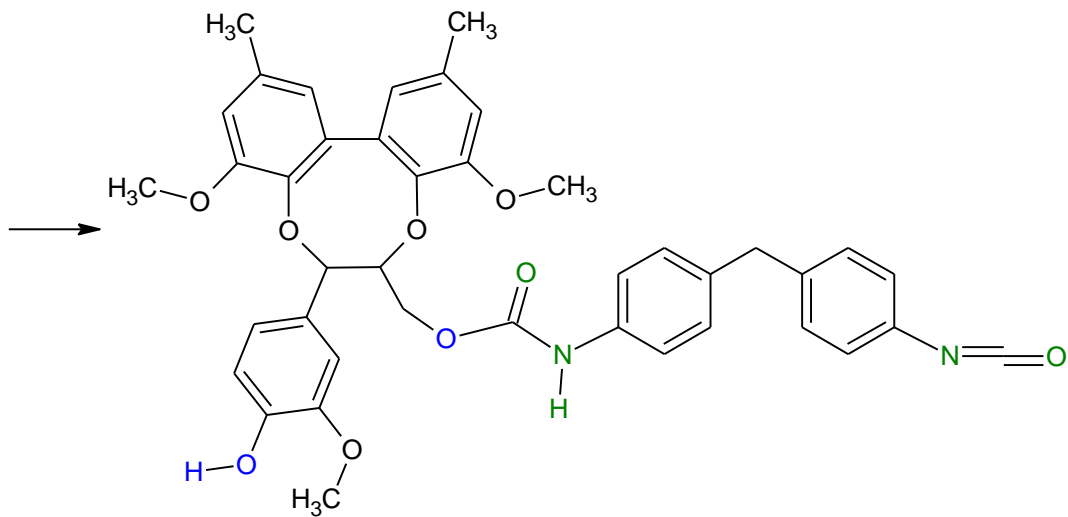


Abb. 9: Zusammensetzung zweier Monomere.

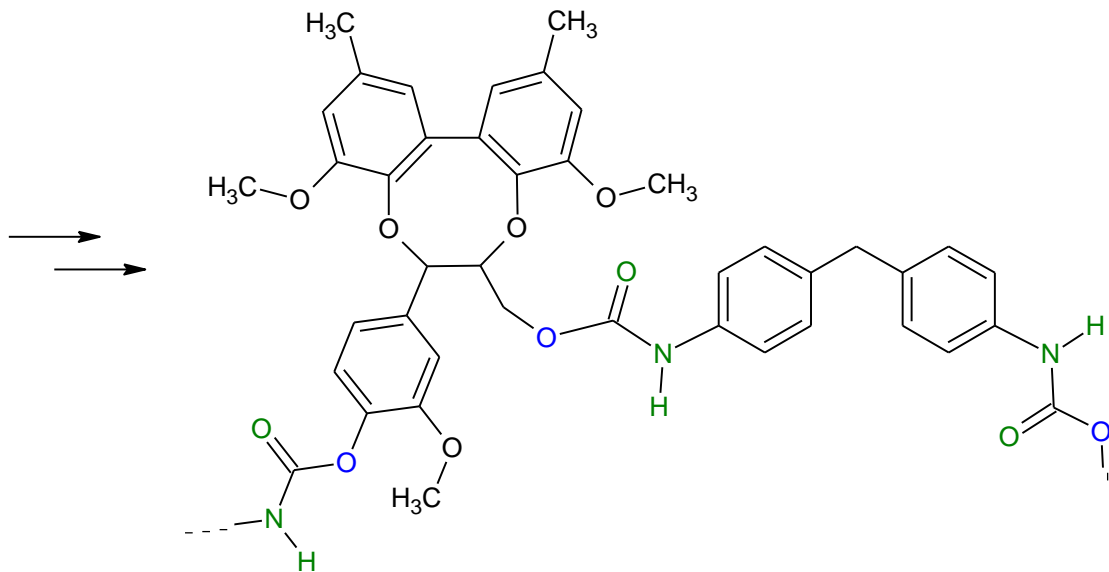


Abb. 10: Polymerisation.

Die Schaumbildung des Polyurethans ist mit Gleichung (2) zu erklären. Das im Reaktionsansatz vorhandene Wasser reagiert mit den Isocyanatgruppen zu einem Amin. Als Nebenprodukt wird bei dieser Reaktion Kohlendioxid frei.

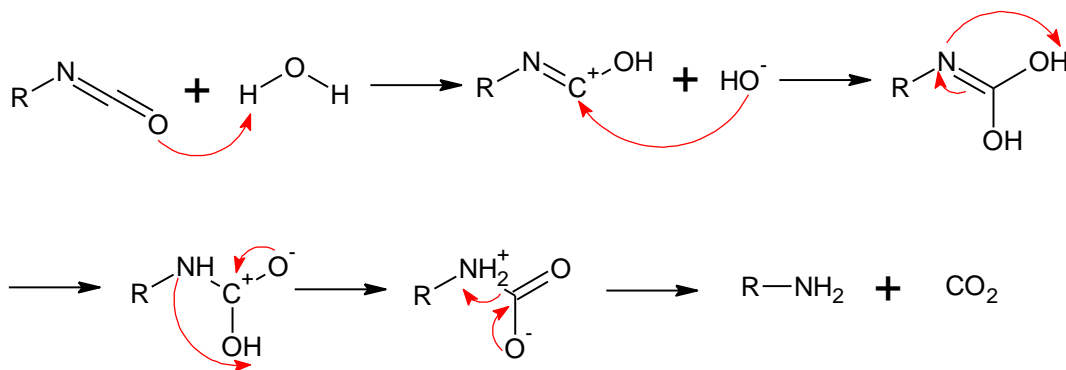


Abb. 11: Mechanismus der Kohlendioxidbildung.

Die in Gleichung (3) beschriebene Reaktion ist eine Nebenreaktion. Bei ihr entstehen durch die Reaktion von Aminogruppen mit Isocyanatgruppen Harnstoffgruppen.

Methodisch-Didaktische Analyse

1 Einordnung

Polyurethan gehört zum Themengebiet der Kunststoffe, die im zweiten Halbjahr der Jahrgangsstufe 11 eingeführt werden. Bei der Herstellung des Schaums sollte genauer auf die Reaktion und den Reaktionstypen der Polyaddition eingegangen werden. Im Vergleich zu anderen Kunststoffen und Kunststoffsynthesen können dann auch die Unterschiede zwischen

Kettenwachstum und Stufenwachstum herausgearbeitet werden. Die Schüler sollten lernen, dass bei einem Kettenwachstum eine Polyaddition und bei einem Stufenwachstum eine Polykondensation stattfindet. In der Jahrgangsstufe 12 kann das Thema Kunststoffe im zweiten Halbjahr bei der angewandten Chemie nochmal aufgegriffen werden.

2 Aufwand

Der Aufwand für diesen Versuch ist relativ gering, da keine komplizierte Apparatur verwendet wird. Selbst Vor- und Nachbereitung halten sich in Grenzen, da durch den Plastikbecher eine größere Verunreinigung der Geräte vermieden wird. Es ist jedoch fraglich, ob an der Schule die Ausgangsstoffe Diphenylmethandiisocyanat, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan und Lignin vorhanden sind.

3 Durchführung

Die Durchführung mit Desmodur und Desmophen ist in der Schule nicht mehr erlaubt. Aus diesem Grund wird auf eine Herstellung von Polyurethan auf der Basis von Lignin durchgeführt. Der Versuch ist zwar vom Einsatz der Chemikalien als Schülerversuch geeignet, eignet sich aber auch sehr gut als Demonstrationsversuch, sodass es gar nicht nötig ist, dass jeder Schüler seinen eigenen Schaum herstellt. Selbst die Vorführung vom Lehrer kann sehr spannend für die Schüler sein. Das Endprodukt kann den Schülern nach der Reaktion gezeigt werden.

Literatur

- [1] Rickelt, Elisabeth: Polyurethan auf Lignin-Basis.
- [2] Soester Liste. Version 2.7.
- [3] Hessischer Lehrplan: Chemie. **2008**.
- [4] Bruice, Paula Y.: Organische Chemie. 5., aktualisierte Auflage. Pearson Studium. München **2007**.
- [5] Burgemeister, Stefan: Experimentalvortrag. Kunststoffe. 10.07.2003.
http://www.chids.de/dachs/expvotr/671Kunststoffe_Burgemeister.doc. (**11.01.2009**).
- [6] Wallacher, Yvonne: Experimentalvortrag. Kunststoffe. WS 1999/2000.
http://www.chids.de/dachs/expvotr/655jKunststoffe_Wallacher_Scan.pdf. (**11.01.2009**).

- [7] Rudy, Anette: Experimentalvortrag. Kunststoffe. WS 2004/2005.
http://www.chids.de/dachs/expvortr/690Kunststoffe_Rudy.doc. (11.01.2009).
- [8] Wiechoczek, Dagmar: Übersicht über die verschiedenen Polymerisationsarten. Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie.
<http://www.chemieunterricht.de/dc2/plaste/innerframe.htm>. (05.02.2009).
- [9] Wiechoczek, Dagmar: Fragen zur Synthese der Polyurethane. Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie. <http://www.chemieunterricht.de/dc2/nachwroh/polyuret.htm>. (05.02.2009).