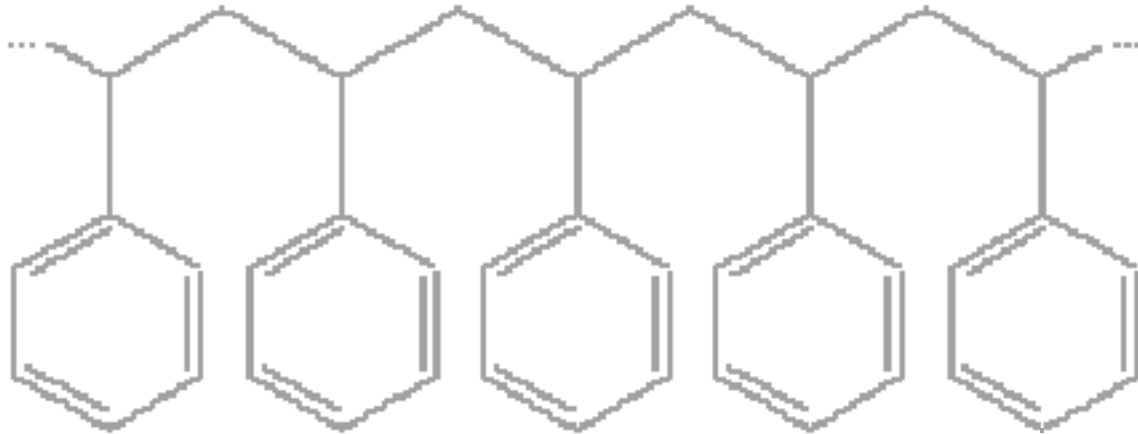


Kunststoffe



Polystyrol

Martin Vonlanthen

EHB Eidgenössisches Hochschulinstitut für Berufsbildung

Mai 2005 / Anpassungen Oktober 2007

1. Einführung

Kunststoffe gehören als Kohlenstoffverbindungen in die Klasse der Makromoleküle. Makromoleküle spielen in unserem Alltag eine entscheidende Rolle. Das Vorkommen und die Anwendungen sind unzählig. Die Natur ist eine wahre Meisterin in der Bereitstellung und Nutzung von Makromolekülen. Lebensprozesse wären ohne Makromoleküle unvorstellbar. Der Mensch hat die Bedeutung dieser Moleküle erkannt, er stellt sie her und nutzt ihre vielfältigen Eigenschaften.

Als eigentlicher Begründer des Wortes *Makromolekül* gilt der deutsche Chemiker Hermann Staudinger (1881 – 1965). Er ist der eigentliche Vater der Kunststoffchemie.

Im Laufe seiner Forschungsarbeiten entdeckte er, dass sich aus kleinen molekularen Bausteinen - den **Monomeren** - Riesenmoleküle, sogenannte Makromoleküle - auch **Polymere** genannt - (makros = gross) mit mehr als 1000 Atomen herstellen liessen.

1.1. Unterscheidungsmerkmale der Makromoleküle

Makromoleküle teilt man normalerweise in folgende Klassen ein:

a) Naturstoffe:

Natürlich vorkommende, von lebenden Organismen produzierte Moleküle wie Zellulose (Holz, Stroh), Seide (Protein der Seidenspinnerraupe), Wolle, Horn, Harz, aber auch andere Biomoleküle wie Enzyme und Erbsubstanz (DNA) sind Makromoleküle.

b) umgewandelte Naturstoffe:

Gummi (vulkanisierter Kautschuk), Celluloid® (Nitrozellulose), Kunstthorn (Kasein-Kunststoff aus Milcheiweiss).

c) synthetische Kunststoffe:

Thermoplaste, die beim Erwärmen ohne wesentliche chemische Veränderungen plastisch verformbar werden. Dieser Vorgang ist mehrfach wiederholbar.



Kettenförmig eindimensional oder strauhähnlich verzweigt.



Thermoplaste schmelzen beim Erhitzen.

Duroplaste sind hart und in allen Raumrichtungen eng vernetzt. Sie sind temperaturbeständig und nicht plastisch verformbar.



Räumlich (dreidimensional) verknüpfte Makromoleküle.

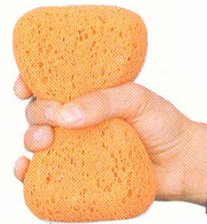


Duroplaste bleiben in diesen Temperaturen unverändert.

Elastomere (elastisch = federnd; meros = Teil) sind räumlich vernetzte Kunststoffe, quellbar und elastisch.



Elastomere sind weitmaschig verknüpft.



Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist die **Art der Verknüpfung** der Makromoleküle:

Verknüpfung der Grundmoleküle		Beispiele	
Art der Bindung	Symbol	synthetisch	natürlich
Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung		Polyethylen	Kautschuk
Esterbindung		Polyesterfasern	Nukleinsäuren (DNA)
Amidbindung		Polyamidfasern (Nylon, Perlon)	Eiweisse (z.B. Horn, Wolle und Seide)
Etherbindung		Polymerisate von Formaldehyd	Polysaccharide Cellulose, Stärke, Glykogen

Ein drittes Unterscheidungskriterium bildet die **Verknüpfungsreaktion**. Man unterscheidet drei Reaktionstypen:

Polymerisation	Bei der Polymerisation entstehen Makromoleküle durch Verknüpfung der ungesättigten Monomermoleküle unter Aufhebung der Doppelbindung . Beispiele: Polyethen, PVC, Polystyrol, Kautschuk
Polykondensation	Bei der Polykondensation verbinden sich Monomer-Moleküle zu Makromolekülen unter Abspaltung eines einfachen, niedermolekularen Stoffes, wie z.B. Wasser oder ähnlichen. Beispiele: Polyester, Polyamide, Eiweisse, Nukleinsäuren (DNA), Polysaccharide
Polyaddition	Bei der Polyaddition entstehen Makromoleküle aus gleichen oder verschiedenen Monomer-Molekülen mit funktionellen Gruppen ohne Abspaltung aber mit einer intramolekularen Umlagerung der Atome. Beispiele: Polyurethan, Epoxidharze

2. Makromoleküle – vielseitig verwendbar

Wir wollen nun einige wirtschaftlich bedeutende Makromoleküle kennen lernen:

2.1. Kasein

Kasein – ein wichtiger Eiweissbestandteil der Milch – hat eine lange Geschichte, schon im Mittelalter konnten Alchemisten aus diesem Protein Werkstoffe herstellen. *Galalith – Milchstein*, wie der erste kommerziell hergestellte Kunststoff hiess, wurde um 1900 entwickelt. Bis zum ersten Weltkrieg wurden daraus Knöpfe, Federhalter, Messerheften, Spielsteine und Pfeifenmundstücke geformt. Kurz vor dem ersten Weltkrieg produzierten deutsche Kunsthornfabriken immerhin 300 000 Tonnen Galalith. Auch die Kühe hatten Hochkonjunktur. Für so viel Kunststoff mussten 90 Millionen Liter Milch produziert werden.



Ein aus Kasein hergestellter Schreibtischartikel (um 1910).

2.2. Stärke und Cellulose


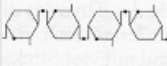
Das Makromolekül besteht aus α -Glucose-Molekülen, die miteinander verbunden (α -1,4-glycosidisch) sind.

Das Makromolekül ist eines der wichtigsten Moleküle in der Ernährung des Menschen. Stärke ist Energielieferant und wird in der Küche zu den vielfältigsten Produkten verarbeitet. Das Polymer kommt bei Pflanzen als Reservekohlenhydrat z.B. in der Kartoffelknolle vor.

Bei der strukturell verwandten Cellulose sind die β -Glucose-Moleküle β -1,4-glycosidisch verknüpft. Übrigens: Die Cellulose ist der Stoff, von dem in der Natur am meisten (mengenmässig) hergestellt wird (geschätzte Biomasse in Form von Zellulose weltweit: 1100 Mrd. Tonnen).

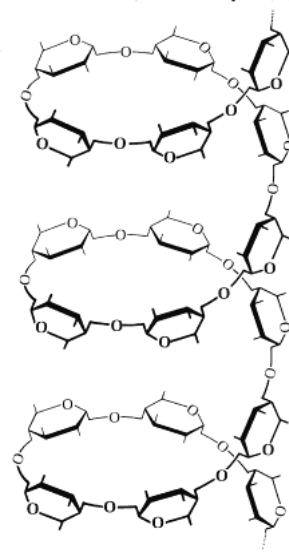
Aus Cellulosefasern stellt man **Viskose** (Kunstseide) her. Viskose wird jedoch nicht nur in der Form von Fasern zur Herstellung von Kleidung verwendet, sie kann noch mehr: Ein weiteres Produkt aus Viskose ist **Cellophan**[®] (Wer schon einmal selbst-gemachte Konfitüre gegessen oder sogar gekocht hat, kennt sicher die dünnen Folien aus Cellophan, mit denen Konfitürengläser verschlossen werden). Ausserdem dienen Viskosefasern als Verbandmaterial.

Tabelle: Unterschiede zwischen Stärke und Cellulose

	Stärke	Cellulose
Aufbau		
Bindung	schraubig und oder verzweigt	fadenförmig
Vorkommen, Bedeutung	α -1,4-glycosidisch Reservestoff in Pflanzen, wichtigste Kohlenhydratquelle für den Menschen	β -1,4-glycosidisch Gerüstsubstanz der pflanzlichen Zellwände und Baumwollhaaren



Verpackungsmaterial aus entöleten Erdnusflips, diese bestehen zu einem grossen Teil aus Stärke. Das Material bildet eine ökologische Alternative zu den Polystyrolflocken.



Ausschnitt aus einer Stärke-Kette.

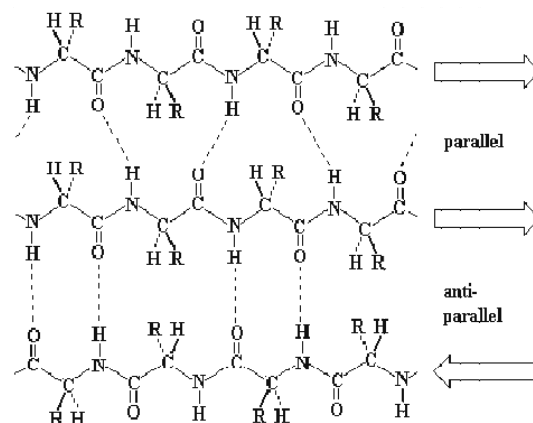
2.3. Seide

Satin, Brokat, Taft, Chiffon - all das sind Seidenstoffe verschiedener Webarten. Die erste Seide wurde in China gewoben. Seidenraupen wurden hier bereits etwa 3000 v. Chr. gezüchtet. Später erlangte der edle Stoff in weiten Teilen der Welt ausserordentliche wirtschaftliche und kulturelle Bedeutung.

Hauptbestandteil der Seide ist das **Seidenfibroin**. Es gehört als Strukturprotein zur Gruppe der **β -Keratine**. Das Seidenfaserprotein besteht aus zwei Untereinheiten, die aus zwar identischen, jedoch in gegensätzlicher Richtung orientierten **Polypeptidketten** aufgebaut sind. Sie lautet für das Seidenfibroin $[\text{Gly-Ser-Gly-Ala-Gly-Ala}]_n$. Durch spezielle chemische Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen, schwache hydrophobe Assoziationen) entsteht ein dreidimensionaler Protein-komplex.

Abbildung: Ausschnitt aus der Sekundärstruktur des Keratins.

Keratine kommen in zahlreichen Varianten in allen Organismen vor (Cytoskelett, Haare, Horn). Sie bilden Beta-Faltblätter, die sich zu nächsthöheren Strukturen anordnen, den Fibrillen.



Seide ist die feinste und elastischste Naturfaser der Welt: Ein Faden von einem Meter Länge kann sich um mehr als 15 Zentimeter dehnen ohne zu reissen. Das macht sie widerstandsfähiger als Stacheldraht. Zudem wirkt Seide temperaturregulierend: Sie kühlt bei Hitze, wärmt bei Kälte und saugt bis zu 30 Prozent ihres Eigengewichts an Feuchtigkeit auf, ohne sich nass anzufühlen.

Ausserdem brechen kleinste Unebenheiten einfallendes Licht wie ein Prisma. Das ist der Grund für ihren schimmernden Glanz.



Abbildung: Der Maulbeerspinner *Bombyx mori*

Die Seide ist das Speicheldrüsensekret der Raupe des chinesischen Maulbeerspinners *Bombyx mori*. Die Raupe spinn zum Zeitpunkt der Verpuppung einen Kokon, der aus zusammenhängenden Fäden von bis zu 800 m besteht. Der Seidenfaden wird aus paarigen Drüsen unter den Mundwerkzeugen gebildet. Die Seidenraupe verzehrt ausschliesslich Maulbeerblätter, bevorzugt der Art *Morus alba*. Vom Schlüpfen bis zum Verpuppen verspeist sie etwa 40000 mal ihr eigenes Körpergewicht.

2.4. Horn

Horn ist ein organischer Stoff, der zu 80% **Keratin** (siehe 2.3. Seide) enthält. Er ist thermoplastisch und kann nachdem er trocken erhitzt oder in kochendes Wasser oder in Alkalienlösungen getaucht worden ist verarbeitet werden. Nach der Erweichung kann er gepresst werden, so dass man Gegenstände wie Tabakdosen, Gehäuse, Knöpfe, Füller und Kämmen fertigen kann. Er wurde besonders in England – bevor Kunststoff hergestellt werden konnte – sehr erfolgreich eingesetzt.

2.5. Polyethen (PE), Polypropen (PP)

Polyethen (oder auch Polyethylen, PE) ist neben Polyvinylchlorid (PVC) der industriell am häufigsten hergestellte Kunststoff. Alltagsgegenstände wie Plastiktüten, Gefrierbeutel, Eimer, Wäschekörbe, Getränkekisten, Mülltonnen bestehen in der Regel aus Polyethylen, aber auch Rohre und Kabelisierungen werden häufig aus diesem Material hergestellt.

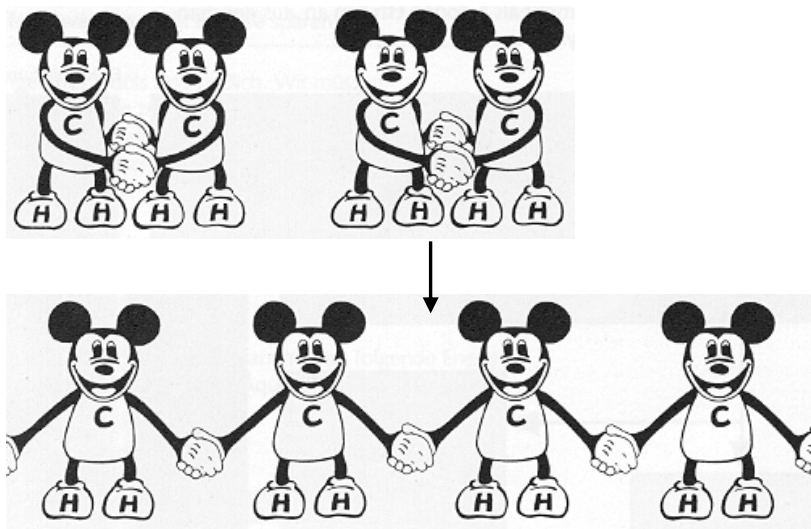
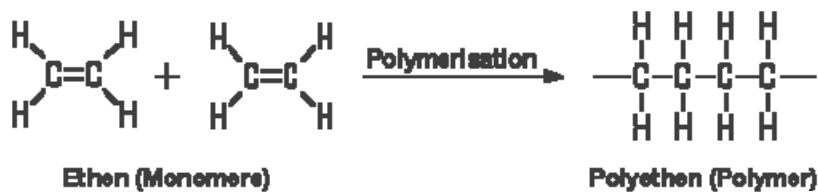


Abbildung: Das Zwillingsspiel

Anstelle von chemischen Symbolen kann man auch Mickeymauspaaire (= Ethen) verwenden.

Die untere Abbildung zeigt einen Ausschnitt aus einer Polyethenkette.

PE ist bei Zimmertemperatur ein ziemlich weicher Thermoplast. Man kann mit dem Fingernagel ohne weiteres Kratzer in die Oberfläche eines Gegenstandes aus PE ritzen. Sehr stabil verhält sich der Stoff aber gegenüber Chemikalien: Salzlösungen, Laugen und die meisten anorganischen Säuren greifen das Material nicht an, sogar Nagellackentferner wird in PE-Flaschen verkauft. Ohne zugesetzte Farbpigmente ist Polyethylen durchscheinend, aber nicht völlig durchsichtig.

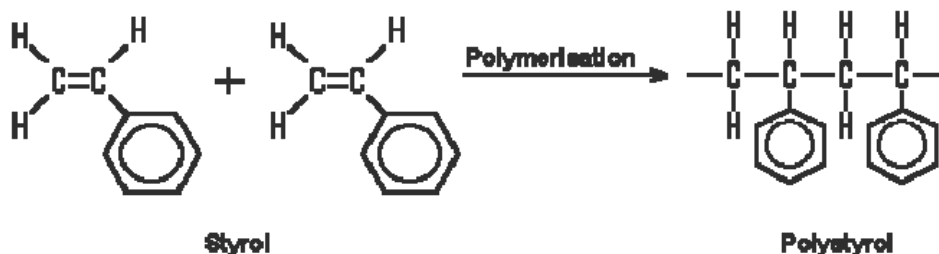
PE entsteht durch Polymerisation (mit Katalysatoren) von Ethen, einem gasförmigen Stoff, der durch petrochemische Verarbeitung von Erdöl gewonnen wird. Durch Polymerisation von Propen (C_3H_6) entsteht der wichtige Kunststoff Polypropylen (Polypropylen, PP).



Die Reaktionsgleichung lässt sich sehr einfach formulieren, die tatsächliche Herstellung dieses Materials ist jedoch ausserordentlich schwierig. Erst bei 100°C und einem Druck von 100 MPa (das ist das Tausendfache des normalen Luftdrucks). Die Dichte von PE beträgt je nach Herstellungsart zwischen 0.9 und 0.95 g/cm^3 , d.h. es schwimmt im Wasser.

2.6. Polystyrol (PS)

Polystyrol (PS) ist ein weit verbreiteter, thermoplastischer Massenkunststoff. Er wird in der Regel durch radikalische Polymerisation (z.B. mit Peroxiden) von Styrol gewonnen. Das Monomere Styrol ist eine Flüssigkeit, die in der chemischen Industrie aus Erdöl hergestellt wird.



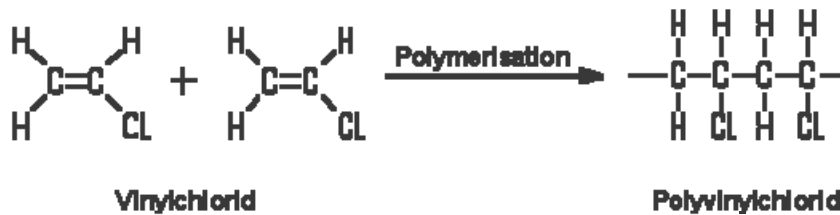
Styrol besteht aus einem Benzolring und einer zwei Kohlenstoffatome langen Seitenkette mit Doppelbindung, die Vinylrest genannt wird. Diese Doppelbindung ist das reaktive Zentrum bei der Polymerisation. Das radikalische Ende einer wachsenden Polymerkette greift nie eine Doppelbindung im Ring an, da der Benzolring eine ausserordentlich stabile Struktur ist.

Das Einsatzfeld von Polystyrol ist sehr breit. Viele Gebrauchsartikel und Verpackungen werden aus PS gefertigt, unter anderem Kleiderbügel, Wäscheklammern und CD-Hüllen. Reines PS ist farblos und spröde. Auffällig ist der hohe Oberflächenglanz. Gegenüber Säuren, Laugen und Alkohol ist Polystyrol beständig. Es wird jedoch von vielen unpolaren Lösungsmitteln angegriffen: die glatte Oberfläche einer CD-Hülle wird durch Nagellackentferner (Aceton) angegriffen und die Oberfläche wird matt. Die Dichte von PS ist grösser als 1 g/cm^3 . Ein Gegenstand aus PS sinkt also im Wasser zu Boden.

2.7. Polyvinylchlorid (PVC)

Polyvinylchlorid (PVC) ist ein Kunststoff, der in grosser Menge in vielen unterschiedlichen Bereichen eingesetzt wird. Durch Zugabe von unterschiedlichen Substanzen kann die Elastizität von PVC breit variiert werden, so dass dieser Kunststoff sowohl in harter Form als Material für Rohre, Dachrinnen und Schalenkoffer, als auch in weicher Form für Gartenschläuche und Fussbodenbeläge eingesetzt wird. Auch die gute alte Schallplatte wird aus PVC hergestellt, man redet sogar manchmal von „Vinyl-Schallplatten“.

PVC wird durch **radikalische Polymerisation** von Chlorethen gewonnen, das auch Vinylchlorid genannt wird.

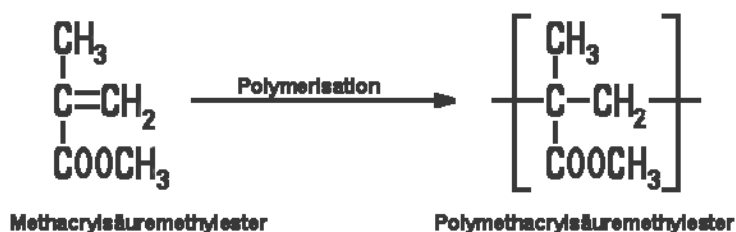


Dieser Stoff ist sehr giftig (krebserregend). In Fabriken in denen PVC hergestellt wird, müssen hohe Sicherheitsrichtlinien beachtet werden. Überschüssiges Vinylchlorid, welches nach der Polymerisation zurückbleibt, muss sehr intensiv aus dem ungiftigen Produkt entfernt werden.

Das gebildete Polyvinylchlorid ist an jedem zweiten C-Atom mit einem Chloratom verbunden. Diese Cl-Atome besitzen jedoch eine viel grössere Elektronegativität als die Kohlenstoffatome. Die C-Cl-Bindung ist polar, was eine Anziehung zwischen den einzelnen Ketten ermöglicht. Zudem ist ein Chloratom sehr gros, die langen Polymerketten sind sperriger und lassen sich nicht so leicht aneinander verschieben. Man kann sich leicht vorstellen, was dies für Auswirkungen auf den Kunststoff hat. Reines PVC ist ein weisses hartes Pulver, das gepresst sehr spröde ist. Und zwar schon bei relativ kurzen Kettenlängen. Damit man PVC trotzdem zu stabilen Produkten verarbeiten kann, muss es mit sogenannten **Weichmachern** versetzt werden. Dies sind Stoffe, die nicht in die Polymerketten eingebaut werden, sondern sich zwischen die einzelnen Ketten schieben und durch polare Kräfte gehalten werden.

2.8. Polyacrylate

Polyacrylate sind Polymere auf der Basis von **Estern** der *Acrylsäure* (oder auch Propensäure).

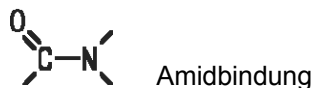


Sie werden in der Regel durch **radikalische Polymerisation** hergestellt. Ein bekannter Vertreter der Polyacrylate ist der so genannte Polymethacrylsäureester, besser bekannt als Plexiglas[®]. Er wird vom Methylester der Acrylsäure gewonnen, dessen wissenschaftlich korrekter Name *2-Methyl-acrylsäuremethylester* ist.

Gegenstände aus Plexiglas sind durchscheinend wie Glas, jedoch aufgrund ihrer Elastizität viel stabiler. Gegenüber schwachen Säuren und Laugen ist der Kunststoff stabil, jedoch löst sich Plexiglas® in vielen organischen Lösungsmitteln. Man sollte nicht versuchen, eine Plexiglasscheibe mit Nagellackentferner oder Ähnlichem zu putzen, die Oberfläche kann dabei matt werden.

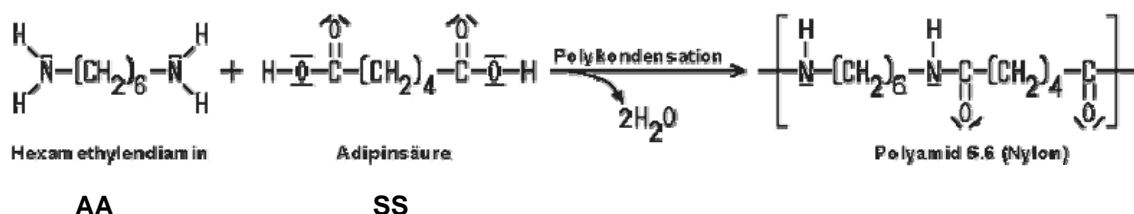
2.9. Polyamid (PA) – Nylon Perlon

Polyamide sind Makromoleküle, bei denen die Monomere durch **Amidbindungen** bzw. Peptidbindungen miteinander verknüpft sind.



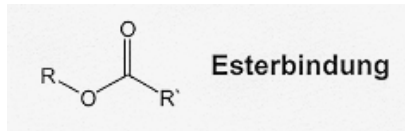
Natürliche Polyamide sind Peptide und Proteine, z.B. Haare Wolle, Seide u.a. Synthetisch hergestellte, langkettige aliphatische Polyamide werden auch Nylon genannt nach der ersten reinen Synthesefaser die die Firma Du Pont 1939 auf den Markt brachte. Damit gehören sie noch heute zu den bedeutendsten Kunstfasern. Synthetische Polyamide, die abgekürzt werden mit **PA** (für **PolyAmid**), sind die ältesten wirklich brauchbaren synthetischen Fasern und gehören noch heute zu den mengenmässig bedeutendsten Kunstfasern. Wichtige Vertreter sind Nylon 6,6 und Perlon®.

Unterschieden werden zwei Arten von Polyamiden, ausgehend von ihren Monomeren: zum einen gibt es den **AS-Typ**, bei dem die Monomere Aminosäuren sind, also Stoffe, die als funktionelle Gruppen sowohl eine Amino- als auch eine Carboxylgruppe besitzen, zum andern gibt es den **AA-SS-Typ**, der aus zwei unterschiedlichen Monomeren gebildet wird, nämlich aus einem Diamin (AA) und einer Dicarbonsäure (SS). Anhand der Nomenklatur lassen sich die beiden Gruppen unterscheiden, ausserdem gibt sie die Kettenlänge der verwendeten Monomere an: Perlon® wird als Polyamid 6, kurz PA 6 bezeichnet. Da nur eine Zahl angegeben ist, wird es aus einem einzigen Monomer (mit 6 Kohlenstoffatomen) hergestellt, es muss sich also bei dem Monomer um eine Aminosäure handeln, weshalb Perlon zum AS-Typ der Polyamide gehört. Nylon 6,6 (kurz PA 6,6) hingegen gehört zum AA-SS-Typ: bei dem einen Monomer handelt es sich um ein Diamin mit sechs Kohlenstoffatomen, *1,6-Hexandiamin*, das zweite Monomer ist eine Dicarbonsäure, ebenfalls mit 6 Kohlenstoffatomen, nämlich *Hexandicarbonsäure*. Bei der Bildung von Nylon 6,6 reagiert also das Diamin (1,6-Diaminohexan) mit der Dicarbonsäure (Adipinsäure) dabei werden zwei Moleküle Wasser (H₂O) abgespalten (Reaktionstyp = Polykondensation):

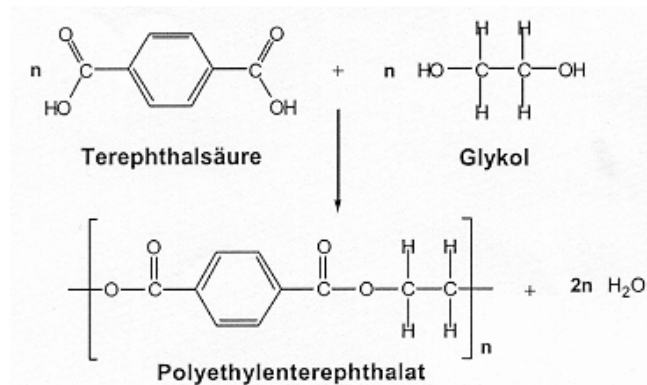


2.10. Polyester (z.B. PET)

Polyester sind vielseitig einsetzbare Kunststoffe, die uns im täglichen Leben ständig begegnen. Aus Polyestern kann man alle möglichen Dinge herstellen, neben Textilfasern (u.a. Trevira[®], usw.) z.B. die bekannten Plastik-Getränkeflaschen, die aus **PET** (PolyEthynterephtalat) bestehen und andere Lebensmittelverpackungen. Auch CDs bestehen aus einem Polyester, nämlich aus Polycarbonat, einem Ester der Kohlensäure. Generell werden als Polyester alle Stoffe bezeichnet, die **Esterbindungen** enthalten, ihre unterschiedlichen Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten hängen von den Monomeren ab, aus denen sie hergestellt sind.



Einer der wichtigsten und mengenmäßig bedeutendsten Polyester ist das **PET**, aus dem ausser Flaschen auch Chemiefasern hergestellt werden.



PET Flaschen lassen sich recyceln!

An der Strukturformel kann man sehen, dass PET polar ist: die Sauerstoffatome sind negativ polarisiert, die benachbarten Kohlenstoffatome entsprechend positiv polarisiert, wodurch es starke zwischenmolekulare Kräfte gibt. Zudem ist das Molekül linear, es gibt keine Verzweigungen, es handelt sich also um einen Thermoplasten (letzteres sieht man übrigens sehr deutlich, wenn man heißen Tee in eine PET-Flasche giesst – die „Deformationstemperatur“ von PET liegt bei 74°C).

Als Textilfaser hat PET verschiedene nützliche Eigenschaften: es ist kaum dehnbar und daher sehr formbeständig, knitterfrei, reissfest, ausserdem nimmt es nur sehr wenig Wasser auf, was es z.B. für Sportkleidung gut geeignet macht, die ja am Körper schnell trocknen soll, um Auskühlung zu verhindern.

Lösungsmittelfreie Klebstoffe sind neben den Schmelzklebern (u.a. Polyamide) die Reaktionskleber. Die bekanntesten Reaktionskleber sind die Sekundenkleber und die Zweikomponentenkleber. Bei diesen Klebstoffen wird die Polymerisation durch Wasser in Gang gesetzt. Im Zweikomponentenkleber bildet z.B. ein Epoxidharz die eine Komponente, ein Polyamin die andere. Die Aushärtung erfolgt durch Polyaddition.

4. Quellen

„Kunststoffe Werkstoffe unserer Zeit“; Kunststoffverband Schweiz KVS Aarau
www.kvs.ch Die Broschüre zum Thema Kunststoffe, da steht alles Wichtige drin.

<http://de.wikipedia.org/wiki/Kunststoff> Die Wikipediaseite liefert viele wichtige Informationen zum Thema Kunststoffe.

www.seilnacht.com/Lexikon/polymere.html Hier gibt's gute Infos und Bilder zu den gebräuchlichsten Kunststoffen (Geschichte, Herstellung, Verwendung) auch neue Entwicklungen werden angesprochen.

<http://www.chemie.fu-berlin.de/fb/fachdid/kunststoffe/index.htm> Eine gelungene Seite, die alle wesentlichen Aspekte des Themas Kunststoffe abdeckt

<http://www.petrecycling.ch> Alles zum Thema PET-Recycling.

Experimente

<http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/plaste/> Prof. Blume widmet den Kunststoffen ein eigenes Kapitel. Viele Infos, zahlreiche Experimente.

www.chemie-und-schule.at > VCÖ-Shop > Diverses Das Kunststoff-Experimentierset des Verbands der Chemielehrer Österreichs (Preis 19.50€); enthalten sind die Komponenten für die Herstellung eines PU-Schaumes, Polyvinylalkohol, expandierfähiges Polystyrol und Superabsorber.