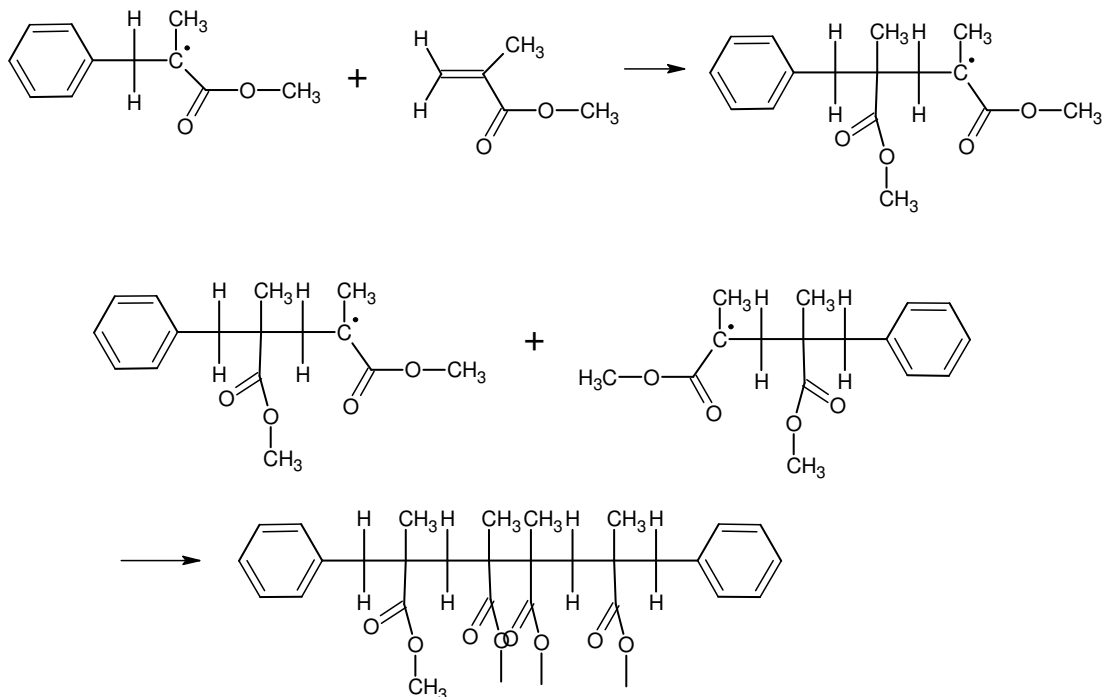


Versuchsprotokoll

Herstellung von Plexiglas

Gruppe 13, Typ: Eigenversuch

1. Reaktionsgleichung



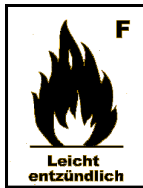
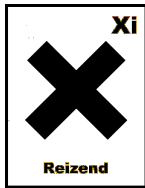
2. Zeitbedarf

	Teil 1
Vorbereitung	1 min
Durchführung	10 min
Nachbearbeitung	1 min

3. Chemikalien

Name	Summenformel	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze	Einsatz in der Schule
Methacrylsäuremethylester	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOCH}_3$	Xi, F	11-37/38-43	2-24-37-46	SI
Dibenzoylperoxid	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$	E, Xi	2, 36, 42	3/7, 14, 36/37/39	LV

Gefahrensymbole



4. Materialien/Geräte

Reagenzglas, Becherglas, Magnetrührer, Spatel

5. Versuchsaufbau

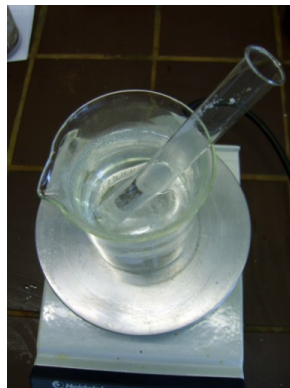


Abb. 1: Reagenzglas im Wasserbad

6. Versuchsdurchführung

Man gibt in das Reagenzglas 5 mL Methacrylsäuremethylester und 2 Spatelspitzen Dibenzoylperoxid. Die Lösung wird im Wasserbad erwärmt. Sobald eine Reaktion zu beobachten ist, wird das Reagenzglas aus dem Wasserbad herausgenommen und abgekühlt.

7. Beobachtung

Das Dibenzoylperoxid löst sich im Kalten nicht vollständig in Methacrylsäuremethylester. Sobald dieses erwärmt wird, lösen sich jedoch auch die letzten Rückstände. Nach ca. 5 min steigt das Volumen im Becherglas stark an. Aus der klaren und farblosen Lösung ist ein weißer kristallartiger Feststoff geworden (Abb. 2).



Abb. 2: Weißer kristallartiger Feststoff

8. Entsorgung

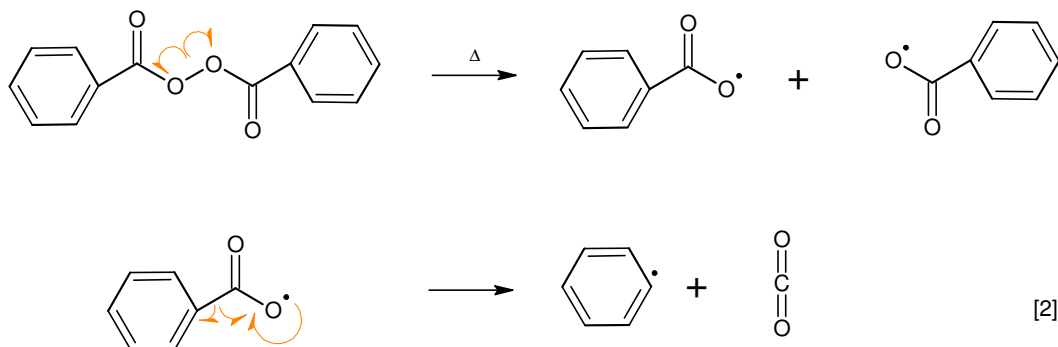
Das Reagenzglas wird kalt in der Feststofftonne entsorgt.

9. Fachliche Analyse

Die Bildung von Plexiglas (Polymethylmethacrylat) erfolgt nach dem Mechanismus der radikalischen Polymerisation.

1. Bildung der Radikale

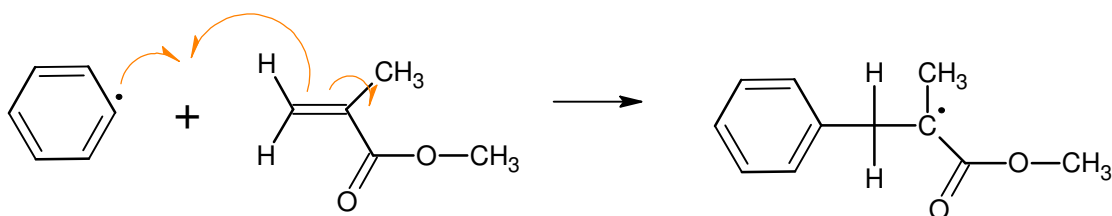
Durch die Wärme des Wasserbades wird das Dibenzoylperoxid homolytisch gespalten. Dadurch erhält jedes der an der Bindung beteiligten Sauerstoffatome ein Elektron, wodurch zwei Radikale entstehen. Im zweiten Schritt wird CO_2 abgespalten, wodurch das Phenylradikal entsteht.



Um die radikalische Polymerisation starten zu können ist ein Radikal-Bildner notwendig. Diese Radikal-Bildner sind häufig organische Peroxide, deren O-O-Bindung schon bei geringer Wärmezufuhr zerfällt.

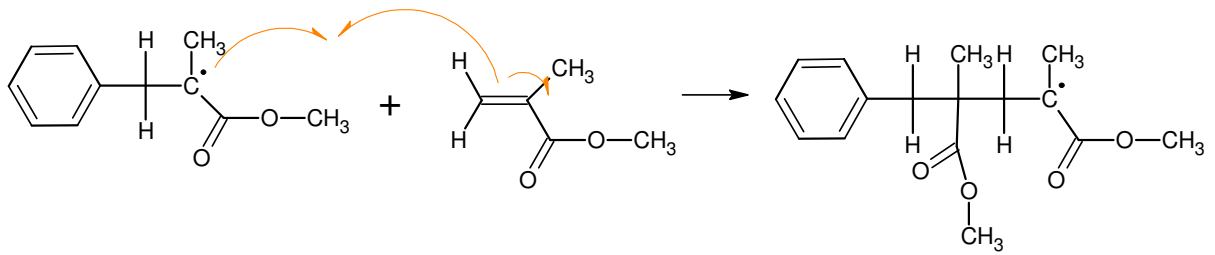
2. Kettenstart

Nun folgt der Kettenstart. Da Radikale und Doppelbindungen sehr reaktiv sind gehen die beiden Moleküle an dieser Stelle eine Reaktion ein. Dabei bricht die Doppelbindung des Methacrylsäuremethylester auf und trägt ein Elektron zu der neuen C-C-Bindung bei. Das andere Elektron trägt das Phenylradikal zu der Bindung bei. Das zweite Elektron aus der Doppelbindung verbleibt bei dem Kohlenstoffatom. Aus dem Phenylradikal ist so ein größeres Radikal entstanden.



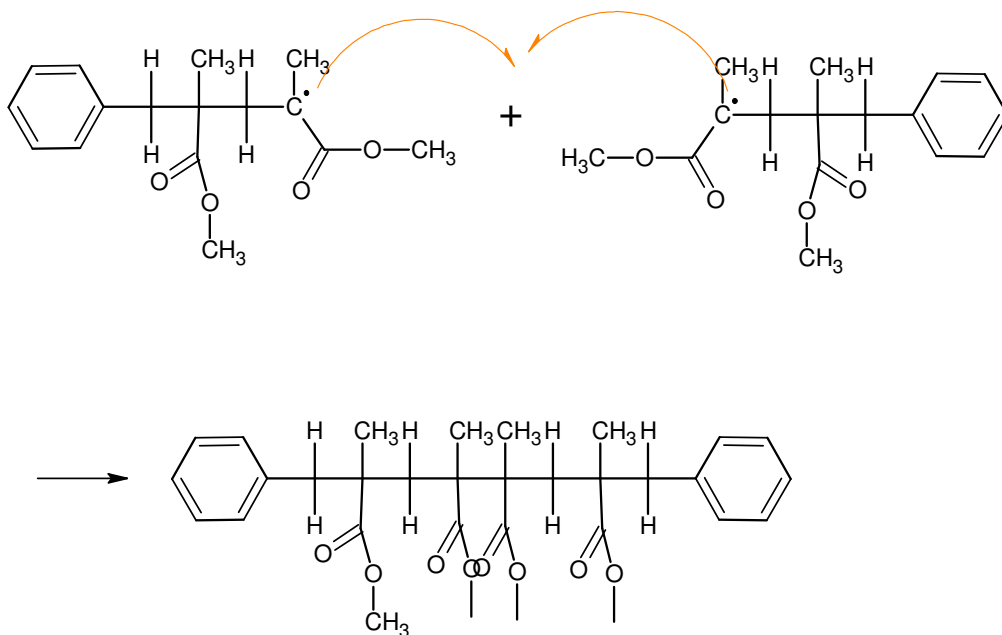
3. Kettenwachstum

Das Radikal reagiert weiter, sobald es auf ein neues Molekül Methacrylsäuremethylester trifft. Wie beim Kettenstart auch entsteht durch das einzelne Elektron und ein Elektron aus der Doppelbindung des Methacrylsäuremethylesters eine neue Bindung und es entsteht erneut ein größeres Radikal. Wie der Name „Kettenwachstum“ schon sagt, findet diese Reaktion immer wieder statt, wodurch das Molekül immer größer wird.

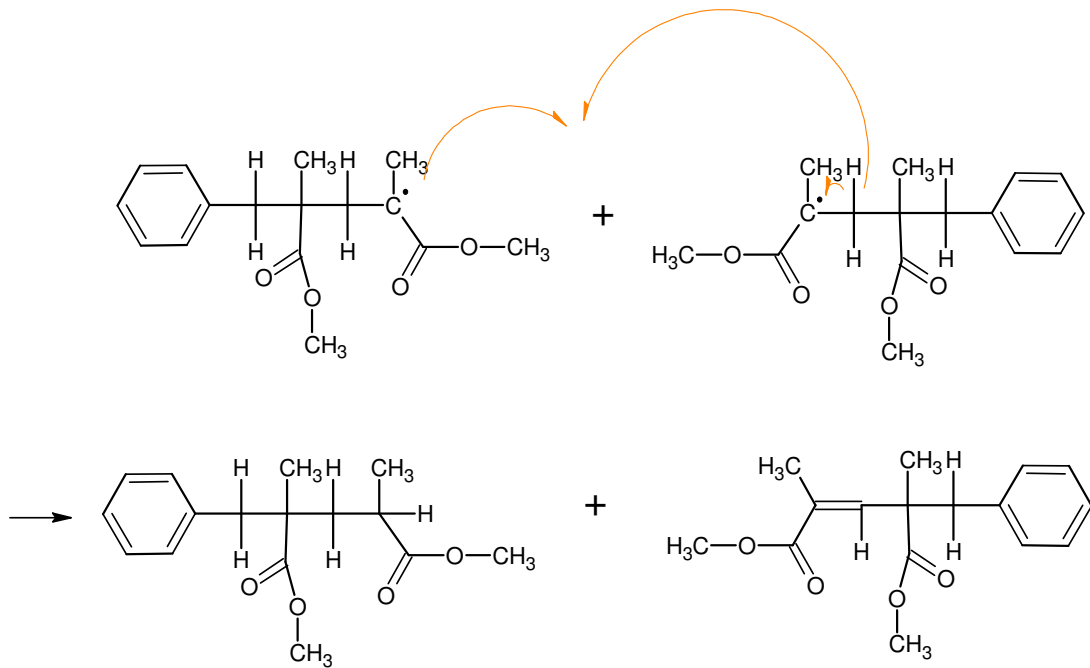


4. Kettenabbruch

Das Kettenwachstum findet solange statt, bis entweder zwei Radikale aufeinander treffen und sich zu einem unreaktiven Molekül zusammenschließen, oder aber der Methacrylsäuremethylester aufgebraucht ist. Eine dritte Möglichkeit wäre bei dieser Reaktion außerdem die Disproportionierung. Wenn zwei Radikale aufeinander treffen schließen sich die beiden freien Elektronen zu einer neuen Bindung zusammen.



Bei der Disproportionierung spaltet sich eine C-H-Bindung homolytisch. Das so entstandene negative Wasserstoffatom geht eine Bindung mit dem anderen Radikal ein. An dem Molekül, das das Wasserstoffatom abgespalten hat liegen zwei ungepaarte Elektronen an den beiden benachbarten Kohlenstoffatomen vor. Diese schließen sich zu einer neuen Bindung zusammen, wodurch die Doppelbindung entsteht.



Der so genannte Polymerisationsgrad, also die Zahl der Moleküle pro Molekülkette, variiert bei der radikalischen Polymerisation stark. Die Abbruchreaktion findet zufällig statt und hat nichts mit der Kettenlänge zu tun. Demnach sind die Molekülketten alle unterschiedlich lang. Die thermoplastischen Eigenschaften des Plexiglasses, also die Verformbarkeit des Stoffes vor allem bei Wärmezufuhr, zeigen, dass es so gut wie nicht zu Verzweigungen unter den Molekülen kommt.

Die Bildung der Radikale durch den Radikal-Bildner ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion. Dieser Vorgang läuft sehr langsam ab und ist endotherm, die Wachstumsreaktionen hingegen sind exotherm und laufen sehr schnell ab (ca. 5000 – 20000 Additionen pro Sekunde). Die Lebensdauer der Radikale ist mit ca. 0,1 – 2 Sekunden nicht sehr lang.

Plexiglas ist ein synthetischer glasähnlicher Kunststoff. Es wurde in 1930 er Jahren entwickelt und ab 1933 im Großmaßstab produziert. Verwand wird dieser Kunststoff als splitterfreier und leichter Ersatz für Glas (z.B. die Schutzbrillen im Labor), aber auch in der Medizin als Knochenzement zur Stabilisierung von Implantaten im Knochen.

Die Eigenschaften des Plexiglasses können durch verschiedene Zusätze verändert werden, so dass für fast jeden Anwendungsbereich ein spezieller Kunststoff hergestellt werden kann. Die Witterungsstabilität beruht auf der aliphatischen Struktur und der sterischen Abschirmung der Polymerkette durch funktionelle Gruppen. Will man z.B. ein Plexiglas herstellen, das sehr viel Wärme aushalten soll, so kann man diese durch eine geeignete Wahl des Alkoholrestes erreichen.

Man unterscheidet beim Thema Kunststoffe zum einen die Synthesewege (radikalische und ionische Polymerisation, Polykondensation und Polyaddition), zum anderen die verschiedenen Kunststoffe nach ihren Eigenschaften (Thermoplaste Duroplaste und Elastomere).

Thermoplaste sind vor allem durch Wärme leicht verformbar. Bei zu viel Wärme schmelzen sie jedoch. Die Makromoleküle sind untereinander nicht vernetzt, d.h. Thermoplaste liegen in Ketten vor. Die Ketten werden jedoch durch zwischenmolekulare Kräfte (van-der-Waals-Kräfte) zusammengehalten. Die Verformbarkeit beruht darauf, dass die Ketten aneinander vorbei gleiten.

Beispiele: Polyethen, Polystyrol, Polyvinylchlorid (PVC)

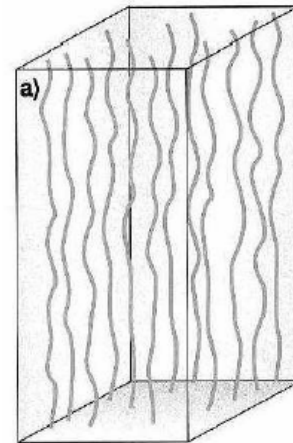


Abb. 3: Struktur von Thermoplasten^[2]

Duroplaste sind hart und spröde und können auch durch Erhitzen nicht geschmolzen werden, sondern zersetzen sich. Somit sind sie nicht verformbar. Wird trotzdem Druck oder Zug auf einen Duroplasten ausgeführt, so brechen die Quervernetzungen des Moleküls auf und das Polymer wird zerstört. Bearbeitet werden sie mechanisch durch Sägen, Feilen etc. Für ihre Herstellung sind Monomere mit drei funktionellen Gruppen notwendig, um die Quervernetzung bilden zu können.

Beispiele: Bakelit, Epoxidharze, Polyesterharze

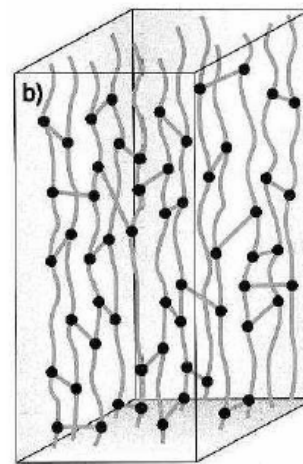


Abb. 4: Struktur von Duroplasten^[2]

Elastomere sind bei niedrigen Temperaturen hart und teilweise spröde, bei Raumtemperatur jedoch weich und elastisch. Bei einwirkenden Kräften (Druck oder Zug) verändern Elastomere ihre Form, kehren anschließend jedoch wieder in ihren Ausgangszustand zurück. Wird jedoch ein zu starker Druck auf einen Elastomeren ausgeführt, so zerreißt er. Die Moleküle innerhalb dieses Kunststoffes sind weitmaschig vernetzt und liegen in einer Art Knäuel vor. Ihre Struktur ähnelt der der Duroplasten, sie sind jedoch weitmaschiger vernetzt.

Beispiele: Gummibänder, Autoreifen

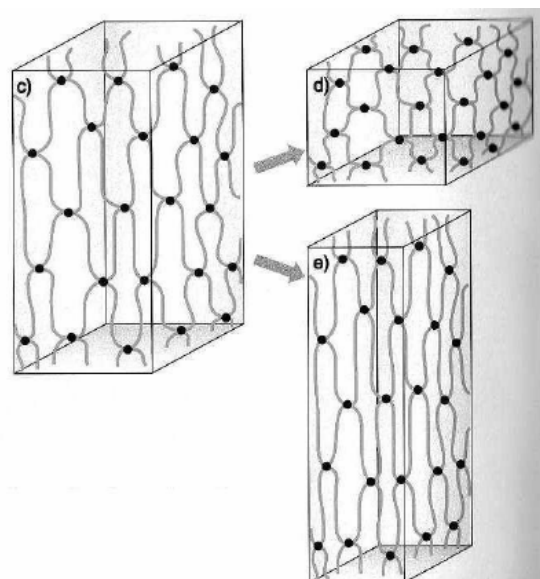


Abb. 5: Struktur von c) Elastomeren, d) bei Druck und e) bei Zug^[2]

Durch Polymerisation werden z.B. Polyethen und Polyvinylchlorid hergestellt. Die Monomere müssen mindestens eine Doppelbindung besitzen. Durch Wärme oder Licht wird schließlich die Reaktion ausgelöst. Die Doppelbindungen werden aufgebrochen und die Monomere verbinden sich untereinander mit Einfachbindungen. Das Grundgerüst der Molekülketten besteht lediglich aus Kohlenstoffatomen.

Man unterscheidet die radikalische und die ionische Polymerisation. Die radikalische ist oben ausführlich beschrieben worden. Bei der kationischen Polymerisation z.B. erfolgt eine elektrophile Addition eines Protons an ein Alkenmolekül, wodurch ein Carbokation entsteht. Dieses Carbokation kann mit weiteren Alkenmolekülen weiter reagieren, wodurch die Kette immer länger wird. Die anionische Polymerisation verläuft analog.

Die Monomere einer Polykondensation müssen mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisen. Durch Abspaltung kleinerer Moleküle, wie z.B. Wasser, verknüpfen sich diese Monomere. Bifunktionelle Moleküle bilden lange Ketten, Moleküle mit mehr als zwei funktionellen Gruppen bilden verzweigte Polymere. Kunststoffe, die durch Polykondensation entstehen sind z.B. verschieden Polyester (u.a. auch PET) und Polyamide (z.B. Nylon).

Bei der Polyaddition reagieren verschiedene Monomere miteinander. Durch Übertragung von Protonen binden diese sich aneinander ohne irgendwelche Nebenprodukte abzuspalten. Die Monomere müssen wiederum mindestens zwei funktionelle Gruppen besitzen. Durch Polyaddition entstehen z.B. Polyurethanschäume.

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 mit radikalischen Reaktionen vertraut sein und Thermoplasten, Duroplasten und Elastomere unterscheiden können. Ebenso sollten sie wissen, dass es verschiedene Wege gibt, Kunststoffe zu synthetisieren.

Der Versuch dauert nicht lange und benötigt keine aufwändigen Materialien. Da die Herstellung von Plexiglas zu den Standardversuchen gehört sollten die Chemikalien in der Schule vorhanden sein. Die Nutzung von Dibenzoylperoxid ist jedoch explosionsgefährlich, weshalb der Versuch vom Lehrer selbst durchgeführt werden sollten.

Die Herstellung von Plexiglas erfolgt logischerweise unter dem Thema der radikalischen Polymerisation. Ob man diese nun vor den anderen Synthesewegen behandelt, oder aber an einer anderen Stelle ist relativ egal.

11. Literatur

Versuchsquelle:

[1] Pädagogischen Zentrum Rheinland-Pfalz, *Synthesereaktionen*, <http://pz.bildung-rp.de/mat/werkstoff/node10.html#SECTION03231000000000000000>, (letzter Zugriff: 23.01.09, 15:09 Uhr)

Fachquellen:

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

[3] *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)

[4] Tausch, M.W., *Die thermisch initiierte radikalische Polymerisation*, Uni-Wuppertal, Chemiedidaktik, http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/alte_seite_du/material/exarbeiten/pmma/pmma2.pdf, (letzter Zugriff: 23.01.09, 15:09 Uhr)

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

[6] Universität Ulm, *Grundpraktikum Makomolekulare Chemie*, <http://www.uni-ulm.de/oc3/v12.pdf>, (letzter Zugriff: 23.01.09, 15:09 Uhr)