

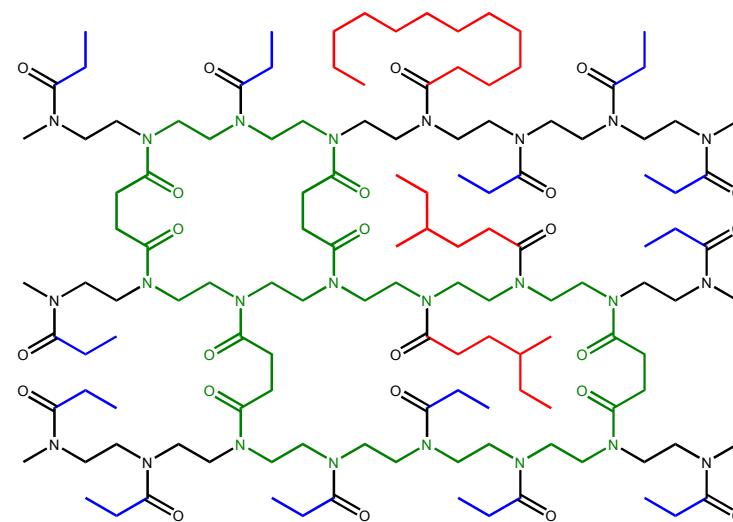


Polymerverarbeitung

- Vernetzte Polymere und Fasern

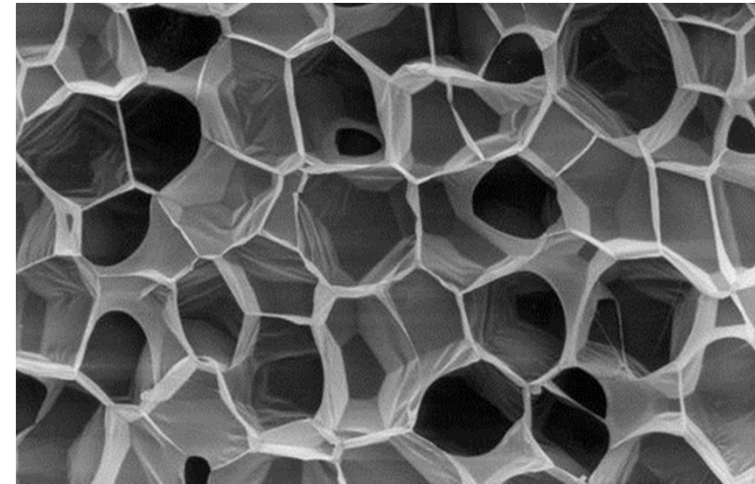
Katrin Jammernegg

CHE.161



Inhalt

- **Einleitung**
 - Vernetzte Polymere
- **Polystyrol**
 - Geschichte
 - Synthesemöglichkeiten
 - Verwendung
- **Polyurethane**
 - Synthese
- **Faserspinnen**
 - Viscoseprozess



Vernetzte Polymere: Arten von „Schaumstoff“

■ Schaumstoff

- Zellenstruktur, porös, kleine Dichte
- Kompressibel
- Fast alle Kunststoffe schäumbar

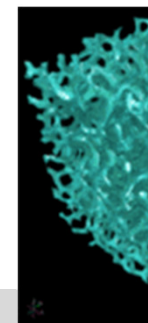
■ Geschlossenzelliger Schaumstoff

- Wände zwischen den einzelnen Zellen geschlossen

■ Offenzelliger Schaumstoff

- Zellwände sind nicht geschlossen, Flüssigkeitsaufnahme

■ (Gemischtzellige Schaumstoffe)



Wie macht man Schäume?

- **Physikalisch:**

Zugabe von niedrig siedenden LM, Verdampfung führt zu poröser Struktur

- **Chemisch:**

Treibmittelzugabe zu Kunststoffgranulat, ΔT : Abspaltung flüchtiger Bestandteile des Treibmittels (meist CO_2)

- **Mechanisch:**

Luft wird in das zu schäumende Harz oder die Paste eingerührt; durch Vernetzen des Harzes oder durch Gelieren der Paste verfestigt sich dieser Schaumstoff

Historischer Exkurs - Styropor

- 1949: Friedrich Stastny (BASF) machte 2 Entdeckungen
 - Eintauchen von zugesägten festen Polystyrol-Stücken in heißes Wasser:
 - **Aufschäumen des am Rand haftenden Sägestaubs**
 - Verschiedene Treibmitteltests, versehentlich über 36 Stunden im Trocknungsraum:
 - **Polystyrol geschäumt, Deckel der Dose war 26 cm in der Höhe**

Styropor

INDUSTRIELLE HERSTELLUNG VON STYROPOR

SCHEMATISCHE ÜBERSICHT

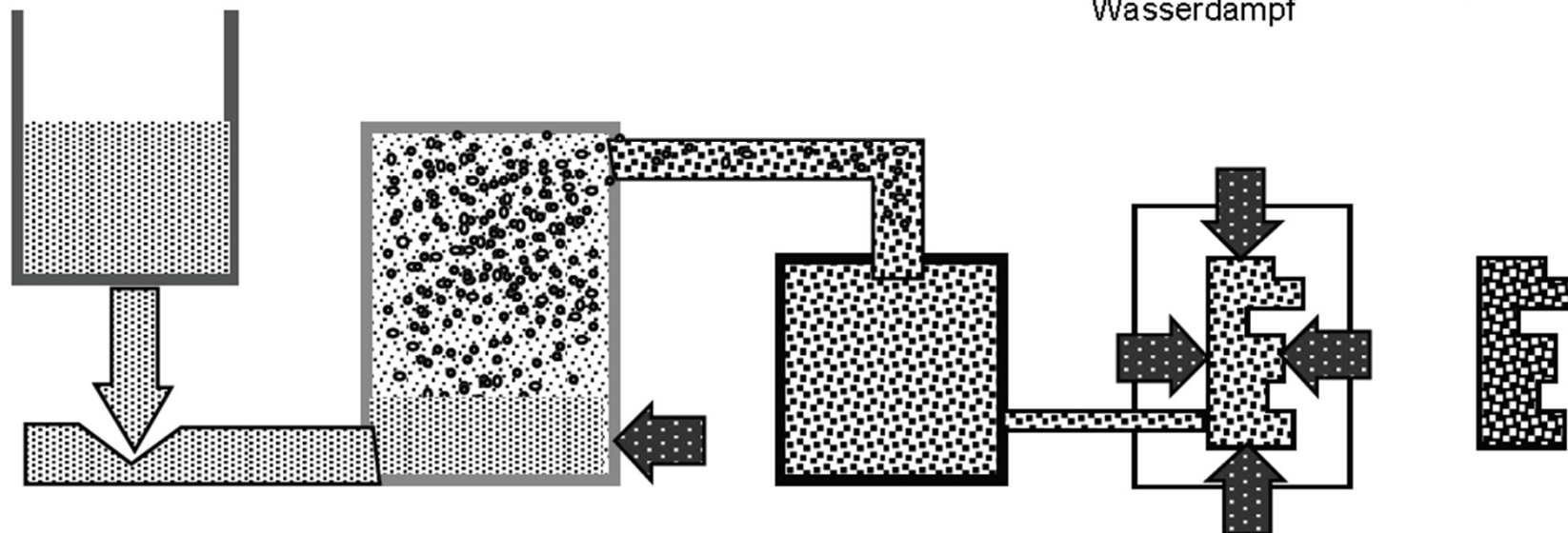
1. Expandierbares Polystyrol

2. Vorschäumen mit Wasserdampf

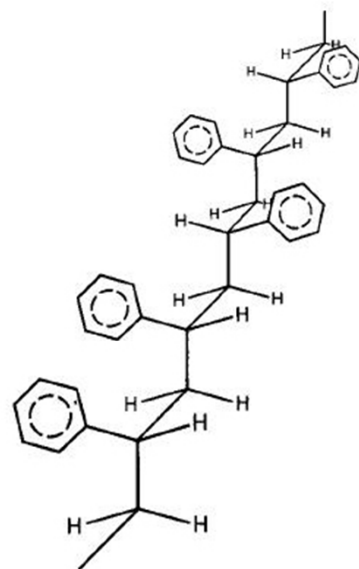
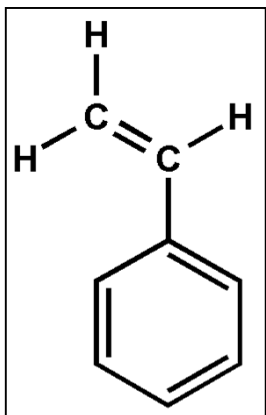
3. Zwischenlagern im Silo

4. Ausschäumen in der Form mit Wasserdampf

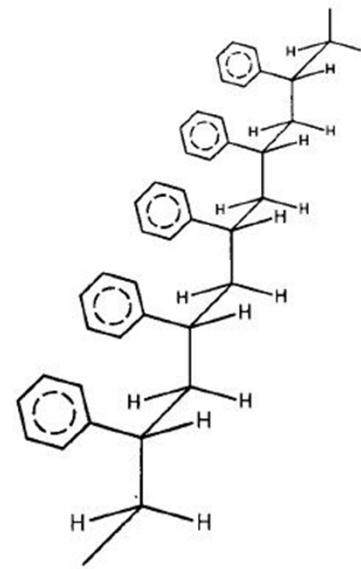
5. Fertiges Styroporteil



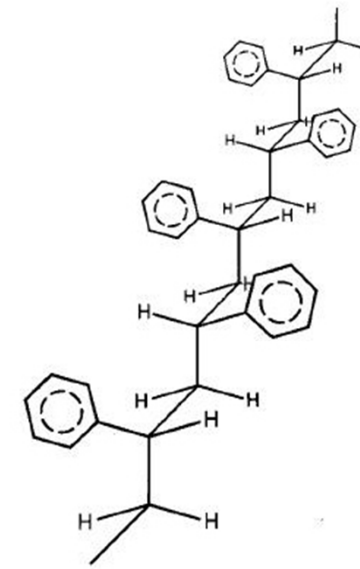
Polystyrol



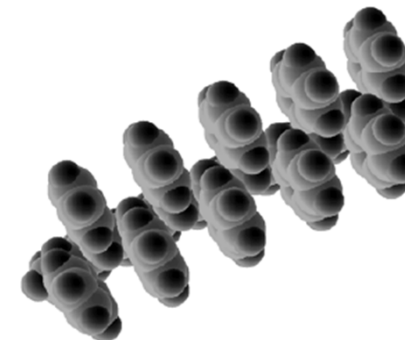
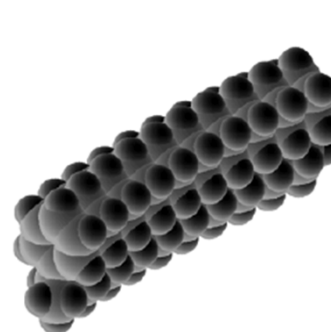
ataktisch



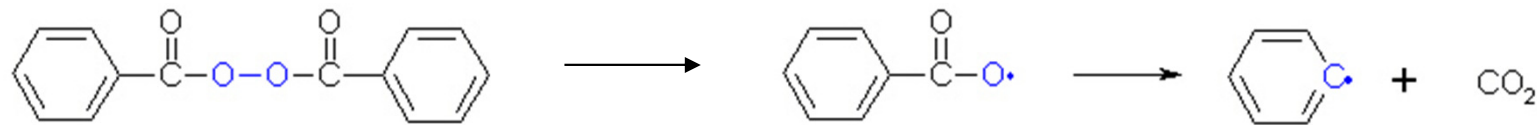
isotaktisch



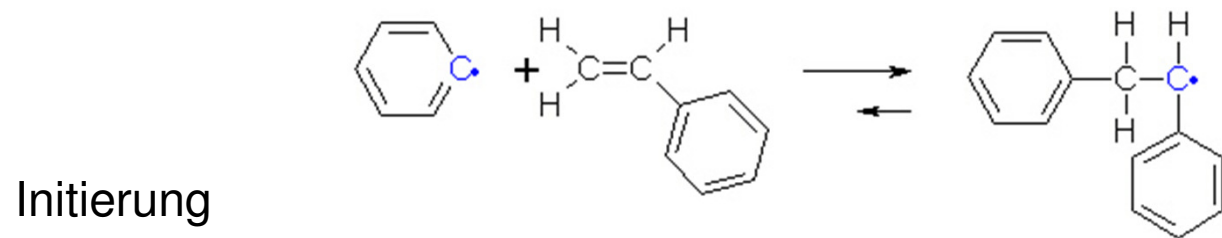
syndiotaktisch



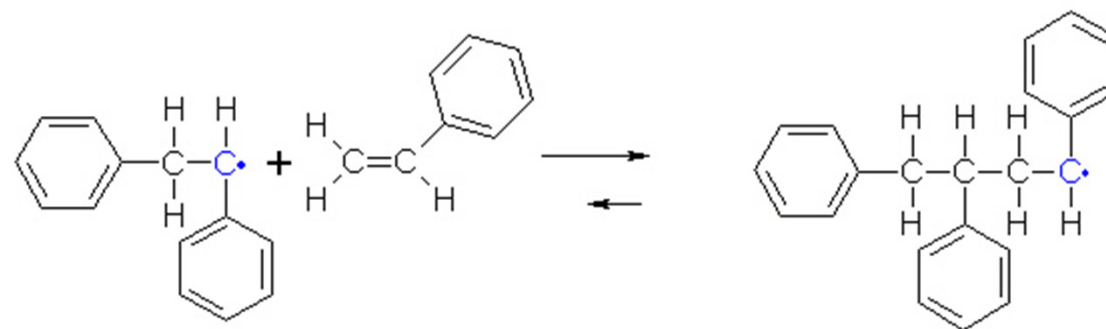
Polymerisation von Styrol - radikalisch



Initiatorzerfall



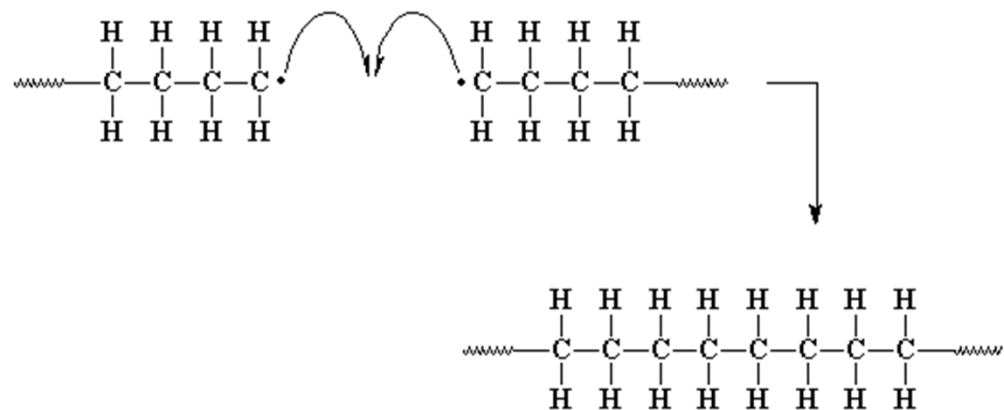
Initierung



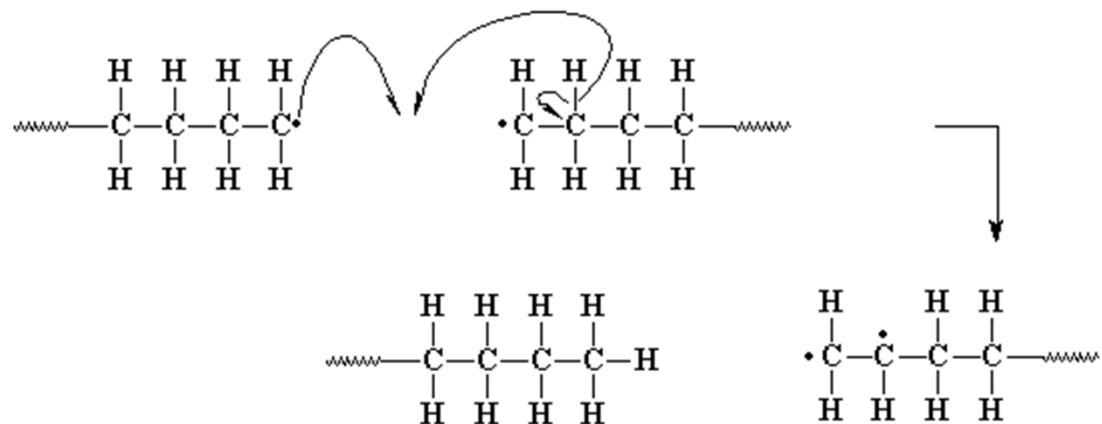
Kettenwachstum

Kettenabbruch bei radikalischen Polym.

Abbruch durch Rekombination

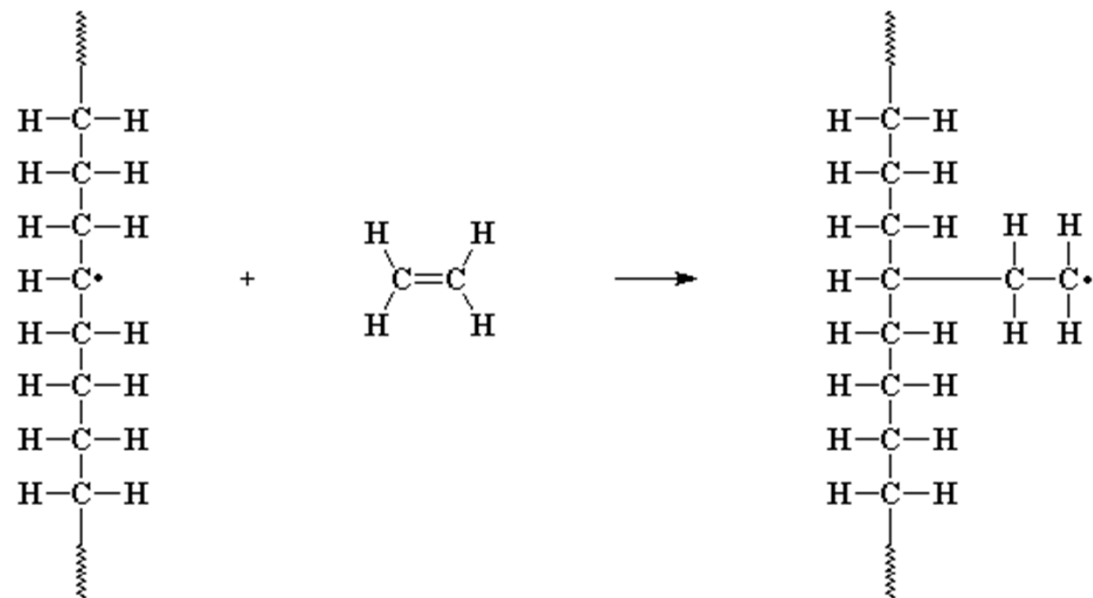


Abbruch durch Disproportionierung

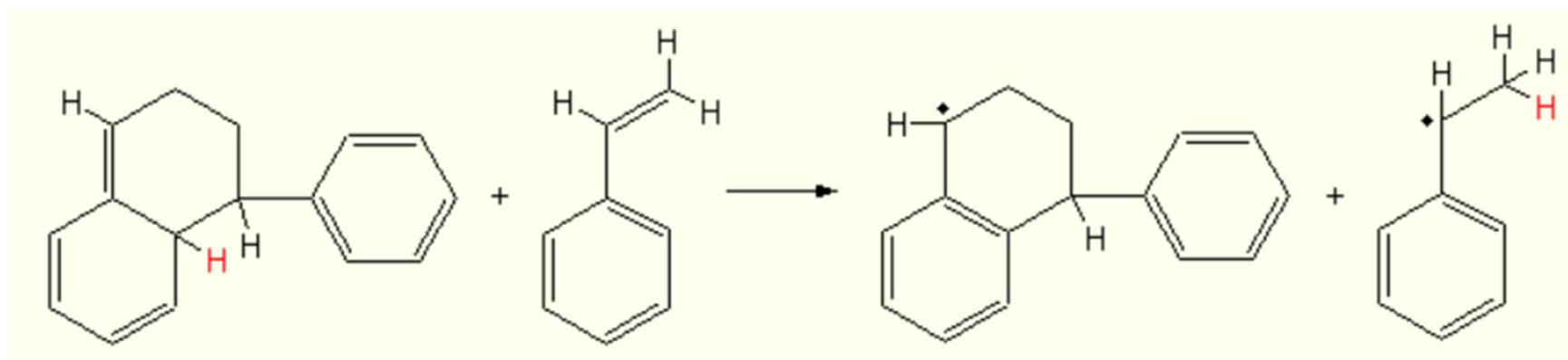
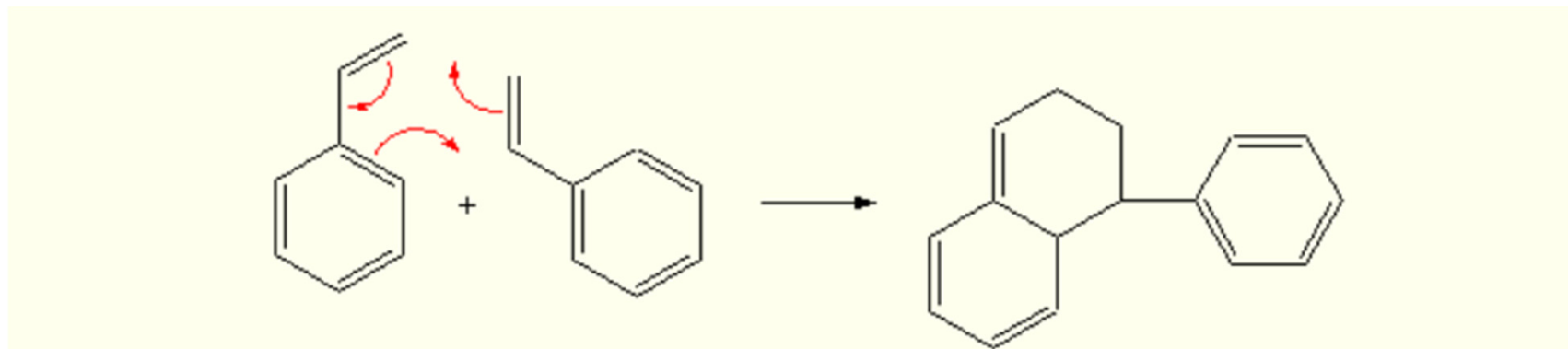


Nebenreaktionen bei radikalischen Polym.

Nebenreaktion:
Kettenübertragung
→ verzweigte Polymere

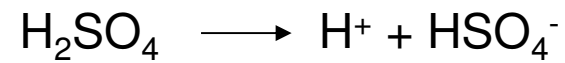


Autoinitiiierung

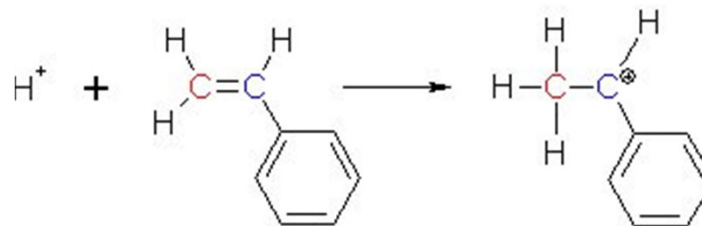


Polymerisation von Styrol - kationisch

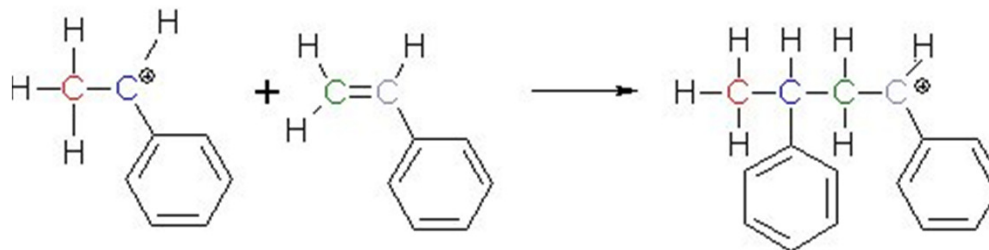
Initiatorzerfall



Initiierung



Kettenwachstum

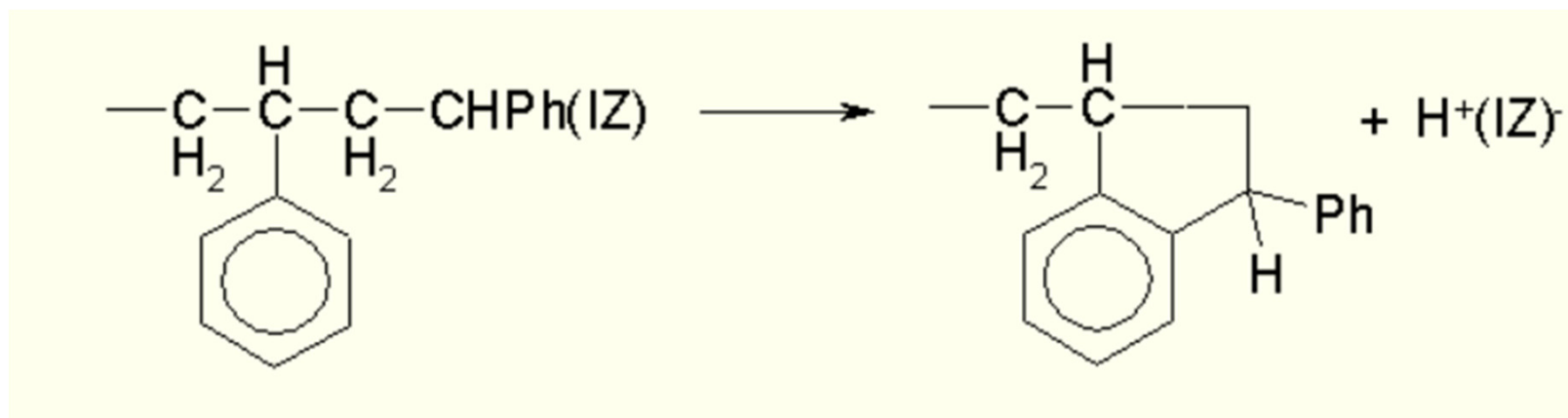


Abbruchreaktionen bei der kationischen P.

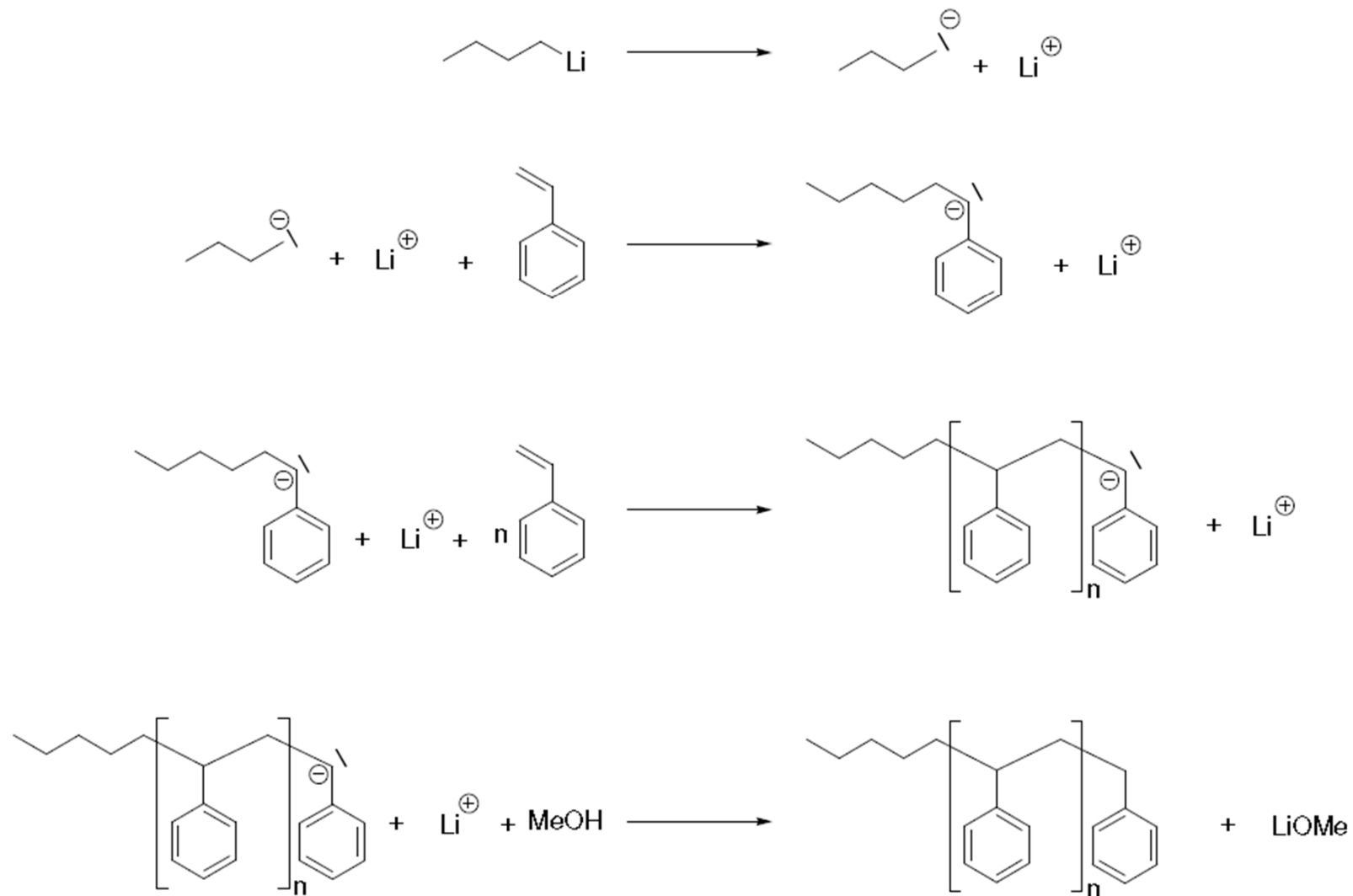
Typische Abbruchreagenzien:

- Nucleophile (Wasser, Alkohole, etc.)
- Gegenion, z.B. wenn Kat=CF₃COOH

→ wirklicher Abbruch, Konzentration des Initiator-Komplexes wie auch der Polymerisationsgrad nehmen ab



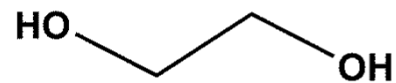
Polymerisation von Styrol - anionisch



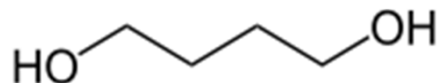
Polyurethane - Synthese

- Dirole werden mit Isocyanaten vernetzt
- beigemengtes Wasser reagiert mit dem Isocyanat, $\text{CO}_2 \uparrow$
- Aktivator: Basen (z.B. NEt_3)

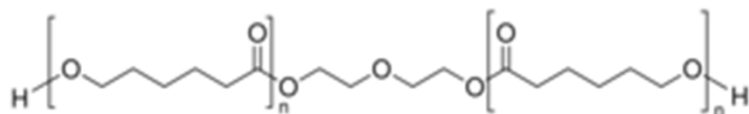
Bsp. für Dirole:



1,2-Ethandiol

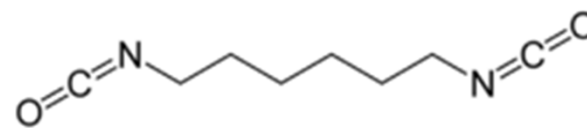


1,4-Butandiol

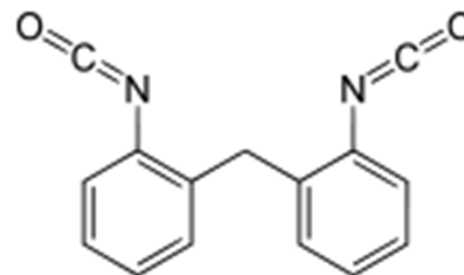
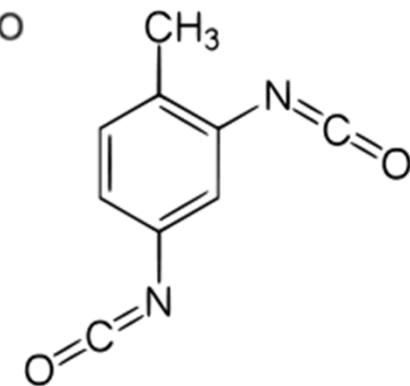


Polycaprolacton-diol

Bsp. für Isocyanate:



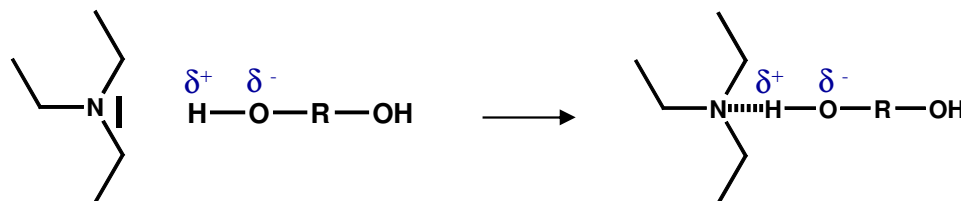
Hexan-1,6-diisocyanat


 Diphenylmethan-
2,2'-diisocyanat


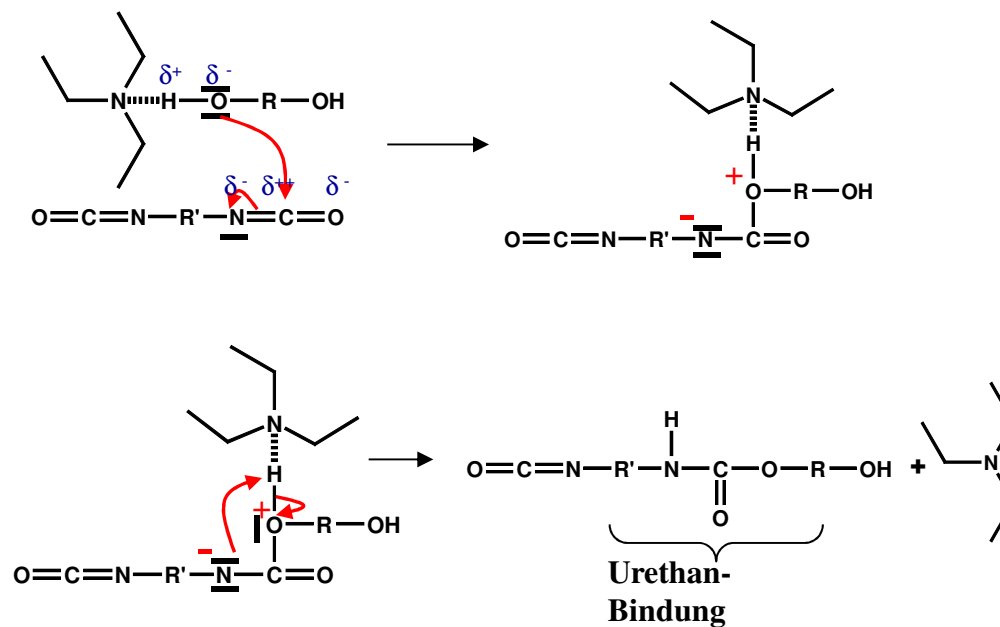
Toluoldiisocyanat

Polyurethane - Synthese

Funktion des Aktivators

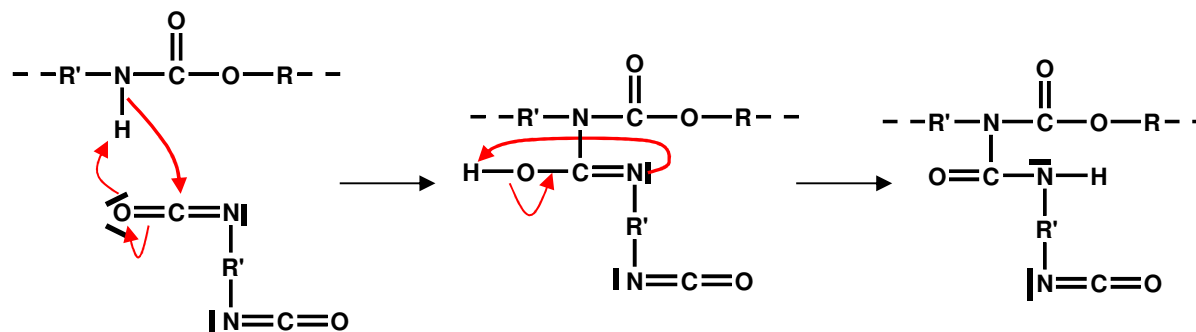


Reaktion des
Dialkohols
mit
Diisocyanat

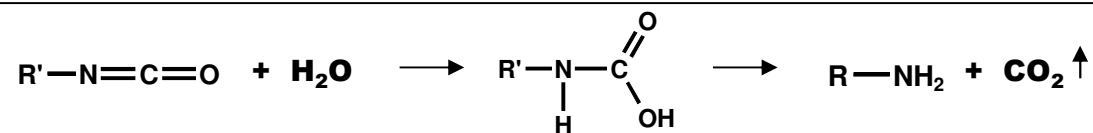


Polyurethane - Mechanismus

Reaktions-
mechanismus
für die
räumliche
Vernetzung



Abspaltung von CO_2



Hart- und Weichschäume

Weichschaumstoff

- höhermolekulare Diole
- Emulgatoren für offenzelligen Schaum

Hartschaumstoff

- kurzkettige / verzweigte Diole
- Emulgatoren für geschlossenzelligen Schaum

Fasern

Fasern					
Naturfasern		Chemiefasern (man-made Fasern)			
		aus natürlichen Polymeren		aus synthetischen Polymeren	aus anorganischen Substanzen
aus Eiweiß	aus Cellulose	aus Cellulose	aus Eiweiß		
<ul style="list-style-type: none"> Wolle Seide Angora Kaschmir etc. 	<ul style="list-style-type: none"> Baumwolle Leinen Hanf Jute etc. 	<ul style="list-style-type: none"> Viscose Modal Lyocell Cupro Acetat etc. 	<ul style="list-style-type: none"> Kasein Kollagen Ardein Zein 	<ul style="list-style-type: none"> Polyester Polyamid Polypropylen Polyuretan (Elastan) Acryl Polytetrafluor-ethylen 	<ul style="list-style-type: none"> Carbon Keramik Glas Metall

<http://www.lenzing.com/fasern/faserarten.html>

Fasern - Viscose

- Zählt zu den ältesten industriellen Verfahren die noch immer angewandt werden (seit 1900)

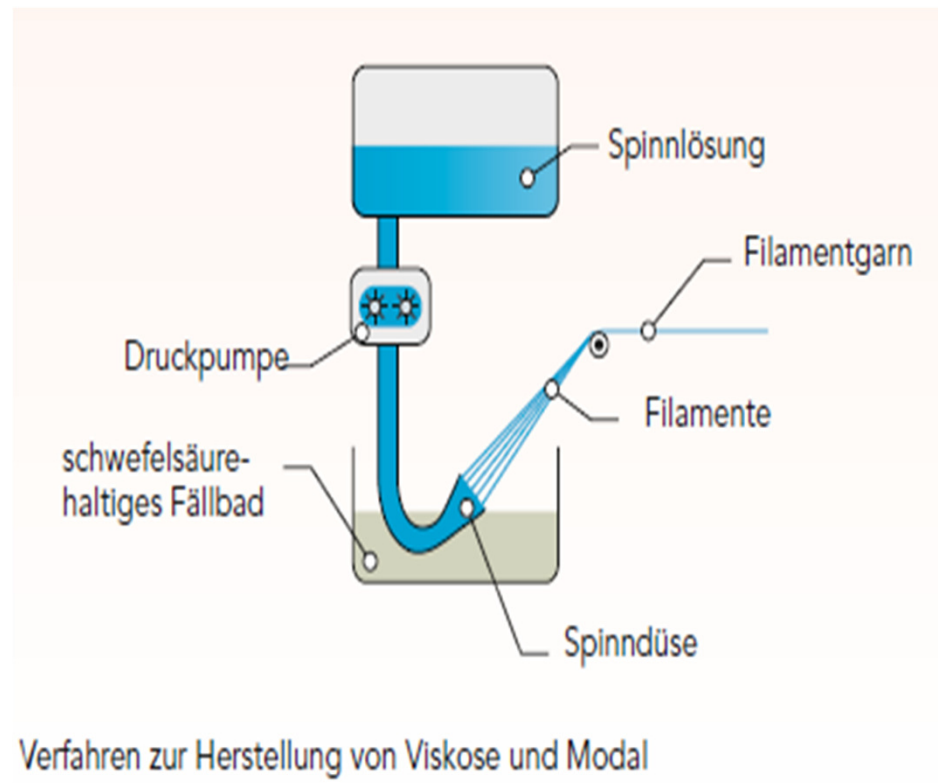


Fasern: Viskoselösung wird durch Düsen gepumpt (d: 40-100 μm)

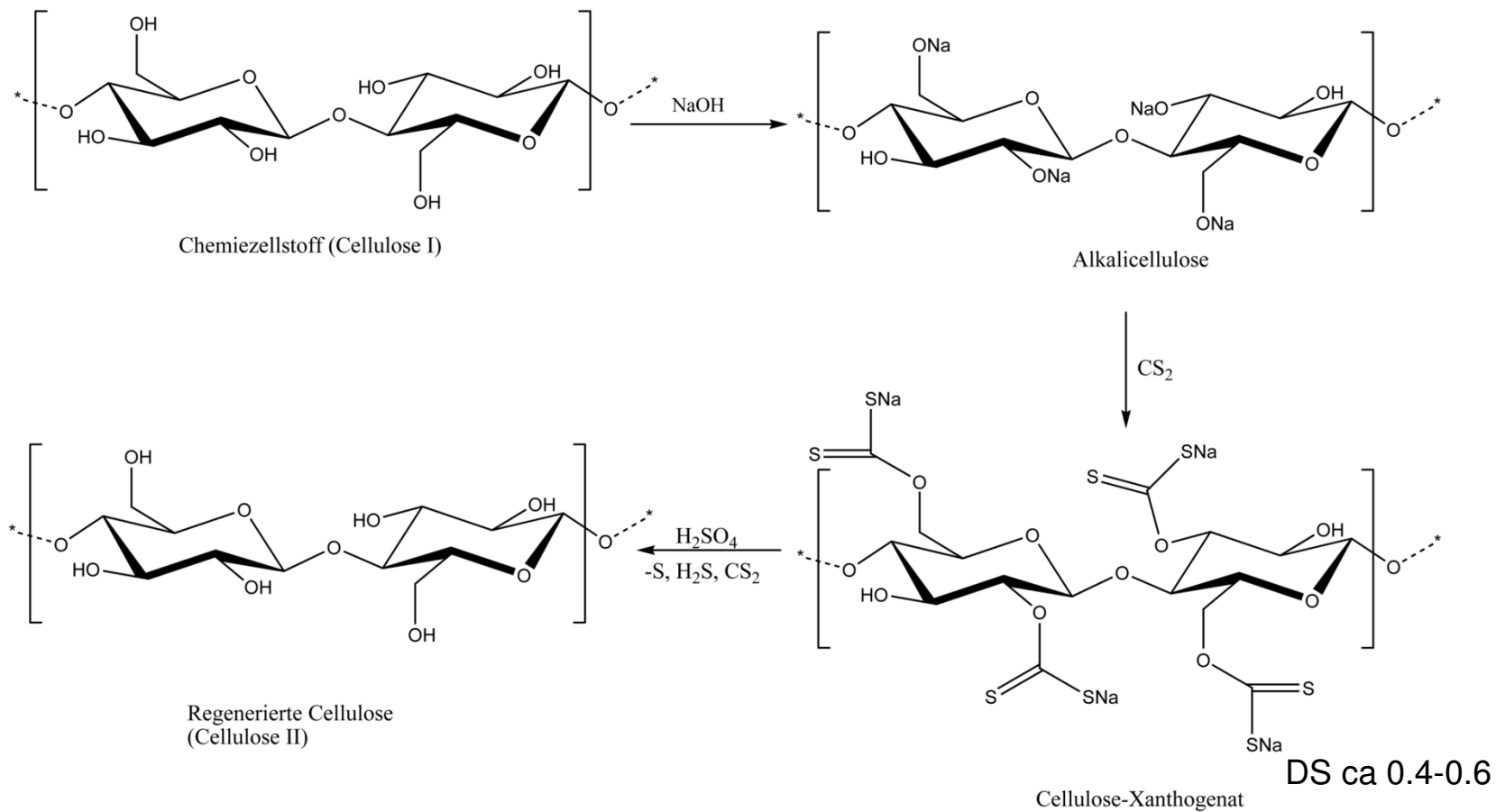
Filme: Viskoselösung wird durch Filmdüse extrudiert („Cellophan“)

- Quellen von Cellulose in NaOH („Mercerisierung“)
- Zugabe von CS_2 \rightarrow Xanthat (viskos)
- Regeneration zu Cellulose durch Einspritzen in ein Schwefelsäurespinnbad ($-\text{CS}_2$, S_8 , H_2S , Na_2SO_4)
- Waschen, Trocknen

Faserspinnen - Viscose



Verarbeitung von Cellulose - Viscose



Laborversuch

RAUM: CE 01 136

Kolloquium und Versuchsbesprechung:

→ **Kenntnis der Sicherheitsdatenblätter der verwendeten Reagenzien, Grundlagen der Reaktionen, Versuchsablauf**

Vorbereitung: Skriptum, Recherche im Internet
(Sicherheitsdatenblätter)

Bitte zwei 0,5L PET-Flaschen pro Gruppe mitbringen!

Kurzer Versuchsabriss

1. Herstellung von Schaum-Polystyrol

- Monomer: Styrol, Initiator: Dibenzoylperoxid
- Zwei Verhältnisse M:I
- Lösen des Polymers in Ethylacetat, Ausfällen in Pentan, Schäumen mit heißem Wasser

2. Herstellung von Polyurethanen

- Monomere: Ethylenglykol und Polymerisation mittels Hexan-1,6-diisocyanat, Wasser, Triethylamin

3. Spinnen von Cellulosefasern

- Mit einer Spritze wird Viscose (bereitgestellt) in verdünnte Schwefelsäure gesponnen

Versuchsübersicht – Polymerverarbeitung

Faserspinnen

1. Herstellung Spinnbad (500 mL 15wt% Schwefelsäure)
2. Spinnen der Faser aus Viskoselösung
3. Waschen und Trocknen der Faser

Polystyrol

1. Substanzpolymerisation. 4g Polystyrol; M:I = 8-20
 $M(\text{Styrol}) = 104.15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $M(\text{Dibenzoylperoxid}) = 242.23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
2. Lösen in Ethylacetat (ca. 10 mL), Fällen in Pentan (ca. 100 mL)
3. Aufschäumen

Polyurethan

! 2 Plastikflaschen pro Gruppe mitnehmen (am besten 0.5L)!

1. 5 g;
Verhältnis Hexyl-diisocyanat:Diol:Wasser:Triethylamin = 12:16:11:2.
 $M(\text{Diisocyanat}) = 168.19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $M(\text{Ethylenglykol}) = 62.07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $M(\text{NEt}_3) = 101.19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Mikroskopische Aufnahmen

Von Fasern, PS und Polyurethan-Schaum in verschiedenen Vergrößerungen

Dichtebestimmung

Mittels Waage und Messzylinder, von den hergestellten Schäumen

ATR-IR Spektroskopie

Vergleich von Ausgangsmaterial und gesponnener Faser