

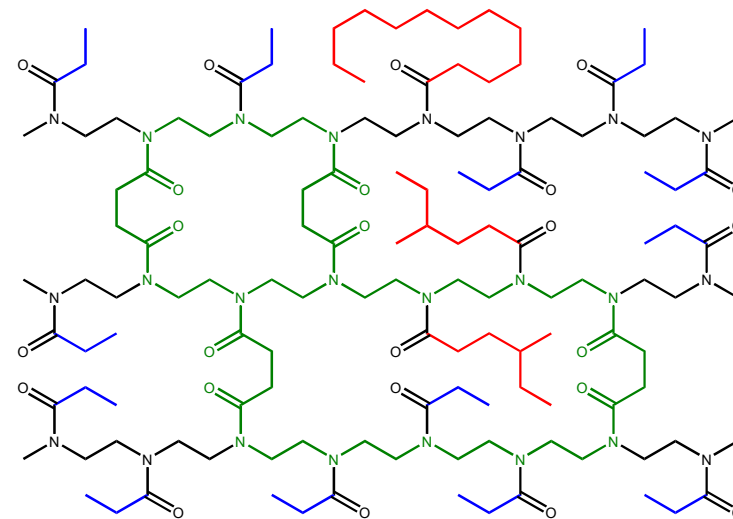


# Polymerverarbeitung

## - Vernetzte Polymere und Fasern

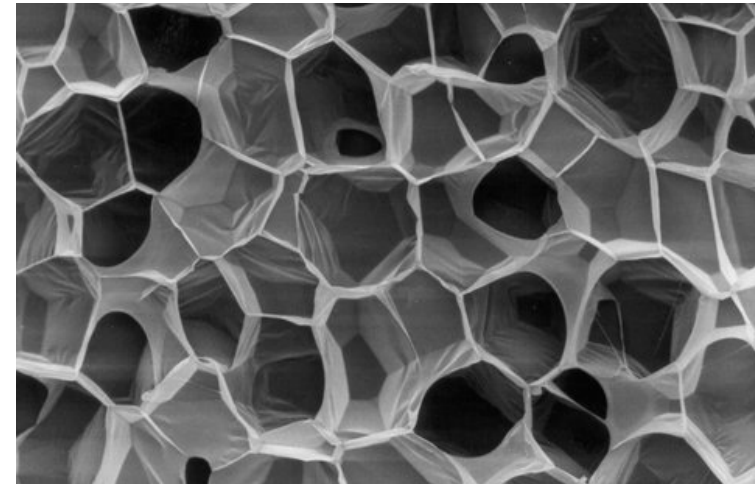
Katrin Jammernegg

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

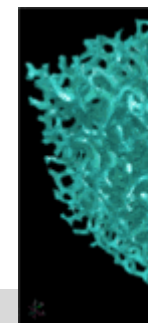
## ■ Geschlossenzelliger Schaumstoff

- 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,  $\Delta T$ : Abspaltung flüchtiger Bestandteile des Treibmittels (meist  $\text{CO}_2$ )

- **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

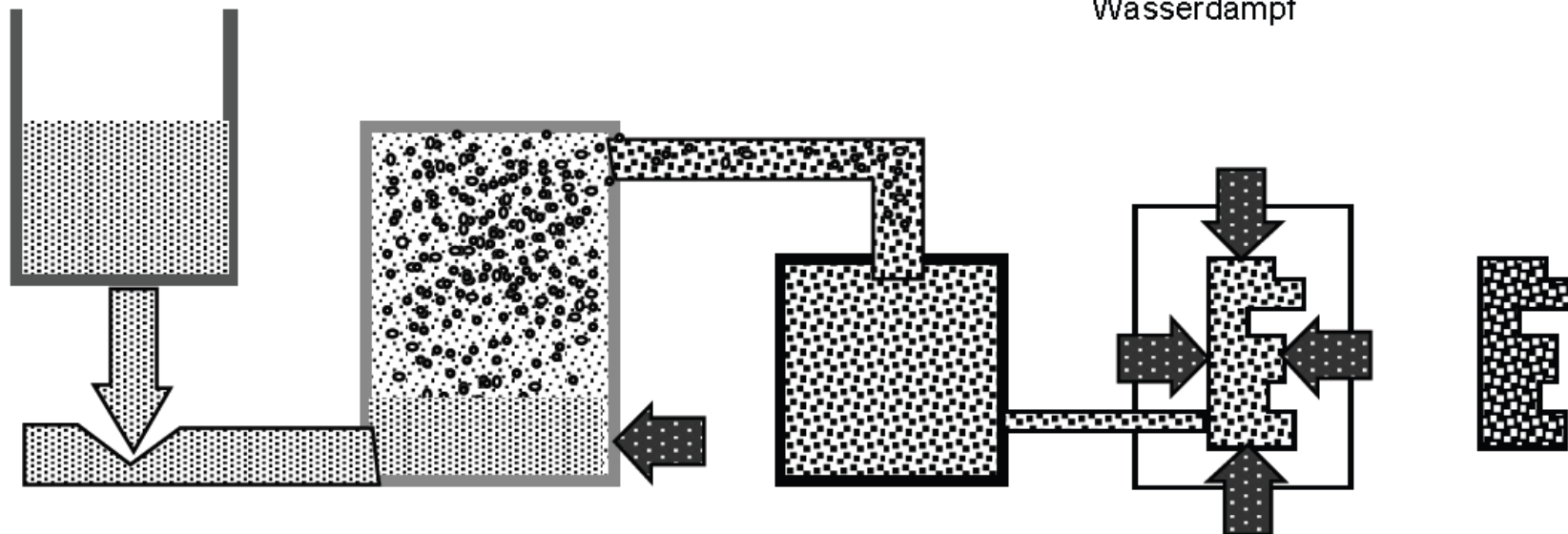
1. Expandierbares Polystyrol

2. Vorschäumen mit Wasserdampf

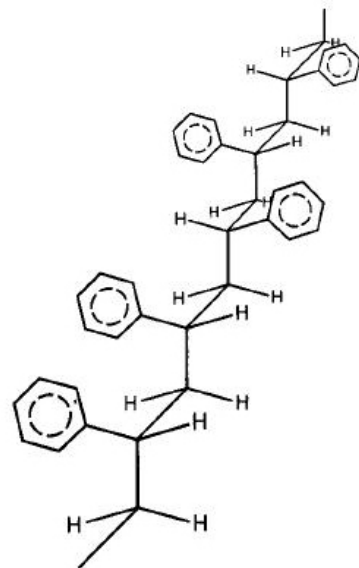
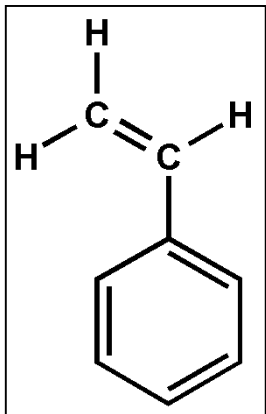
3. Zwischenlagern im Silo

4. Ausschäumen in der Form mit Wasserdampf

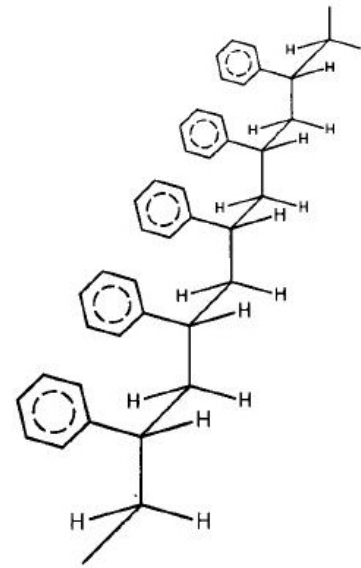
5. Fertiges Styroporteil



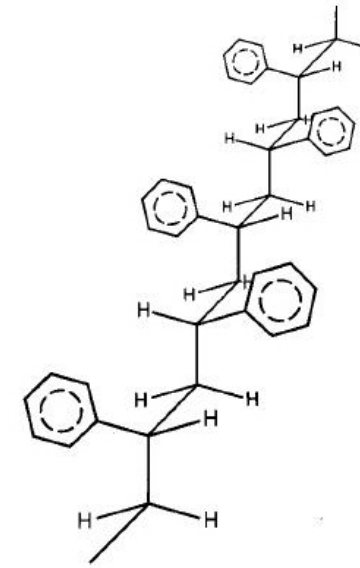
# Polystyrol



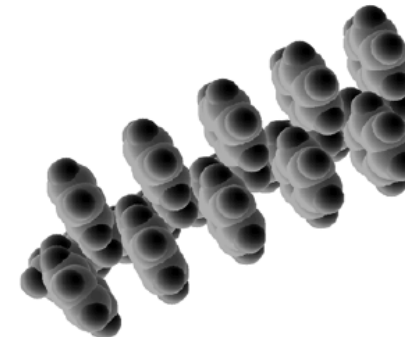
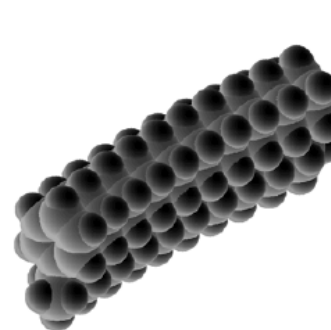
ataktisch



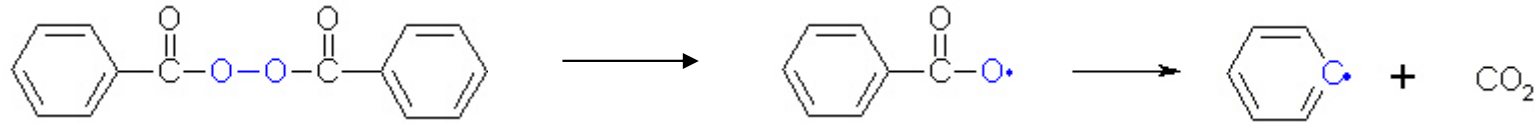
isotaktisch



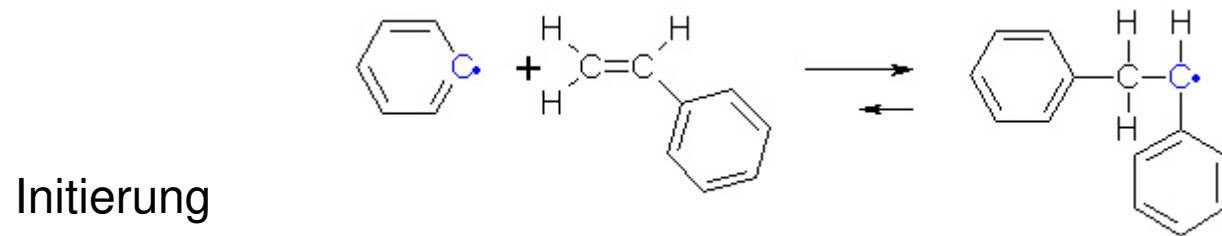
syndiotaktisch



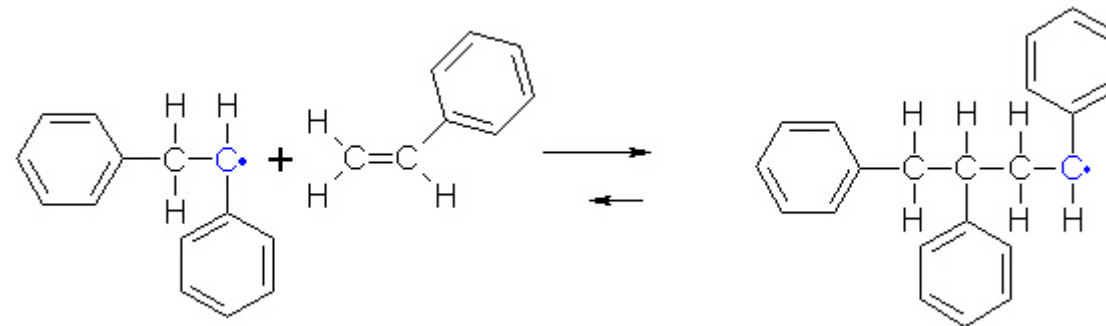
# Polymerisation von Styrol - radikalisch



Initiatorzerfall



Initierung

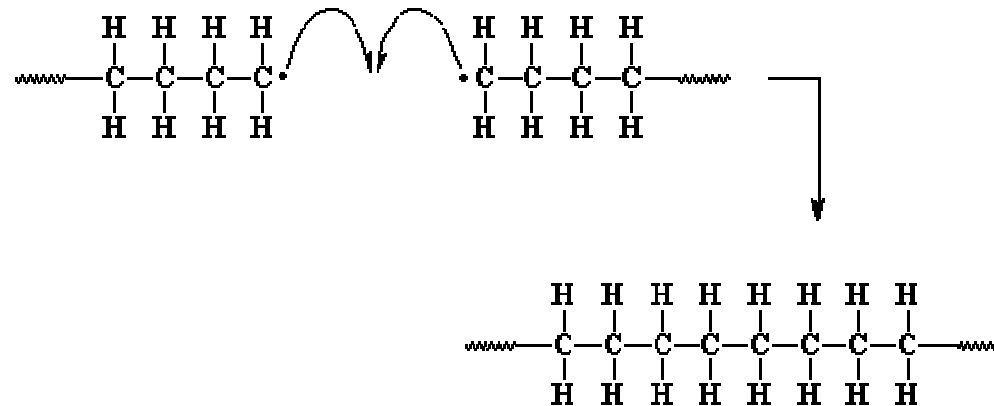


Kettenwachstum

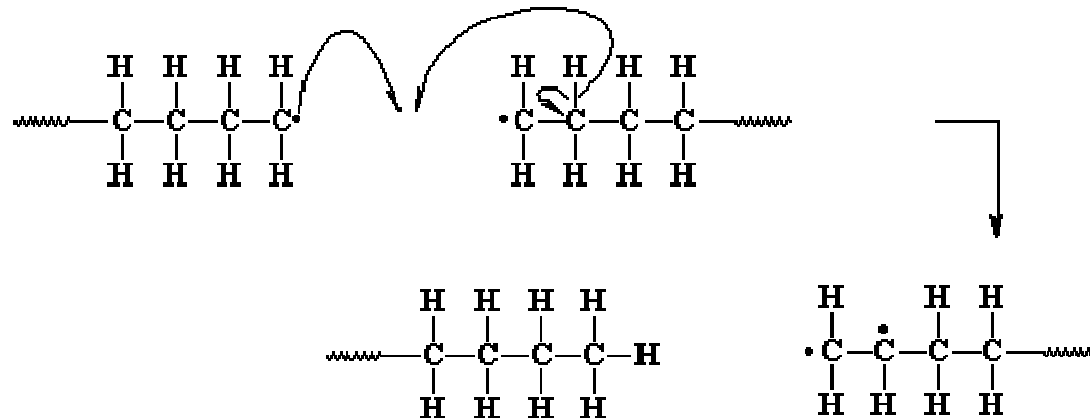


# Kettenabbruch bei radikalischen Polym.

Abbruch durch Rekombination

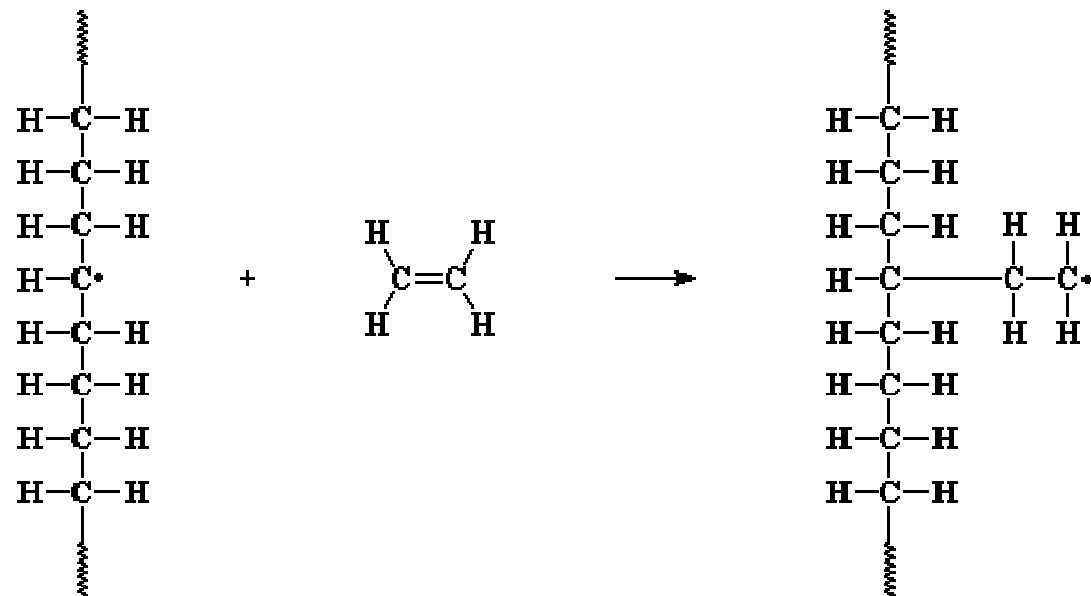


Abbruch durch Disproportionierung

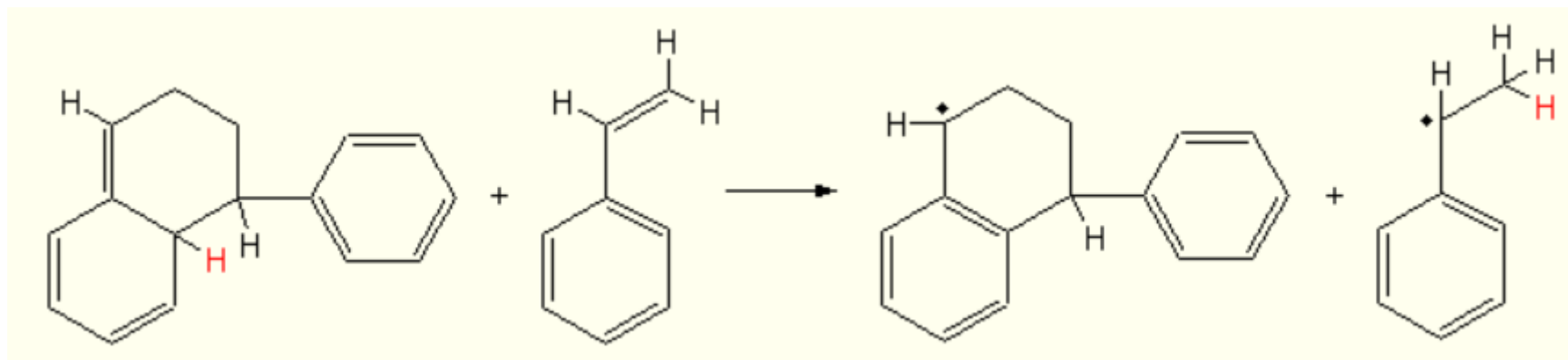
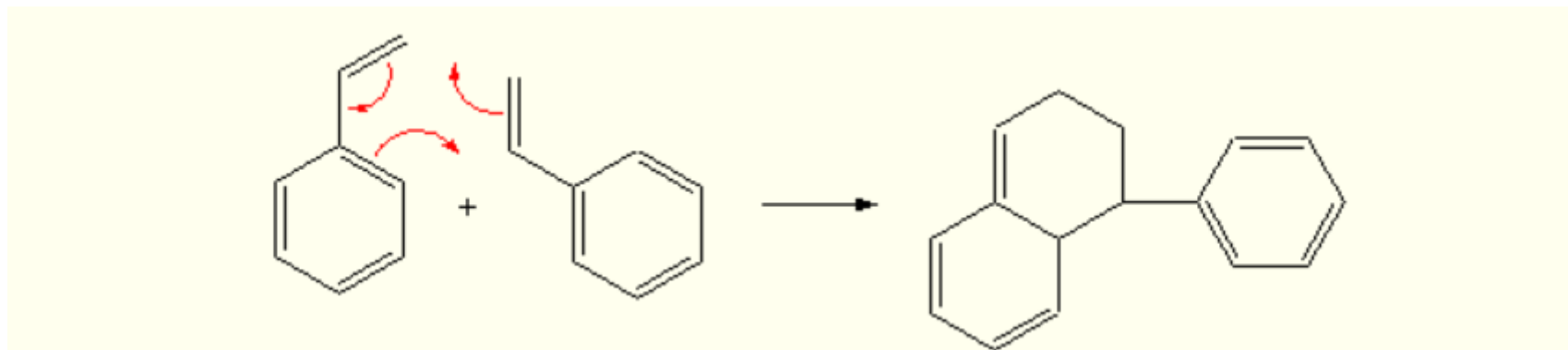


# Nebenreaktionen bei radikalischen Polym.

Nebenreaktion:  
Kettenübertragung  
→ verzweigte Polymere

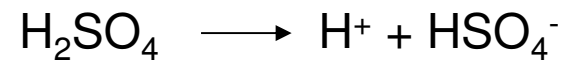


# Autoinitiiierung

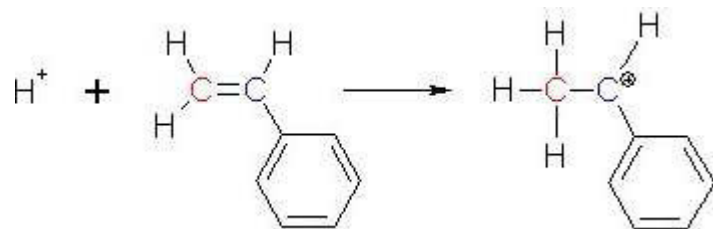


# Polymerisation von Styrol - kationisch

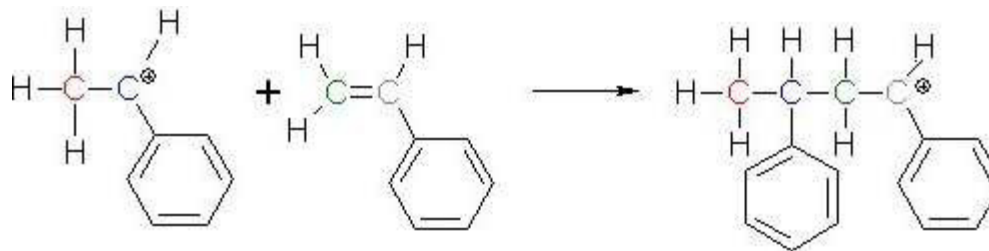
Initiatorzerfall



Initiierung



Kettenwachstum

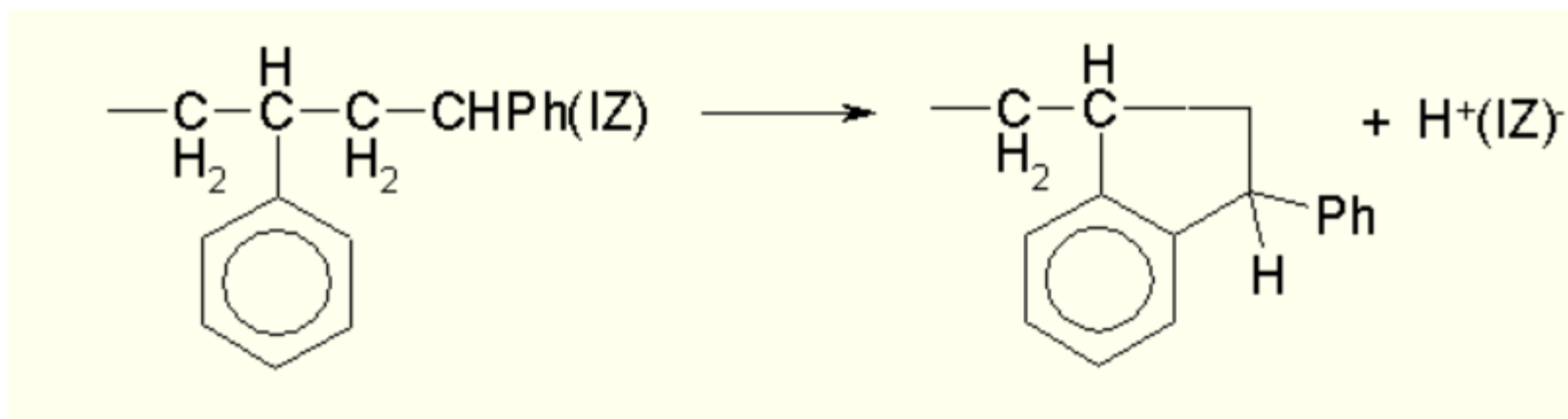


## Abbruchreaktionen bei der kationischen P.

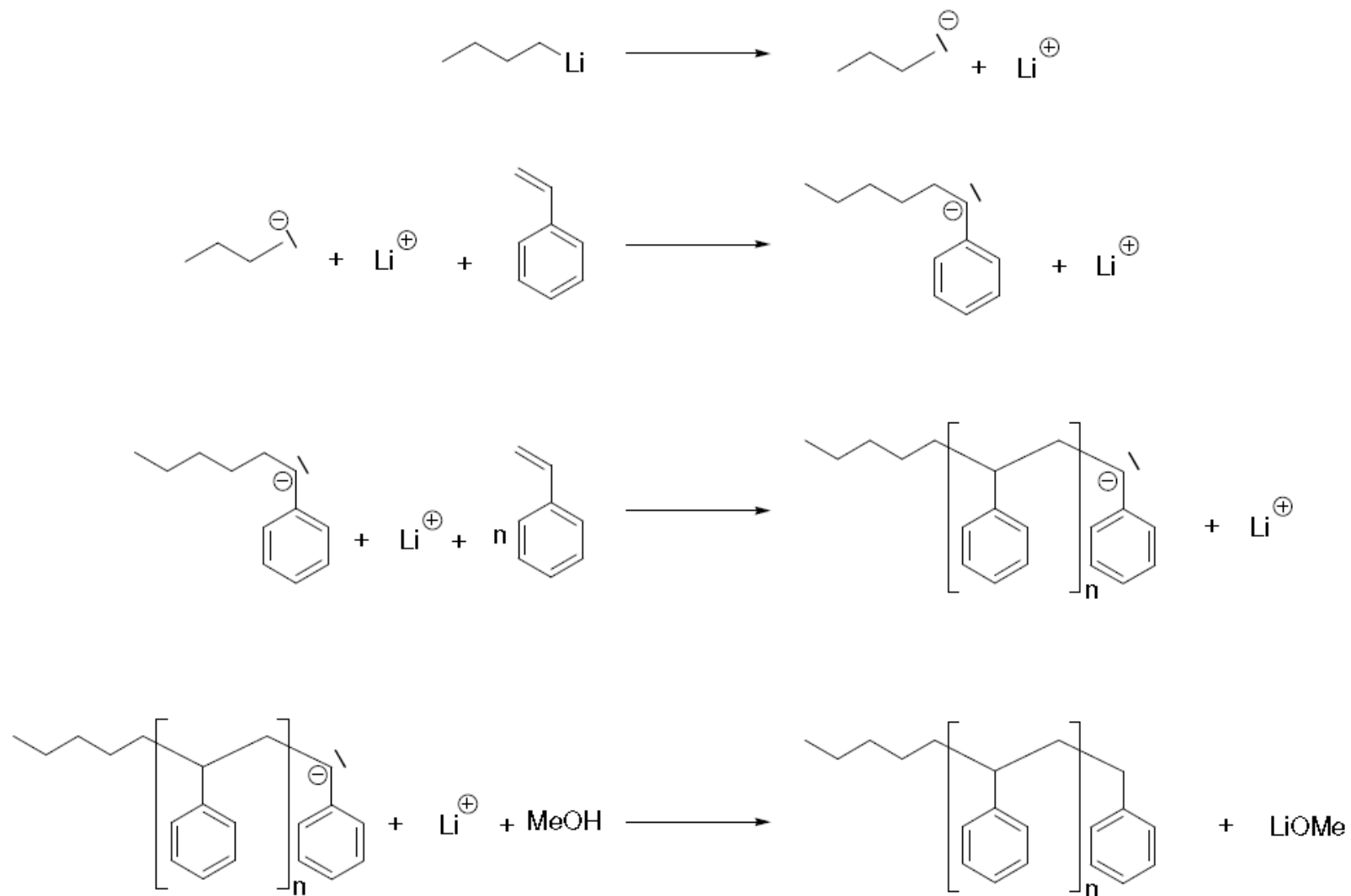
Typische Abbruchreagenzien:

- Nucleophile (Wasser, Alkohole, etc.)
- Gegenion, z.B. wenn Kat=CF<sub>3</sub>COOH

→ 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.  $\text{NEt}_3$ )

## Bsp. für Dirole:



1,2-Ethandiol



1,4-Butandiol

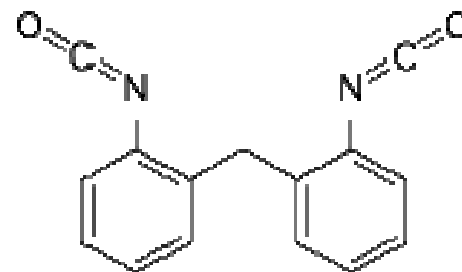
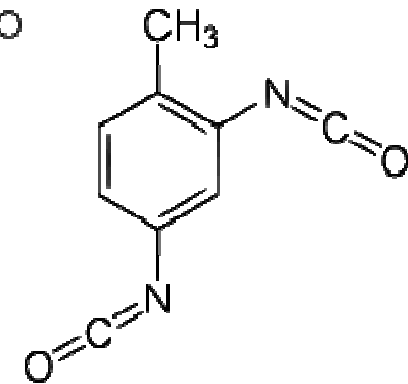


Polycaprolacton-diol

## Bsp. für Isocyanate:



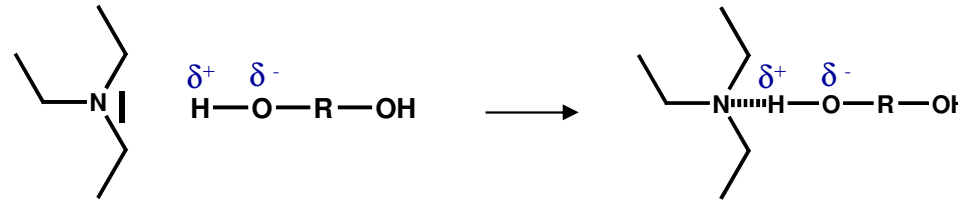
Hexan-1,6-diisocyanat


 Diphenylmethan-  
2,2'-diisocyanat


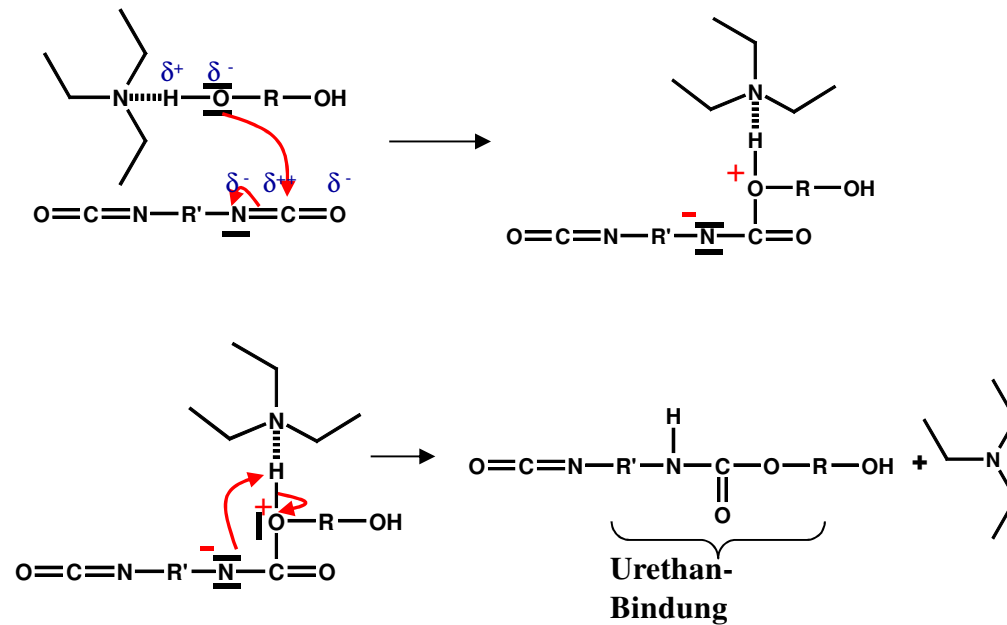
Toluoldiisocyanat

# Polyurethane - Synthese

Funktion des Aktivators



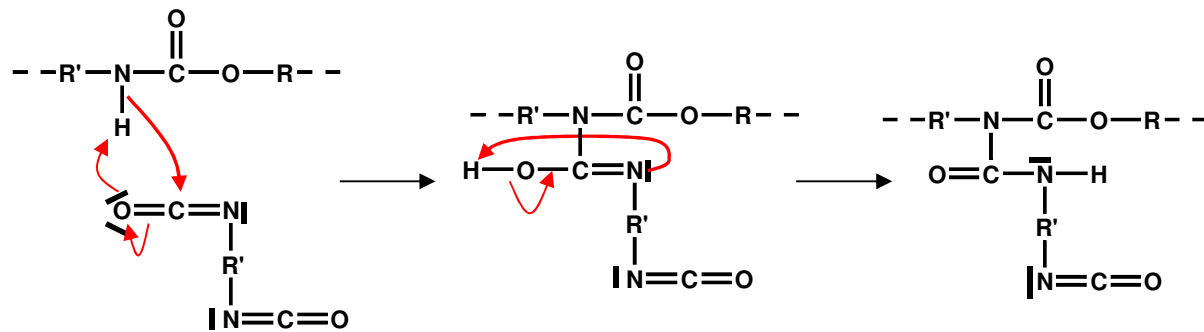
Reaktion des Dialkohols mit Diisocyanat



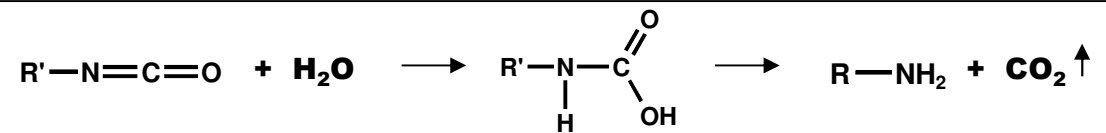


# Polyurethane - Mechanismus

Reaktions-  
mechanismus  
für die  
räumliche  
Vernetzung



Abspaltung von  $\text{CO}_2$



# Hart- und Weichschäume

## Weichschaumstoff

- höhermolekulare Diöle
- Emulgatoren für offenzelligen Schaum

## Hartschaumstoff

- kurzkettige / verzweigte Diöle
- 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		
Wolle Seide Angora Kaschmir etc.	Baumwolle Leinen Hanf Jute etc.	Viscose Modal Lyocell Cupro Acetat etc.	Kasein Kollagen Ardein Zein	Polyester Polyamid Polypropylen Polyuretan (Elastan) Acryl Polytetrafluor-ethylen	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)

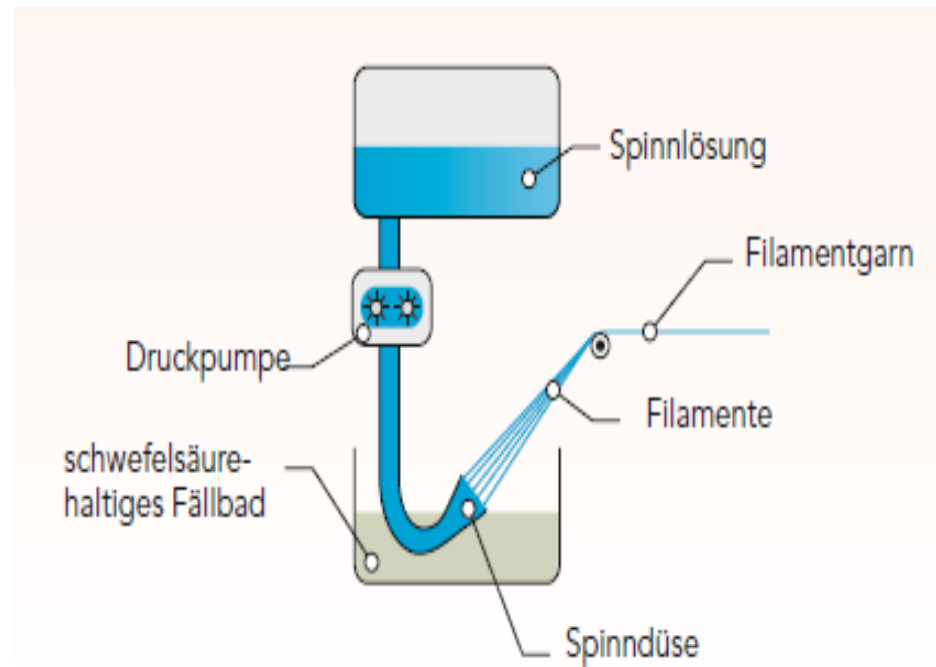


Fasern: Viskoselösung wird durch Düsen gepumpt (d: 40-100  $\mu\text{m}$ )

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

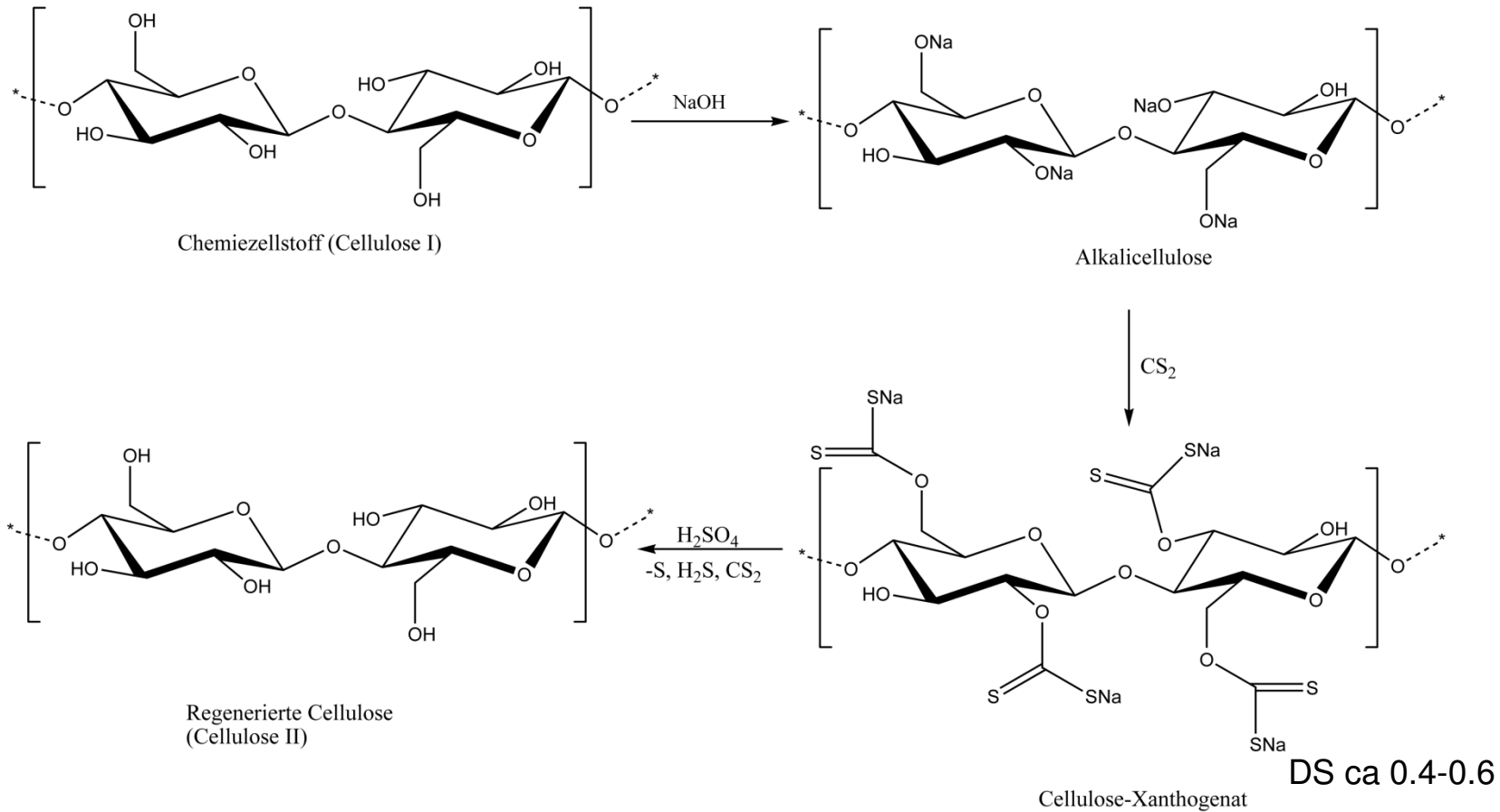
- Quellen von Cellulose in NaOH („Mercerisierung“)
- Zugabe von  $\text{CS}_2$   $\rightarrow$  Xanthat (viskos)
- Regeneration zu Cellulose durch Einspritzen in ein Schwefelsäurespinnbad ( $-\text{CS}_2$ ,  $\text{S}_8$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )
- Waschen, Trocknen

# Faserspinnen - Viscose



Verfahren zur Herstellung von Viskose und Modal

# 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