

4.5. Prüfungsaufgaben zu Kunststoffen

Aufgabe 1: PE (6)

Aus Polyethylen können sowohl weiche Folien als auch harte Formteile wie z.B. Rohre hergestellt werden. Erklären Sie die unterschiedlichen Eigenschaften von HDPE und LDPE mit Hilfe ihrer Struktur und beschreiben Sie ihre Herstellung.

Lösung: siehe Skript S. 2 und 3

Aufgabe 2: PVC (6)

Aus PVC können sowohl weiche Folien oder Bodenbeläge als auch harte Formteile wie z.B. Rohre hergestellt werden. Beschreiben Sie mit Hilfe von Strukturformeln, wie sich Eigenschaften von PVC beeinflussen lassen.

Lösung: siehe Skript S. 3

Aufgabe 3: Polyschwefel (4)

Schwefel bildet im festen Zustand ein Molekülgitter aus regelmäßig gestapelten S_8 -Ringen (siehe rechts). Als Element der 3. Periode kann der Schwefel allerdings nicht nur die von den Elementen der 2. Periode her gewohnten vier s- und p-Orbitale, sondern zusätzlich auch noch d-Orbitale nutzen. Einfache Beispiele sind die ebenfalls rechts gezeigten Strukturformeln für Schwefeldisauerstoff SO_2 und Schwefeltrisauerstoff SO_3 .

Beim allmählichen Erhitzen wird der Schwefel erst dünnflüssig, dann zähflüssig und zum Schluss wieder dünnflüssig. Schreckt man die bei hohen Temperaturen erreichte dünnflüssige Schmelze ab, indem man sie in kaltes Wasser gießt, so erhält man eine gummielastische Masse, die nach einigen Tagen allerdings wieder spröde wird.

Erklären Sie das Verhalten des Schwefels beim Erhitzen anhand der oben dargestellten Informationen

Lösung:

Durch Energiezufuhr zerfällt zunächst das Kristallgitter aus S_8 -Ringen und es bildet sich eine gewöhnliche Schmelze. Bei weiterem Erhitzen zerbrechen auch die S_8 -Ringe selbst und bilden offene S_8 -Ketten, die an beiden Enden ungepaarte Elektronen aufweisen. Die Ketten polymerisieren daher radikalisch zu längeren Ketten, die infolge der stärkeren Van-der-Waals-Kräfte die Viskosität der Schmelze heraufsetzen. Bei noch höheren Temperaturen zerfallen die lange Ketten wieder und es bilden sich kurze Bruchstücke mit dünnflüssiger Schmelze. Bei langsamer Abkühlung läuft alles in umgekehrter Richtung ab. Um das bei Raumtemperatur stabile Molekülgitter bilden zu können, müssen erst wieder Ketten in der richtigen Länge von 8 Atomen gebildet werden, dieses müssen sich zum Ring schließen und anschließend in einem regelmäßigen Gitter anordnen. Wie bei jeder Kristallbildung setzen diese Ordnungsvorgänge voraus, dass die Temperatur nicht zu hoch (\Rightarrow Zerstörung des Gitters) und nicht zu tief (\Rightarrow mangelnde Beweglichkeit der Ketten) sind. Bei mangelnder Beweglichkeit der Ketten wird die Kristallbildung nicht verhindert sondern nur verzögert. Die Elastizität der abgeschreckten Masse wird durch schwache Vernetzung hervorgerufen, denn infolge der freien d-Orbitale können Schwefelketten auch in der Mitte mit Radikalen reagieren. Das übrige Elektron findet ohne größeren energetischen Aufwand in einem der freien d-Orbitale Platz.

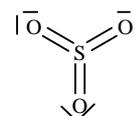
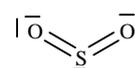
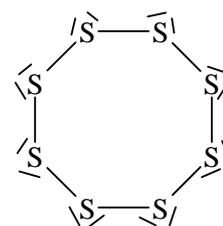
Aufgabe 5: PP (6)

- Beschreiben Sie die den Mechanismus der Herstellung von ataktischem Polypropen durch radikalische Polymerisation mit Luftsauerstoff durch Strukturformeln. (3)
- Beschreiben Sie die den Mechanismus der Herstellung von isotaktischem Polypropen durch radikalische Polymerisation mit Ziegler-Katalysatoren mit Strukturformeln. (2)
- Wie unterscheiden sich isotaktisches und ataktisches Polypropen hinsichtlich ihres Aufbaus und in ihrer Eigenschaften? (1)

Lösung: siehe Skript S. 3

Aufgabe 6: PP (7)

Beschreiben Sie die den Mechanismus der Herstellung von Polypropen durch radikalische Polymerisation mit Luftsauerstoff mit Strukturformeln. (3)



- a) Wie verhält sich Polypropen beim Erwärmen? Begründen Sie. (1)
- b) Wie kann man Abfälle aus Polypropen verwerten? Begründen Sie. (3)

Lösung: siehe Skript S. 3

Aufgabe 7: Thermoplaste, Duroplaste, Elastomere (4)

Durch radikalische Polymerisation können nicht nur Thermoplaste, sondern auch Duroplaste und Elastomere hergestellt werden. Definieren Sie Die drei Begriffe und erklären Sie, wie es bei der radikalischen Polymerisation zu Verzweigungen kommen kann.

Lösung: siehe Skript S. 2

Aufgabe 8: Polyesterharze (12)

Polyesterharze bestehen aus zwei Komponenten: Das eigentliche Harz erhält man durch Reaktion von Glykol (Ethandiol) mit einem Gemisch aus Bernsteinsäure (Butandisäure) und Maleinsäure (cis-Butendisäure). Der Härter enthält Alkene mit großen Resten, vor allem Styrol (Phenylethen). Harz und Härter bilden bei nicht zu tiefen Temperaturen zähflüssige Massen, die beim Verrühren je nach Mischungsverhältnis zu einem glasharten oder schlagzähen Werkstoff aushärten. Durch Einbetten von Matten aus Glasfaser (GFK) oder Kohlefaser (CFK) erhält man darüber hinaus hohe Zugfestigkeiten und damit ideale Werkstoffe für Autos, Flugzeuge und Schiffe.

- a) Beschreiben Sie die Entstehung des Harzes mit Strukturformeln und nennen Sie den Reaktionstyp. (3)
- b) Beschreiben Sie die Reaktion des Harzes mit dem Härter mit Strukturformeln und nennen Sie den Reaktionstyp. (3)
- c) Beschreiben Sie das Verhalten von Harz und ausgehärtetem Werkstoff beim Erwärmen und begründen Sie. (4)
- d) Wie kann man Abfälle aus Polyesterharz verwerten? Begründen Sie (2)

Lösung:

- a) siehe Skript S. 4
- b) siehe Skript S. 4
- c) Das unvernetzte Harz ist ein Thermoplast, der durch radikalische Polymerisation vernetzte Werkstoff ein Duroplaste
- d) Duroplaste lassen sich werkstofflich (unter Erhaltung der Molekülstruktur) nur durch Zermahlen und Klebpressen wieder verwenden und in neue Formen bringen. Ansonsten bleibt die rohstoffliche Verwertung durch Aufspaltung mit Hydrolyse der Esterbindungen und Pyrolyse der C-Ketten zu kleinen Monomeren, die anschließend getrennt und neu polymerisiert werden müssen.

Aufgabe 9: Polyesterharze (3)

Polyesterharze entstehen aus Ethandiol und einem Gemisch aus Batandisäure und dcis-Butendisäure, wobei zunächst ein ungesättigtes Thermoplast gebildet wird, das durch Zugabe von Styrol zu einem Duroplast ausgehärtet werden kann. Beschreiben Sie diese Vorgänge mit Strukturformeln.

Lösung: siehe Skript S. 4

Aufgabe 10: Polyurethan (2)

Beschreiben Sie die Entstehung eines Polyurethans aus 1,4-Benzoldiisocyanat und Ethandiol. (Benzol = 1, 3, 5-Cyclohexatrien)

Lösung: siehe Skript S. 5

Aufgabe 11: PS und PU (2)

Polystyrol und Polyurethan werden für Formteile unterschiedlicher Belastbarkeit verwendet. Sie unterscheiden sich in ihrer Härte, Dichte und vor allem durch ihr Verhalten beim Erwärmen. Erklären Sie die unterschiedlichen Eigenschaften anhand der Strukturformeln.

Beide Kunststoffe lassen sich als Hartschaum herstellen und werden dann für Isolierungen verwendet. Wie kommt das Aufschäumen zustande?

Lösung: siehe Skript S. 4 und 5

Aufgabe 12: Polyurethan (11)

- a) Beschreiben Sie die Entstehung eines Polyurethans aus 1,4-Benzoldiisocyanat und Ethandiol mit Strukturformeln. (3)
- b) Wie verhält sich dieser Kunststoff beim Erwärmen? Begründen Sie. (2)

- c) Durch Wahl geeigneter Monomere kann man Polyurethane mit grundlegend anderen thermischen Eigenschaften herstellen. Geben Sie ein geeignetes Monomer an und begründen Sie. (2)
- d) Der größte Teil des industriell hergestellten Polyurethans wird in Form von Hartschaumplatten für Schall- und Wärmeisolierungen verwendet. Beschreiben Sie den Vorgang des Aufschäumens. (2)
- e) Wie unterscheiden sich Schaumstoffe aus Polyurethan und Styropor bezüglich der Abfallverwertung? Begründen Sie anhand der Struktur. (2)

Lösung: siehe Skript S. 5

Aufgabe 13: Silicone (2)

Beschreiben Sie die Herstellung eines Silikonöls mit Strukturformeln.

Lösung: siehe Skript S. 6

Aufgabe 14: Benzolhaltige Polyester

Teil 1: Benzol (6)

Benzol wirkt krebserregend. Deshalb versucht man, diesen Stoff in Kraftstoffen und Lösungsmitteln durch ungefährlichere Stoffe zu ersetzen.

Die Strukturformel des Benzolmoleküls wird in der Literatur unterschiedlich angegeben. Folgende Darstellungen sind üblich:



Vergleichen Sie die Aussagekraft der beiden Formeln bezüglich der tatsächlichen Bindungsverhältnisse im Benzolmolekül. Belegen Sie Ihre Aussagen mit experimentellen Befunden.

Teil 2: MAK-Wert (4)

Benzol war auch im Lösungsmittel von Klebstoffen enthalten. Nach Berichten der Zeitschrift Öko-Test im Jahr 2000 enthielt UHU[®]-Alleskleber Benzol in einem Massenanteil von 80 mg·kg⁻¹. Als Reaktion auf diesen Bericht hat die Herstellerfirma ihre Produktion auf benzolfreie Lösungsmittel umgestellt. Die Technische Richtkonzentration TRK, die als Richtwert für Schutzmaßnahmen am Arbeitsplatz dient, beträgt für Benzol 3,2 mg·m⁻³. Ein Büro besitzt eine Grundfläche von 4 m mal 3 m und eine Raumhöhe von 2,50 m. Eine handelsübliche UHU[®]-Packung enthält 35 g Klebstoff. Berechnen Sie die maximal erreichbare Benzolkonzentration in der Raumluft dieses Büros, die aus der Verwendung einer UHU[®]-Packung resultierte. Beurteilen Sie auf Grundlage dieser Berechnung die Gesundheitsgefährdung, die von diesem Klebstoff ausging.

Teil 3: Polyester (10)

Benzolhaltige Verbindungen sind als Ausgangsstoffe für die Kunststoffherstellung unverzichtbar. Polybutylenterephthalat (PBT) ist ein extrem abriebfester Kunststoff, der zu feinmechanischen Zahnrädern, Nocken, Führungen und Spulenkörpern verarbeitet wird. Zur Herstellung dieses Kunststoffs wird Terephthalsäure (Benzol-1,4-dicarbonsäure) mit Butan-1,4-diol umgesetzt.

- a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung zur Herstellung von PBT. Benennen Sie den Reaktionstyp. (3)
- b) Erläutern Sie zwei Verfahren, die zur Verwertung von PBT-Abfällen geeignet sind. (4)
- c) Durch Einsatz eines anderen Monomers entsteht ein Kunststoff mit grundlegend anderen thermischen Eigenschaften. Geben Sie die Strukturformel und den Namen eines entsprechenden Monomers an. Begründen Sie Ihre Wahl. (3)

Lösungen

Teil 1

A: alternierend lokalisierte Einfach- und Doppelbindungen (1)

B: delocalisiertes aromatisches Elektronensystem mit nicht unterscheidbaren C-C-Bindungen (1)

Reaktion mit Halogenen nur mit Fe- oder Al-Katalysator (S_E an Aromaten). Enthielte das Molekül lokalisierte Doppelbindungen, so müsste elektrophile Addition A_E an Doppelbindung stattfinden.

oder

Die Reaktionsenthalpie für die Addition von Wasserstoff ist betragsmäßig deutlich kleiner als bei Alkenen. Die Bindungen im Benzol sind energetisch deutlich stabiler als lokalisierte Doppelbindungen. (4)

Teil 2

$c = 2,8 \text{ mg}/30 \text{ m}^3 = 0,093 \text{ mg/m}^3$. (1)

Die TRK wird bei einer Tube deutlich unterschritten. (1)

Mehr als 30 Tuben müssten vollständig verbraucht werden, um die TRK zu erreichen. Direkt am Arbeitsplatz werden vermutlich höhere Werte auftreten, da die Atemöffnungen nur wenige cm vom Einsatzort entfernt sind. Gelegentliche Lüften sollte aber genügen, um die Gefährdung zu beschränken. (4)

Teil 3

- a) Reaktionsgleichung, Polykondensation (2)
 Hydrolyse oder Verbrennung (4)
 b) Strukturformel eines trifunktionellen Monomers (Triol oder Trisäure) (2)
 Je nach Vernetzungsgrad Elastomer oder Duroplast (1)

Aufgabe 15: Polyester

Bakterien der Art *Alcaligenes eutrophus* produzieren aus 3-Hydroxybutansäure einen makromolekularen Reservestoff, der sich in den Bakterien anreichert. In großen Bioreaktoren wurde diese Substanz (Polyhydroxybutansäure, PHB) gewonnen und zu einem biologisch abbaubaren Kunststoff weiter verarbeitet, der unter dem Handelsnamen Biopol[®] auf den Markt kam.

Dieser Kunststoff kann in vielen Anwendungsbereichen das Polypropylen (PP) ersetzen, da er ähnliche Eigenschaften besitzt, im Gegensatz zu PP aber biologisch abbaubar ist. Als Problem erwies sich jedoch, dass biotechnologisch hergestelltes PHB sehr teuer ist.

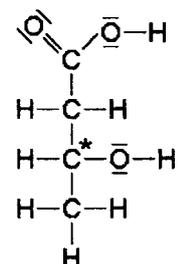
Außerdem schmilzt dieser Kunststoff, bedingt durch die sehr regelmäßig angeordneten Polymerketten, bei einer Temperatur um 170 °C. Damit liegt der Schmelzbereich sehr nahe an der Zersetzungstemperatur von 180 °C.

Neue Forschungen beschäftigen sich mit der Herstellung von PHB aus leicht verfügbaren industriell hergestellten Grundstoffen. Dies ist nicht nur wirtschaftlicher, sondern führt auch zu weniger regelmäßig angeordneten Polymerketten. Dadurch kann der Kunststoff besser verarbeitet werden.

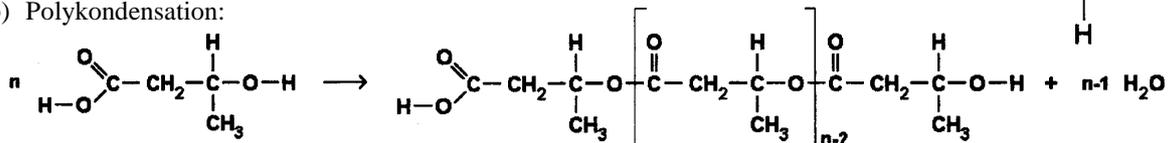
- a) Zeichnen Sie eine Fischer-Projektionsformel für ein 3-Hydroxybutansäure-Molekül. (1)
 Kennzeichnen Sie das asymmetrisch substituierte Kohlenstoff-Atom und erklären Sie an diesem Beispiel den Begriff der Chiralität. (1)
 Benennen Sie das Molekül eindeutig. (1)
 b) Geben Sie eine Reaktionsgleichung für die Bildung von biotechnologisch hergestellter Polyhydroxybutansäure an. Verwenden Sie dazu Strukturformeln und wählen Sie für die Darstellung des Produkts einen charakteristischen Formelausschnitt. Benennen Sie den Reaktionstyp. (3)
 c) Begründen Sie, zu welcher Gruppe dieser Kunststoff bezüglich des Verhaltens beim Erhitzen gehört. Stellen Sie eine begründete Vermutung darüber auf, wie sich das thermische Verhalten der synthetischen PHB von dem der biotechnologisch hergestellten PHB unterscheidet. (3)
 d) Beschreiben Sie einen Reaktionsmechanismus für die Bildung von Polypropylen. Formulieren Sie dazu für jeden Teilschritt auch die entsprechenden Reaktionsgleichungen und nennen Sie den Reaktionstyp. (4)
 e) Polyhydroxybutansäure ist im Gegensatz zu Polypropylen biologisch gut abbaubar. Erklären Sie diesen Sachverhalt. Erläutern Sie eine Möglichkeit zur Verwertung von Polypropylen-Abfällen. (3)
 f) Durch alkalische Hydrolyse kann Polyhydroxybutansäure wieder in ihre Monomere gespalten werden (rohstoffliche Verwertung). Fertigen Sie dazu eine ausführliche Versuchsanleitung für ein Schülerpraktikum an. Bewerten Sie diese Art der Verwertung im Vergleich zum biologischen Abbau. (4)

Lösung

- a) Strukturformel in Fischer – Projektion unter Beachtung der Regeln (auch Darstellung der enantiomeren Form möglich); hier ist das Kohlenstoffatom Nr. 3 asymmetrisch substituiert. Chiralität: Zwei Moleküle verhalten sich wie Bild und Spiegelbild zueinander und lassen sich somit nicht zur Deckung bringen. Abgebildet ist die 3-D- bzw. 3-R-Hydroxybutansäure



- b) Polykondensation:



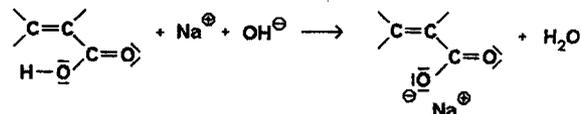
- c) Thermoplast: unverzweigte, nicht vernetzte Makromoleküle (1)
 Bei synthetischem PHB niedrigerer Schmelzbereich, da durch die Unregelmäßigkeiten in der Anordnung der Polymerketten geringere zwischenmolekulare Anziehungskräfte auftreten. (1)
 Der Zersetzungsbereich unterscheidet sich nicht wesentlich, da die molekulare Struktur gleich ist. (1)
 d) Radikalische Polymerisation: Beschreibung des Reaktionsmechanismus mit Startreaktion, Kettenwachstum und Abbruchreaktion; entsprechende Reaktionsgleichungen. Die Angaben zur Bildung des Startradikals oder zu verschiedenen Abbruchreaktionen möglich, jedoch nicht verlangt! (4)
 e) PHB als natürlich vorkommendes Polymer wird enzymatisch abgebaut. Substratspezifität als Eigenschaft von Enzymen. PP ist kein Naturstoff; es existiert kein substratspezifisches Enzym. (2)

- a) Erläutern Sie die spezifische Verfärbung des Universalindikators und die Gasbildung an Kathode bzw. Anode. Verwenden Sie hierzu auch Reaktionsgleichungen. (3)
- b) Beschreiben Sie, wie die sich bildenden Gase experimentell nachgewiesen werden können. (2)

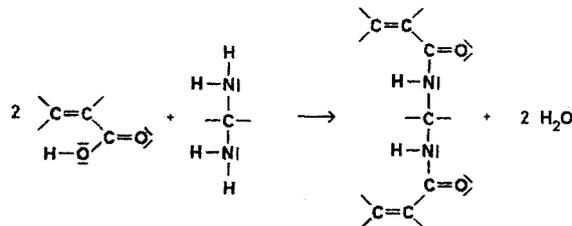
Lösungen

Teil 1 (7)

- a) Strukturformeln der Monomere von A, B und C (1)
- b) Reaktionsgleichung für Monomer von B; Reaktionstyp: Protolyse: (2)



Reaktionsgleichung für Monomer von C; Reaktionstyp: Kondensationsreaktion: (2)



- c) Verknüpfungsreaktion: Polymerisation, da die Monomere ungesättigte Verbindungen sind. (1)
- d) Der Vernetzungsgrad steigt mit der Menge des dem Baustein C zugrunde liegenden Monomers, da durch diese zweifach ungesättigte Verbindung bei einer Polymerisation Quervernetzungen entstehen können. (1)

Teil 2 (4)

- a) Wasserstoffbrücken zwischen Carboxylat- bzw. Carboxyl-Gruppen und Wassermolekülen. (2)
- b) Mit zunehmendem Vernetzungsgrad gehen die elastischen Eigenschaften verloren. Damit nimmt die Quellfähigkeit ab. (2)

Teil 3 (4)

- a) In sechs Versuchsansätzen mit wässrigen Lösungen unterschiedlichen pH-Werts werden jeweils die Massen des ungequollenen und die des vollständig gequollenen SAP durch Wägung bestimmt.
- b) Bis pH = 4,5 verändert sich die Wasseraufnahmefähigkeit des SAP nicht. Zwischen pH = 4,5 bis 9 nimmt die Wasseraufnahmefähigkeit nahezu linear zu. Bis ca. pH = 4,5 liegt das SAP fast ausschließlich in der protonierten Form vor. Ab pH = 4,5 werden die Carboxyl-Gruppen sukzessive deprotoniert und es entstehen Carboxylat-Anionen, welche die Wasseraufnahmefähigkeit stark verbessern.

Teil 4 (5)

- a) Kathode: $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{OH}^- + \text{H}_2$ (1,5)
 Anode: $6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}_2 + 4 \text{e}^-$ (1,5)
- b) Kathode: Nachweis von Wasserstoff mit der Knallgasprobe (1)
 Anode: Nachweis von Sauerstoff mit der Gimmspanprobe (1)