

Kunststoffe (Polykondensation)

Herstellung eines Phenoplasts

7. Stunde (13¹⁵ – 14⁰⁰ Uhr)
am Donnerstag, den 27. Januar 2011

Chemie- Protokoll

Ein Chemieprotokoll von *Sebastian Huber, Maximilian Mayer, Robert Bozsak* und *Patrick König* – KS 13

Geräte

- Schutzbrille
- Reagenzglas
- Reagenzglasständer
- Reagenzglashalter
- Pipette (3x)
- Spatel
- Becherglas (100 ml)
- Holzstäbchen
- Bunsenbrenner
- Streichhölzer

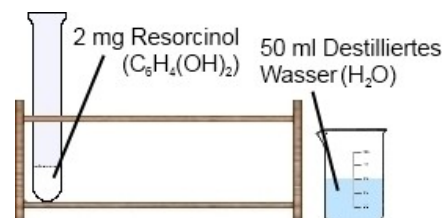
Chemikalien

- Resorcinol
[C₆H₄(OH)₂; Benzen-1,3-diol]
- 25 %ige Methanal-Lösung
[HCHO; Formaldehyd]
- 10 %ige Natronlauge
[NaOH]
- Destilliertes Wasser
[H₂O]

Versuchsaufbau

Schutzbrille aufsetzen!

Nachdem das Reagenzglas mit Hilfe des Spatels, in etwa 2 cm hoch, mit Resorcinol gefüllt wurde, wird das Reagenzglas in den Reagenzglas-Ständer gestellt. Das Becherglas mit ca. 50 ml Wasser gefüllt.



Versuchsdurchführung

Nun wird mit Hilfe einer Pipette gerade soviel Wasser in das Reagenzglas gegeben, bis das Resorcinol gerade noch bedeckt ist. Anschließend werden mit Hilfe einer anderen Pipette 2 ml der 25 %igen Methanal-Lösung hinzugegeben. Der Inhalt des Reagenzglases wird nun so lange mit dem Holzstäbchen durchgemischt und mit Hilfe des, zuvor mit einem Streichholz angezündeten, Bunsenbrenners vorsichtig erhitzt, bis das Resorcinol vollständig gelöst ist. Mit der letzten verbleibenden Pipette werden nun 4 Tropfen Natronlauge in das Reagenzglas gegeben und anschließend wird die Lösung mit Hilfe des Holzstäbchens umgerührt. Nun wird der Inhalt des Reagenzglases mit der blauen Flamme des Bunsenbrenners erhitzt, bis er zu Sieden beginnt. Die Flüssigkeit sollte mit Hilfe des Bunsenbrenners auf dieser Temperatur gehalten werden. *Das Holzstäbchen sollte während des Erhitzens im Reagenzglas verbleiben, da die Flüssigkeit in relativ kurzer Zeit erstarrt und man den entstehenden Phenoplast sonst, nach dem Abkühlen, nicht mehr aus dem Reagenzglas bekommt!*



Beobachtung

Nach der Zugabe des Wassers zum Resorcinol, kann man nach dem Umrühren und Lösen eine deutliche Abkühlung des Gemisches feststellen. Nach der Zugabe von ca. 2ml Methanal-Lösung und dem anschließenden Erhitzen färbt sich die Lösung gelblich bis leicht orange. Nach der

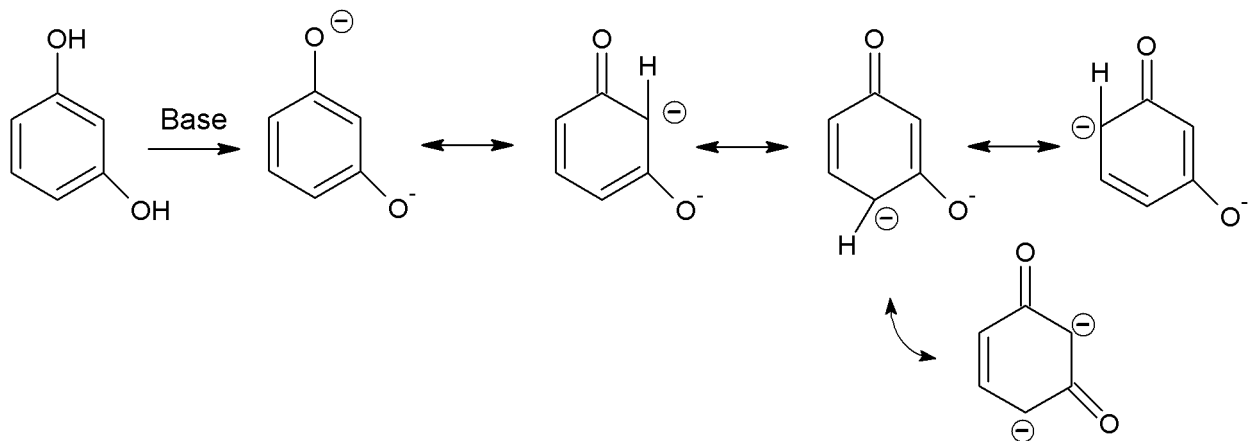


Zugabe von 4 Tropfen Natronlauge und dem anschließenden Erhitzen, wird das Gemisch zunächst harzartig dickflüssig, anschließend sehr schnell relativ starr. Nach ein bis zwei Tagen ist das Gemisch vollständig zu einer rot-braunen Masse erstarrt, welche im Vergleich ein wenig an Volumen verloren hat.

Erklärung

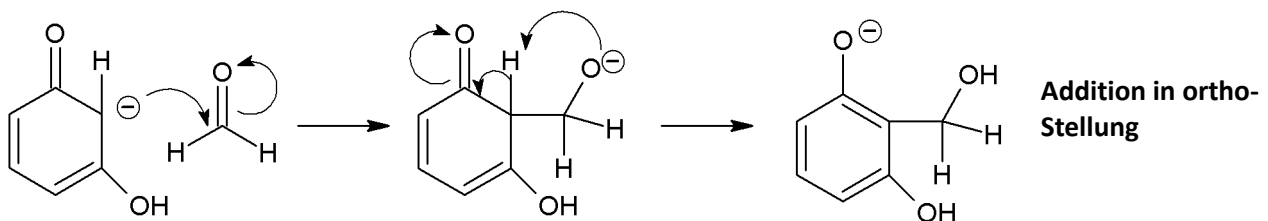
Allgemein wird bei diesem Versuch ein Phenoplast aus 1,3-Dihydroxybenzol (Resorcinol) und Methanal (Formalin) im alkalischen Milieu hergestellt. Phenoplaste sind duroplastische Kunststoffe, die räumlich vernetzt sind und aus einem Phenolharz bestehen. Das Phenolharz wird bei Verwendung von basischen Kondensationsmitteln, wie der Natronlauge (NaOH) bei diesem Versuch, zum zähflüssigen *Resol*. Resol ist ein selbsthärtender Kunststoff, der vorzugsweise bei einem Molverhältnis (Methanal : Resorcin) von ca. 1 : 0,4 bis 1 : 0,8 entsteht. Der Kunststoff besteht aus oligomeren Hydroxymethylphenolen, die über Methyl- und Methylether-Brückenbindungen vernetzt sind. Auf Grund der zahlreichen freien Methylol-Gruppen ist Resol selbsthärtend. (durch Ausbildung von weiteren, härtenden Methylether-Bindungen, v.a. beim Erhitzen - siehe 2.3) Nach der Aushärtung wird aus dem Resol, *Resit* (siehe 2.1).

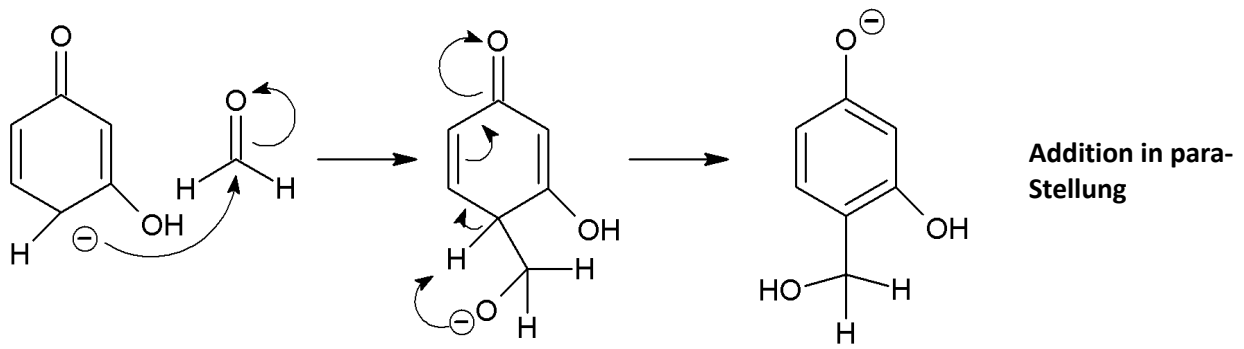
Das Resorcin ist ein trifunktionelles Molekül, d.h. es kann an drei verschiedenen Stellen, durch eine elektrophile Substitution des Carbonyl-C-Atoms, angegriffen werden. Mittels des M-Effektes lässt sich die Substitution vorzugsweise in o- und p-Stellung erklären, wobei die zweite Phenolgruppe den +M-Effekt verstärkt:



Die Polykondensation verläuft nun grob in **drei Schritten**:

1., Elektrophile Substitution von Methanal an Resorcin

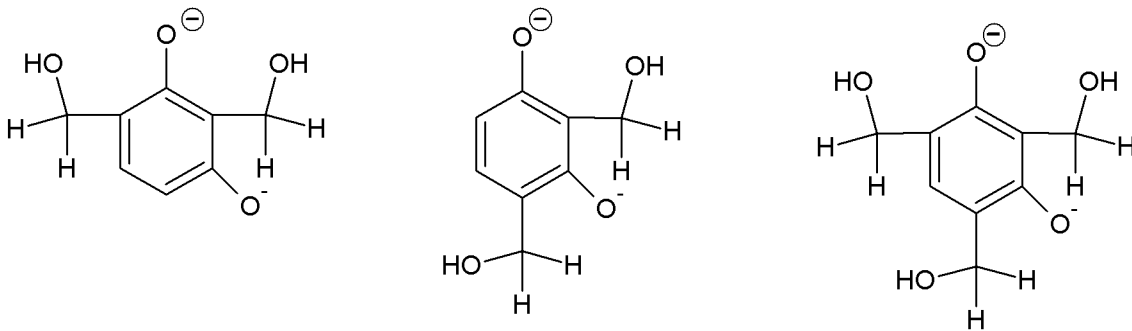




Es erfolgt eine elektrophile Substitution des Carbonyl-C-Atoms des Methanal, bevorzugt in o- oder p-Stellung, an das Resorcin nach dem Standard-Reaktionsmechanismus (S_E am Aromaten).

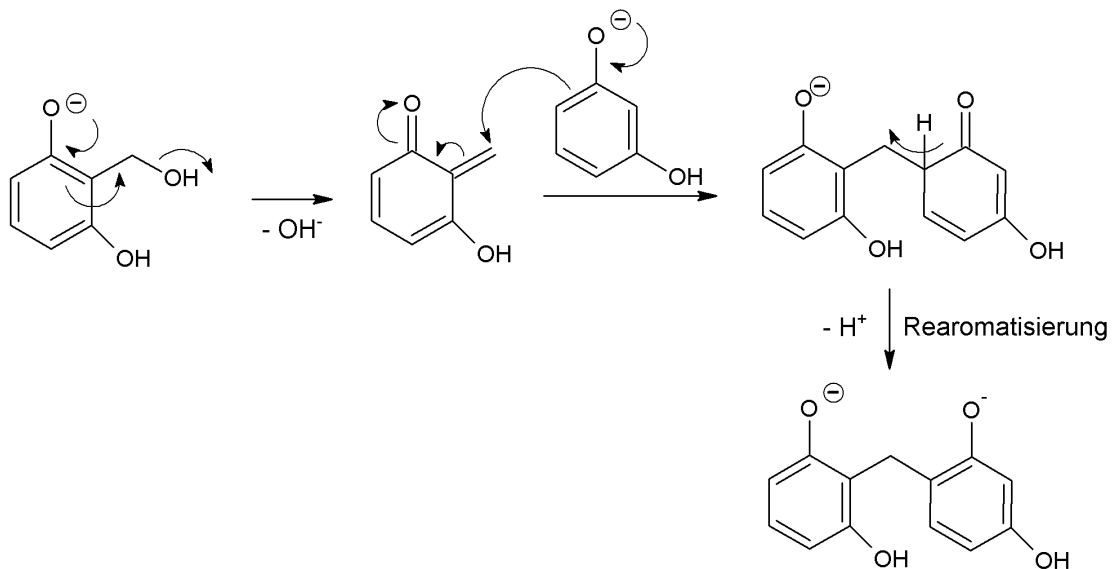
Weitere Substitutionen

Natürlich sind weitere Substitutionen am Resorcin möglich, so dass mono-, di- oder trisubstituierte Methyolmoleküle entstehen:



2.) Polykondensation

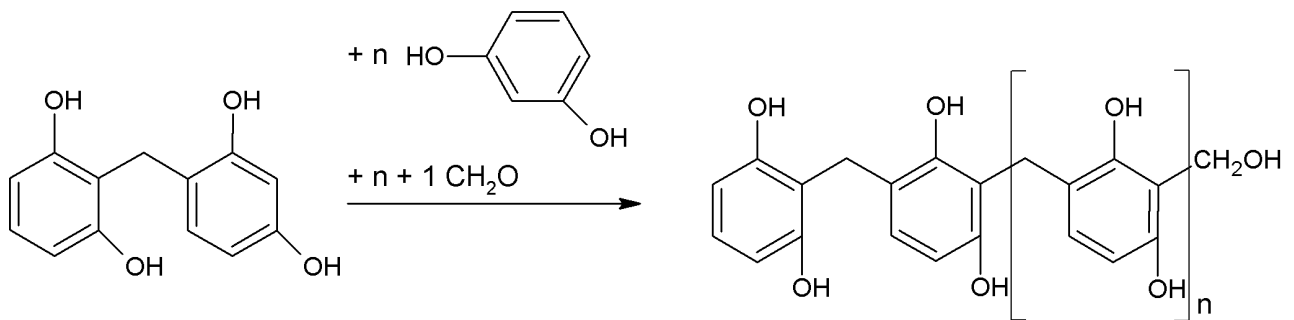
2.1 Entstehung der Methylbrücken-Dimere



In diesem Schritt kommt es zur Entstehung eines Methylbrücken-Dimer, welches durch einen elektrophilen Angriff eines Resorcin-Moleküls am positiv polarisierten C-Atom des ehemaligen Methanal-Substituenten entsteht. Durch Rearomatisierung entweicht im letzten Schritt ein Proton und es entsteht rechnerisch ein

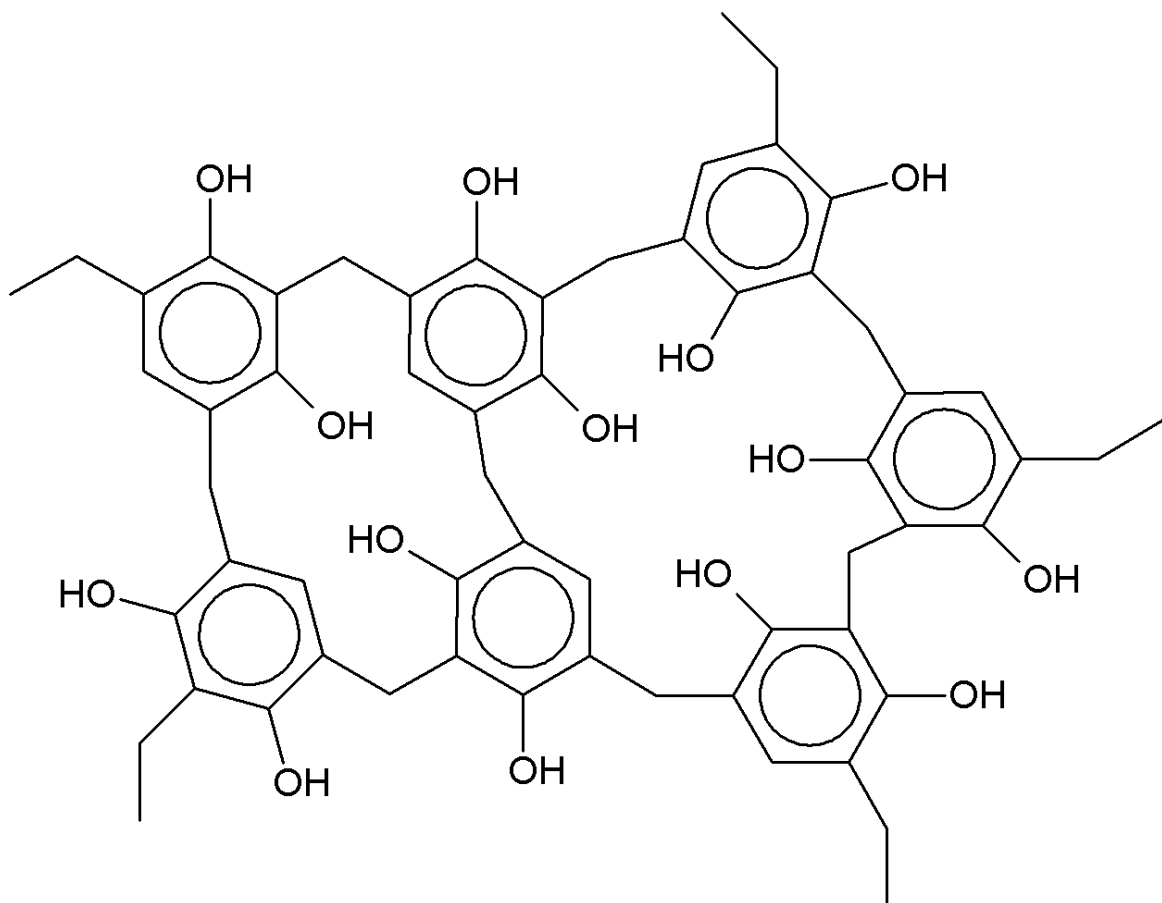
H₂O-Molekül und ein Methylbrücken- Dimer aus einem Resorcin- und einem Resorcin-Methanal-Monomer. Dieser Schritt gilt natürlich für alle möglichen Stellungen, je nach betroffenem Substituent in der o- oder p-Stellung.

2.2 Entstehung von Methylbrücken-Polymeren

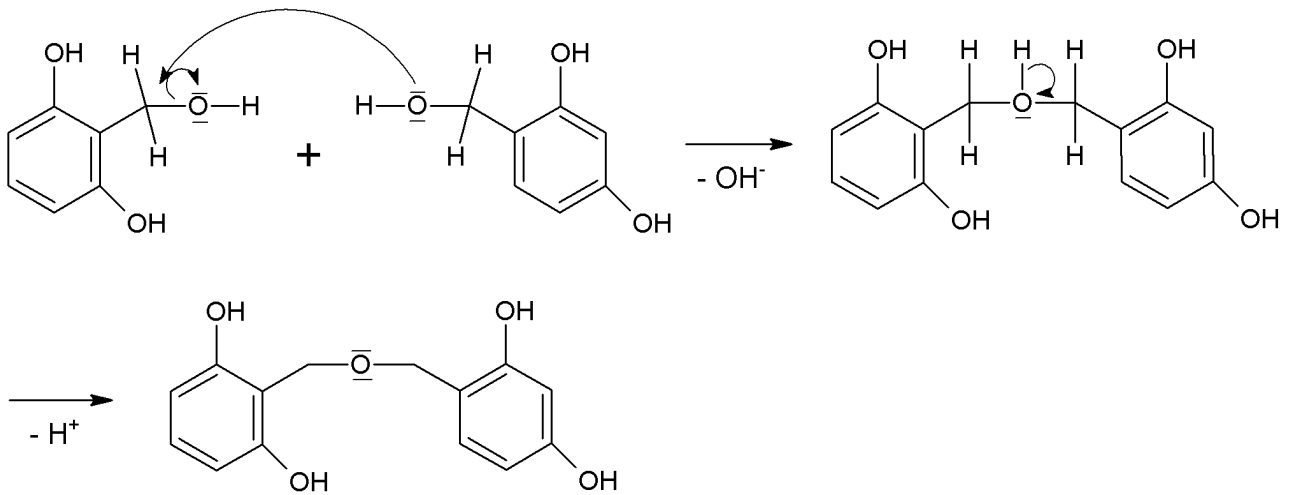


Schritt 2.1 kann sich nun mehrmals wiederholen und es kommt zur Ausbildung eines Polymers, welches über Methylbindungen verbunden ist. Räumlich verknüpfen sich trisubstituierte Moleküle über diese Methoden dann wie folgt:

(Darstellung von Resit – dem Resorcinharz im Endzustand bzw. dem komplett ausgehärteten, unlösbaren und unschmelzbaren Resol)



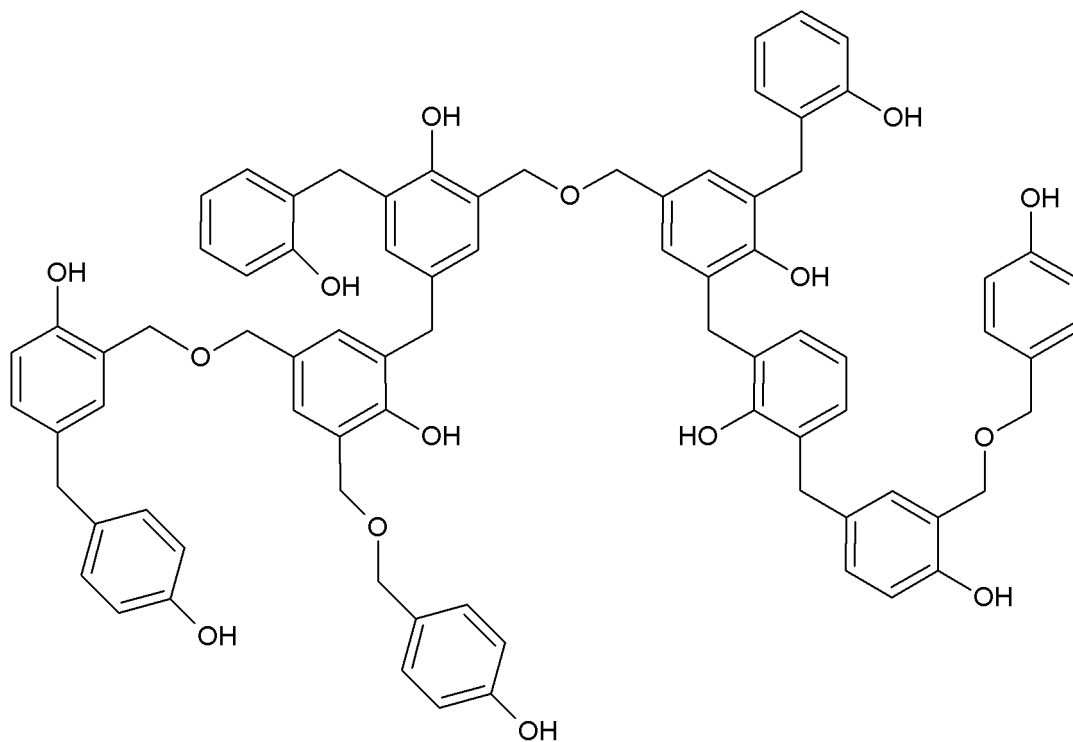
2.3 Entstehung von Methylether-Brücken-Polymeren



Resol weist auch Methyletherbindungen zwischen den Monomeren auf, die nach obigem Mechanismus entstehen. Dabei entsteht formell wieder ein H_2O -Molekül. In der Reaktion lagert sich ein Sauerstoff-Atom des Methanal-Substituenten nucleophil an ein C-Atom eines anderen Methanal-Substituenten, eines anderen Moleküls, an. Dabei spaltet sich ein Hydroxid-Ion (OH^-) ab und der entstandene Ether stabilisiert sich durch das Abspalten eines Protons (H^+). Dieser Schritt kann sich beliebig oft wiederholen, so lange zwei Resorcin-Methanal-Moleküle vorhanden sind.

3.) Finale räumliche Struktur nach der Polykondensation

Nimmt man beide Verknüpfungsreaktionen, die zur Entstehung von Methyl- und Methyletherbrückenbindungen verantwortlich sind, zusammen, dann ergibt sich die vollkommen zufällig räumlich verzweigte Struktur des Resols, ähnlich unterem Beispiel:



Das hier gezeigte Resol kann bei weiterem Erhitzen unter Abspaltung von H₂O (Wasser) und HCHO (Methanal) seine Molekülgröße erhöhen und sich weiter verzweigen, bis, über die Zwischenstufe des Resitol, zum Resit (siehe 2.2). Dabei gehen die Etherbindungen, bei der Umwandlung zu Methylbindungen, verloren.

Link zu einem Versuchsvideo:

http://www.youtube.com/watch?v=vP7O_iOvQQY

Link zur Versucheseite:

<http://robertbozsak.de/2011/02/versuche-zur-polymerisation-und-polykondensation-von-kunststoffen/>