

Universität Paderborn

Grundpraktikum Makromolekulare Chemie

Liste der Versuche

Versuch 1	Polykondensation
Versuch 2	Anionische Polymerisation
Versuch 3	Radikalische Polymerisation
Versuch 4	Übertragungskonstanten
Versuch 5	Charakterisierung von Kunststoffen

Universität Paderborn

Grundpraktikum Makromolekulare Chemie

Versuch 1

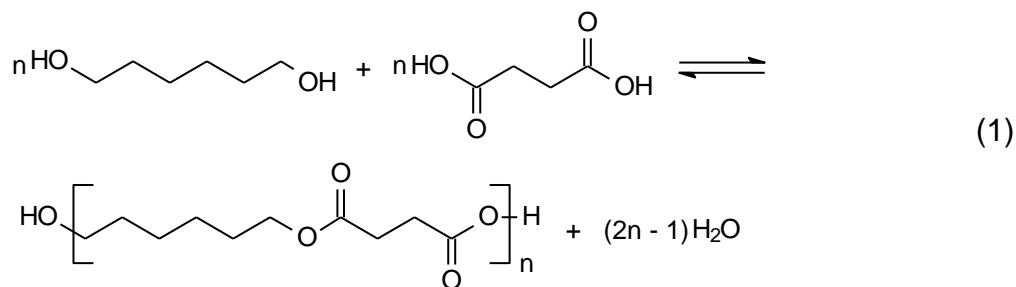
Polykondensation

1. Aufgabenstellung

Eine säurekatalysierte Polykondensation von Bernsteinsäure mit 1,6-Hexandiol wird durchgeführt und die Kinetik dieser Polykondensation untersucht.

2. Grundlagen

Kondensationreaktionen, bei denen zwei Moleküle unter Entstehung von Wasser oder anderen kleinen Produkten, wie HCl, NaCl, NH₃ oder CH₃OH, reagieren, sind aus der organischen Chemie bekannt. Enthält jedes der an der Reaktion beteiligten Moleküle zwei reaktionsfähige Gruppen, so entstehen hierbei Makromoleküle. Als Beispiel wird im vorliegenden Versuch die Polykondensation von Bernsteinsäure mit 1,6-Hexandiol untersucht:



Wesentlicher Aspekt der Polykondensation ist, dass es sich um eine Stufenreaktion handelt. Nicht nur Monomere, sondern auch bereits gebildete Dimere oder Polymere können kondensieren und zu jedem Zeitpunkt der Polymerisation an der Reaktion teilnehmen. Jeder Kondensationsschritt bedarf einer neuen Aktivierung und benötigt die gleiche Aktivierungsenergie. Dies steht im deutlichen Gegensatz zu Kettenreaktionen, bei denen jeweils ein Monomer in einem Wachstumsschritt an das aktive Kettenende angelagert wird (vgl. entsprechende Versuche zur Kettenreaktion).

Ebenso wie in der niedermolekularen organischen Chemie ist auch die Geschwindigkeit z. B. der säurekatalysierten Veresterung eines Diols mit einer Dicarbonsäure den Konzentrationen an Alkohol, Säure und Katalysator (K) proportional:

$$-\frac{d(\text{COOH})}{dt} = -\frac{d(\text{OH})}{dt} = k [\text{K}] [\text{COOH}] [\text{OH}]. \quad (2)$$

Sind beide funktionellen Gruppen in äquimolaren Mengen vorhanden, so dass

$$[COOH] = [OH] = [C] \quad (3)$$

gilt, dann folgt

$$-\frac{d[C]}{dt} = k [K] [C]^{-2}. \quad (4)$$

Für konstante Katalysatorkonzentration liefert die Integration der Gleichung (4)

$$\frac{1}{[C]_t} - \frac{1}{[C]_0} = k [K] t. \quad (5)$$

Der Umsatz p der Polykondensationsreaktion lässt sich als das Verhältnis der Konzentration bereits kondensierter Moleküle zu deren Ausgangskonzentration definieren¹:

$$p = \frac{[C]_0 - [C]_t}{[C]_0}. \quad (6)$$

Somit gilt

$$\frac{1}{1-p} = \frac{[C]_0}{[C]_t}$$

und man erhält mit Gleichung (5)

¹Entsprechend lässt sich der Umsatz p auch als das Verhältnis der Zahl der funktionellen Gruppen, die zum gegebenen Zeitpunkt reagiert haben, zu deren Ausgangszahl definieren:

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0}.$$

Dies ist möglich, da die Zahl der funktionellen Gruppen der molaren Konzentration der Reaktionspartner proportional ist.

$$\frac{1}{1-p} = k [K] [C]_0 t + 1. \quad (7)$$

Die Auftragung von $1/(1-p)$ gegen t sollte also eine Gerade ergeben.

Für Reaktionen, bei denen die Ausgangskonzentrationen der difunktionellen Reaktionspartner gleich sind, ist die Anzahl der zu jeder Zeit vorhandenen Carboxylgruppen gleich der Summe aller im Reaktionsmedium vorhandenen Moleküle. Entsprechend ist dann das Zahlenmittel des Polymerisationsgrads P_n gleich dem Verhältnis der molaren Konzentration der eingesetzten Säure zu der zur Zeit t noch unregiert vorhandenen

$$P_n = \frac{[C]_0}{[C]_t} = \frac{1}{1-p}. \quad (7a)$$

Aus Gleichung (7a) ist zu ersehen, dass höhere Polymerisationsgrade nur dann erreicht werden können, wenn die Kondensation bis nahe zur Vollständigkeit getrieben werden kann. Zur Erlangung eines mittleren Polymerisationsgrads von $P_n = 100$ ist bereits ein Umsatz von 99 % ($p = 0,99$) nötig. Dies lässt sich nur dann erreichen, wenn beide Arten von funktionellen Gruppen in genau äquivalenten Mengen vorhanden sind. Werden AB-Monomere (ϵ -Caprolacton, Hydroxycarbonsäuren, Aminosäuren) eingesetzt, so ist diese Voraussetzung natürlich per se erfüllt. Ist dies nicht der Fall, so kann ein geringer Überschuss des einen Monomers im Fall von $A_2 + B_2$ Polykondensationen das Molekulargewicht beträchtlich senken. Andererseits kann die Nichtstöchiometrie ganz gezielt zur Kontrolle der Molekulargewichte eingesetzt werden, wie im folgenden Abschnitt verdeutlicht wird. Ein weiterer, wichtiger Faktor bei der Polykondensation ist die Entfernung des Kondensationsprodukts aus der Reaktionsmischung, um das Gleichgewicht möglichst auf die Seite der Produkte zu verschieben.

3. Steuerung von P_n durch Nichtstöchiometrie der Edukte

Die Regelung des Polymerisationsgrades über eine Kontrolle des Umsatzes ist in der Technik wenig praktikabel. Wesentlich leichter ist die Einstellung über eine gezielte Nichtstöchiometrie der Edukte.

Nehmen wir an, die Moleküle der Sorte A_2 seien zum Beginn der Polymerisation im Überschuss vorhanden. Das stöchiometrische Verhältnis r ist definiert als das Verhältnis von Endgruppen der Sorte A zu Endgruppen der Sorte B am Beginn der Polymerisation, gemäß

$$r = \frac{[A]_0}{[B]_0}. \quad (8)$$

Der Umsatz p wird als Umsatz der A-Gruppen definiert. Da A- und B-Gruppen im Verhältnis 1:1 reagieren, ist die Anzahl an reagierten B-Gruppen bei einem Umsatz p gleich $p[A]_0$, also gleich $pr[B]_0$. Somit ergibt sich für die Anzahl der jeweiligen Endgruppen bei einem Umsatz p

$$[A] = (1 - p) [A]_0 \quad (9)$$

$$[B] = (1 - pr) [B]_0 = (1 - pr) \frac{[A]_0}{r} \quad (10)$$

Die Gesamtsumme an Kettenenden ergibt sich als Summe der Gleichungen (9) und (10). Die Anzahl an Ketten N_{Ketten} entspricht der Hälfte der Kettenendensumme, gemäß:

$$N_{\text{Ketten}} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{r} - 2p \right) [A]_0. \quad (11)$$

Die Summe der monomeren Einheiten N_{mon} in diesen Ketten entspricht der Ausgangskonzentration der eingesetzten Monomere, also

$$N_{\text{mon}} = \frac{1}{2} [A]_0 + \frac{1}{2} [B]_0 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{r} \right) [A]_0. \quad (12)$$

Das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades P_n ist gegeben durch das Verhältnis von N_{mon} zu N_{Ketten} , so dass gilt

$$P_n = \frac{N_{mon}}{N_{Ketten}} = \frac{1+r}{1+r-2pr}. \quad (13)$$

Bei einem stöchiometrischen Verhältnis von $r = 1$ geht Gleichung (13) in Gleichung (7a) über. Bei $r < 1$ werden auch bei vollständigem Umsatz nur endliche Polymerisationsgrade erreicht.

4. Versuch zur Kinetik der Polykondensation

Die Polykondensation wird in der in Abb. 1 gezeigten Apparatur durchgeführt. In einen 250 ml-Dreihalsrundkolben werden 112 ml Toluol gefüllt. Zudem wird der Wasserabscheider vorsichtig und möglichst genau bis zum Überlauf mit Toluol gefüllt. Der Kolben wird auf die Siedetemperatur des Toluols aufgeheizt und 4,43 g (0,037 Mol) Bernsteinsäure portionsweise dazugegeben. Es wird solange erhitzt bis eine klare Flüssigkeit entsteht. Anschließend wird auf ca. 100 °C abgekühlt und 112 mg p-Toluolsulfonsäure und 4,49 g (0,037 Mol) 1,6-Hexandiol zugesetzt. Alle Feststoffe werden möglichst genau (Analysenwaage!) eingewogen. Zu Beginn der Reaktion ist zu beachten, dass der Reaktionsansatz stark schäumt. Deshalb muss die Temperatur vorsichtig geregelt bzw. das Ölbad gelegentlich entfernt werden, um ein Überschäumen zu verhindern. Die Zugabe vom Alkohol und dem Katalysator entspricht dem Zeitpunkt null der Reaktion. Ungenauigkeiten der Anfangszeit und ihr Einfluss auf das Ergebnis sind zu diskutieren. Nach Einschalten des Rührers und des Kühlwassers wird der Reaktionsansatz wieder auf die Siedetemperatur aufgeheizt.

Nach ca. 8 Minuten wird die Destillation kurz unterbrochen, 6 ml der Lösung abpipettiert und mit n/10 NaOH gegen Phenolphthalein titriert. Weiterhin darf das entstehende Reaktionswasser während des Versuchs nicht abgelassen werden!

Über einen Zeitraum von 2,5 bis 3 Stunden werden im Abstand von jeweils 15 Minuten weitere Proben entnommen und der Gehalt an Carboxylendgruppen titrimetrisch bestimmt. Da am Ende der Reaktion nur noch sehr wenig Carboxylendgruppen vorhanden sind, muss die Titration sehr genau durchgeführt werden.

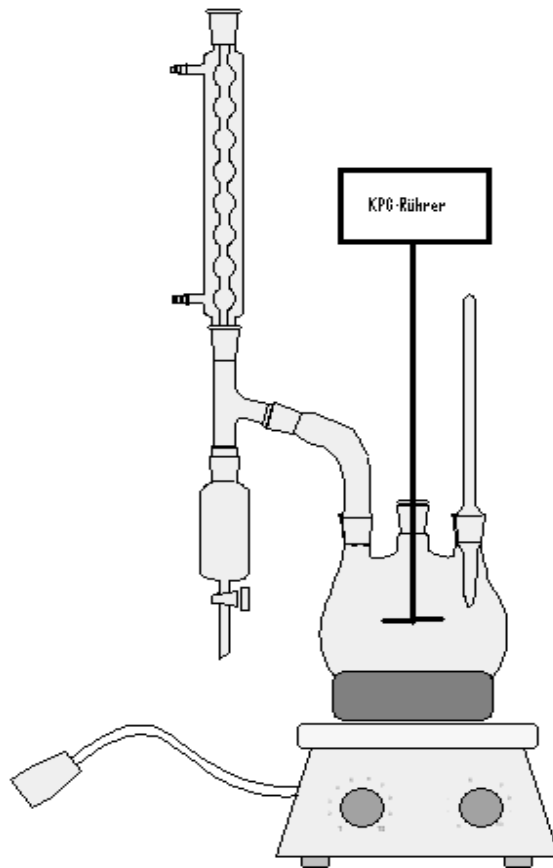


Abb. 1: Umlaufapparatur zur Darstellung von Polyestern.

5. Auswertung

Beim Polykondensationsversuch befinden sich nach begunnenem Umlauf 112 ml Lösung im Destillationskolben. Im statistischen Mittel enthält jedes bereits kondensierte Molekül eine Alkohol- und eine Carboxylendgruppe. Aus dem Verbrauch an $n/10$ NaOH kann die Anzahl der Mole an Carboxylendgruppen berechnet werden. Dabei muss beachtet werden, dass immer auch der Katalysator mittitriert wird und dass für jede Probe 6 ml der Reaktionslösung entfernt werden. Mit Hilfe von Gleichung (6) wird die Gültigkeit der Beziehung (7) überprüft.

6. Literatur

1. J. M. G. Cowie, Chemie und Physik der Polymere, Vieweg Lehrbuch 1997.
2. D. Braun, H. Cherdron, Polymer Synthesis: Theory and Practice, Springer Verlag 2001.

Universität Paderborn

Grundpraktikum Makromolekulare Chemie

Versuch 2

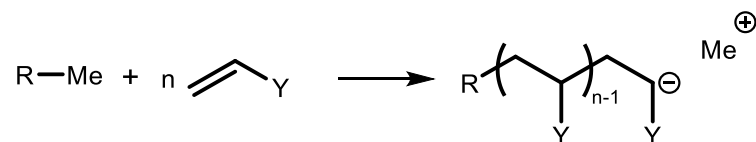
Anionische Polymerisation

1. Aufgabenstellung

α -Methylstyrol wird anionisch bei zwei verschiedenen Temperaturen polymerisiert. Der unterschiedliche Polymerisationsverlauf bei den beiden Temperaturen dient zur Veranschaulichung des Effekts der Ceiling-Temperatur. Die Polymerisationsprodukte aus den zwei Ansätzen werden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) untersucht.

2. Einleitung

Unter einer anionischen Polymerisation versteht man die Reaktion eines Anions R^- des Initiators mit Monomeren zu Makromolekülen (Me^+ bezeichnet das Gegenion).



Anionische Polymerisationen laufen nur unter Luftabschluss und im Gegensatz zur radikalischen Polymerisation auch nur unter absolutem Wasserausschluss ab. Trotz dieses Handicaps haben sich anionische Polymerisationen für eine Reihe von Monomeren aus verschiedenen Gründen durchsetzen können. Der wichtigste Grund ist, dass sich enge Molmassenverteilungen herstellen lassen und Makromoleküle mit definierter Architektur synthetisiert werden können.

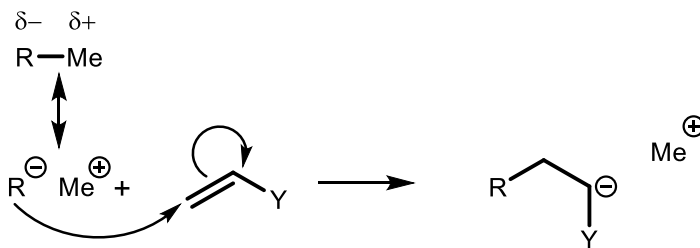
Die anionische Polymerisation mit alkalimetallorganischen Initiatoren führt zu sogenannten "lebenden" Polymeren. Sie besitzen carbanionische Endgruppen als Träger der kinetischen Kette. Der Abbruch der aktiven Enden der Polymerketten erfolgt durch protonenhaltige Lösungsmittel (Alkohole, H_2O etc.). Da die Initiatormenge bei Laboransätzen zwischen 10^{-3} und 10^{-5} Mol liegt, muss ein unfreiwilliger Abbruch während der Polymerisation durch sorgfältige Reinigung der Monomere und des Lösungsmittels sowie Arbeiten unter Schutzgas ausgeschlossen werden.

3. Grundlagen

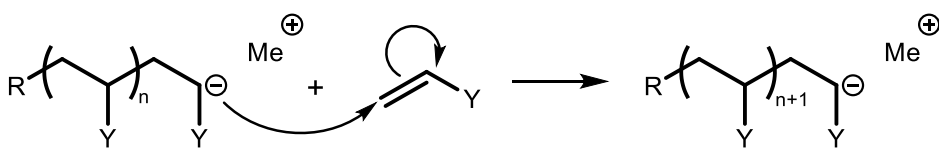
3.1 Reaktionsmechanismen der anionischen Polymerisation

Bei der Initiation einer anionischen Polymerisation mit *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) findet die Addition des Anions am unsubstituierten Vinylkohlenstoffatom des α -Methylstyrols statt, da hier die sterische Hinderung geringer ist und das entstehende Carbanion durch Konjugation mit dem Phenylring stabilisiert wird. An das gebildete Anion kann ein weiteres Monomer angelagert werden, wobei sich die negative Ladung auf das Kettenende verschiebt. Abbruchreaktionen können durch Reaktion mit einem reaktiven Kation oder durch Übertragungsreaktionen hervorgerufen werden. Eine Kombination von zwei wachsenden Enden ist nicht möglich.

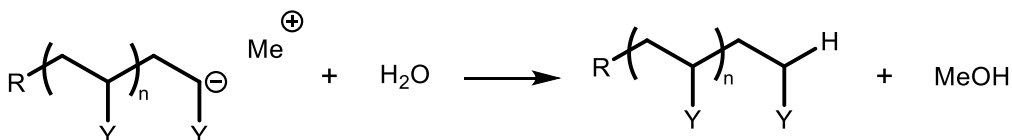
Kettenstart:



Kettenwachstum:



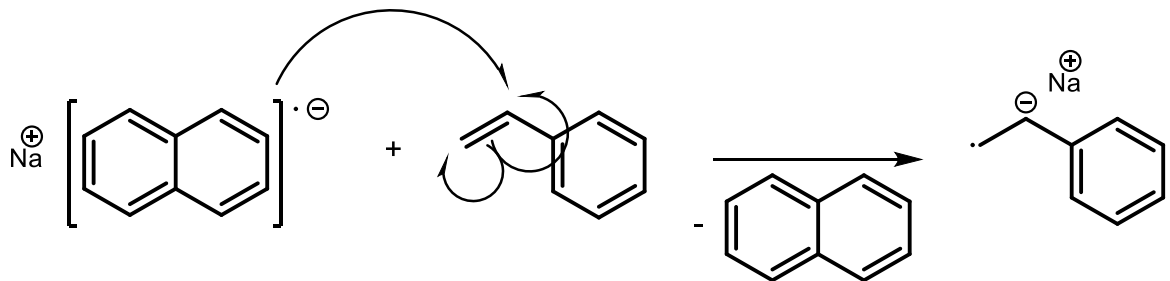
Kettenabbruch:



Ein anderer Weg, anionische Polymerisationen zu starten, ist die Elektronenübertragung. Die Reaktion von Natrium mit Naphthalin liefert Natriumnaphthalin, in welchem das Natrium ein

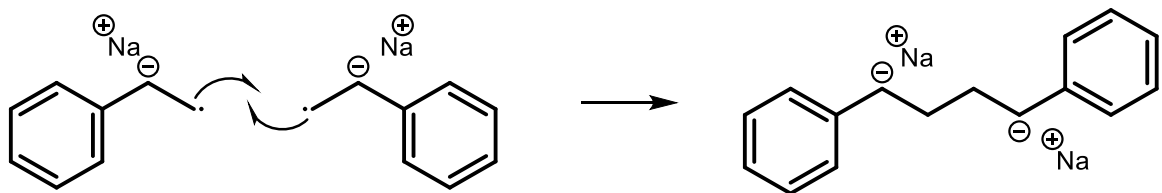
Elektron auf das Naphthalin übertragen hat. Dieses Elektron kann auf Monomere wie Styrol oder α -Methylstyrol übertragen werden.

Startreaktion am Beispiel des Styrols:



Die gebildeten Radikalanionen rekombinieren und bilden Dianionen. Diese können durch Anlagerung von Monomeren in zwei Richtungen wachsen.

Bildung des Dianions:



3.2 Berechnung des theoretischen Polymerisationsgrades

Aus dem Mechanismus der lebenden anionischen Polymerisation ergibt sich, dass die zahlenmittlere Molmasse des Polymeren durch das Stoffmengenverhältnis von Monomer zu Initiator bestimmt wird. Der zahlenmittlere Polymerisationsgrad kann somit vorausberechnet werden. Da bei der Initiierung mit n-BuLi jedes Initiatormolekül eine Kette startet, ist die Zahl der Ketten gleich der Anzahl der Initiatormoleküle. Der zahlenmittlere Polymerisationsgrad P_n der entstehenden Polymeren errechnet sich nach

$$P_n = \frac{[\text{Monomer}]}{[\text{Initiator}]} \quad (1)$$

3.3 Molmassenverteilung

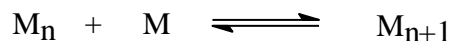
Die Molmassenverteilung der anionisch dargestellten Polymere ist sehr eng und wird nur noch von dem durch enzymatische Synthese erreichbaren Grad an Einheitlichkeit übertroffen. Als ein Maß für die Breite der Molmassenverteilung lässt sich die Dispersität \bar{D} definieren:

$$\bar{D} = M_w / M_n \quad (2)$$

mit M_w = Gewichtsmittel der Molmasse und M_n = Zahlenmittel der Molmasse. \bar{D} liegt bei günstigen Bedingungen unterhalb von 1,05!

3.4 Polymerisations-Depolymerisationsgleichgewicht

Wie jede chemische Reaktion lässt sich auch eine Polymerisation als chemisches Gleichgewicht betrachten:



Ist ΔG die Änderung der freien Energie pro Formelansatz, ΔH die Polymerisationsenthalpie und ΔS die entsprechende Entropieänderung, so lässt sich unter Anwendung der üblichen Gesetzmäßigkeiten schreiben:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (3)$$

Unter der Annahme, dass $\Delta H < 0$ und $\Delta S < 0$ sind, gibt es eine charakteristische Temperatur T_c (Ceiling-Temperatur), bei der $\Delta G = 0$ wird. Es gilt dann:

$$T_c = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ + R \ln [M]}. \quad (4)$$

Für jede Temperatur existiert also eine Gleichgewichtsmonomerkonzentration $[M]$. Eine Polymerisation kann nur stattfinden, wenn die Anfangsmonomerkonzentration größer als $[M]$ ist, und läuft so lange ab, bis die Monomerkonzentration auf $[M]$ abgesunken ist.

4. Praktischer Teil

Es soll eine anionische Polymerisation von α -Methylstyrol mit Hilfe von n -BuLi als Initiator durchgeführt werden. Dabei ist zu beachten, dass das Tragen der kompletten persönlichen Schutzausrüstung (Handschuhe, Kittel, Schutzbrille) absolute Pflicht ist und Nichtbeachten zum Ausschluss aus dem Praktikum führt.

Die Versuche werden in zwei identischen Apparaturen (vgl. Abb.1) durchgeführt.

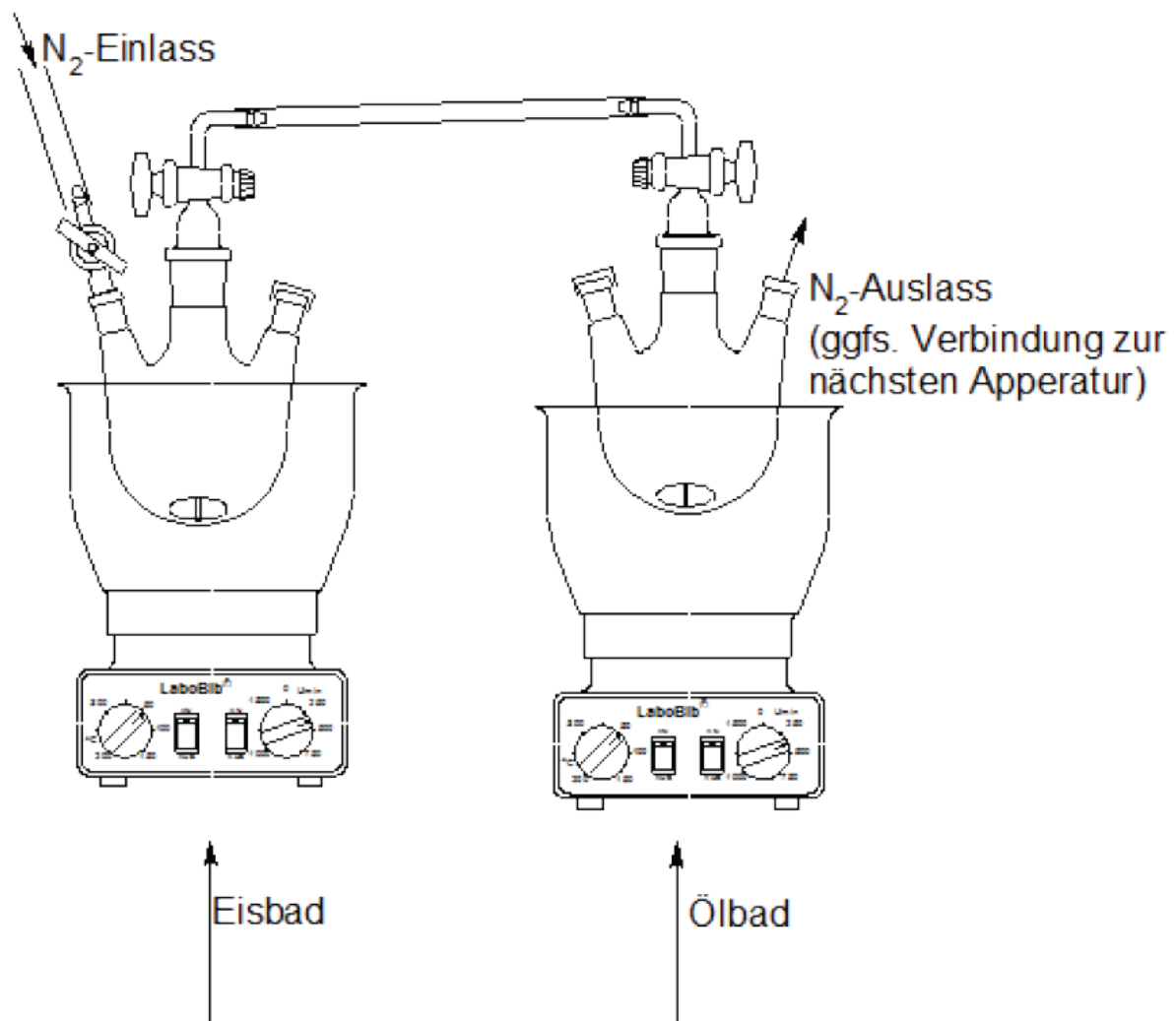


Abb. 1: Apparatur für die anionische Polymerisation.

Der gesamte Apparat wird mit einem kontinuierlichen Stickstoff-Strom gespült und ausgeheizt (wie?). Zu beachten ist unbedingt, dass nirgends an der Apparatur Schliffliege gefettet werden dürfen. Es werden vom Assistenten Teflon-Hülsen ausgegeben, die auf die Schliffliege

gesteckt werden und eine ausreichende Dichtigkeit garantieren. Des Weiteren sind eventuell vorhandene Glas-Küken in Hähnen durch Teflon-Küken zu ersetzen. Im Anschluss an den Aufbau wird mit der (Vor-)Temperierung der Kolben begonnen und in jeden 3-Hals-Rundkolben mittels einer geeigneten Injektionsspritze über das Septum 25 ml absolutes Toluol, 0,3 ml absolutes THF und 10 ml α -Methylstyrol gegeben. Nachdem sich die Mischungen equilibriert haben wird eine weitere Spritze mit N_2 gespült und durch das Septum jeweils 1 ml einer *n*-BuLi-Lösung hinzugegeben, so dass sich eine Braunfärbung der Lösung einstellt. Unbedingt zu beachten ist, dass die Zugabe so erfolgt, dass der zuletzt an den Stickstoff angeschlossene Kolben zuerst befüllt wird, um einen vorzeitigen Abbruch der Polymerisation in beiden Reaktionsgefäßen durch eventuellen Eintrag von Luftfeuchtigkeit zu vermeiden.

Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten wird die Reaktion durch Zugabe von wenigen Tropfen Ethanol abgebrochen. Anschließend werden die Reaktionslösungen tropfenweise in ca. 70 ml Ethanol gegeben und auf diese Weise das Polymer ausgefällt. Das ausgefällte Poly(α -methylstyrol) wird, soweit möglich, mittels Saugflasche und Büchnertrichter isoliert. Eventuell im Becherglas ausgeflocktes Polymer kann mechanisch gelöst und dem Rundfilter zugeschlagen werden. Das Lösungsmittel wird durch Trocknen unter Vakuum bei 30 °C entfernt.

Die erhaltenen Polymerisationsprodukte sollen mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) untersucht werden, um Aussagen über ihre Molekulargewichte und deren Verteilung treffen zu können. Dazu werden 9 mg der getrockneten Polymerprobe in ein Vial eingewogen und mit 1,5 ml THF (mit 4g/l BHT als internem Standard) aufgefüllt. Die Proben werden gesammelt und anschließend vom Assistenten mit der GPC untersucht (THF als Eluent). Die Auswertung der Proben erfolgt auf Basis einer substanzspezifischen Kalibrierung mit Poly(styrol)-Standards. Als Ergebnis erhalten die Studierenden eine graphische Darstellung der Molekulargewichtsverteilung inklusive der berechneten Molmassenmittelwerte und der Polydispersität.

5. Literatur

1. J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der Polymere*, Vieweg Lehrbuch, 1997.
2. D. Braun, H. Cherdron, *Polymer Synthesis: Theory and Practice*, Springer Verlag, 2001.

3. M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, Makromolekulare Chemie, Birkhäuser Verlag, 1996.
4. S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen, Springer Verlag, 2014

6. Fragen

1. Welcher Unterschied im Mechanismus besteht zwischen der anionischen Polymerisation von α -Methylstyrol mit Lithium-Naphthalin und n-Butyl-Lithium und welche Auswirkungen hat das auf den theoretischen Polymerisationsgrad?
2. Welche Unterschiede bestehen zwischen der anionischen und der radikalischen Polymerisation (allgemein)?
3. Wie würden Sie beweisen, dass der Butylrest von n-BuLi in die Kette eingebaut wird?
4. Methylmethacrylat soll bei einer Temperatur von 55 °C, bei einer Ausgangsmonomerkonzentration von 0,1 mol/l ($\Delta H = -48$ KJ/mol, $\Delta S = -112$ J/mol, $[I] = 10^{-4}$ mol/l) polymerisiert werden. Wenn das geht, geben Sie das erreichbare Molekulargewicht an. Wenn nicht, schlagen Sie eine geeignete Temperatur vor und berechnen das maximal erreichbare Molekulargewicht.
5. In Kohlenwasserstoffen als Lösungsmitteln ist die Wachstumsgeschwindigkeit mit Li^+ geringer als mit anderen Alkalimetallgegenionen. In Diethylether, THF etc. kehrt sich der Effekt um. Woran könnte das liegen?
6. Wie groß müsste M_w/M_n für das synthetisierte Polymer nach der Theorie sein? Warum ist die Verteilung wesentlich breiter?
7. Leiten Sie Gleichung 4 aus Gleichung 3 unter Zuhilfenahme folgender Beziehung ab:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\prod c_i^{v_i \text{ Produkte}}}{\prod c_i^{v_i \text{ Edukte}}} \right).$$

8. Stellen Sie die H- und P-Sätze für alle verwendeten Chemikalien zusammen!

Universität Paderborn

Grundpraktikum Makromolekulare Chemie

Versuch 3

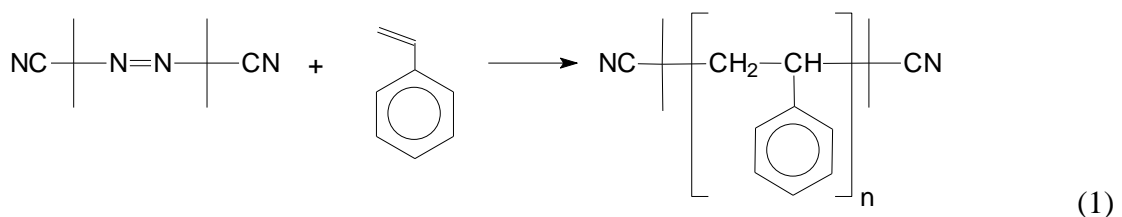
Radikalische Polymerisation

1. Aufgabenstellung

In diesem Versuch soll die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Konzentration der Ausgangsprodukte mit Hilfe der Dilatometrie am Beispiel einer radikalischen Polymerisation von Styrol untersucht werden.

2. Reaktionsmechanismus

Da heute alle wesentlichen Gesetzmäßigkeiten der radikalischen Polymerisation bekannt sind, eignet sich diese Reaktionsart besonders gut, um eine Reihe von Definitionen, Begriffen, Methoden und Denkweisen der kinetisch-mechanistischen Betrachtung der Polymerisation zu erläutern und einzuüben. Als praktisches Beispiel wurde die Umsetzung von Styrol mit Azobis-isobutyronitril (AIBN) gewählt.



Wie sich gezeigt hat, setzt sich diese Bruttoreaktion aus mehreren Teilschritten zusammen; es ist das Verdienst vor allem von G. V. Schulz, H. Mark, J. W. Breitenbach und H. W. Melville, diesen Reaktionsmechanismus aufgeklärt zu haben. Aus einer Vielzahl von Untersuchungen (hierbei spielte die Messung der Polymerisationsgeschwindigkeit, die in diesem Praktikumsversuch nachvollzogen werden soll, eine wichtige Rolle) ergab sich der folgende Mechanismus.

Die Polymerisation verläuft nach einem Kettenmechanismus, genau wie die Chlorknallgasreaktion. Wie bei allen Kettenreaktionen unterscheidet man den Kettenstart, das Kettenwachstum und den Kettenabbruch.

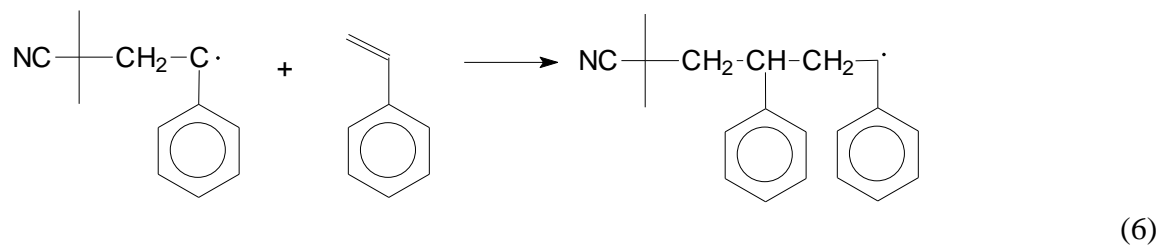
2.1 Der Kettenstart

Am übersichtlichsten verläuft der Kettenstart durch Initiatoren. Man versteht hierunter eine niedermolekulare Substanz, die beim Erwärmen oder bei Lichteinwirkung in Radikale zerfällt. Als Initiatoren können Peroxide, Persulfate und Azoverbindungen dienen. Wegen

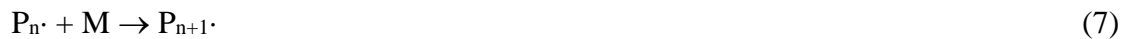
Der Faktor f lässt sich experimentell bestimmen durch Versuche mit ^{14}C -markiertem AIBN. Bei der Polymerisation von Styrol bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ ist f etwa 0,5.

2.2 Das Kettenwachstum

Das Kettenwachstum erfolgt durch Anlagerung weiterer Monomere an das im Startschritt gebildete Monomerradikal.



Ein wachsendes Radikal, das n Monomermoleküle addiert hat, bezeichnet man als Polymerradikal $\text{P}_n\cdot$. Allgemein lässt sich dann die Wachstumsreaktion folgendermaßen formulieren:



Das dazugehörige Zeitgesetz lautet:

$$v_{w,n} = k_{w,n} [\text{P}\cdot][\text{M}] \quad (8)$$

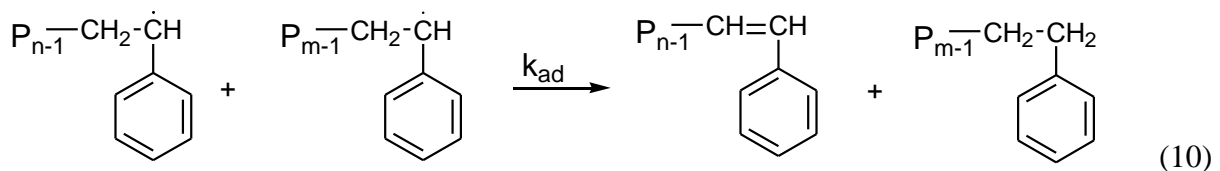
Da bei jedem Additionsschritt wieder ein wachstumsfähiges Radikal entsteht, liegen die charakteristischen Gegebenheiten einer Kettenreaktion vor. Der entscheidende Unterschied zu einer niedermolekularen Kettenreaktion, wie etwa der erwähnten Chlorknallgasreaktion, liegt in der Bildung von chemischen Bindungen zwischen den Gliedern der Reaktionskette.

2.3 Der Kettenabbruch

Die Kette bricht ab, wenn zwei Polymerradikale miteinander reagieren. Dies ist auf zweierlei Weise möglich. Entweder werden die beiden Radikale miteinander kombiniert (Rekombination)



oder es wird ein Wasserstoffatom von einer Kette auf die andere übertragen (Disproportionierung)



Im Normalfall kommen beide Abbruchmechanismen nebeneinander vor; bevorzugt ist allerdings der Kombinationsabbruch, weil die Aktivierungsenergie für die Disproportionierung höher liegt. Mit $k_{ak} + k_{ad} = k_{ab}$ folgt:

$$v_{ab} = -\frac{d[P\cdot]}{dt} = 2k_{ab}[P\cdot]^2 \quad (11)$$

2.4 Die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades vom Umsatz

Bei einer radikalischen Polymerisation liegen schon bei ganz geringen Umsätzen fertige Polymere neben unreaktiertem Monomer vor. Der Grund dafür ist, dass die Wachstumsreaktion (Gl. (7)) gegenüber der Zerfallsreaktion des Initiators (Gl. (2)) eine wesentlich geringere Aktivierungsenergie erfordert. Das bedeutet, dass der Initiatorzerfall der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der gesamten Polymerisation ist. Wenn einmal ein Startradikal gebildet ist, wird die Reaktionskette, die zum Makromolekül führt, in etwa einer Sekunde durchlaufen. Das Fortschreiten der Polymerisation besteht also (im Unterschied zur ionischen Polymerisation und zur Polykondensation) nicht in einer Vergrößerung des Molekulargewichtes, sondern in einer Erhöhung des Umsatzes. In einer Darstellung des mittleren Polymerisationsgrades P als Funktion des Umsatzes p erhält man also für die radikalische Polymerisation im Anfangsstadium das in Abb. 1 gezeigte charakteristische Bild.

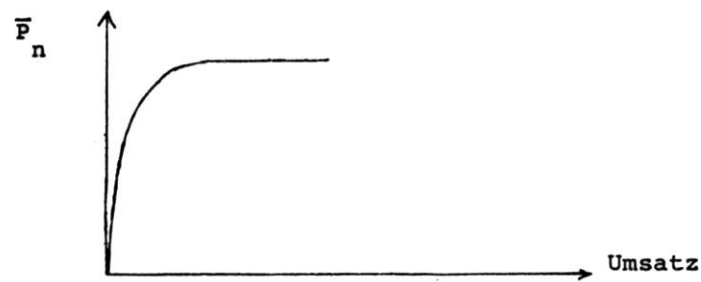


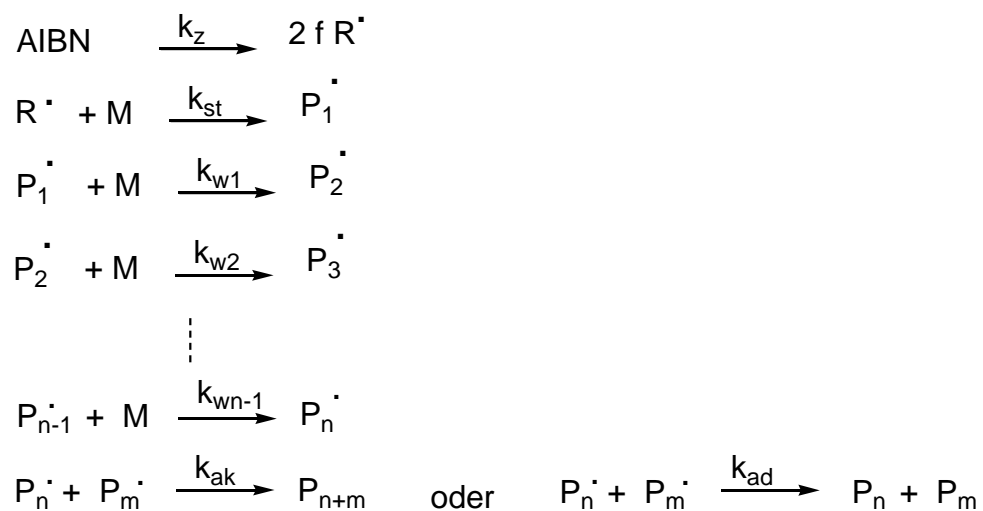
Abb. 1: Abhängigkeit des Polymerisationsgrades vom Umsatz bei der radikalischen Polymerisation.

3. Reaktionsschema

Aus den Teilreaktionen und deren Geschwindigkeitsgesetzen wird nun das Zeitgesetz für die Bruttogeschwindigkeit, v_{Br} , hergeleitet. Diese ist definiert als der Verbrauch an Monomerem (durch Umsatz zu Polymerem) pro Volumeneinheit und Zeiteinheit.

$$v_{Br} = -\frac{d[M]}{dt} \approx -\frac{\Delta[M]}{\Delta t} \quad (12)$$

Der Übersicht halber seien die einzelnen Teilreaktionen noch einmal in einem Reaktionsschema zusammengefasst:



Zur Vereinfachung nimmt man an, dass sich während der Reaktion ein stationärer Zustand einstellt, bei dem so viele Radikale gebildet werden wie verbraucht werden.

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = 0 = 2f k_z [AIBN] - k_{st} [R\cdot][M] \quad (13)$$

$$\frac{d[P_1\cdot]}{dt} = 0 = k_{st} [R\cdot][M] - k_{w1} [P_1\cdot][M] \quad (14)$$

$$\frac{d[P_2\cdot]}{dt} = 0 = k_{w1} [P_1\cdot][M] - k_{w2} [P_2\cdot][M] \quad (15)$$

Wenn man nun annimmt, dass die Geschwindigkeitskonstanten aller Wachstumsreaktionen gleich sind, dass also die Wachstumsgeschwindigkeit unabhängig von der Kettenlänge ist, folgt aus Gl. (15), dass auch alle $[P_n\cdot]$ gleich sind. Man kann also für die kinetische Betrachtung auf die Indizes verzichten. Ebenso setzt man voraus, dass auch die Geschwindigkeit der Abbruchreaktion unabhängig von der Kettenlänge ist. Es gilt dann:

$$\frac{d[P\cdot]}{dt} = 0 = k_{st} [R\cdot][M] - 2k_{ab} [P\cdot]^2 \quad (16)$$

mit $k_{ab} = k_{ak} + k_{ad}$ folgt aus Gl. (16) und (13):

$$[P\cdot] = \sqrt{\frac{k_{st} [R\cdot][M]}{2k_{ab}}} \quad \text{und} \quad [R\cdot] = \frac{2fk_z [AIBN]}{k_{st} [M]}$$

Aus dem Reaktionsschema erhält man unter Verwendung der Definitionsgleichung (12) folgenden Ausdruck für die Bruttogeschwindigkeit für den Monomerverbrauch:

$$v_{Br} = -\frac{d[M]}{dt} = k_w [P\cdot][M] + k_{st} [R\cdot][M] \quad (17)$$

Weiter wird vereinfachend angenommen, dass der Monomerverbrauch bei der Startreaktion klein ist gegen den Monomerverbrauch der Wachstumsreaktion (was bei Polymerisationsgraden über 100 gerechtfertigt ist). Dann kann man in Gl. (17) den zweiten Summanden gegenüber dem ersten vernachlässigen.

Man setzt nun den Ausdruck für $[R\cdot]$ (siehe oben) in den Ausdruck für $[P\cdot]$ ein und erhält unter Verwendung der vereinfachten Form von Gl. (17):

$$v_{Br} = k_w (fk_z)^{0,5} k_{ab}^{-0,5} [AIBN]^{0,5} [M]^1 \quad (18)$$

4. Weitere Begriffe zum Thema der radikalischen Polymerisation

4.1 Polymerisationsgrad und Kinetische Kettenlänge

Der Polymerisationsgrad der radikalischen Polymerisation lässt aus der kinetischen Kettenlänge ν ableiten. Die kinetische Kettenlänge ν ist definiert als das Verhältnis zwischen der Geschwindigkeit der Monomeraddition an die wachsende Kette und der Geschwindigkeit der Bildung der wachsenden Kette. Das entspricht

$$\nu = \frac{\text{Wachstumsgeschwindigkeit}}{\text{Initiierungsgeschwindigkeit}} = \frac{k_w [P\cdot] [M]}{2fk_z [I]} \quad (19)$$

Während der Reaktion (im stationären Zustand) ist die Initiierungsgeschwindigkeit gleich der Abbruchgeschwindigkeit.

$$\nu = \frac{\text{Wachstumsgeschwindigkeit}}{\text{Abbruchgeschwindigkeit}} = \frac{k_w [P\cdot] [M]}{2k_{ab} [P\cdot]^2} \quad (20)$$

Mit der Definition der Polymerisationsgeschwindigkeit (Gl. (17)), wobei wieder der zweite Summand vernachlässigt wird, folgt dann:

$$\nu = \frac{k_w^2 [M]^2}{2k_{ab} v_{Br}} \quad (21)$$

Voraussetzung für die Anwendbarkeit von Gl. (21) ist, dass die Initiatorradikale nicht auch wachsende Ketten abbrechen. Bei geringer Initiatorkonzentration kann das in guter Näherung angenommen werden.

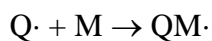
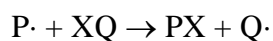
Der Polymerisationsgrad P ist mit der kinetischen Kettenlänge über die Beziehung

$$P = a \cdot \nu \quad (22)$$

verbunden, wobei $a = 1$ (bei Disproportionierung) oder 2 (bei Rekombination) ist.

4.2 Kettenübertragung

Man muss zwischen der Kette als Bezeichnung für ein lineares Makromolekül und der Kette als einem reaktionskinetischen Begriff (= Reaktionskette) unterscheiden. Nicht immer bedeutet ein Abbruch des Molekülwachstums zugleich auch einen Abbruch der kinetischen Kette. Es kommt nämlich vor, dass ein wachsendes Kettenradikal irgendeinem Molekül ein Atom, z. B. Wasserstoff oder Chlor entreißt, wobei das Radikal abgesättigt wird und das angegriffene Molekül als Radikal zurückbleibt und eine neue Kette startet. Die Kettenreaktion geht also ununterbrochen weiter, obschon das Kettenwachstum des ersten Makromoleküls beendet ist. Eine solche Kettenübertragung kann stattfinden mit dem Initiator, mit wachsenden oder bereits fertigen Ketten, dem Monomeren, dem Lösungsmittel und mit eigens zum Zwecke der Kettenübertragung zugesetzten Stoffen, sogenannten "Reglern". Von praktischer Bedeutung sind vor allem die drei letztgenannten Fälle: Übertragung durch das Monomere, das Lösungsmittel und durch Regler. Wenn eine solche Kettenübertragung bei der Polymerisation stattfindet, muss in das Reaktionsschema eine zusätzliche Reaktion eingefügt werden, die v_{Br} nicht wesentlich beeinflusst. Mit XQ ist allgemein der Übertragungspartner bezeichnet, dessen schwach gebundenes Atom X an das Polymerradikal abgegeben wird.



$$v_{ii} = -\frac{d[XQ]}{dt} = k_{ii}[P\cdot][XQ] \quad (23)$$

Analog der kinetischen Kettenlänge, ν , definiert man beim Auftreten von Kettenübertragung eine Größe ν' .

$$\nu' = \frac{v_w}{v_{ab} + v_{ii}} \quad (24)$$

ν' wird als "Polymerkette" bezeichnet. Sie umfasst die Gesamtheit aller Monomeren, die durch eine Folge von Wachstumsschritten zusammenhängen, und reicht vom Kettenstart oder einer Übertragung bis zum Kettenabbruch oder einer Übertragung. Findet keine Übertragung statt, so ist $\nu' = \nu$. Für Disproportionierungsabbruch gilt:

$$\bar{P}_n = \nu'$$

Bei Kombinationsabbruch muss berücksichtigt werden, dass zwei Arten von Polymermolekülen vorliegen: (i) Moleküle, deren Wachstum durch einen Übertragungsschritt beendet wurde; für diese gilt ebenfalls $\bar{P}_n = \nu'$; sowie (ii) Moleküle, deren Wachstum durch einen Kombinationsschritt beendet wurde; für diese gilt $\bar{P}_n = 2\nu'$.

5. Die experimentelle Überprüfung des Geschwindigkeitsgesetzes

5.1 Die Ermittlung der Bruttogeschwindigkeit

Die Bruttogeschwindigkeit oder Polymerisationsgeschwindigkeit ist nach Gl. (12) definiert als die negative zeitliche Änderung der Monomerkonzentration. Zur Bestimmung dieser Änderung können alle physikalischen und chemischen Eigenschaften herangezogen werden, die sich während der Polymerisation ändern. Ein in der Polymerchemie anwendbares Verfahren ist die Dilatometrie. Die Dilatometrie beruht auf der Änderung des spezifischen Volumens beim Übergang vom Monomeren zum Polymeren. Der Ausdruck Dilatometrie ist etwas irreführend, da das Polymer die höhere Dichte aufweist und daher beim Polymerisationsvorgang eine Kontraktion und nicht eine Dilatation beobachtet wird. Der Umsatz in % errechnet sich dann nach folgender Formel

$$U = \frac{100 \Delta V}{KV} \quad (25)$$

wobei
$$K = \frac{v_{sp}(M) - v_{sp}(P)}{v_{sp}(M)}$$

$v_{sp}(M)$ = spezifisches Volumen des Monomeren

$v_{sp}(P)$ = spezifisches Volumen des Polymeren

V = Volumen des eingesetzten Monomeren

ΔV = Volumenänderung durch Kontraktion

K entspricht somit der relativen Volumenänderung, $\Delta V/V$, bei vollständigem Umsatz. Der Zahlenwert der Konstanten K beträgt für Styrol bei 50 °C 0,167. Da bei fortschreitendem Umsatz eine Kontraktion stattfindet, muss zur Ermittlung der Polymerisationsgeschwindigkeit die Steigung mit umgekehrtem Vorzeichen, also positiv, genommen werden.

Normalerweise ist es nötig, den Verlauf der Reaktion über einen längeren Zeitraum zu verfolgen. Man misst zu verschiedenen Zeiten den Umsatz und stellt die sogenannte "Zeit-Umsatz-Kurve" auf. Die gesuchte Polymerisationsgeschwindigkeit ergibt sich dann nach der Definitionsgleichung (12) als die Steigung der Zeit-Umsatz-Kurve.

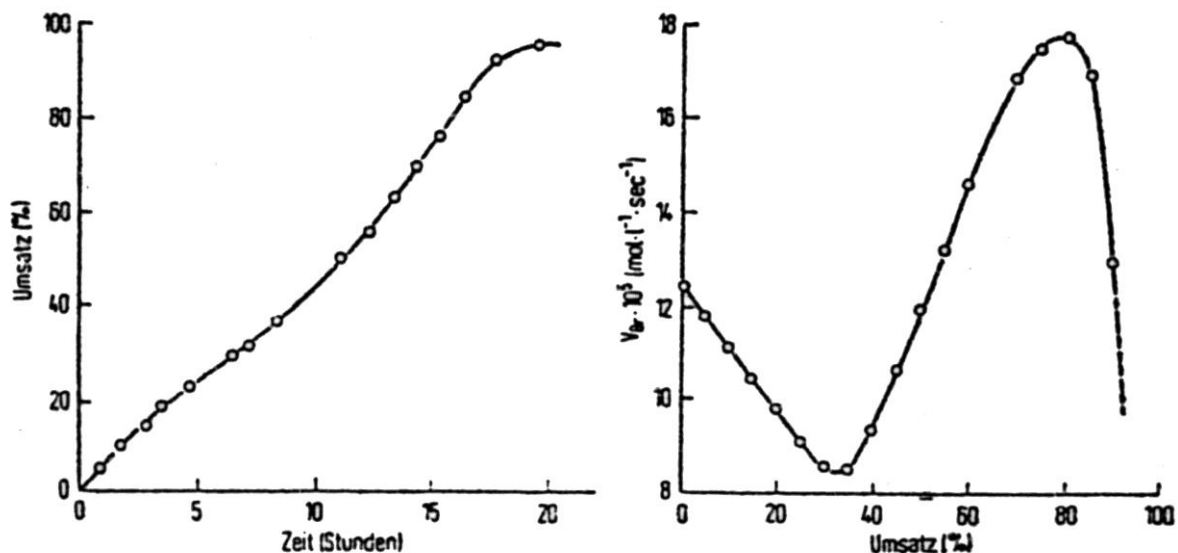


Abb. 2: Substanzpolymerisation von Styrol bei $T = 50^\circ\text{C}$ mit AIBN als Initiator;
 $[\text{AIBN}] = 0,28 \text{ mol/l}$

Abb. 2 zeigt eine solche Zeit-Umsatz-Kurve sowie die daraus durch graphisches Differenzieren gewonnene Bruttogeschwindigkeit als Funktion des Umsatzes für eine Polymerisation von Styrol „in Substanz“, d. h. ohne Zusatz von Lösungsmittel. Der eigenartige Verlauf der Kurve erklärt sich wie folgt. Verfolgt man die Polymerisation bis zu hohen Umsätzen, so ist bei Gültigkeit des Geschwindigkeitsgesetzes für die Polymerisation (Gl. (18)) zu erwarten, dass die Bruttogeschwindigkeit wegen der Verminderung von $[\text{M}]$ linear mit dem Umsatz abnimmt. Bei Polymerisation von Styrol in Lösung ist das in guter Näherung der Fall. Bei der Polymerisation in Substanz aber steigt im Laufe der Polymerisation die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Deutung dieses Effektes wurde von E. Trommsdorff gegeben: Im Laufe der Polymerisation steigt die Polymerkonzentration und damit die Viskosität der Reaktionslösung an. Dadurch wird die Diffusion der wachsenden Ketten gehemmt, letztere werden an der gegenseitigen Desaktivierung gehindert, d. h. die Abbruchgeschwindigkeit v_{ab} wird vermindert. Da aber die Reaktionsfähigkeit der Kettenenden unverändert bleibt und die viel kleineren Monomermoleküle sich noch relativ ungestört bewegen können, findet das

Kettenwachstum weiter statt. Die kinetische Kettenlänge wird dadurch verlängert. Bereits vor Erreichen von 100 % Umsatz sinkt die Geschwindigkeit aber auf praktisch null ab, und zwar deswegen, weil jetzt auch das Monomere „eingefroren“ wird; die gesamte Reaktionslösung ist dann glasig erstarrt.

5.2 Die Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeit von der Konzentration der Ausgangsprodukte

Es ist zu prüfen, in welcher Weise die im vorigen Abschnitt behandelte Polymerisationsgeschwindigkeit von der Initiatorkonzentration und der Monomerkonzentration abhängt. Soll die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von einer dieser Variablen bestimmt werden, so muss die andere konstant gehalten werden. Zur Messung des Zusammenhangs zwischen v_{Br} und $[I]$ wird man in einer Serie von Ansätzen bei konstanter Monomerkonzentration die Initiatorkonzentration ändern. Um den Verbrauch an Monomerem vernachlässigen zu können, lässt man die Polymerisation nur bis zu geringen Umsätzen, kleiner als 5 %, vonstatten gehen. Die für jede Initiatorkonzentration ermittelte Polymerisationsgeschwindigkeit trägt man in doppelt logarithmischem Maßstab gegen die betreffende Initiatorkonzentration auf. Die Reaktionsordnung bezüglich des Initiators erhält man als Steigung der Geraden. Entsprechendes gilt für den Zusammenhang zwischen v_{Br} und $[M]$.

Diese Messungen liefern das empirische Geschwindigkeitsgesetz mit den zu ermittelnden Exponenten α und b :

$$v_{Br} = K[I]^\alpha [M]^\beta$$

5.3 Versuchsdurchführung

Die in den beiden Abschnitten 5.1 und 5.2 beschriebenen Experimente sollen nun teilweise und in etwas veränderter Form nachvollzogen werden. Die Polymerisationstemperatur beträgt 60 °C. Untersucht wird nur die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Initiatorkonzentration, und zwar nur die Anfangsgeschwindigkeit. Dazu werden in vier Erlenmeyerkolben von 100 ml Inhalt 40, 80, 160 bzw. 320 mg AIBN eingewogen. Unmittelbar vor jeder Messung werden dem jeweiligen Erlenmeyerkolben 70 ml frisch entstabilisiertes Styrol zu pipettiert und das AIBN gelöst. Von dieser Lösung werden mit einer Spritze ca. 60 ml aufgezogen und durch die bereits auf das Dilatometer aufgesetzte und mit einer Feder gesicherte Steigkapillare sofort in das mit Stickstoff gespülte Dilatometer

zugegeben (bis zu der unteren Markierung am Steigrohr. Der Volumeninhalt des Dilatometers beträgt bis zur untersten Markierung genau 50 ml). Der Schliff der Steigkapillare soll nicht gefettet werden. Das Dilatometer wird darauf so in den Thermostaten eingesetzt, dass noch ein Teil des Schliffs eintaucht und das Steigrohr senkrecht steht. Man wartet, bis die thermische Ausdehnung zum Stillstand gekommen ist, liest die Steighöhe ab und beginnt mit der Messung, wenn sich der Meniskus zu senken beginnt. Die Ablesung erfolgt am besten alle zwei Minuten, eventuell jede Minute, je nach Geschwindigkeit. Man benötigt ca. 20 Messungen.

Danach wird die Apparatur entleert, gereinigt und getrocknet. Die Apparatur kann mit Toluol, nicht jedoch mit Alkohol gereinigt werden. Zur schnelleren Trocknung wird mit Aceton nachgespült.

5.4 Auswertung

Die Skalierung des Steigrohrs ist in mm. Der Durchmesser des Steigrohrs beträgt 5 mm. Es wird für alle vier Proben der Meniskusstand in Volumina umgerechnet. Die Bestimmung der Umsätze erfolgt nach Gleichung (25). Man ermittle die Reaktionsgeschwindigkeiten in $\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$ unter Verwendung der Dichte des Styrols bei $T = 60^\circ\text{C}$ ($\rho = 0.86 \text{ g/ml}$).³ Die gefundenen Reaktionsgeschwindigkeiten werden in doppelt-logarithmischen Maßstab gegen die eingesetzte Initiatorkonzentration aufgetragen. Die Steigung dieser Geraden ist die Reaktionsordnung bezüglich der Initiatorkonzentration. Der Zahlenwert von K in Gl(25) wird für Styrol bei 60°C zu 0,164 abgeschätzt.³

6. Literatur

1. Heinrici-Olivé, Polymerisation, *Chemische Taschenbücher*, Band 8, Verlag Chemie, Weinheim, **1969**
2. B. Vollmert, *Grundriss der Makromolekularen Chemie*, Springer Verlag, **1962**
3. S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen, Springer Verlag, 2014

7. Fragen zur radikalischen Polymerisation

1. Was kann man aus der Gültigkeit der Beziehung $v_w \sim [I]^{1/2}$ folgern? Wäre ein anderer Zusammenhang denkbar?

2. Warum sollen die Umsätze bei dem beschriebenen Versuch unter 5% bleiben?
3. Die Aktivierungsenergie des Zerfalls von AIBN liegt bei ca. 123 kJ/mol. Für die Aktivierungsenergie der Bruttogeschwindigkeit bei der Polymerisation von Styrol findet man ca 25 kJ/mol. Wie ändern sich Bruttogeschwindigkeit und Polymerisationsgrad bei kleinem Umsatz und Vernachlässigung von Übertragungsreaktionen, wenn man die Temperatur von 60 °C auf 80 °C erhöht?
4. Leiten Sie für den Fall eines niedermolekularen Kettenüberträgers und Disproportionierungsabbruchs eine Beziehung ab zwischen Zahlenmittel des Polymerisationsgrads ohne Überträger und mit Überträger (Mayo-Gleichung). Diskutieren Sie die Beziehung in Abhängigkeit von Initiatorkonzentration und Reglerkonzentration. Welcher der beiden Möglichkeiten, das Molekulargewicht herabzusetzen, würden Sie den Vorzug geben?
5. Bei höheren Initiatorkonzentrationen wird beobachtet, dass das Molekulargewicht von Anfang an höher ist als erwartet. Warum?
6. Leiten Sie den Ausdruck $E_{Br} = E_w + \frac{1}{2} E_z - \frac{1}{2} E_{ab}$ aus der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit $v_{Br} = k_w [M][R\cdot]$ ab. E_{Br} , E_w , E_z , E_{ab} stellen die Aktivierungsenergien der Bruttopolymerisation, des Wachstums, des Zerfalls des Initiators und der Abbruchreaktion dar.

Universität Paderborn

Grundpraktikum Makromolekulare Chemie

Versuch 4

Übertragungskonstanten

1. Grundlagen

Die freie radikalische Polymerisation ist die wichtigste industrielle Polymerisationstechnik. Polymere wie Polyethylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyacrylnitril, Polymethymethacrylat und Polytetrafluoroethylen werden durch radikalische Polymerisation kommerziell hergestellt.

Die freie radikalische Polymerisation ist eine typische Kettenreaktion. Die Polymerisation verläuft über drei separate Schritte:

- Initiierung Das aktive Ende, ein ungepaartes Elektron (freies Radikal), entsteht durch Reaktion aus einem vorher generierten Radikal mit dem ersten Monomer.

- Propagierung Durch wiederholte Addition von Monomermolekülen an das ungepaarte Elektron des aktiven Endes wächst die Polymerkette, wobei die Radikalfunktion auf das jeweils letzte addierte Monomer übertragen wird.

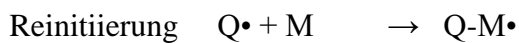
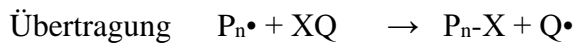
- Terminierung Durch Zerstörung des aktiven Endes der Polymere wird das Polymerwachstum gestoppt. Der Abbruch kann sowohl durch Rekombination und Disproportionierung des Radikalkettenendes als auch durch Übertragungsreaktionen mit dem Lösungsmittel, Initiator, Monomer oder dem Polymer selbst erfolgen.

Polymerisationen, die durch freie Radikale initiiert werden, werden industriell in vier verschiedenen Prozessen durchgeführt:

- nur mit dem Monomer (Massepolymerisation)
- in einem Lösungsmittel (Lösungspolymerisation)
- mit einem dispergierten Monomer in wäßriger Phase (Suspensions- und Emulsionspolymerisation)

Eine wichtige Möglichkeit die Molmasse des Polymers während der Polymerisation zu kontrollieren, ist der Einsatz von Regulatoren (Übertragungsreagenzien). In einem geringen Maße lässt sich die Molmasse durch Temperatur, Monomer- und Initiatorkonzentration beeinflussen. Daher setzt man in technischen radikalischen Polymerisationen häufig Übertragungsreagenzien (AH), wie 1-Dodecanthiol, in sehr kleinen Mengen zu (bis 0,1 % bezogen auf das Monomer).

Beim Auftreten einer Transferreaktion wird die Polymerisationsrate nicht merklich verändert, wenn das Radikal, das bei der Transferreaktion entsteht, wiederum in der Lage ist, die Polymerisation zu initiieren.



Sobald die Polymerisation einen stationären Zustand erreicht hat, werden genauso viele Radikale pro Zeit gebildet wie durch Abbruch verschwinden. Dies erlaubt die Erstellung einer Beziehung zwischen der Menge an Radikalketten und Initiatormolekülen wie folgt

$$[P\bullet] = \sqrt{\frac{2fk_z[I]}{k_{ab}}} \quad (1)$$

[P•]	Radikalkonzentration	f	Initiatoreffektivität
[I]	Initiatorkonzentration	k _z	Geschw.-konstante des Initiatorzerfalls
		k _{ab}	Geschw.-konstante der Abbruchreaktion

Für das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades P_n ergibt sich hiermit zunächst

$$P_n = \frac{\text{Wachstumsgeschwindigkeit}}{\text{Initiationsgeschwindigkeit}} = \frac{v_w}{v_i} = \frac{k_w[P\bullet][M]}{2fk_z[I]} = k_w \frac{1}{\sqrt{2fk_zk_{ab}}} \frac{[M]}{\sqrt{[I]}} \quad (2)$$

Stellen sich neben dem Kettenabbruch auch Kettenübertragungsreaktionen ein, so müssen diese im Nenner von Gleichung (2) zusätzlich wie folgt berücksichtigt werden

$$P_n = \frac{v_w}{v_i + v_M + v_I + v_S + v_{XQ}} \quad (3)$$

wobei die vier zusätzlichen Reaktionsraten die Übertragungsreaktionen v_Y

$$v_Y = k_Y [P\bullet][Y] \quad (4)$$

mit Monomeren ($Y=M$), Initiatormolekülen ($Y = I$), Lösemittelmolekülen ($Y=S$) und Übertragungsreagenzien ($Y=XQ$) beschreiben. Sie tragen neben der Initiierungsgeschwindigkeit zur Verringerung der kinetischen Kettenlänge bei.

Der Einfluss der Übertragungsreaktionen, die nicht nur mit dem Übertragungsreagenz auftritt, sondern auch mit dem Monomer, Lösungsmittel und Initiator, ist aus der folgenden Gleichung ersichtlich:

$$\frac{1}{P_n} = k \frac{[I]^{1/2}}{[M]} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_{XQ} \frac{[XQ]}{[M]} \quad (5)$$

P_n zahlenmittlerer Polymerisationsgrad

k Konstante, die nach Gleichung (2) dem Ausdruck $\frac{(2fk_z k_{ab})^{1/2}}{k_w}$ entspricht

$[Y]$ Konzentration des Initiators I, Monomers M, Lösungsmittels S und Übertragungsreagenz XQ

C_Y Übertragungskonstante des Initiators I, Monomers M, Lösungsmittels S und Übertragungsreagenz XQ (lassen sich mit Gleichung (3), (4) und (5) definieren)

Unter der Annahme, dass die Übertragungsreaktion mit dem Übertragungsreagenz dominiert und die anderen Übertragungsreaktionen konstant sind, kann die Gleichung vereinfacht werden:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_{n,0}} + C_{XQ} \frac{[XQ]}{[M]} \quad (6)$$

Der einfachste Weg, die Übertragungskonstante zu bestimmen, ist die Durchführung von Polymerisationen mit verschiedenen Konzentrationen an Übertragungsreagenz unter sonst konstanten Polymerisationsbedingungen. Beim Auftragen des reziproken zahlenmittleren Polymerisationsgrads bei verschiedenen Regulatorkonzentrationen gegen den Quotient aus Übertragungsreagenzkonzentration und Monomerkonzentration erhält man aus der Steigung der Geraden die Übertragungskonstante des Regulators.

2. Aufgabenstellung

Bestimmen Sie den Einfluss eines Molekulargewichtreglers auf die Polymerisation von Methylmethacrylat

3. Versuchsdurchführung

Bestimmung der Übertragungskonstante von *tert*-Dodecylmercaptan

Zur Herstellung der fünf Methylmethacrylat-Lösungen werden zunächst 54 mg AIBN eingewogen und in 50 ml frisch destabilisierten Methylmethacrylat gelöst. Mit dieser Lösung werden fünf Reagenzgläser zu je 10 ml gefüllt. In vier Reagenzgläsern werden 0,1 mol-%, 0,5 mol-%, 1 mol-% bzw. 2 mol-% *tert*-Dodecylmercaptan als Regler zugegeben.

Die fünfte Lösung dient als Vergleichslösung ohne Regler. Alle Reagenzgläser werden mit einem Septum verschlossen und für etwa 30 Minuten im Argonstrom gespült. Die Polymerisation findet in einem Wasserbad, welches auf 50 °C temperiert ist, statt. Nach 2 Stunden Reaktionszeit werden die Lösungen aus dem Wasserbad entnommen und mit THF verdünnt. Durch langsames Eintropfen in das mindestens 15fache Volumen an *iso*-Hexan wird das PMMA ausgefällt. Es erfolgte ein weiteres Umfällen des PMMA aus THF in *iso*-Hexan bevor es getrocknet wird.

Von allen Proben bestimmt man die zahlenmittlere Molmasse mittels GPC in Tetrahydrofuran bei 20 °C. Zur Bestimmung der Übertragungskonstante von *tert*-Dodecylmercaptan trägt man $1/P_n$ gegen das Molverhältnis aus *tert*-Dodecylmercaptans und Methylmethacrylat (XQ/M) auf. Man erhält eine Gerade, deren Ordinatenabschnitt $1/P_{n0}$ (Versuch ohne Überträger) darstellt und deren Steigung die Übertragungskonstante C_{XQ} ergibt. In einem zweiten Diagramm trägt man den Umsatz gegen $[XQ]/[M]$ auf, die Polymerisationsgeschwindigkeit (Umsatz pro Zeit) ändert sich in der Regel bei einer Kettenübertragung nicht.

Stoffspezifische Angaben

Als Radikalüberträger wird *tert*-Dodecylmercaptan verwendet. Bis zum Antestat sind die benötigten Volumina an *tert*-Dodecylmercaptan für die Konzentrationen von 0,1 mol-%, 0,5 mol-%, 1,0 mol-% und 2,0 mol-% zu berechnen. Für die Berechnung der Volumina an *tert*-Dodecylmercaptan werden folgende Angaben benötigt:

Dichte

$$\rho(\text{MMA}) = 0,94 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho(\textit{tert}\text{-Dodecylmercaptan}) = 0,86 \text{ g/cm}^3$$

Molare Masse

$$M(\text{MMA}) = 100,1 \text{ g/mol}$$

$$M(\textit{tert}\text{-Dodecylmercaptan}) = 202,4 \text{ g/mol}$$

4. Literatur

1. H.-G. Elias; „*Makromoleküle*“ (6. vollst. Überarbeitete Auflage), Band 1: Chemische Struktur und Synthesen, Kapitel 10: Radikalische Polymerisation (v.a. 10.4 Kettenübertragungen), Wiley-VCH 1999
2. S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen, Springer Verlag, 2014

Universität Paderborn

Grundpraktikum Makromolekulare Chemie

Versuch 5

Charakterisierung von Kunststoffen

1. Viskosimetrie an Polymerlösungen

In diesem Versuch sollen anhand einer PMMA-Probe, deren Molmassenverteilung bereits mit der Gelpermeationschromatographie (GPC) untersucht worden ist, viskosimetrische Messungen durchgeführt und die viskositätsmittlere Molmasse abgeschätzt werden. Die Ergebnisse der GPC und der Viskosimetrie sollen einander gegenübergestellt und diskutiert werden. Sofern bereits der Versuch „Übertragungskonstanten“ absolviert wurde, kann die PMMA-Probe, die ohne Zusatz des Reglers hergestellt wurde, für die Viskosimetrie verwendet werden. Sonst wird vom Assistenten eine entsprechende PMMA-Probe inklusive der Ergebnisse der GPC zur Verfügung gestellt.

1.1 Viskosimetrie

Makromolekulare Fadenkettenmoleküle erhöhen schon in geringer Konzentration die Viskosität beträchtlich. Die Viskositätssteigerung durch das Polymere ist bei gleicher Einwaage für ein bestimmtes Polymeres nicht nur von seinem Molekulargewicht, sondern auch von den Abmessungen der Makromoleküle abhängig. Diese Makrokonformation ist bei statistisch geknäuelten Makromolekülen sowohl vom Lösungsmittel als auch von der Messtemperatur abhängig. Häufig wird das Lösungsmittel mit steigender Temperatur thermodynamisch besser; das Knäuel weitet sich dann auf und damit wird die Viskositätszahl erhöht. Will man also Viskositätsmessungen als Relativmethode zur Ermittlung des Molekulargewichtes einsetzen, so muss man die Messung stets bei konstanter Temperatur im gleichen Lösungsmittel ausführen. Die Methode liefert sogar Absolutwerte, wenn von dem System, gekennzeichnet durch Polymer, Lösungsmittel und Temperatur, bereits eine Serie unterschiedlich großer Polymere mit jeweils bekannter Molmasse mittels Viskosimetrie charakterisiert wurden.

1.2 Viskositätszahl und Staudinger-Index

Die spezifische Viskosität, η_{sp} , ergibt sich aus den Viskositäten η der Lösung und η_0 des Lösungsmittels

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}. \quad (1)$$

Dividiert man durch die Konzentration c (in g/L) der Makromoleküle, so gelangt man zur reduzierten Viskosität η_{sp}/c . Die reduzierte Viskosität hängt in der Regel selbst noch von der Konzentration ab. Vor allem in thermodynamisch guten Lösungsmitteln lässt sich diese Abhängigkeit durch folgende Gleichung beschreiben

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k' [\eta]^2 c. \quad (2)$$

Die Konstante k' in Gl. (2) ist die sogenannte Huggins-Konstante. $[\eta]$ ist der Grenzwert des Quotienten η_{sp}/c auf die Konzentration $c = 0$ und auf das Geschwindigkeitsgefälle $G = 0$:

$$[\eta] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ G \rightarrow 0}} \eta_{sp}/c. \quad (3)$$

Der so erhaltene Grenzwert wird häufig als Viskositätszahl, Staudingerindex oder Grenzviskosität bezeichnet.

Die Extrapolation auf $c = 0$ lässt sich graphisch ausführen, wenn man η_{sp}/c gegen η_{sp} aufträgt. Damit erhält man oft einen linearen Zusammenhang (Abb. 1). Je nach untersuchtem System sind zuweilen jedoch andere Extrapolationsverfahren zur Linearisierung geeigneter, so z. B. die Auftragung η_{sp}/c gegen c .

Auf die Extrapolation auf das Geschwindigkeitsgefälle $G = 0$ verzichtet man meist. Die Knäuel von Fadenkettenmolekülen verformen sich zwar unter Verminderung ihres Reibungswiderstandes mit steigendem Molekulargewicht zunehmend unter dem Einfluss der Scherung. Durch die Wahl entsprechender Viskosimeter mit geringem Geschwindigkeitsgefälle hält man diese Effekte jedoch klein und vor allem konstant.

Die Messung führt man in Kapillarviskosimetern aus, am wenigsten aufwendig in Ostwald-Viskosimetern. Abb. 2 zeigt einige gebräuchliche Viskosimetertypen. Man misst die Durchlaufzeiten t für die Lösung und t_0 für das Lösungsmittel. Diese hängen mit den Viskositäten nach

$$\eta_{sp} = \frac{t \rho - t_0 \rho_0}{t_0 \rho_0} \quad (4a)$$

zusammen. Da bei kleinen Konzentrationen die Dichte der Lösung ρ ungefähr gleich ρ_0 , der Dichte des Lösungsmittels ist, kann man vereinfachen zu

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

(4b)

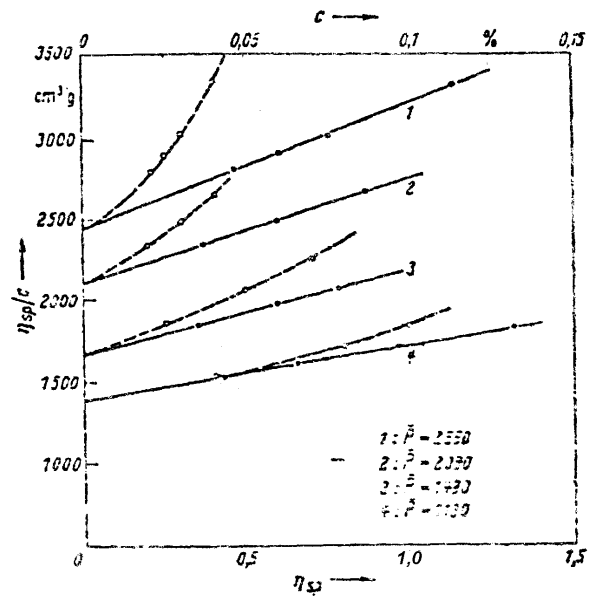
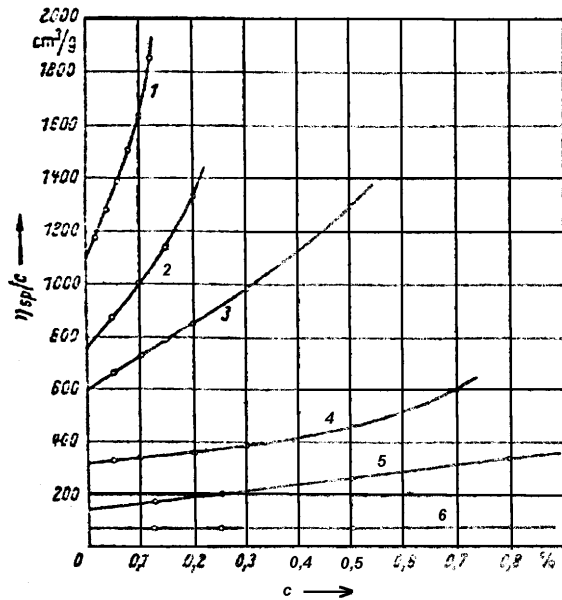


Abb. 1a: $\eta_{sp}/c - c$ -Kurven von verschiedenen Polymeren bei 20 °C.

1. Cellulose: $M = 360\,000$ in $[\text{Cu}(\text{NH}_3)](\text{OH})_2$ Lösung
2. Polyisobutylen: $M = 9\,000\,000$; in Toluol
3. Polyisobutylen: $M = 9\,000\,000$; in Cyclohexan
4. Polyisobutylen: $M = 1\,000\,000$; in Toluol
5. Polystyrol: $M = 400\,000$; in Toluol
6. Polystyrol: $M = 400\,000$; in Methyläthylketon

Abb. 1b: Kurven von η_{sp}/c vs. η_{sp} für Cellulosenitrate in Aceton; verglichen mit den entsprechenden η_{sp}/c vs. c -Kurven (gestrichelt).

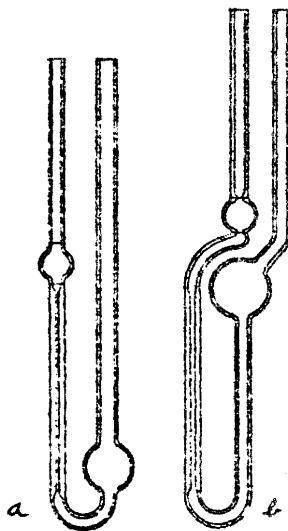


Abb. 2: Gebräuchliche Viskosimeter-typen, (a) nach Ostwald, (b) nach Desreux-Bischoff.

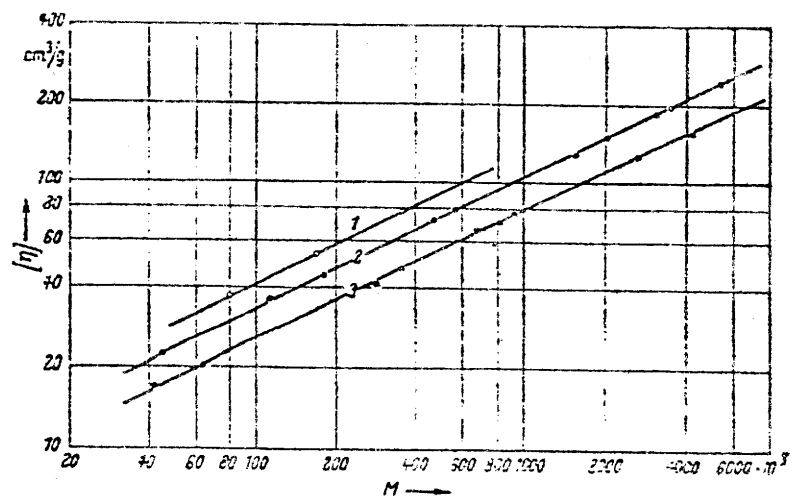


Abb. 3: $[\eta] - M$ -Beziehung für verschiedene Polymere.

1. Cellulosetricaprylat in Phenylpropylalkohol bei 48°C
2. Polyisobutylen in Benzol bei 24°C
3. Polystyrol in Cyclohexan bei 34°C

Mit dem Molekulargewicht linearer, statistisch geknäuelter Fadenkettenmoleküle hängt der Staudinger-Index gewöhnlich gemäß der Mark-Houwink-Beziehung (Abb. 3)

$$[\eta] = K M_n^\alpha \quad (5)$$

zusammen. Die doppeltlogarithmische Auftragung von $[\eta]$ gegen das Molekulargewicht ergibt dann eine Gerade mit der Steigung α . Der Wert des Exponenten α hängt insbesondere von der Flexibilität der Molekülknäuel ab. Je thermodynamisch besser das Lösungsmittel ist, desto mehr nähert er sich dem Wert 0,8. Den minimalen Wert liefern mit 0,5 die sogenannten θ -Lösungsmittel. Gewöhnlich liegen die Werte zwischen 0,6 und 0,9. Ist für ein vorgegebenes System aus Polymer, Lösungsmittel und Temperatur die Beziehung Gl. 5 (also K und α) bereits bekannt, so dient sie als Eichbeziehung. Nun kann für eine unbekannte Probe aus dem System, deren Staudinger-Index $[\eta]$ ermittelt wurde, eine viskositätsmittlere Molmasse angegeben werden.

Der Staudinger-Index liefert einen Mittelwert des Molekulargewichts der Form

$$M_\eta = \left(\frac{\sum_i c_i M_i^\alpha}{\sum_i c_i} \right)^{1/\alpha} \quad (6)$$

Das Viskositätsmittel M_η liegt zwischen dem Gewichtsmittel M_w und dem Zahlenmittel M_n .

Zum Schluss sei noch auf die Möglichkeit der Viskosimetrie zur Ermittlung des Verzweigungsgrades verzweigter Makromoleküle eingegangen. Die bei gleichem Molekulargewicht für verzweigte Makromoleküle gegenüber unverzweigten kleineren Knäueldimensionen führen auch zu einem niedrigeren Staudinger-Index. In der Eichkurve liegen also solche Präparate unterhalb der Eichkurve der linearen Polymeren. Da die Viskosität für die Molekülabbmessungen einerseits und die Lichtstreuung für das Molekulargewicht andererseits ähnlich mitteln, ermöglicht ein Vergleich beider Methoden quantitative Aussagen über den Verzweigungsgrad auch dann, wenn das Polymere molekular recht uneinheitlich ist.

1.3 Durchführung der Viskositätsmessungen

500 mg einer PMMA-Probe werden in einen 100-ml-Messkolben eingewogen und in Aceton gelöst. Von dieser Stammlösung werden 2, 4, 6 und 8 ml in 10-ml-Messkolben abpipettiert und die Messkolben aufgefüllt. Die Stammlösung wird mittels Peleusball in ein trockenes Viskosimeter gesaugt. Bei konstanter Temperatur (30°C) wird die Durchlaufzeit fünfmal gemessen und der Mittelwert gebildet. Die Durchlaufzeiten der verdünnten Lösungen sowie die des reinen Lösungsmittels werden in gleicher Weise bestimmt.

Für jede Lösung wird nach Gl. (4 b) η_{sp} berechnet und daraus der Wert η_{sp}/c ermittelt. Es wird η_{sp}/c gegen c aufgetragen und auf die Konzentration $c = 0$ extrapoliert, c wird dabei in [g/ml] angegeben. Aus der so erhaltenen Viskositätszahl wird mittels der Mark-Houwink-Beziehung (Gl. (5)) der Wert für die mittlere Molmasse ermittelt. Die hierfür benötigten Konstanten sind $K = 0,0077$ und $\alpha = 0,70$.

2. Erkennen von Kunststoffen

1. Einleitung

Der Name Kunststoff ist ein Sammelbegriff für synthetisch hergestellte makromolekulare Werkstoffe. Diese Werkstoffe, von denen es inzwischen eine große Anzahl gibt, unterscheiden sich wesentlich hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Anwendungsgebiete. Dabei lässt das Aussehen keine Schlüsse auf den Kunststofftyp zu, da fast alle Kunststoffe beliebig eingefärbt werden können. Zur Unterscheidung der einzelnen Kunststoffe wendet man in der Praxis verschiedene Erkennungsmethoden an, die ohne großen Aufwand hinreichende Sicherheit bei der Klassifizierung bieten. Dabei empfiehlt es sich, zunächst mit Hilfe geeigneter Methoden auf eine bestimmte Kunststoffgruppe zu schließen und dann innerhalb einer Gruppe aufgrund der unterschiedlichen Werkstoffmerkmale festzulegen, um welchen Kunststoff es sich handelt.

2. Kunststoffarten

Der molekulare Aufbau der Polymere beeinflusst im hohen Maß die Struktur und damit die physikalischen Eigenschaften. Die übliche Einteilung ist in der folgenden Abbildung 1 dargestellt.

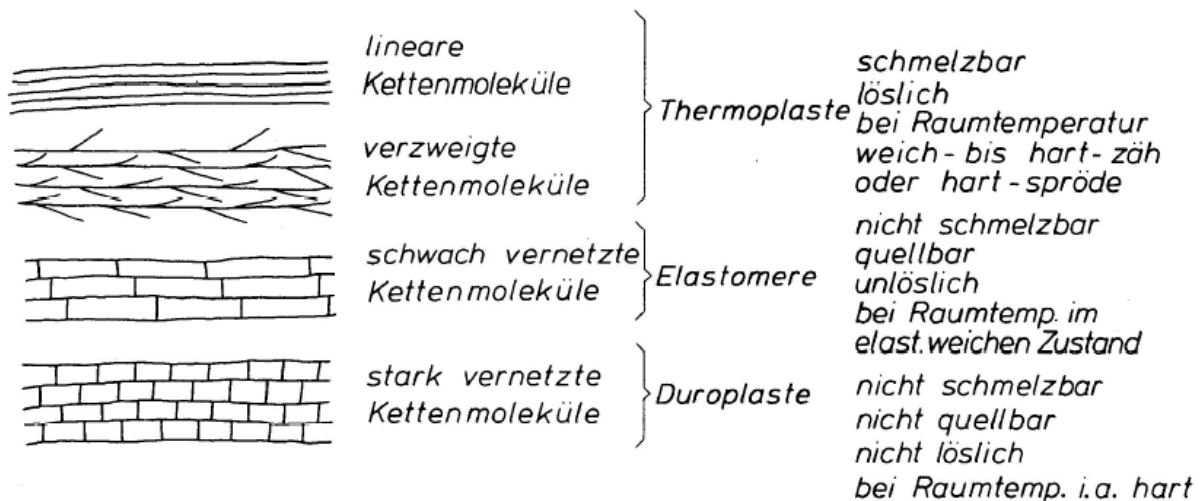


Abb. 1: Schematische Darstellung der Anordnung der Kettenmoleküle in Kunststoffen und deren Eigenschaften

2.1 Thermoplaste

Thermoplaste sind aus linearen oder verzweigten Makromolekülen aufgebaut. Diese Kunststoffe können wiederholt geschmolzen oder in einem Lösemittel gelöst werden. Dabei werden sie bei zunehmender Erwärmung zunächst elastisch (thermoelastisch) und bei weiterer Wärmezufuhr plastisch (thermoplastisch). Wenn die Ketten nämlich genügend Bewegung durch Wärme oder Lösemittel erhalten, können sie aneinander abgleiten: Bei der Erwärmung verlieren die Makromoleküle, bedingt durch eine erhöhte Wärmeschwingung einen Teil ihrer sekundären Bindungskräfte (z.B. van der Waalssche Kräfte) und lassen sich gegeneinander verschieben. Das ist bei der so genannten Glasübergangstemperatur T_g der Fall. Der Gebrauchsbereich amorpher Thermoplaste liegt unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g .

Neben dem hier beschriebenen Verhalten der *amorphen Thermoplaste*, bei denen die Makromoleküle statistisch verknäuelte vorliegen, sind noch die *teilkristallinen Thermoplaste* zu nennen. Sie sind, wie der Namen sagt, teilweise kristallin aufgebaut. Bei zunehmender Erwärmung erweichen zunächst die amorphen Anteile (Glasübergangstemperatur T_g) und erst bei der Schmelztemperatur T_m die kristallinen Bereiche. Dadurch bedingt sind zwei Erweichungsbereiche vorhanden. Nicht eingefärbte teilkristalline Thermoplaste sind oberhalb der Kristallitschmelzbereiches glasklar (amorpher Zustand) und unterhalb des Kristallitschmelzbereiches opak bzw. trüb. Der Gebrauchsbereich teilkristalliner Thermoplaste liegt zwischen T_g und T_m .

a)

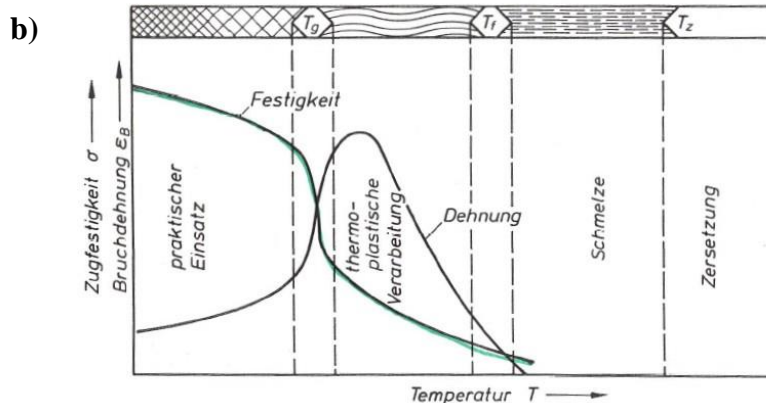
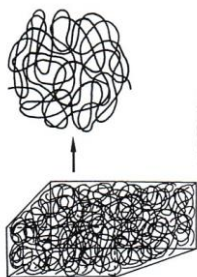


Abb.2: amorpher Thermoplast: a) herausgegriffenes einzelnes geknäueltes Makromolekül und b) Zustandsdiagramm amorpher Thermoplaste

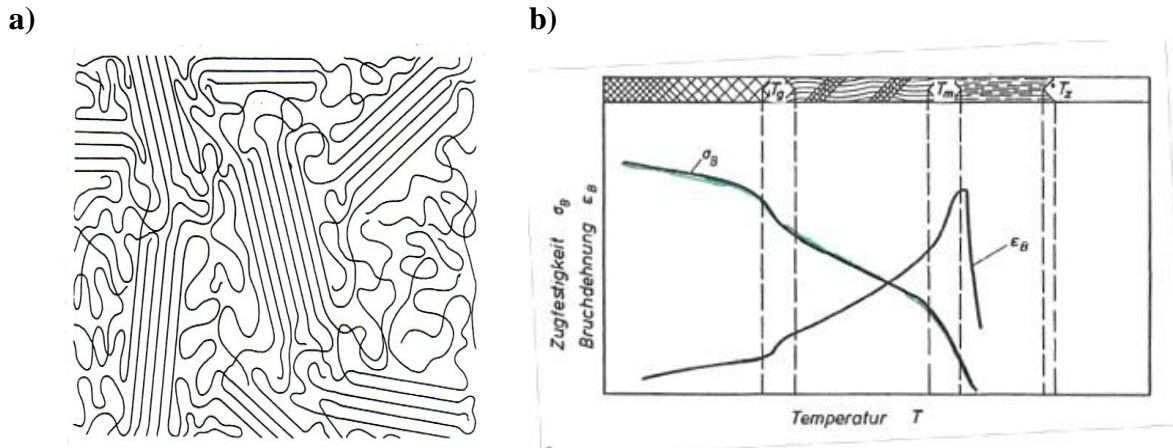


Abb.3: teilkristalliner Thermoplast: **a)** teilkristalline Struktur und **b)** Zustandsdiagramm teilkristalliner Thermoplaste

Die Zugfestigkeit σ_B und die Bruchdehnung ϵ_B

Die Zugfestigkeit σ_B und die Bruchdehnung ϵ_B werden im Zugversuch bei einachsiger Zugbeanspruchung der Probekörper (Schulterproben der jeweiligen Kunststoffe, durch Spritzgießen oder Pressen hergestellt, s. Abbildung 4 b)) ermittelt. Die Prüfung erfolgt auf Zugprüfmaschinen mit einstellbarer Prüfgeschwindigkeit und einer Einrichtung zur Aufnahme der Spannungs-Dehnungs-Kurven (s Abbildung 4 a)).

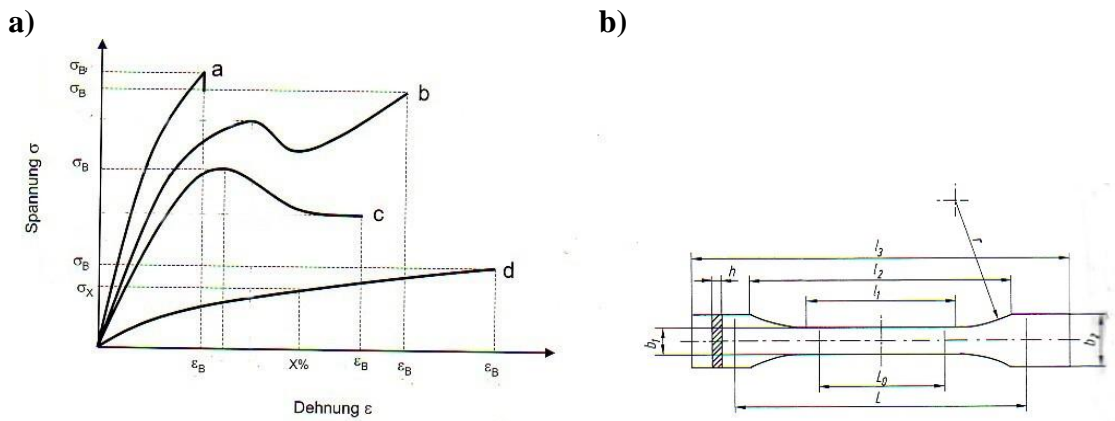


Abb. 4: **a)** Spannungs-Dehnungsdiagramme mit eingetragenen Bruchdehnungen ϵ_B und Zugfestigkeiten σ_B für verschiedene Kunststoffe: a spröder Kunststoff
b zäher Kunststoff
c verstreckbarer Kunststoff
d weichgemachter Kunststoff

b) Probekörper für die Zugprüfung

Die Zugfestigkeit σ_B (s. Abbildung 3 b)) in N/mm^2 ist die Zugspannung bei Höchstkraft, d.h. im höchsten Punkt der Spannungsdehnungskurve (s. Abbildung 4a)). Man definiert die Zugspannung σ in N/mm^2 als die Zugkraft F in N bezogen auf den Anfangsquerschnitt A_0 in mm^2 .

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (1)$$

Die Bruchdehnung ϵ_B (Dehnung bei Bruch) in mm/mm ist die Längenänderung ΔL in mm , bezogen auf die ursprüngliche Messlänge L_0 in mm . $1 mm/mm = 100\%$

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (2)$$

Diese Kennwerte für Kunststoffe sind temperaturabhängig und lassen sich in Zustandsdiagrammen darstellen. In den Tabellen 1 und 2 ist die jeweilige Zustandsform des Kunststoffes gegenüber seiner molekularen Struktur aufgestellt:

Tab. 1: Amorpher Thermoplast

Zustandsform	fest, glasartig, spröde	thermoelastisch, große elastische Dehnung	thermoplastisch, zähviskoses Fließen	Zersetzung
Molekulare Struktur	ineinander verknäuelte Makromoleküle zwischenmolekulare Kräfte groß	noch weitgehend verknäuelte Makromoleküle, zunehmende Beweglichkeit der Ketten	Makromoleküle gegeneinander verschiebbar, zwischenmolekulare Bindungskräfte weitgehend aufgehoben	molekularer Abbau der Thermoplaste

Tab. 2: Teilkristalliner Thermoplast

Zustandsform	fest, glasartig, spröde	a) fest, zähelastisch b) thermoelastisch	thermoplastisch	Zersetzung
Molekulare Struktur	amorphe und kristalline Bereiche fest zwischenmolekulare Kräfte groß	a) amorphe Bereiche zunehmend beweglich, kristalline Bereiche noch fest b) kristalline Bereiche zunehmend gelöst	Makromoleküle gegeneinander verschiebbar,	molekularer Abbau der Thermoplaste

2.2 Duroplaste

Duroplaste zeigen kein derart ausgeprägtes Verhalten bei erhöhter Temperatur. Dies ist wiederum bedingt durch den chemischen Aufbau. Hier liegen die Makromoleküle nicht mehr oder weniger regellos nebeneinander sondern sind durch kovalente Bindungen miteinander verknüpft; es liegt ein sogenanntes „Raumnetzmolekül“ vor. Dadurch lassen sich bei erhöhter Temperatur die Moleküle nicht gegeneinander verschieben. Duroplaste besitzen keinen Schmelzbereich. Bei entsprechenden Temperaturen werden die Duroplaste zersetzt.

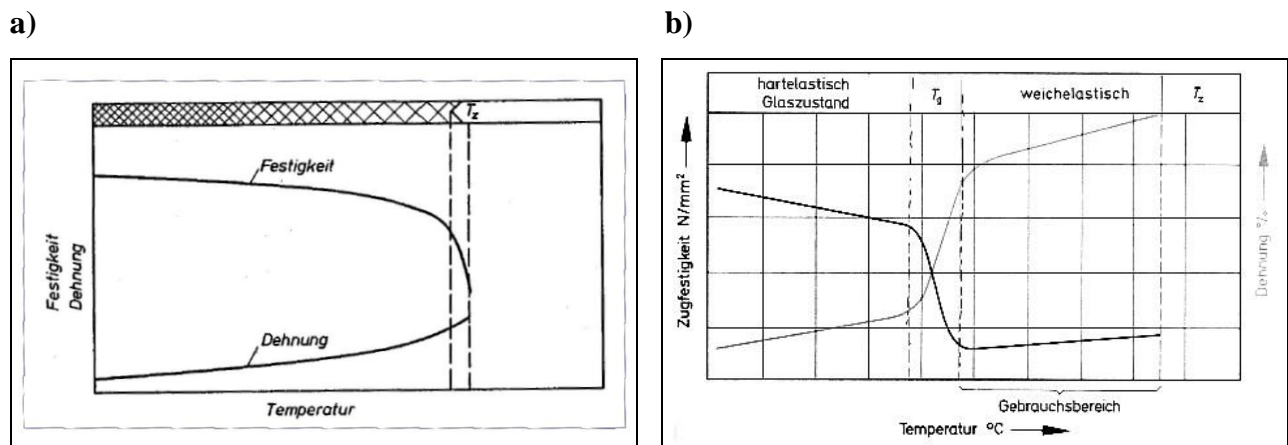


Abb. 4: Zustandsdiagramme a) Duroplast b) Elastomer

2.3 Elastomere

Elastomere liegen in ihrem chemischen Aufbau zwischen den beiden vorgenannten Gruppen. Die weitvernetzten und amorphen Elastomere befinden sich wie die amorphen Thermoplaste unterhalb der T_g im Glaszustand. Sie sind dann hart und spröde. Bei T_g erfolgt unter sprunghaftem Ansteigen der Bruchdehnung eine Abnahme der Zugfestigkeit. Im Unterschied zu den amorphen Thermoplasten steigt im elastischen Zustand die Dehnbarkeit mit der Temperatur an, da das Abgleiten der Moleküle durch Quervernetzungen verhindert wird. Der Gebrauchsbereich der Elastomere liegt oberhalb T_g .

3. Erkennungsmethoden

Kunststoffe aus verschiedenen Gruppen unterscheiden sich durch ihr spezifisches Gewicht, durch ihr elastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur, durch das Ausmaß an Durchsichtigkeit nicht gefüllter oder nicht pigmentierter Stoffe, so wie durch Menge, Art und Struktur von Zuschlägen und Verstärkungsmaterialien.

3.1 Spezifisches Gewicht

Außerordentlich leicht (Spez. Gewicht um oder unter $0,1 \text{ N m}^{-3}$) sind Kunststoff-Schaumstoffe, weiter ($0,2$ bis $0,9 \text{ N m}^{-3}$) die „Strukturschaumstoffe“ genannten Erzeugnisse mit dichter, geschlossener Außenhaut und porigem Inneren, beide unabhängig von der Art des Kunststoffs. Die besondere Struktur derartiger Erzeugnisse ist unmittelbar, bzw. nach Aufschneiden des Werkstücks erkennbar. Massive Kunststoffe mit spezifischen Gewicht unter 1, die auf Wasser schwimmen, gehören durchweg zur Gruppe der Polyolefine (PE, PP).

3.1.1 Dichtebestimmung der Kunststoffe mittels Pyknometer

Das Pyknometer ist ein Gerät zur Bestimmung der Dichte fester Körper. Es besteht aus einem Glasgefäß mit einer eichmarkierten Kapillare. Das Pyknometer (griech. πυκνός= dicht gedrängt) kann reproduzierbar mit großer Genauigkeit mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit gefüllt werden. Zur Dichtebestimmung mit dem Pyknometer sind drei Wägungen mit einer Waage nötig, wobei der Auftrieb der zu wägenden Körper (Probe bzw. Pyknometer) in Luft (Dichte ρ_L) zu berücksichtigen ist.

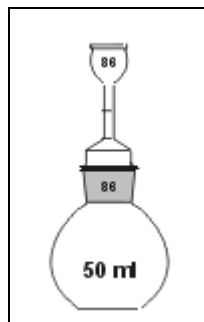


Abb. 5: Pyknometer

1. Wägung der Probe in Luft:

Für die Kunststoffprobe (5-6 linsenförmige Granulatkörner) (Masse m_1 , Volumen V_1) wird die Gewichtskraft

$$F_G = m_1 \cdot g \quad (3)$$

durch die entgegengesetzt gerichtete Auftriebskraft

$$F_{A,1} = V_1 \cdot \rho_L \cdot g \quad (4)$$

vermindert, so dass im Gleichgewicht die Waage den Wert m_1' anzeigt. Es gilt die Gleichgewichtsbedingung

$$m_1 - V_1 \cdot \rho_L = m_1' \quad (5)$$

2. Wägung des mit Flüssigkeit gefüllten Pyknometers:

Das mit Wasser oder Ethanol gefüllte Pyknometer (Volumen V_p) hat die Gesamtmasse m_2 und erfährt die Auftriebskraft $F_{A,p}$

$$F_{A,p} = V_p \cdot \rho_L \cdot g \quad (6)$$

Im Gleichgewicht zeigt die Waage m_2' an, so dass gilt

$$m_2 - V_p \cdot \rho_L = m_2' \quad (7)$$

3. Wägung des mit Flüssigkeit gefüllten Pyknometers mit Probe:

Das mit Wasser oder Ethanol und der Probe gefüllte Pyknometer hat die Gesamtmasse m_3 und erfährt die Auftriebskraft $F_{A,p}$. Im Gleichgewicht zeigt die Waage m_3' an, so dass gilt

$$m_3 - V_p \cdot \rho_L = m_3' \quad (8)$$

Zwischen den Massen m_1 , m_2 und m_3 besteht der Zusammenhang

$$m_1 - V_1 \cdot \rho_{fl} = m_3 - m_2 = m_3' - m_2' \quad (9)$$

Zur Bestimmung der Dichte ρ_1 der Probe kann man aus den Gleichungen (1) und (6) die Unbekannten m_1' und V_1 ermitteln und man erhält:

$$\rho_1 = \frac{m_1}{V_1} = \frac{m_1' \cdot \rho_{fl} - (m_3' - m_2') \rho_L}{m_1' - (m_3' - m_2')} \quad (10)$$

Die Prüfung erfolgt mit Hilfe eines Pyknometers (Abbildung 5) auf einer Analysewaage mit einer Messgenauigkeit von 0,1 mg.

Die Dichte der zu untersuchenden Flüssigkeit ergibt sich aus

$$\rho_{fl} = \frac{m_{p(\text{gefüllt})} - m_{p(\text{leer})}}{m_{p(\text{wasser})} - m_{p(\text{leer})}} \cdot \rho_W \quad (11)$$

$m_p(\text{leer})$	Die Masse des leeren Pyknometers
$m_p(\text{wasser})$	Die Masse des mit Wasser gefüllten Pyknometers
$m_p(\text{gefüllt})$	Die Masse des Pyknometers, gefüllt mit der zu untersuchenden Flüssigkeit
ρ_w	Die Dichte des Wassers

3.1.2. Durchführung

1. Es erfolgt die Wägung der Proben m_1 (Granulatkörner) an der Luft.
2. Für die Bestimmung der Werte m_2 wird das Pyknometer bis zur Eichmarke der Kapillare mit Wasser oder Ethanol gefüllt, wobei die Bildung von Luftbläschen zu vermeiden ist. Das Anfassen des Pyknometers muss vorsichtig erfolgen, um eine Erwärmung des Pyknometers zu vermeiden. Wiegen des Pyknometers.
3. Für die Bestimmung der Werte m_3 wird der Probekörper in das Pyknometer gebracht und dann mit destilliertem Wasser oder Ethanol aufgefüllt, wobei entsprechend wie bei Schritt 2 zu verfahren ist. Anschließend Wiegen.
4. Für die Bestimmung von ρ_1 nach Gl. (10) sind zusätzlich zu den Werten m_1 , m_2 und m_3 die Dichten von Luft und Wasser zu ermitteln. Die Temperaturen in Luft und Wasser können als gleich vorausgesetzt werden. Die Dichte des Wassers ist mit dem Pyknometer zu bestimmen. Die Dichte der Luft ρ_L berechnet sich nach der Gleichung

$$\rho_L [\text{kgm}^{-3}] = \rho_0 \frac{T_0}{T} \cdot \frac{p}{p_0} = 3,4851 \cdot 10^{-3} \frac{p/\text{Pa}}{T/\text{K}}$$

wobei p und T zu bestimmen sind. $\rho_0 = 1,2928 \text{ kg/m}^3$ ist die Luftdichte unter Normalbedingungen, d.h. bei der Temperatur $T_0 = 273,15 \text{ K}$ und dem Luftdruck $p_0 = 1,101325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Die erhaltenen Werte sind in die im Anhang angeführte Dichte-Tabelle einzutragen.

3.2 Einfache Methoden zur Erkennung der Kunststoffart

Bei den im Folgenden beschriebenen einfachen Methoden zur Erkennung der Kunststoffart handelt es sich um eine Auswahl von Erkennungsmöglichkeiten, die ohne einen allzu großen Aufwand durchgeführt werden können. Bei den Methoden handelt sich um die Beurteilung des Brennverhaltens, des Verhaltens beim Erhitzen im Reagenzglas und die Prüfung auf Halogene. Die im Anhang aufgeführte Tabelle 4 über Brennverhalten, Geruch und Reaktion der Schwaden von Kunststoffen gibt einen Überblick für ausgewählte Kunststoffe.

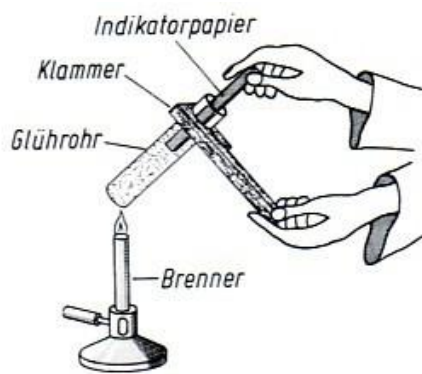
Alle Prüfungen erfolgen über kleiner Flamme (Spiritusflamme, Sparflamme des Bunsenbrenners) und mit sehr geringen Mengen (abgehoben Späne, abgeraspelte Körner). Die Prüfungen müssen mit Schutzbrille und unter dem Abzug durchgeführt werden.

3.2.1 Nachweis von Halogenen (Beilsteinprobe)

Einfach und sicher ist der Nachweis von Halogenen durch die Beilsteinprobe (Chlor, Fluor): Ein Ende des Kupferdrahtes, das zu einer kleinen Spirale gerollt sein kann, wird solange in einer nichtleuchtenden Flamme ausgeglüht, bis die Flamme farblos wird. Nach hinreichendem Erkalten wird eine geringe Menge der zu prüfenden Substanz auf- gebracht und am äußeren Rand der farblosen Flamme erhitzt. Nach dem Verbrennen der Substanz mit leuchtender Flamme tritt bei Anwesenheit von Halogenen eine intensiv grüne bis blaugrüne Flammenfärbung auf. Grünfärbung tritt auf bei PVC einschließlich Modifikationen, chloriertem PE und Chlorkautschuk.

3.2.2 Verhalten beim Erhitzen im Reagenzglas

Kleine Kunststoffproben werden im Reagenzglas bei kleiner Flamme vorsichtig erhitzt. Es wird solange erhitzt bis die entstehenden Schwaden den oberen Rand des Reagenzglases erreichen, wo dann mit einem angefeuchteten Indikatorpapier die Schwaden auf pH geprüft werden. Die in den Anlagen aufgeführte Tabelle 3 enthält Angaben über die pH-Bereiche für die Schwaden einzelner Kunststoffe. Tabellen 5 und 6 enthalten Angaben über das Schmelzeverhalten, Reaktion und Geruch der Schwaden.



- Schmelzverhalten: Substanz schmilzt, schmilzt nicht, wird dünn- oder dickflüssig. Schmelze färbt sich dunkel; ggf, tritt Blasenbildung oder Zersetzung auf (vgl. mit den
- Reaktion der Schwaden: Mit pH-Papier kann neutrale, saure (rot) oder alkalische (blau) Reaktion festgestellt werden
- Geruch der Schwaden:
Die entstehenden Schwaden werden vorsichtig der Nase zugefächelt

3.2.3 Beurteilung des Brennverhaltens

Zum Anzünden hält man die Substanz mit einer Pinzette oder auf einem Spatel in die Flamme. Die eindeutige Abgrenzung allein nach der Entzündbarkeit ist nur beschränkt möglich, zumal das Verhalten der Stoffe durch Zusätze in beide Richtungen modifiziert sein kann. Flammenhemmende Zusätze und hohe Pigment- oder Mineralstoffgehalte vermindern die Entzündbarkeit von Kunststoffen. Um das Brennverhalten der Probe zu beurteilen, sollten die Beobachtungen mit den Angaben aus den Tabellen 5 und 6 verglichen werden.

Es wird beobachtet:

- Kunststoff entzündet sich leicht oder schwer
- Kunststoff brennt, brennt nicht, rußt oder glüht
- Kunststoff brennt außerhalb der Flamme weiter oder verlischt
- Farbe der Flamme ist leuchtend oder rußend, Kunststoff ist dabei sprühend oder tropfend

3.3 Bestimmung der Schmelztemperatur auf der Kofler-Heizbank

Teilkristalline Thermoplaste besitzen neben T_g einen Schmelzbereich T_m , während amorphe Thermoplaste ebenfalls neben T_g einen Erweichungsbereich oder Fließtemperaturbereich T_f aufweisen. Die Bestimmung des Schmelzbereichs erfolgt also nur bei den teilkristallinen Thermoplasten. Aus den Ergebnissen der Dichtebestimmung und den Erkenntnissen aus dem Brennverhalten und dem Erhitzen im

Reagenzglas werden bereits erste Rückschlüsse auf den vorliegenden Kunststoff getroffen. Der Schmelzbereich des vermuteten Kunststoffs kann in Tabelle 4 (im Anhang) mit Literaturdaten verglichen werden.

3.3.1 Durchführung:

Die Heizbank wird eingeschaltet. Man wartet dann ungefähr eine halbe Stunde ab bis der Temperaturgradient der Heizbank konstant ist. Anschließend wird mit den zur Verfügung stehenden Kalibriersubstanzen überprüft, ob die Skalenanzeige der Heizbank die entsprechenden richtigen Temperaturwerte anzeigt. Wenn nötig wird die Skalenanzeige verschoben. Aus den Granulatkörnern der Kunststoffe wird mit dem Cuttermesser ein möglichst dünner Streifen herausgeschnitten. Dieser wird auf einen Objektträger gelegt und mit einem Objektglas abgedeckt. Nun wird der Kunststoff ca. 20° unterhalb der vermuteten Schmelzetemperatur auf die

Heizbank gelegt. Erfolgt kein Aufschmelzen des Kunststoffs, so wird der Objektträger zu einer höheren Temperatur hin verschoben bis ein Aufschmelzen des Kunststoffs zu sehen ist.

4.1 Aufgaben

Drei von zehn zur Verfügung stehenden Kunststoffproben sind aufgrund aufgeführter Erkennungsmöglichkeiten mit Hilfe der im Anhang gegebenen Daten zu identifizieren. Die gefundenen Merkmale und der daraus resultierende Kunststofftyp sind in das vom Betreuer ausgegebene Analysenprotokoll einzutragen.

Anlagen

- Analysenprotokoll
- Tabelle 3: Reaktion der Dämpfe von Kunststoffen beim langsamen Erhitzen
- Tabelle 4: Schmelzbereiche von Kunststoffen
- Tabelle 5 : Verhalten von Kunststoffen bei der Brennprobe
- Tabelle 6: Brennverhalten, Geruch und Reaktion der Schwaden von einzel
Kunststoffen
- Tabelle 7: Dichte von Kunststoffen [g/cm^3]
- Tabelle 8:Kunststofferkennungstafel

Analyseprotokoll

1) Verhalten nach dem Erwärmen

		Probe 1	Probe 2	Probe 3
Pyrolyse (im Reagenzglas)	Schmilzt			
	Schmilzt nicht?			
Dämpfe (Schwaden)	Die Probe riecht nach			
	Reaktion der Dämpfe (pH-Wert)			
Schmelzverhalten	Schmelzbereich [°C] (Koffler-Bank)			
Brennverhalten (auf dem Spatel)	Brennt in der Flamme			
	Wenn ja, welche Flammenfärbung			
	Brennt in der Flamme und außerhalb der Flamme			
	Brennt in der Flamme und erlischt außerhalb der Flamme			
	Brennt nicht			
	Schmilzt			
	Tropft			
	Rußt			
Halogennachweis	Ist eine grüne Flamme erkennbar			

2) Dichte

	Probe 1	Probe 2	Probe 3
Schwimmt die Probe im Wasser?			
Dichte der Probe [g/cm³] (Messung mittels Pyknometer)			

3) Ausschlussverfahren

Nach den Vorproben sind die folgenden Kunststoffe aus folgenden Gründen ausgeschlossen worden:

Polymer	Begründung
HDPE	
LDPE	
PVC (weich)	
POM	
PC	
PETP	
PMMA	
PP	
PA	
PS	
PA 6.6	

Die ausgegebenen Kunststoffe sind:

- 1.
- 2.
- 3.

Anhang

Tab. 3: Reaktion der Dämpfe von Kunststoffen beim langsamen Erhitzen

pH-Wert 0,5-4,0	pH-Wert 5,0-5,5	pH-Wert 8,0-9,5
Halogenhaltige Polymere	Polyolefine	Polyamide
Polyvinylester	Polyvinylalkohol	ABS-Polymere
Celluloseester	Polyvinylacetate	Polyacrylnitril
Polyethylenterephthalat	Polyvinylether	Phenol- und Kresolharze
Novolake	Styrolpolymere	Aminoplaste
Polyurethanelastomere	Polymethacrylsäureester	
Polyesterharze (ungesättigt)	Polyoxymethylen	
Fluorhaltige Polymere	Polycarbonate	
Vulkanfaser	Polyurethane (linear, vernetzt)	
Polyalkylensulfide	Silikone	
	Phenolharze	
	Epoxidharze	

Tab. 4: Schmelzbereiche von Kunststoffen

Thermoplast	Erweichungs- bzw. Schmelzbereich (°C)	Thermoplast	Erweichungs- bzw. Schmelzbereich (°C)
Polyvinylacetat	35 - 85	Polypropylen	160 - 170
Poly-ε-caprolacton	60 - 71	Polyamid 12	170 - 180
Polystyrol	70 - 115	Polyamid 11	180 - 190
Polyvinylchlorid	75 - 90 (Erweichung)	Polytrifluorchlorethylen	210 - 220
Polyethylen - Dichte 0,92 g/cm ³ - Dichte 0,94 g/cm ³ - Dichte 0,96 g/cm ³	ca. 110 ca. 120 ca. 130	Polyamid 6.10	200 - 220
Polybuten-1	125 - 135	Polyamid 6	215 - 225
Polyvinylidenchlorid	115 - 140 (Erweichung)	Polybuthylenterephthalat	220
Polymethacrylsäuremethylester	120 - 160	Polycarbonat	220 - 230
Celluloseacetat	125 - 175	Poly-4-methyl-penten-1	240
Polyacrylnitril	130 - 150 (Erweichung)	Polyamid 6.6	250 - 260
Polyoxymethylen	165 - 185	Polyethylenterephthalat	250 - 260

Tab. 5 : Verhalten von Kunststoffen bei der Brennprobe

Brennbarkeit	Flamme	Geruch der Dämpfe	Kunststoff
Nicht brennbar	- -	- stechend nach Flusssäure -	Silikone Polytetrafluorethylen Polytrifluorchlorethylen Polyimide
schwer entzündbar	Hell, rußend	Phenol, Formaldehyd	Phenoplaste
erlischt außerhalb der Flamme	Hellgelb grüner Saum leuchtend rußend gelb, grauer Rauch gelborange, blauer Rauch dunkelgelb, rußend	Ammoniak, Amine, Formaldehyd Chlorwasserstoff - - verbranntes Horn Essigsäure	Aminoplaste Chlorkautschuk Polyvinylchlorid Polyvinylidenchlorid Polycarbonate Silikongummi Polyamide Celluloseacetat
brennt in der Flamme, erlischt außerhalb langsam oder nicht	gelb leuchtend, Zersetzung gelborange gelborange, rußend gelb, blauer Rand gelb, blauer Kern leuchtend, rußend	Phenol, verbranntes Papier kratzend verbrannter Gummi süßlich, aromatisch stechend (Isocyanat) Paraffin scharf	Phenolharzschichtstoffe Polyvinylalkohol Polychloropren Polyethylenterephthalat Polyurethane Polyethylen, Polypropylen Polyesterharze (glasfaserverstärkt)
Leicht entzündbar Brennt außerhalb der Flamme weiter	leuchtend, rußend dunkelgelb, schwach rußend dunkelgelb, rußend leuchtend, blauer Kern, knisternd bläulich dunkelgelb, schwach rußend hellgrün, Funken gelborange hell, heftig	süßlich, Stadtgas (styrol) Essigsäure verbrannter Gummi süßlich-fruchtig Formaldehyd Essigsäure, Buttersäure Essigsäure verbranntes Papier Stickoxide	Polystyrol Polyvinylacetat Kautschuk Polymethylmethacrylat Polyoximethylen Celluloseacetobutyrat Celluloseacetat Cellulose Cellulosenitrat

Tab. 6: Brennverhalten, Geruch und Reaktion der Schwaden von einzelnen Kunststoffen

Kunststoff	Beurteilung des Brennverhaltens		Art und Farbe der Flamme	Verhalten beim Erhitzen im Glührohr		Geruch und Reaktion der Schwaden	
	1)			2)			3)
PE PP PB	II II II	tropft brennend ab	gelb mit blauem Kern	s, z s, z s, z	wird klar, wenig sichtbare Dämpfe	schwach paraffinartig PP: schwach esterartig	n n n
PVC-U PVC-P	I I/II	rußend	gelb leuchtend	z z	erweicht, wird schwarzbraun	HCl, brenzlich HCl und Weichmacher	ss ss
PS SB SAN ABS ASA	II II II II II	stark rußend (Flocken)	gelb leuchtend und flackernd	s s, z s, z z s, z	vergast wird gelblich gelb schwarz schwarzer Rückstand	Styrol Styrol und Gummi Styrol und HCN Styrol und Zimt Styrol, schwach HCN	n n a n, a s
CA/CP/CAB	II/ III	tropft und sprüht	gelbgrün	s, z	schwarz	verbranntes Papier CA: Essigsäure CAB: Buttersäure	s
PMMA	II	knistert	leuchtend	z	erweicht, bläht auf	fruchtig	n
PA 6 PA 66 PA 11 PA 12 PA 46 PA amorph	II II II II II II	schwer anzündbar, knistert, tropft ab, zieht Fäden rußend	bläulich, gelber Rand leuchtend	s, z s, z s, z s, z s, z z	wird erst klar, dann braun weiße Dämpfe	stark nach verbranntem Horn schwach nach verbranntem Horn stark n. verbranntem Horn süßlich, kratzend	a a a a a a
POM	II	brennt	schwach blau	s, z	vergast	Formaldehyd	n
PET PBT	II II	rußend, tropft	leuchtend	s, z s, z	dunkelbraun	süßlich, kratzend	s s
PC	I	rußend	leuchtend	s	zäh, braun	Phenol	n, s
PPE mod.	II	schwer anzündbar, rußend	hell	s, z	schwarz	schwach Phenol u. Styrol	a
PSU/PES	II	schwer anzündbar, rußend	gelb	s	braun	schwach H ₂ S	ss
PPS	0/I	rußend, aufblähend	leuchtend	z	schwarz, weiße Dämpfe	schwach Styrol, S. H ₂ S	s

¹0: kaum anzündbar

I: brennt in der Flamme, erlischt außerhalb

II: brennt nach Anzünden weiter

III: brennt heftig oder verpufft

²s: schmilzt

z: zersetzt sich

³a: alkalisch

n: neutral

s: sauer

Tab. 7: Dichte von Kunststoffen [g/cm³]

Dichte [g/cm ³]	Kunststoff	Dichte [g/cm ³]	Kunststoff
0,80	Silikongummi	1,2-1,25	Polyester (Alkydharz + Styrol)
0,82-0,84	Polymethylpenten	1,20-1,26	Polyurethan, vernetzt
0,85-0,92	Polypropylen	1,2-1,35	Polyamid 4.6
0,89-0,91	Butylkautschuk	1,2-1,4	Polyvinylformal
0,89-0,98	Polyethylen LD	1,2-1,68	Vinylidenchlorid-Vinylchlorid-Copolymerisate
0,91-0,92	Polybuten-1	1,21-1,31	Polyvinylalkohol
0,91-0,93	Polyisobutylen	1,22-1,23	Polyacrylsäuremethylester
0,92-0,94	Naturkautschuk	1,24-1,37	Polysulfon
0,92-0,94	Polyvinylisobutylether	1,25-1,35	Celluloseacetat
0,94-0,98	Polyethylen HD	1,25-1,38	Alkydharze
0,94-1,08	Styrol-Butadien-Copolimerisate	1,25-1,9	Silikonharze
0,94-1,0	Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate	1,26-1,28	Phenol-Formaldehyd-Harze (füllstofffrei)
0,96-1,01	Polybutadien	1,26-1,27	Phenol-Formaldehyd-Harze
0,97-1,01	Polyisopren	1,27-1,29	Cellulosetriacetat
0,98-1,00	Acrylnitril-Butadien-Copolymere	1,28-1,31	Polyvinylacetat, mittl. Acetatgehalt
1,01-1,04	Polyamid 12	1,29-1,3	Celluloseacetopropionat
1,03-1,05	Polyamid 11	1,29-1,3	Polybutylenterephthalat
1,04-1,06	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere	1,29-1,32	Cellulose 2,5-Acetat
1,04-1,08	Polystyrol	1,3-1,4	Polyester (Alkydharz+Diallylphthalat)
1,05-1,07	Polyphenylenoxid	1,3-1,45	Polyphenylensulfid
1,06-1,08	Styrol-Methylstyrol-Copolymerisate	1,3-1,59	Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymerisat
1,06-1,10	Styrol-Acrylnitril-Copolymere	1,31-1,33	Polyvinylacetat, niedr. Acetatgehalt
1,07-1,09	Polyamid 6.10	1,32-1,36	Polysulfide
1,08-1,14	Poly-ε-caprolacton	1,34-1,36	Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymerisate 90/10
1,09-1,18	Polyethylen, chloriert	1,34-1,40	Celluloid
1,09-1,2	Ethylcellulose	1,35-1,43	Polyoxymethylen
1,1-1,18	Polyethylen, sulfochloriert	1,35-1,48	Polyimide
1,12-1,15	Polyamid 6	1,38-1,41	Polyethylenterephthalat
1,1-1,2	Polyester, ungesättigt	1,38-1,41	Polyvinylchlorid
1,1-1,2	Polyvinylbutyral	1,38-1,5	Polyvinylchlorid hart, gefüllt
1,1-1,25	Polyvinylactal	1,4-1,6	Dicyandiamid-Formaldehyd-Harze
1,1-1,4	Polyester, unvernetzt	1,4-1,6	Melamin-Formaldehyd-Harze
1,1-1,4	Epoxidharze	1,41-1,42	Polyvinylchloracetat
1,12-1,14	Polyamid auf Terephthalsäurebasis	1,43-1,45	Polyvinylfluorid
1,12-1,14	Mischpolyamid 60% 6.6 + 40% 6	1,47-1,52	Harnstoff-Formaldehyd-Harze (org. gefüllt)
1,13-1,15	Polyvinylpropionat	1,47-1,55	Polyvinylchlorid nachchloriert
1,13-1,16	Polyamid 6.6	1,5-2,0	Phenoplaste, Aminoplaste (anorg. gefüllt)
1,14-1,15	Styrol-Methacrylat-Copolymerisate	1,58-1,62	Cellulose
1,14-1,17	Polyacrylnitril	1,58-1,69	Cellulosenitrat
1,15-1,25	Celluloseacetobutytrat	1,59-1,69	Chlorkautschuk
1,16-1,19	Polyacrylnitril	1,66-1,68	Vinylidenchlorid-Vinylchlorid-Copolymerisat 90/10
1,16-1,20	Polymethylmethacrylat	1,65-1,75	Polyvinylidenchlorid
1,17-1,20	Polyvinylacetat	1,76-1,77	Polyvinylidenfluorid
1,17-1,22	Polyurethan linear, TPU	2,1-2,2	Polytrifluormonochlorethylen
1,18-1,24	Cellulosepropionat	2,1-2,3	Polytetrafluorethylen
1,19-1,35	Polyvinylchlorid, weich (ca.40% Weichm.)		
1,20-1,22	Polycarbonat Bisphenol A Basis		

Tab. 8: Kunststofferkennungstafel

Teil I

Werkstoff	Vorprobe		Opt. Eigensch.		Mechanisches Verhalten						Dichte g/cm ³	Beurteilung des Brennverhaltens 0 = kaum anzündbar I = brennt in der Flamme, erlischt außerhalb II = brennt nach Anzünden weiter III = brennt heftig, verpufft Art u. Farbe der Flamme	Verhalten beim Erhitzen im Glühröhr s = schmilzt z = zersetzt sich a = alkalisch n = neutral s = sauer ss = stark sauer	Geruch der Schwaden beim Erhitzen im Röhrchen oder nach Anzünden und Abblasen	In kaltem Lösemittel l = löslich, q = quellbar, u = unlöslich							Bemerkungen								
	Wasser	schmilzt Trockenröhrchen glasklar	geirrt opak	undurchsichtig	gummiweich	elastisch flexibel	stiff	plast. verformbar	zähhart	spröde					m. F. N. zerbar	Messer glie. Span	ungefüllt	gefüllt	Chlorprobe	Rückstand	Reaktion der Schwaden		20.3	20.4	20.5	20.6	20.7			
PE	↑		+	+		+	+					0,92 0,96			gelb mit blauen II Kern, tropft brennend ab	wird klar, s. z. wenig sichtbare Dämpfe	n	schwach paraffinartig	u	q	u	q	u	q	u	u				
PP	↑					+	+					0,905									u	q	u	q	u	u				
PB	↑					+	+					0,915									u	q	u	q	u	u				
PVC hart	↓	↑	+	+		+	+	+				1,4	+	I	gelb, rußend	erweicht, z. wird schwärzbraun	ss	HCL u. brenzlich	u	q	q	q	q	q	q	u				
PVC weich	↓	↑	+	+		+	+					1,2 1,35	+	I/II	leuchtend	ähn. PVC hart	ss	HCL + Weichmacher	u	q	q	q	q	q	q	u				
PS	↓	↑	+			+						1,05			flackernd, II gelb leuchtend, stark rußend	schmilzt u. vergast	n	Styrolgeruch	l	l	l	l	l	l	u	u				
SB	↓	↑	+			+	+	+				1,05					s gelblich, z	n	wie PS + Gummi	l	l	l	l	l	l	u	u			
SAN	↓	↑	+			+						1,08					s gelb, z	a	wie PS u. HCN	u	q	q	q	l	l	u	u			
ABS	↓	↑	+			+	+	+				1,06					z, wird schwarz	na	wie PS + Zimt	q	q	q	l	l	l	q	u			
ASA	↓	↑	+			+	+					1,07					s, z. schwarz, Rückst.	s	wie PS + Pfeffer	q	q	q	q	l	l	q	u			
PMMA	↓	↑	+			+						1,18		II	br. knisternd, leucht.	erweicht, z. aufbläh.	n	fruchtig	u	l	l	u	l	l	u	u				
PA 6	↓	↑										1,13 bis 1,40			schwer anzündbar, II bläulich gelber Rand, knisternd abtropfend, fadenziehend	wird klar, s. z. wird braun	a	typisch, verbranntem Horn ähnlich	u	u	u	u	u	u	u	u	u			
PA 66	↓	↑										1,14 bis 1,40								a		u	u	u	u	u	u	u	u	
PA 11/PA 12	↓	↑										1,04 bis 1,02 1,26								a		u	u	u	u	u	u	u	u	
POM	↓	↑				+	+	+				1,41		II	blau, fast farblos	s, z. vergast	n	Formaldehyd	u	u	u	u	u	u	u	u				
PC	↓	↑	+			+	+	+				1,2		I	leuchtend, rußend	s, zah, braun	n	Phenol	u	q	l	q	q	q	u	u				
PETP/PBT	↓	↑				+	+					1,37 1,29		II	leucht., ruß ¹⁾	s, z. dunkelbraun	s	süßl., kratzend	u	u	q	u	u	q	u	u	** tropft ab			
PPO, modifiziert	↓	↑	+			+						1,06 bis 1,36		II	schwer, hell rußend	s, z. schwarz	a	schwach (Phenol, Styrol)	u	l	l	u	u	u	u	u				
PSU/PES	↓	↑	(+)	+		+	+	+				1,24 1,37		II	schwer, gelbrußend	s, braun	ss	schwach (H ₂ S)	u	l	l	u	q	u	q	u	u			
PI	↓	↑	+	+		+						1,42 bis 1,95		0	glüht auf	s nicht, braun	a	schwach (Phenol)	u	u	u	u	u	u	u	u	*) dunkel			
PPS	↓	↑	+	+		+						1,34 bis 1,64		0I	leucht., ruß., aufbläh.	z, schwarz, weiße Dämpfe	s	schwach, Styrol, S u. H ₂ S	u	u	u	u	u	u	u	u	*) dunkel			
PTFE	↓	↓				+	+					2,2		0	verkohlt	wird klar, s nicht	ss	stech. HF	u	u	u	u	u	u	u	u				
FEP/PVDF	↓	↓				+	+					2,15 1,8		0						u	u	u	u	u	u	u	u			
ETFE ¹⁾	↓	↓				+	+					1,70		0						u	u	u	u	u	u	u	u			
CA/CAB/CP	↓	↑	+			+	+	+				1,2 1,3		II	tropft, gelbgrün, spr.	s, z. schwarz	s	verbr. Papier, bei CA. Essigsäure ¹⁾	u	u	q	l	u	l	u	l	u			
PF gefüllt	↓					+	+					1,25 bis 1,8		0I	hell rußend	z, springt	a	Phenol	u	u	u	u	u	u	u	u				
UF gefüllt	↓					+	+					bis 2,0		0I	verkohlt,	z, springt,	a	fischig	u	u	u	u	u	u	u	u				
MF gefüllt	↓					+	+					bis 2,0		0I	weiße Kanien	aufblähend, dunkel	a	verbrannte Milch	u	u	u	u	u	u	u	u				
UP ungefüllt	↓	↑	+			+						(-) 1,2 bis 2,2		II	leucht. gelb, rußend	z, springt, dunkel	II (b)	Styrol, scharf	u	u	q	u	q	q	u	u				
EP ungefüllt	↓	↑	+			+						(-) 1,2 bis 2,2		II	gelb, rußend	z, dunkel	II (a)	je nach Härte	u	u	q	u	q	q	u	u				
PO	↓	↑	+			+	+					1,18		I	gelb, rußend					l										
PUR	↓	↑	+	+		+	+	+				1,14 bis 1,26		II	gelbleucht., schäumt	s, z. dunkel *)	a	Isocyanat	u	u	q	u	q	q	u	u	*) tropft ab			

Diese Tafel ist in Anlehnung an die „Kunststoffbestimmungstafel“ nach Saechling zusammengestellt und den Erfordernissen dieses Buches angepaßt.

¹⁾ bei CAB: Buttersäure

Erläuterung der Kurzbezeichnungen

BASF-Handelsname

P^hP Poly-4-methylpenten-1
 PE Polyäthylen
 PP Polypropylen
 SB + T Polystyrol schlagfest + Treibmittel
 ABS + T Acrylnitril-Butadien-Styrol + Treibmittel
 PE + F Polyäthylen + Brandschutzausrüstung
 PP + F Polypropylen + Brandschutzausrüstung
 CAB Cellulose-Acetobutyrat
 PA Polyamid
 POM Polyformaldehyd
 PMMA Polymethylmethacrylat
 PETP/PBTP Polyester thermoplastisch
 CA Celluloseacetat
 PS
 SB
 SAN Styrol-Acrylnitril-Copolymer
 ABS Acrylnitril-Butadien-Styrol
 PVC-W Polyvinylchlorid weich

*Lupolen
 *Novolen
 Polystyrol 454 HZ

 *Ultramid
 *Ultraform

 Ultradur

 Polystyrol
 Schlagfestes Polystyrol
 *Luran
 *Terluran
 *Vinoflex 354
 (als spezielle Marke mit

PSO Polysulfon
 PC Polycarbonat
 PPO-M Polyphenylenoxid modifiziert
 SB + F Schlagfestes Polystyrol + Brandschutzausrüstung
 ABS + F Acrylnitril-Butadien-Styrol + Brandschutzausrüstung
 PVC-H Polyvinylchlorid hart
 PA + F Polyamid + Brandschutzausrüstung

*Vinoflex
 *Ultramid A3XC
 (als spezielle E

Literatur

Krause/Lange: Kunststoff-Bestimmungsmöglichkeiten, 2. Auflage 1971, Carl-Hanser-Verlag, München

Saechting: Kunststoff-Bestimmungstafel, 6. Auflage 1971, Carl-Hanser-Verlag, München

Hummel/Scholl: Atlas der Kunststoff-Analyse, Carl-Hanser-Verlag, München

Kunststoff-Taschenbuch, 18. Auflage 1971, Carl-Hanser-Verlag, München