



Von Nylon über Silikone zu biologischen Kunststoffen

Ein Praxistag für Klassen der Sek II



Juniorlabor
Merck // TU Darmstadt

Name:

Datum:

Inhaltsverzeichnis

1	Sicheres Arbeiten im Labor	2
2	Grundlegendes zu den Silikonen	3
2.1	Herstellung von Methylchlorsilanen	4
2.1.1	Versuch 1: Synthese von Polydimethylsiloxan	7
2.1.2	Versuch 2: Wirkung von Lefax.....	10
3	Grundlegendes zu Polyamiden	12
3.1	„Nylon-Seil-Trick“	13
4	Grundlegendes zu Biokunststoffen	15

1 Sicheres Arbeiten im Labor

1. **Im Labor müssen Schutzbrille und Kittel getragen werden!**
2. **Im Labor darf weder gegessen noch getrunken werden!**
3. **Chemikalien dürfen nicht mit den Fingern berührt werden.**
4. **Das Labor darf nur mit festem Schuhwerk und langer Beinkleidung betreten werden.**
5. **Lange Haare sollten zusammengebunden werden.**
6. **Jacken und Taschen dürfen nicht ins Labor mitgenommen werden!**
7. **Im Labor müssen alle Gefäße in denen Chemikalien sind beschriftet werden.**
8. Lies vor jedem Experiment genau die Versuchsanleitung.
9. Frage bei Problemen deinen Betreuer. Und lasse den Versuchsaufbau stets von deinem Betreuer kontrollieren!
10. Lies die Beschriftung von Chemikalien genau, bevor du sie verwendest.
11. Gehe sorgfältig und sachgerecht mit allen Laborgeräten um!
12. Abfälle dürfen nicht ohne Erlaubnis in den Ausguss entsorgt werden. In der Regel stehen Kanister zur Entsorgung bereit. Achte auf die Anweisungen zur Entsorgung von Chemikalienabfällen. Frage auch hier im Zweifel immer einen Betreuer.
13. Halte die Laborräume sauber!
14. Wasche dir nach dem Verlassen des Labors unbedingt die Hände!
15. Wenn du beim Experimentieren mit Chemikalien in Kontakt gekommen bist, wasche die Hautstelle sofort ab!
16. Chemikalien darf man nicht probieren.
17. Prüfe den Geruch einer Chemikalie stets durch Zufächeln!

2 Grundlegendes zu den Silikonen

*Material verändert nach*¹

Silicium ist nach Sauerstoff das zweithäufigste Element in der Erdkruste. Im Periodensystem steht es in der 4. Hauptgruppe direkt unter Kohlenstoff. Das Element ist Bestandteil vieler Mineralien, der sogenannten Silikate.

Obwohl Kohlenstoff und Silicium im Periodensystem so dicht beieinanderstehen, gibt es doch erhebliche Unterschiede. Vergleicht man die Oxide CO_2 und SiO_2 , wird dies besonders deutlich. Kohlenstoff bildet zwei Doppelbindungen zu den Sauerstoffatomen aus. CO_2 ist ein diskretes Molekül. Als Element der dritten Periode bildet Silicium bevorzugt Einfachbindungen zum Sauerstoff aus („Doppelbindungsregel“). SiO_2 ist die (empirische) Formel von Quarzsand. In einem Quarzkristall sind die Siliciumatome über Sauerstoffatome verbrückt, wobei ein Siliciumatom jeweils von vier Sauerstoffatomen umgeben ist. Auf diese Weise entsteht ein ausgedehntes diamantartiges Kristallgitter.

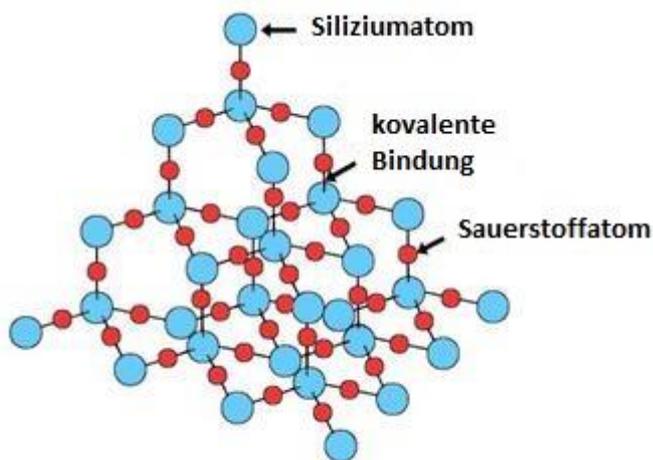


Abbildung 1: SiO_2 -Kristallgitter

Silikone sind synthetische Polymere, bei denen Siliciumatome über Sauerstoffatome verknüpft sind. Die Siliciumatome tragen außerdem organische Reste (meist Methylgruppen, gelegentlich auch andere Alkylreste) und sind daher den siliciumorganischen Verbindungen zuzurechnen. Die Bezeichnung „Silikone“ wurde Anfang des 20. Jahrhunderts von dem englischen Chemiker Frederic Stanley Kipping (1863–1949) eingeführt.

Silikone bestehen aus Molekülketten und/oder -netzen auftreten. Aufgrund ihres typisch anorganischen Gerüsts einerseits und der organischen Reste andererseits nehmen Silikone

¹ Prof. Dr. Oskar Nuyken, Dr.-Ing. Heidi Samarian, Dr. Ilse Wurdack,

<http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/9/mac/stufen/polykondensation/silicone/silicon.vlu.html>

eine Zwischenstellung zwischen anorganischen und organischen Verbindungen ein, insbesondere zwischen Silikaten und organischen Polymeren. Sie sind in gewisser Weise Hybride und weisen ein einzigartiges Eigenschaftsspektrum auf, das von keinem anderen Kunststoff erreicht wird.

2.1 Herstellung von Methylchlorsilanen

Die **Müller-Rochow-Synthese** ist ein Verfahren für die großtechnische Herstellung von Methylchlorsilanen. Methylchlorsilane sind Zwischenprodukte bei der Herstellung von Silikonen. In einem Reaktor wird bei 350 °C Siliciumpulver mit Chlormethan durchströmt. Als Katalysator dient Kupfer, welches elementar oder z. B. in Form von Kupferoxid eingesetzt wird.

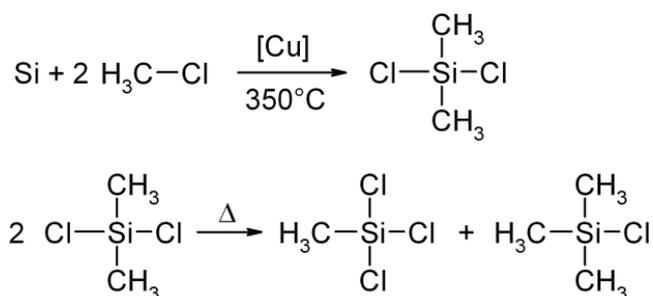


Abbildung 2: Müller-Rochow-Synthese

Die dabei entstehende Silanmischung enthält das Hauptprodukt Dichlordimethylsilan (in Konzentrationen von 70–90%) aber auch Methyltrichlorsilan, Trimethylchlorsilan, Dimethyltetrachlordisilan und andere Silane. Diese müssen durch fraktionierte Destillation voneinander getrennt werden, was schwierig ist, da die Siedepunkte der Produkte sehr dicht beieinander liegen.

Tabelle 1: Verschiedene Silane und ihre Siedepunkte.

Name	Formel	Siedepunkt
Chlordimethylsilan	(CH ₃) ₂ HSiCl	35 °C
Dichlormethylsilan	(CH ₃)HSiCl ₂	41 °C
Chlortrimethylsilan	(CH ₃) ₃ SiCl	57 °C
Trichlormethylsilan	(CH ₃)SiCl ₃	66 °C
Dichlordimethylsilan	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	70 °C
Trichlortrimethylidisilan	(CH ₃) ₃ Si ₂ Cl ₃	152 - 156 °C
Tetrachlordimethylidisilan	(CH ₃) ₂ Si ₂ Cl ₄	152 - 156 °C
Höhere Silane		> 156 °C

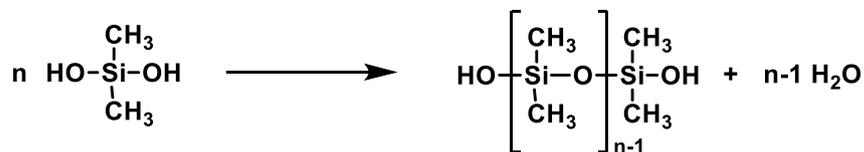
Hydrolyse von Methylchlorsilanen

Bei der Hydrolyse der Methylchlorsilane werden die Chloratome durch Hydroxy-Gruppen ersetzt. Dabei entsteht Chlorwasserstoff. Die aus Dimethyldichlorsilan entstehenden Silanole kondensieren sofort zu einer Mischung aus oligomeren hydroxyterminierten Ketten und Cyclosiloxanen.

Hydrolyse von Dichlordimethylsilan

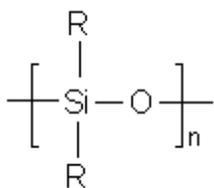


Polykondensation von Dimethylsilandiol

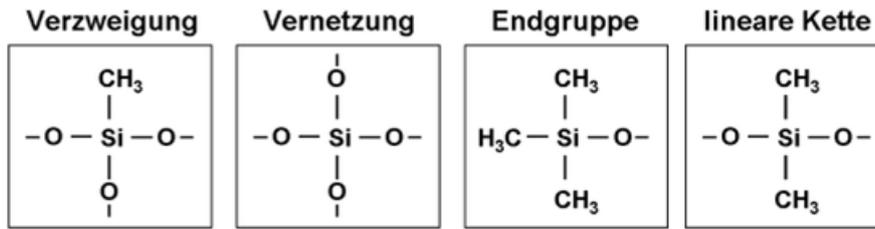


Nomenklatur und Bau

Die Silicone werden systematisch als Polyorganosiloxane bezeichnet. Siloxane sind Organosiliciumverbindungen, in denen die Siliciumatome über Sauerstoffatome miteinander verbunden sind. Sie nehmen eine Zwischenstellung zwischen den anorganischen Silikaten und den organischen Polymeren ein. Den Namen "Silicone" erhielten sie bei ihrer Entdeckung: Der britische Chemiker Frederick Stanley Kipping hatte die Absicht, Silicium-basierte Ketone der Summenformel R_2SiO zu synthetisieren. Im Gegensatz zur C-O-Doppelbindung ist eine Si-O-Doppelbindung jedoch nicht stabil. Kipping erhielt zähflüssige Öle, deren Dimethylsilyl-Einheiten über Si-O-Si-Bindungen (Siloxanbindungen) verknüpft waren.



Diese Struktur entspricht einem linearen kettenförmigen Molekülaufbau. Ist ein Siliciumatom an drei oder vier Sauerstoffatome gebunden, so tritt dort eine Verzweigung auf. Die Siloxaneinheiten werden dementsprechend als mono-, di-, tri- oder tetrafunktionell bezeichnet. Dafür haben sich Kurznotationen eingebürgert:



Möglichkeiten des Molekülaufbaus:	
Lineare Polysiloxane	<ul style="list-style-type: none"> • Bautyp [MD_nM] • fallen als Öle an
Cyclische Polysiloxane	<ul style="list-style-type: none"> • Bautyp [D_n] • Bedeutsame Cyclosiloxane • [D₃] (Hexamethylcyclotrisiloxan) • [D₄] (Octamethylcyclotetrasiloxan) • [D₅] (Decamethylcyclopentasiloxan) • dienen z.B. als Ausgangsstoffe für die basisch oder sauer katalysierte Ringöffnungspolymerisation
Verzweigte Polysiloxane	<ul style="list-style-type: none"> • Bautyp [M_nD_mT_oQ_p]. • tri- oder tetrafunktionelle Siloxaneinheiten als Verzweigungsstellen
Vernetzte Polysiloxane	<ul style="list-style-type: none"> • Ketten- oder ringförmige Moleküle • über eine erheblich Anzahl T- und Q-Einheiten zu zwei- oder dreidimensionalen Netzwerken verknüpft

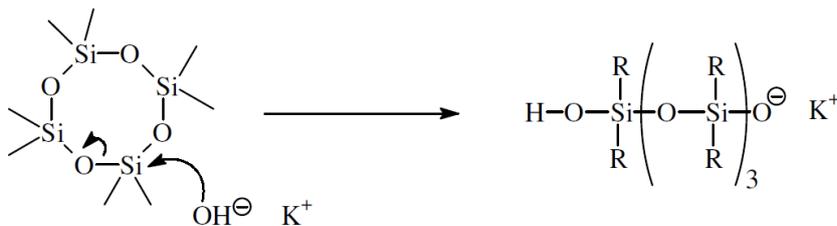


Abbildung : Ringöffnungspolymerisation von cyclischen Polysiloxanen

2.1.1 Versuch 1: Synthese von Polydimethylsiloxan

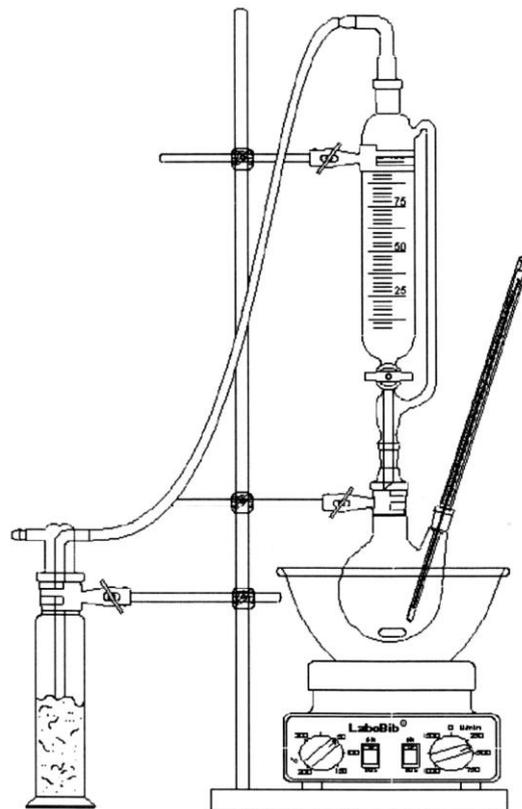
Chemikalien:

Stoff	GHS-Symbol (Signalwort)	H- und P-Sätze		
Dichlordimethylsilan	 (Gefahr)	H225, H302, H331, H314, EUH014: Reagiert heftig mit Wasser. EUH071: Wirkt ätzend auf die Atemwege. P210, P261, P280, P305+P351+P338, P310.		
Kaliumhydroxid	 (Gefahr)	H290, H314 P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P308+P310.		
<i>tert</i> -Butylmethylether	 (Gefahr)	H225, H315 P210, P233, P240, P302+P352, P403+P235		
gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung	-	-		
Maßnahmen/Gebote				
 Schutzbrille tragen!	 Schutzhandschuhe tragen!	 Auf gute Belüftung achten!	 Abzug benutzen!	 Kein offenes Feuer/keine Zündquellen!

Aufbau

- Ein 250 ml-Zweihalskolben mit Innenthermometer und Magnetührkern wird mit 125 ml Wasser befüllt.
- Der Kolben wird in einem Eisbad gekühlt.
- Über ein Reduzierstück (NS29 / NS14) wird ein Tropftrichter mit Druckausgleich aufgesetzt.

- Über den oberen Schliff des Tropftrichters wird über eine Schliffolive mit einem Schlauch die Verbindung die Verbindung zu einer Waschflasche hergestellt (zu dem Rohr, das fast bis auf den Boden der Waschflasche reicht).
- Die Waschflasche wird mit etwa 40 g Kaliumhydroxid-Plätzchen befüllt (man gibt die KOH-Plätzchen in die Waschflasche, hält sie waagrecht und steckt in waagerechte Lage den Aufsatz hinein). Das Kaliumhydroxid soll das entstehende HCl-Gas absorbieren.
- Wenn alles vorbereitet ist, befüllt man den Tropftrichter (Hahn muss zu sein!) mithilfe eines Trichters mit 50 ml Dichlordimethylsilan und setzt sofort den Schlauch zur Waschflasche auf.



- **Vorsicht: Bei Kontakt des Dichlordimethylsilans mit Wasser bzw. Luftfeuchtigkeit bildet sich HCl-Gas. Trockene Messzylinder verwenden, Abfüllen im Abzug und sofortiges Schließen der Apparatur nach Befüllung!**

Durchführung

- Man lässt nun langsam (etwa zwei Tropfen pro Sekunde) unter Rühren und Eiskühlung das Dichlordimethylsilan zutropfen, (**Vorsicht: Wärmeentwicklung!**). Die Innentemperatur sollte 40 °C nicht übersteigen!
- Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung aus dem Zweihalskolben in einen 500 ml-Scheidetrichter überführt, und es werden etwa 75 ml *tert*-Butylmethylether (MTBE) zugegeben. Die etherische Phase befindet sich über der wässrigen Phase.
- Das Silikon wird durch kräftiges Schütteln in die *tert*-Butylmethylether-Phase überführt (**Handschuhe tragen!**). Nach jedem Schütteln muss der Scheidetrichter belüftet werden.

- Die untere wässrige Phase wird abgetrennt und später entsorgt (in den Lösungsmittelabfall).
- Die Etherphase, die jetzt das Silikon enthält, wird nacheinander einmal mit etwa 75 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und anschließend einmal mit etwa 75 ml Wasser gewaschen.
- Alle wässrigen Phasen werden in den Lösungsmittelabfall entsorgt.
- Die Etherphase wird in ein Becherglas überführt und mit etwa zwei Spatellöffeln Natriumsulfat versetzt und umgerührt. Dabei verschwindet die Trübung der Lösung, die durch feine Wassertröpfchen hervorgerufen wird.
- Das Gemisch wird über einen Faltenfilter in einen 250 ml-Rundkolben filtriert.



Abbildung 3: Rundkolben mit Plastiktrichter und Faltenfilter

- Der Rundkolben wird an den Rotationsverdampfer angeschlossen, und der Ether wird abdestilliert. Man beginnt mit der Einstellung „Automatik“. Wenn der Druck auf 100 mbar abgesunken ist, schaltet man mit der Taste „mode“ auf den Vakuumcontroller um ($p > 100$ mbar). Wenn nichts mehr übergeht, bricht man das Abrotieren ab (Taste: „Start/Stop“; Taste „vent“). Wenn Normaldruck erreicht ist, kann man den Kolben abhängen. Es bleibt das Oligosiloxangemisch als Rückstand im Kolben.



Entsorgung:

Alle Flüssigkeiten werden in den Lösungsmittelabfallkanister entsorgt.

Feststoffe und Filterpapier werden in den Feststoffabfall entsorgt.

2.1.2 Versuch 2: Wirkung von Lefax

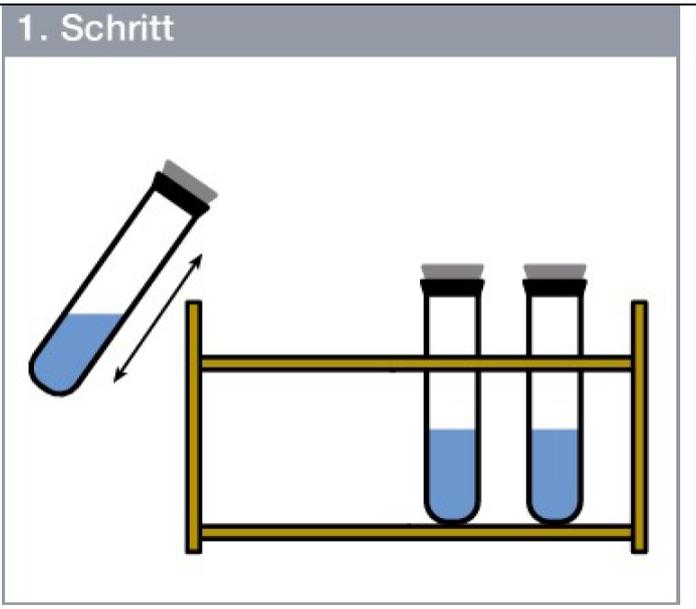
Bei der Verdauung von manchen Nahrungsmitteln bildet sich durch die Verdauungsenzyme und die Darmbewegungen Schaum. Dieser Schaum kann ein Völlegefühl, Bauchschmerzen und Blähungen verursachen. Dieser Versuch zeigt modellhaft, wie das Arzneimittel Lefax® diese Beschwerden beseitigen kann.

Geräte: Mörser mit Pistill, Messzylinder, 3 Reagenzgläser mit Stopfen (oder Schnappdeckelgläser), Reagenzglasständer, Spatel.

Chemikalien: Wasser, Spülmittel, eine Lefaxtablette®, Silikonöl aus Versuch 1

Durchführung:

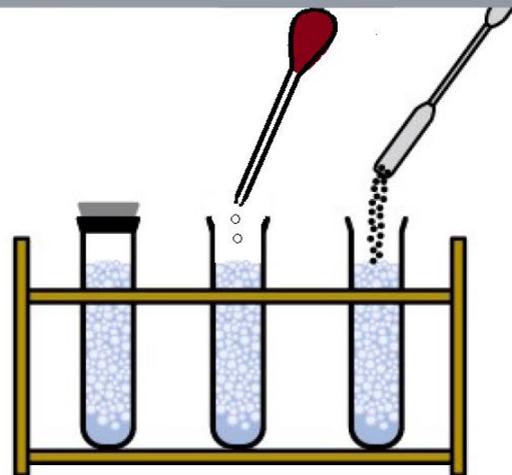
Bereite drei Reagenzgläser vor: Fülle in jedes Reagenzglas mit dem Messzylinder 10 ml Wasser und gib je einen Tropfen Spülmittel hinzu. Verschließe die Reagenzgläser mit einem Stopfen und schüttele den Inhalt kräftig.





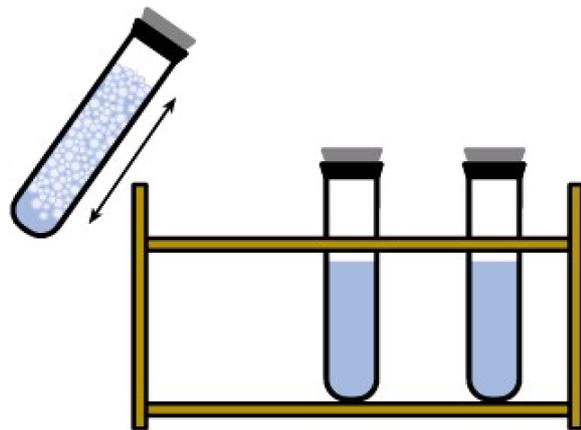
Reagenzglas 1 dient als Vergleichslösung. Zerstoße eine Lefaxtablette® im Mörser zu einem feinen Pulver. Streue ein wenig Pulver in das zweite Reagenzglas. In das dritte Reagenzglas werden mit einer Pipette 2-3 Tropfen des zuvor hergestellten Silikonöls getropft.

2. Schritt



Verschließe die Reagenzgläser mit einem Stopfen und schüttele den Inhalt nochmals kräftig.

3. Schritt



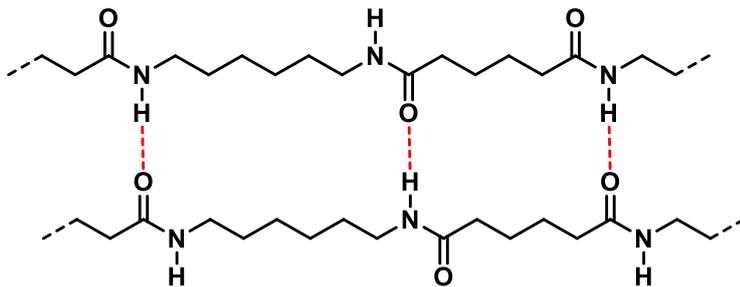
Aufgabe: Beobachte und vergleiche die Schaumbildung in allen Reagenzgläsern.

Entsorgung: Die Lösungen können in den Ausguss gegeben werden.

3 Grundlegendes zu Polyamiden

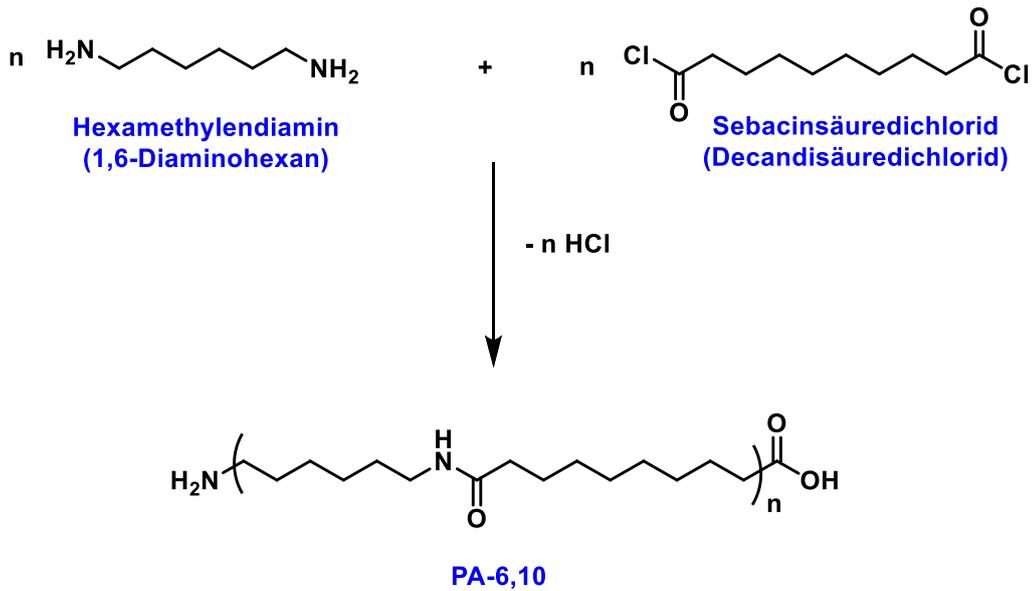
Polyamide (Kurzzeichen PA) sind lineare Polymere mit sich regelmäßig wiederholenden Amidbindungen entlang der Kette. Die Amidgruppe entsteht durch die Kondensation einer Carbonsäure mit einem Amin. Die dabei entstehende Amidbindung kann durch Hydrolyse wieder gespalten werden.

Aufgrund ihrer Festigkeit und Zähigkeit sind Polyamide eine sehr wichtige Klasse von Kunststoffen, die insbesondere als Konstruktionswerkstoffe eingesetzt werden.



Eines der bekanntesten Polyamide ist Nylon, welches aus den Monomeren Adipinsäure (1,6-Hexandiäure) und Hexamethyldiamin (HMD, 1,6-Diaminohexan) durch Polykondensation hergestellt wird. Da es aus zwei unterschiedlichen C-6-Monomeren besteht, nennt man es auch Nylon-6,6 (PA-6,6). Eine Variante davon ist Nylon 6 (PA-6), welches ausgehend von ϵ -Caprolactam in einer sogenannten Ringöffnungspolymerisation erhalten werden kann. ϵ -Caprolactam ist ein siebengliedriges cyclisches Amid, welches durch intramolekulare Kondensation der entständigen Amino- und Carbonsäuregruppen von 6-Aminohexancarbonsäure entsteht. Nylon-6 und Nylon-6,6 sind chemisch sehr ähnlich und unterscheiden sich nur durch die spiegelverkehrte Anordnung jeder zweiten Amidgruppe.

Im Versuch geht es um die Variante Polyamid 6,10 bei der das HMD mit dem Dichlorid der Sebacinsäure $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ umgesetzt wird.



3.1 „Nylon-Seil-Trick“

Stoff	GHS-Symbol (Signalwort)	H- und P-Sätze		
Hexamethyldiamin	 (Gefahr)	H302, H312, H314, H335 P261, P280, P305+P351+P338, P310		
Natriumhydroxid	 (Gefahr)	H290, H314 P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P308+P310		
n-Heptan	 (Gefahr)	H225, H304, H315, H336, H410 P210, P240, P273, P301+P330+P331, P302+P352, P403+P233		
Sebacinsäuredichlorid	-	-		
Maßnahmen/Gebote				
 Schutzbrille tragen!	 Schutzhandschuhe tragen!	 Auf gute Belüftung achten!	 Abzug benutzen!	 Kein offenes Feuer/keine Zündquellen!

Versuchsdurchführung:

- In einem 100 ml Becherglas löst man 0.55 g (4.7 mmol) Hexamethyldiamin (1,6-Diaminohexan, Abwiegen auf einem Stück Papier) in 45 ml Wasser.
- Nun gibt man 2 Plätzchen festes Natriumhydroxid (0.4 g, 10 mmol NaOH) hinzu und rührt die Lösung auf einem kleinen Magnetrührer,
- Ist alles gelöst, kann man optional noch ein paar Tropfen Phenolphthalein als Indikator hinzu. Der Indikator zeigt, dass die Lösung am Anfang alkalisch reagiert.
- In einem zweiten kleinen Becherglas löst man 1 ml (4.7 mmol, Eppendorfpipette) Sebacinsäuredichlorid (Decandisäuredichlorid) in 20 ml Heptan.
- Anschließend überschichtet man die wässrige Lösung mit der Heptanlösung.
- An der Grenzfläche der beiden Lösungen entsteht sofort eine dünne Haut, die man z. B. mit einer Pinzette vorsichtig abheben und zu einem Faden ausziehen kann. Mithilfe eines Reagenz- oder eines Becherglases (siehe Abbildung) lässt sich der Faden kontinuierlich aufspulen.



Weitere Anmerkungen:

- Während der Reaktion entsteht Salzsäure (HCl), die durch die Natronlauge neutralisiert wird. Nach etwa einer halben Stunde ist die Natronlauge verbraucht. Man erkennt das daran, dass sich der Indikator vollkommen entfärbt, was das Ende der Reaktion anzeigt. Das Diamin ist praktisch vollständig in das Polyamid umgewandelt worden.
- Vermischt man die beiden Phasen mit einem Glas- oder Holzstab durch intensives Rühren, so vergrößert sich die Grenzfläche derart, dass die Reaktion deutlich

schneller vor sich geht. Man erhält ein quallenartiges Gebilde – eine stark lösungsmittelhaltige Polymerstruktur.

4 Grundlegendes zu Biokunststoffen

In den Medien wird immer wieder von einer aufkommenden Umweltverschmutzung durch Kunststoffe berichtet. Im Jahr 2016 wurden weltweit 348 Millionen Tonnen Kunststoff produziert. Solche Kunststoffe sind zum einen wertvolle Werkstoffe für die Industrie, zum anderen werden sie zum Problem, wenn sie als Abfall in die Umwelt gelangen. Dieser Kunststoffabfall befindet sich dann in Flüssen, Seen, Meeren und Böden. So landen Plastiktüten oder Plastikflaschen in der Umwelt und dadurch werden viele Tiere vergiftet und bei Verschlucken verendet diese dann tödlich.

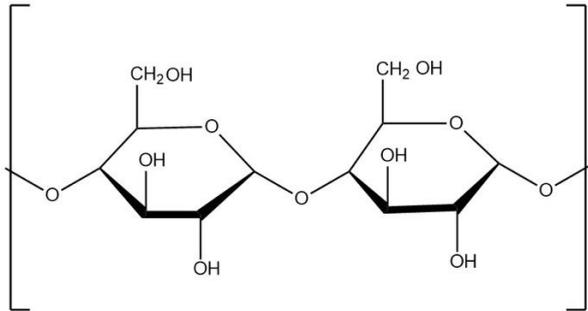
Eine Innovation um dieses Problem der Umweltverschmutzung zu lösen, ist der Ersatz von herkömmlichen konventionellen Kunststoffen hin zu Biokunststoffen. Unter dem Begriff Biokunststoff verstecken sich allerdings verschiedene Arten von Kunststoffen. Die verschiedenen Arten der Biokunststoffe sind:

- **Biobasierte Kunststoffe:** Diese Biokunststoffe bestehen aus erneuerbaren Ressourcen, wie Pflanzen oder Fetten und nicht aus Erdöl, wie die konventionellen Kunststoffe. Die biobasierten Kunststoffe sind allerdings nicht biologisch abbaubar und belasten die Umwelt.
- **Biologisch abbaubare Kunststoffe:** Diese Biokunststoffe sind in der Umwelt oder in geeigneten Abfallanlagen biologisch abbaubar. Sie werden von Mikroorganismen verstoffwechselt. Sie tragen nicht zur Umweltverschmutzung bei. Jedoch bestehen diese Biokunststoffe aus nicht-erneuerbaren Ressourcen wie Erdöl und sind daher nicht biobasiert.
- **Biologisch abbaubare und biobasierte Kunststoffe:** Diese Art der Kunststoffe vereint nun beide Eigenschaften. Sie bestehen sowohl aus erneuerbaren Ressourcen und sind biologisch abbaubar. Sie belasten die Umwelt nicht und tragen zum Umweltschutz bei.

Die 16-jährige Schülerin Elif Bilgin aus der Türkei wollte auch etwas für den Umweltschutz beitragen und entwickelte einen Biokunststoff aus Bananenschalen. Sie recherchierte das alleine in Thailand, aus der Gegend aus der die Banane ursprünglich

stammt, etwa 200 Tonnen Bananenschale pro Tag weggeworfen werden. Die Schülerin dachte sich, dass dieser Abfall doch besser genutzt werden könnte. Sie entwickelte ein Verfahren, wie aus Bananenschalen eine Kunststoffolie für Verpackungen hergestellt werden kann.

In einer Bananenschale ist Stärke enthalten. Das Stärkemolekül kann unter geeigneten Reaktionsbedingungen mit sich selbst Polymerisieren.



Ausschnitt eines Stärkemoleküls.

Bei der Polymerisation reagieren viele Monomere, meist ungesättigte organische Einzelverbindungen, unter Einfluss von Katalysatoren zu Polymeren. Dabei werden Mehrfachbindungen aufgelöst und es entsteht ein Molekül mit langen Ketten. Die vielen Monomere sind nun miteinander verbunden und bilden ein Polymer. Wird nur eine Monomerart umgesetzt, so spricht man von einer Homo-Polymerisation. Werden verschiedene Monomere umgesetzt, so spricht man von einer Co-Polymerisation. Bei der Herstellung des Kunststoffes aus Bananenschale reagieren viele einzelne Stärkemoleküle miteinander und bilden ein langkettiges Stärkepolymer aus. Dieses Polymer kann für Verpackungen verwendet werden.