

Vom Münchner Olympiastadion zur Entropieelastizität

Experimente rund um Plexiglas®-Scheiben

Cathrin Heller und Maïke Busker^{*[a]}

Zusammenfassung: Plexiglas® ist ein häufig verwendeter Kunststoff, der aufgrund seiner Lichtdurchlässigkeit und Bruchsicherheit unter anderem als Glaserersatz große Verwendung findet. Hinter dem Namen Plexiglas® verbirgt sich das Polymer Polymethylmethacrylat (PMMA). Zugänglich ist dieses durch radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat. In diesem Beitrag wird die Herstellung von Plexiglas®-Scheiben innerhalb der schulischen Möglichkeiten vorgestellt und es werden Experimente rund um die Eigenschaften von Plexiglas beschrieben.

Stichworte: Entropieelastizität · Kammer-Polymerisationsverfahren · Plexiglas®

From the Munich Olympic Stadium to the entropy elasticity

Abstract: Plexiglas is an often used light-transmissive and fracture-proof plastic material. Because of that Plexiglas can be used as replacement for glasses. Plexiglas is the polymer Polymethylmethacrylate (PMMA). PMMA can be synthesized through radical polymerization of Methylmethacrylate. In this article the fabrication of Plexiglas panels and experiments among PMMA properties are described.

Keywords: entropy elasticity · plexiglas® · Polymerization

1. Einleitung

Polymethylmethacrylat (PMMA), gut bekannt unter dem Namen Plexiglas®, ist ein wichtiger und häufig verwendeter Werkstoff aus der großen Vielfalt der Polymere. Die Einsatzgebiete von Plexiglas® sind breit gefächert, so findet man es beispielsweise im Spielzeug, als Flugzeugkuppel oder auch als Glaserersatz in „Verglasungen“. Dieses breite Einsatzspektrum ist begründet durch die physikalischen und chemischen Eigenschaften von PMMA. Es ist lichtdurchlässig, bruchstark und oberhalb von 110 °C reversibel verformbar. Produkte aus PMMA sind witterungs- und alterungsbeständig sowie beständig gegenüber Laugen und Säuren von mittlerer Konzentration. PMMA gehört zu den wenigen Polymeren, die beim Erhitzen wieder in die Monomere zerfallen, die dann wieder für eine Repolymerisation genutzt werden können [1].

Otto Röhm gilt als der Erfinder von Plexiglas. Er hatte sich nach der Entwicklung eines neuartigen Gerbereihilfsmittels als erfolgreicher Unternehmer in Darmstadt niedergelassen, wo er zusammen mit seinem Mitarbeiter Walter Bauer anfang, die Polymerisation von Acrylsäure-Derivaten zu untersuchen [2]. Ziel war die Herstellung von Verbundglas für die aufstrebende Automobilindustrie. Mitunternehmer war Otto Haas, ein Banker, der schon frühzeitig das Unternehmen in den USA (Philadelphia) etablierte. Röhm und Bauer fanden, dass mit den untersuchten Acrylsäureverbindungen kein Verbundglas herstellbar war, dass jedoch Methylmethacrylat zwischen Glasplatten zu einem eigenständigen Material, einem organischen Glas, umgesetzt werden konnte. Es gelang ihnen, in so genannten Flachkammerverfahren die Polymerisation, insbe-

sondere die außerordentliche Wärmeentwicklung, so zu beherrschen, dass fehlerfreie PMMA-Platten entstanden, die 1932 erstmals am Markt präsentiert wurden.

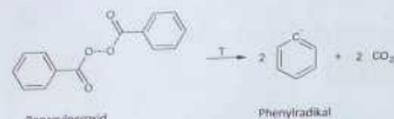
Polymethylmethacrylat ist ein Polymer aus der Klasse der Thermoplaste und wird durch radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) mit einem geeigneten Initiator wie beispielsweise Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN) oder Dibenzoylperoxid (BPO) erhalten (Abb. 1).

Heute werden Plexiglasplatten auf unterschiedlichen Wegen hergestellt. Plexiglas-GS (gegossen) wird mittels Kammerpolymerisationsverfahren hergestellt. Bei diesem Verfahren wird die Polymerisation in einer Flachkammer durchgeführt, die aus zwei Silikatglasscheiben und einer Dichtschnur besteht. In dieser wird ein mit Initiator versetztes Vorpolymerisat, ein viskoses Gemisch aus MMA und PMMA, zur Reaktion gebracht. Dagegen wird Plexiglas-XT durch Extrusion hergestellt. Beim Extrudieren werden Thermoplaste als Pulver oder Granulate eingesetzt und durch eine Schnecke in einen beheizten Zylinder befördert. Dabei wird der Kunststoff homogenisiert und verdichtet [3,4]. Hierbei ist die Eigenschaft von Thermoplasten, oberhalb der Glasatemperatur zu erweichen und zu verformen, von besonderer Bedeutung. In einem Temperaturbereich von 110 bis ca. 160 °C lässt sich PMMA in eine neue Form bringen. Diese kann durch rasches Abkühlen stabilisiert werden. Beim erneuten Erwärmen wird die ursprüngliche Form „von selbst“ wieder eingenommen. Dieses Phänomen ist als *Entropieelastizität* bekannt.

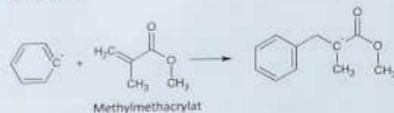
Während des Polymerisationsvorgangs wachsen die Polymerketten jeweils für sich. Das Kettenwachstum erfolgt dabei in stets unterschiedliche, wechselnde räumliche Richtungen. Die einzelnen Polymerketten bilden Knäuel, die die kleinste mögliche Oberfläche einzunehmen versuchen und mit anderen Polymerketten verhak und verschlauft sind [5]. Unterhalb der Glasatemperatur verhält sich ein Thermoplast ähnlich wie ein Duroplast [6], während oberhalb der Glasatemperatur ein Verstrecken des Kunststoffs möglich ist. Dabei werden die einzelnen Polymerknäuel in Streckrichtung orientiert verformt. Da-

[a] C. Heller, Prof. Dr. M. Busker
Universität Flensburg
Abteilung für Chemie und ihre Didaktik
Auf dem Campus 1
24943 Flensburg
* E-Mail: Maïke.Busker@uni-flensburg.de

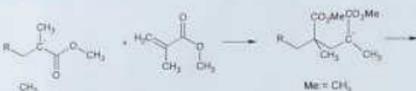
Radikalstart:



Kettenstart:



Kettenwachstum:



Kettenabbruch:

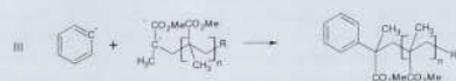
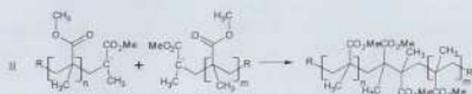


Abb. 1: Polymerisation von MMA

durch wirkt nun auf jedes orientiert verformte Polymerknäuel eine rückstellende Kraft. Durch Abkühlen unterhalb der Glas-temperatur wird die verstreckte Form des Kunststoffs fixiert. Beim erneuten Erwärmen wirken die Rückstellkräfte auf die Polymerknäuel und der verstreckte Thermoplast geht wieder in seine vorherige Form zurück.

Ein besonderes Beispiel für den Einsatz von Plexiglas[®] ist das Münchner Olympiastadion. Dort wurde biaxial gerecktes Plexiglas[®] für den Bau des Daches verwendet und dabei wurden die Eigenschaften von PMMA gezielt genutzt. Die biaxial gereckten PMMA-Platten sind in Aluminiumschienen eingespannt und damit an den Seiten fixiert. Bei einem Brand erweicht das gereckte PMMA durch die entstehende Wärme, zieht sich zusammen, reißt in der Mitte der Plexiglas[®]-Platte auf und zieht sich an den Rand der Platten zurück. Dadurch wird ein optimaler Rauchabzug gewährleistet und ein Temperaturstau vermieden, der die Konstruktion schädigen könnte.

Außerdem besitzt kammerpolymerisiertes PMMA die positive Eigenschaft, dass sich keine brennenden Tropfen des Kunststoffes bilden, wenn er in Brand gerät [7]. Der Kontext „Münchner Olympiastadion“ bietet einen möglichen Ausgangspunkt für den Chemieunterricht, von dem aus im Rahmen einer Unterrichtseinheit die Synthese von PMMA-Scheiben, das Verstrecken von PMMA sowie die Eigenschaften von PMMA, insbesondere im Brandfall, erarbeitet werden können. Ebenso kann das Recycling von PMMA im Unterricht thematisiert werden.

2. Experimente

In der Literatur werden Synthesen von Polymethylmethacrylat aus Methacrylsäuremethylester beschrieben, die auch im Schulunterricht einsetzbar sind. Zum einen werden Wege beschrieben, in denen Dibenzoylperoxid oder Azo-bis(isobutyronitril) (AIBN) als Radikalstarter verwendet werden [7]. Dieses Verfahren eignet sich aufgrund des Siedevorgangs nicht zum Herstellen klarer Scheiben, da Gasblasen den Kunststoff aufschäumen und durchsetzen. Zum anderen findet sich in der Literatur auch die Möglichkeit, Plexiglas-Scheiben herzustellen [8]. Hier wird AIBN als Radikalstarter verwendet und die Polymerisation in einer Kammer aus Glasscheiben, die nach oben hin geöffnet ist, durchgeführt. Bei der Verwendung des Starters AIBN ergibt sich die Problematik, dass die Beschaffung über den Chemikalienhandel nur bei einer Übernahme von hohen Transportkosten möglich ist. Die nach diesem Verfahren hergestellten Plexiglas-Scheiben sind mit kleinen Blasen leicht durchsetzt.

Zum Recycling von PMMA finden sich ebenfalls bereits Möglichkeiten, dieses im Experiment zu zeigen [1]. Hierzu werden PMMA-Abfälle zerkleinert und in einem Reagenzglas erhitzt. Ab einer Temperatur um 150 °C beginnt PMMA zu zerfallen. Das entstehende Methylmethacrylat kann mittels einer Kühlfalle aufgefangen werden.

Im Folgenden wird die Herstellung von Plexiglas-Scheiben beschrieben, bei denen als Radikalstarter BPO in Form einer im Yachtbedarf erhältlichen Paste verwendet wird, um die Zugänglichkeit zu erleichtern. Mit den nun beschriebenen Experimenten können blasenfreie, klare Scheiben erhalten werden.



Maïke Busker studierte an der Universität Oldenburg die Fächer Chemie und Mathematik für das Lehramt an Gymnasien und promovierte im Arbeitskreis von Prof. Dr. Ilika Parchmann (Oldenburg, Kiel). Nach ihrer Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Leibniz-Institut für die Pädagogik der Naturwissenschaften und Mathematik (IPN) in Kiel wechselte sie an die Universität Flensburg. Dort ist sie seit Oktober 2010 Juniorprofessorin für Chemie und ihre Didaktik.



Cathrin Heller studierte die Fächer Chemie und Mathematik an der Universität Flensburg. 2013 hat sie ihr Studium mit dem Master of Education für das Lehramt an Realschulen abgeschlossen. In ihrer Bachelor-Arbeit beschäftigte sie sich mit Experimenten zum Polymethylmethacrylat.

2.1 Herstellung von Plexiglas-Scheiben

Nach einer Rezeptur der Evonik Industries AG wurden PMMA-Scheiben im DIN A4-Maßstab nach dem Kammerpolymerisationsverfahren, das eine optimale Abfuhr der Reaktionswärme gewährleistet, hergestellt.

Versuch 1: Herstellung von Plexiglas-Scheiben

Geräte und Chemikalien: 400-mL Becherglas, Trichter evtl. mit Schlauch, Spatel, Pasteurpipette, Wasserbad mit Thermostat (alternativ: Wasserbad mit Heizplatte und Kontaktthermometer), Temperofen (laborüblicher Trockenschrank), 2 Glasscheiben (hier: DIN A4-Größe, 8 mm Stärke), 14 große Leimzwingen, 1 kleine Leimzwinde, Dichtschnur gewünschter Stärke (kompressibel; ideales Material ist PVC), Methylmethacrylat (MMA, frisch destilliert) (F, Xi), Dibenzoylperoxid (BPO) (E, Xi) (alternativ: BPO-Paste der Firma Yacht-care-Voschemie GmbH 3.95 €/50 g)

Durchführung: In einem Becherglas werden 0,26 g (1,16 mmol) BPO in 230 g (2,3 mol) MMA gelöst. Aus zwei Glasscheiben, einer Dichtschnur und Leimzwingen wird eine Polymerisationskammer hergestellt (Abb. 2). Das Gemisch wird in die vorbereitete Polymerisationskammer gefüllt, verschlossen und in einem Wasserbad bei 60 °C für 8 h belassen. Anschließend werden die Klammern entfernt und die Polymerisationskammer in den Trockenschrank gelegt. Hier erfolgt die Endpolymerisation bei 115 °C für 2 Stunden. Anschließend wird langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt. Hierzu wird die Polymerisationskammer auf den Labortisch gelegt. Danach kann die hergestellte PMMA-Scheibe aus der Polymerisationskammer gelöst werden. Alternativ zu reinem BPO kann auch mit einer BPO-haltigen Paste gearbeitet werden. Für den obigen Ansatz wird dann die BPO-Menge auf 0,52 g angepasst. Die Paste ist rot angefärbt, sodass man schwach rosafarbene Produkte erhält.

Beobachtungen: Das BPO bzw. die BPO-Paste löst sich in MMA. Es entsteht eine farblose bzw. leicht rosafarbene Lösung. Beim Abkühlen nach der Temperphase ist ein charakteristisches Knacken zu hören. Man erhält als Produkt eine farblose bzw. leicht rosafarbene, transparente, blasenfreie Scheibe, an die die Dichtschnur fest anpolymerisiert ist (Abb. 3).

Deutung: In der Wärme (60 °C) zerfällt BPO zu zwei Phenylradikalen unter Abspaltung von Kohlenstoffdioxid. Die Phenylradikale reagieren mit dem MMA nach dem Mechanismus der radikalischen Polymerisation zu Polymethylmethacrylat (PMMA) (vgl. Abb. 1). Durch Tempern bei 115 °C wird letztes Restmonomer umgesetzt. Da auf eine Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur erwärmt wird, erweicht das PMMA, sodass überschüssiges Monomer entweichen kann. Beim Abkühlen der Polymerisationskammer kühlen PMMA und Glas unterschiedlich schnell ab und bewegen sich dabei gegeneinander, was zu den typischen Knackgeräuschen führt.

Um einen Einsatz im Schulalltag zu ermöglichen, wurde eine Möglichkeit gesucht, die Rezeptur und die verwendeten Materialien anzupassen. Um die Reaktionszeit zu verkürzen, wurde in Anlehnung an Tausch et al. [8] eine Präpolymerisation durchgeführt.



Abb. 3: Selbsthergestellte PMMA-Scheibe

Versuch 2: Herstellung von Plexiglas-Scheiben in kleinerem Maßstab

Geräte und Chemikalien: 50-mL Becherglas, Einmalspritze mit Kanüle (10 mL), Spatel, Pasteurpipette, Reagenzglasclip, Heizplatte mit Kontaktthermometer, 400-mL Becherglas, große Kristallisierschale, Temperofen (laborüblicher Trockenschrank), 2 Objektträger mit Vertiefung, 10 Fold-Back-Klammern, Wäscheleine aus PVC ohne Stahlkern, Klebeband (z. B. Isolierpaste), Methylmethacrylat (MMA, frisch destilliert) (F, Xi), BPO-Paste (Vers. 1)

Durchführung: Es wird eine Polymerisationskammer aus zwei Objektträgern hergestellt, bei der eine Wäscheleine als Dichtschnur verwendet wird (Abb. 4). Die Kammer wird mit Hilfe von Fold-Back-Klammern verschlossen. Am oberen Ende der Polymerisationskammer kommt die Dichtschnur mit den Glaskanten der Objektträger in Kontakt. Um zu verhindern, dass die Wäscheleine bei der Herstellung und dem Schließen der Polymerisationskammer von den Objektträgern zerschnitten wird, ist jeweils eine kurze Seite des Objektträgers mit Klebeband angeklebt.

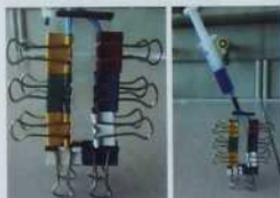


Abb. 4: Polymerisationskammer im Kleinmaßstab

In einem 50-mL Becherglas wird eine reiskorngroße Menge BPO-Paste in 4 mL frisch destilliertem MMA gelöst. Das Gemisch aus MMA und BPO wird in eine Einmalspritze mit Kanüle gezogen. Die überschüssige Luft wird aus der Spritze herausgedrückt und die Kanülenkappe wieder aufgesetzt. Die Spritze wird mit Kanüle in ein vortemperiertes Wasserbad (400-mL Becherglas) bei 90 °C gehängt. Damit die Spritze im Wasserbad eingetaucht bleibt, wird sie mit einer Reagenzglasclip gesichert. Nach maximal 20 Minuten wird die Spritze aus dem Wasserbad genommen. Die entstandene zähflüssige Masse wird durch die Kanüle in die vorbereitete kleine Polymerisationskammer gedrückt (siehe Abb. 4). Die Kammer wird verschlossen und in ein vortemperiertes Wasserbad (große Kristallisierschale) bei 75 °C gelegt. Dort verbleibt die



Abb. 2: Polymerisationskammer

Kammer für 30 Minuten. Anschließend wird diese mit den Klammern für 30 Minuten in einen Temperofen (Trockenschrank) bei 115 °C gelegt. Danach werden die Klammern entfernt und die Kammer wird langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Dazu wird die Kammer auf den Labortisch gelegt. Anschließend werden die Objektträger entfernt und das entstandene Produkt entnommen.

Beobachtungen: Die BPO-Paste löst sich in MMA. Es entsteht eine farblose bzw. leicht rosafarbene Flüssigkeit. Bei der Polymerisation in der Einwegspritze entweichen Blasen. Nach dem ersten Polymerisationsschritt ist eine viskose Flüssigkeit entstanden. Beim Abkühlen nach der Temperphase ist ein charakteristisches Knacken zu hören. Man erhält als Produkt eine farblose bzw. leicht rosafarbene, transparente, blasenfreie Scheibe, an die die Dichtschnur fest „anpolymerisiert“ ist.

Deutung: Analog wie in Versuch 1. Die aus der Spritze entweichenden Blasen bestehen aus MMA. MMA hat eine Siedetemperatur von 101 °C, sodass bei 90 °C der Dampfdruck in der Spritze so groß wird, dass gasförmiges MMA entweicht. Somit muss eine größere Menge an MMA-BPO-Gemisch zu Beginn eingesetzt werden als für die Füllung der Kammer gebraucht wird.

2.2 Experimente zur Entropieelastizität

Seit den 1960er Jahren sind Metalle mit einem sog. Formgedächtniseffekt (Memory-Metalle) bekannt. Ein Beispiel ist hierfür die Legierung Nitinol (Nickel-Titan-Legierung) [9]. Werden solche Metalle verformt und anschließend über eine Übergangstemperatur hinaus erwärmt, gehen diese wieder in ihre ursprüngliche Form zurück. Dieses Formgedächtnis beruht auf einem diffusionslosen Strukturwechsel zwischen zwei Kristallstrukturen, der martensitischen sowie der austenitischen Struktur. In der martensitischen Struktur kann eine Verformung des Metalls in der Kristallstruktur durch die Bildung von Zwillingkristallen oder deren Entzwilligung ausgeglichen werden [9, 10]. Bei einer Erwärmung oberhalb der Übergangstemperatur geht die Kristallstruktur in die austenitische Struktur über. So wird ermöglicht, dass Memory-Metalle wieder in ihre ursprüngliche Form zurückgehen. [9, 10].

Bei Plexiglas-Scheiben ist ein ähnliches Formgedächtnis zu beobachten. Wird Plexiglas bis oberhalb der Glasübergangstemperatur erwärmt, dann verformt und zügig abgekühlt, verbleibt das Plexiglas in seiner neuen Form. Bei der erneuten Erwärmung bis oberhalb der Glasübergangstemperatur geht dann das Plexiglas wieder in seine erste ursprüngliche Form zurück. Dieser Effekt beruht auf der Entropieelastizität [11]. Im Folgenden soll dies in Experimenten und in einem Modellversuch näher betrachtet werden.

Versuch 3: Recken von Plexiglas-Scheiben

Geräte und Chemikalien: PMMA-Streifen (ca. 2 × 15 cm) (selbst hergestellt oder Plexiglas® XT oder Plexiglas® GS), Ofen bzw. Bunsenbrenner, 2 Schlauchklammern, Wagenheber als Streckvorrichtung, kleine Leimzwingen, Heißluftfön, Handschuhe, Zangen

Durchführung: Die PMMA-Streifen werden in die Schlauchklammern eingespannt. Damit der Streifen fest in den Schlauchklammern eingespannt ist, wird er für 20 Minuten bei 160 °C im Ofen erwärmt. Dabei erweicht der Streifen, sodass die Klammern fester angezogen werden können. Der Streifen wird ein weiteres Mal für 20 Minuten bei 160 °C erwärmt. So kann der PMMA-Streifen mit Muskelkraft (Achtung: Handschuhe notwendig) verformt werden.

Um große Streckungen zu erreichen, kann der Streifen mit einem Wagenheber gereckt werden: An dem Streifen werden wie oben beschrieben Schlauchklammern angebracht. An dem Wagenheber müssen geeignete Halterungen angebracht



Abb. 5: Recken von PMMA-Streifen mit Hilfe eines Wagenhebers. Für eine bessere Standfestigkeit wurde der Wagenheber auf einer Holzplatte angebracht.

werden (Abb. 5), in die die Schlauchklammern hinein fassen. Während des Streckvorgangs wird der Streifen vorsichtig mit einem Bunsenbrenner erwärmt. Dabei ist auf eine gleichmäßige Erwärmung zu achten. Anschließend wird rasch (z. B. im Wasserbad) abgekühlt.

Beobachtungen: Beim Erwärmen erweicht der PMMA-Streifen und lässt sich verformen. Nach dem Abkühlen behält der gereckte PMMA-Streifen seine neue Form (Abb. 6).



Abb. 6: links: ungerecktes und zur Spirale gerecktes selbsthergestelltes PMMA, rechts: mit dem Wagenheber gerecktes und ungerecktes Plexiglas® GS

Deutung: PMMA gehört zu den Thermoplasten und hat je nach Herstellungsart eine Glasübergangstemperatur von 102 °C (extrudiert) und 115 °C (kammerpolymerisiert). Wird auf Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur erwärmt, geht PMMA vom thermoplastischen in den thermoelastischen Zustand über und ist verformbar. Durch rasches Abkühlen wird dieser Zustand „eingefroren“ und die neue Form bleibt erhalten.

Anmerkung: Auch die selbsthergestellten Scheiben im Kleinstmaß lassen sich verrecken. Hierzu wird die anpolymerisierte Dichtschnur zunächst abgeschnitten. Die kleine Scheibe kann dann entweder im Trockenschrank bei 160 °C oder mit einem Heißluftfön vorsichtig erwärmt werden. Anschließend kann die Scheibe mit Hilfe zweier Zangen gereckt werden.

Versuch 4: Rückverformung der gereckten und verformten Plexiglas-Scheiben

Geräte und Chemikalien: gereckter PMMA-Streifen, Ofen, Lineal

Durchführung: Die Länge des gereckten PMMA-Streifen wird gemessen. Anschließend wird der Streifen im Ofen auf 160 °C erwärmt. Dabei wird regelmäßig die Länge gemessen.

Hat man eine Spirale o.ä. erzeugt, wird die Rückverformung der Spirale beobachtet.

Beobachtungen: Beim Erwärmen schrumpft der PMMA-Streifen und hat am Ende die Länge des ungereckten Zustandes erreicht. Die Spirale verformt sich in den ursprünglichen Streifen zurück (Abb. 7).

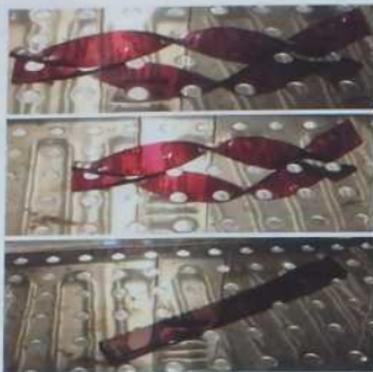


Abb. 7: Rückverformung von gerecktem Plexiglas® GS

Deutung: PMMA ist ein hochmolekulares, schwach vernetztes, amorphes Polymer. Als solches weist es oberhalb der Glasstemperatur entropielastisches Verhalten auf. Durch das Recken wurden die Polymerketten aus dem Gleichgewichtszustand (Knäuel) entfernt und in einen gestreckten, orientierten Zustand gebracht. Wird im gereckten Zustand rasch abgekühlt, werden die Polymerketten gestreckt „eingefroren“. Beim erneuten Erwärmen erweicht das PMMA wieder und aufgrund der Rückstellkräfte schrumpft die Polymerkette wieder in den entropisch günstigeren Gleichgewichtszustand (Knäuel).

Versuch 4a: Modellversuch zur Entropielastizität

Um das Phänomen der Entropielastizität zu verdeutlichen, kann auf folgendes Modell zurückgegriffen werden: Die Polymerketten werden durch Spiralschlüsselbänder dargestellt, die zu einem regellosen, dichten Netzwerk verflochten sind (Abb. 8). Um die Bänder zu befestigen, werden in zwei an

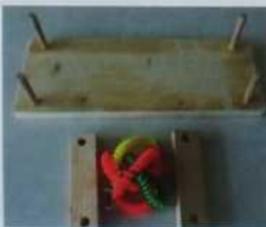


Abb. 8: Modellversuch zur Entropielastizität



Abb. 9: Rückverformung im Modellversuch

beiden Enden durchbohrten Holzbrettern jeweils vier Haken hineingedreht. Zusätzlich wird eine Halterung benötigt, die in allen vier Ecken einen Holzstift hat, so dass die durchbohrten Bretter darauf gesteckt werden können.

Das Modell wird mit einem Föhn erwärmt. Unter Einfluss der Wärme lassen sich die Schlüsselbänder leicht dehnen. Im gedehnten Zustand lässt sich das Modell dann auf die Halterung stecken. Das Modell wird nun für 15 Minuten ins Tiefkühlfach gelegt. Anschließend wird das Modell von der Halterung abgenommen. Die Dehnung bleibt bestehen. Es wird nun wieder mit einem Föhn erwärmt und der Schrumpfvorgang kann beobachtet werden (Abb. 9).

2.3 Experimente zum Brandverhalten

Um den Einsatz von PMMA beim Bau des Münchner Olympiastadions weiter im Unterricht aufzugreifen, können die selbst hergestellten oder im Handel erworbenen PMMA-Produkte hinsichtlich ihres Brandverhaltens untersucht werden.

Versuch 5: Verhalten von gerecktem PMMA im Brandfall

In einem ersten Versuch kann die Verwendung von PMMA als Verglasung des Münchner Olympiastadions modellhaft betrachtet werden. Hierzu wird das Brandverhalten von gereckten PMMA-Streifen untersucht, die fest in Reckrichtung eingespannt sind.

Geräte und Chemikalien: gereckter PMMA-Streifen, Stativmaterial, Bunsenbrenner, Hebebühne

Durchführung: Der gereckte PMMA-Streifen wird mit den Schlauchklemmen in zwei Stative eingespannt. Dabei sind die Stative miteinander über Stativstangen zu verbinden. Dann wird von unten mit einem Bunsenbrenner erwärmt, ohne dass die Flamme den Streifen berührt.

Beobachtungen: Es bilden sich Blasen, der Streifen wird schmaler. Dabei bleibt aber die Dicke des Materials erhalten. Schließlich reißt der Streifen, die Enden bewegen sich augenblicklich aus der Kernhitze der Brennerflamme heraus (Abb. 10).



Abb. 10: Brandverhalten von gerecktem Plexiglas

Deutung: Der gereckte PMMA-Streifen befindet sich in einem entropisch ungünstigen Zustand. Durch Erwärmen werden Temperaturen oberhalb der Glasstemperatur erreicht. Der Streifen ist durch das Einspannen daran gehindert, in den entropisch günstigen ungereckten Zustand zurückzuschrumpfen. Da aber die Rückstellkräfte im Streifen vorhanden sind, schrumpfen erst nur wenige Polymerketten zurück (schmäler werdender Streifen) und schließlich reißt der Streifen an der schwächsten, schmalsten Stelle auf. Die Enden schrumpfen nicht auf ganzer Länge zusammen, da sie nur punktuell erhitzt werden und nur im erwärmten Bereich Rückstellkräfte herrschen.

Wenach 6: Bestimmung der Zündtemperatur

In einem weiteren Versuch kann der Ertrag nachgefragt werden, an welcher Temperatur PMMA sich zündet.

Glas- und Chromstiele 2 angelegte PMMA-Stäbchen (ca. 2 x 10 cm), Stativständer, Bismutferran, Bismutblech, Zerstossmühle mit Mörser.

Herstellung: Der angelegte PMMA-Streifen wird in Schmelztemperatur eingeweicht und mit einem Ende an Stahl befestigt. Das andere Ende wird als Stützmaterial vor einem abgemess. Das Temperatüröfen wird zunächst des Ströfers angebracht. Stöfer und Temperatüröfen werden auf 30°C über die Bismutferranthermoelemente eingestellt. Der Stöfer wird vorsichtig von unten erhitzt und die Temperatur langsam erhöht. Sobald der Bismut mit Hilfe der Hebelwirkung leichter als das PMMA-Stäbchen heruntergedrückt wird. Die Temperatur wird schrittweise regelmäßig abgelesen. Sobald sich das PMMA-Stäbchen zündet hat, wird mit Wasser gelöscht.

Beobachtung: Beim selbst zündenden Plexiglas ist ab einer Temperatur von ca. 270°C eine Blauschmelze zu beobachten. Bei weiterer Temperaturerhöhung verstärkt sich diese Blauschmelze. Bei Temperaturen über 300°C zerspringt sich der Stöfer. Er bricht auf schwach rotglühender Harzteil. Schwärzchen sind nicht zu beobachten. Der Stöfer löst sich mit Wasser oder durch einfaches Aufheben leichter (Abb. 11).



Abb. 11: zündendes PMMA wird mit Wasser gelöscht

Deutung: Die Zündtemperatur ist die niedrigste Temperatur, bei der die Erfindung eines brennbaren Stoffes mit Luft eintritt. Der Literaturwert der Zündtemperatur von PMMA liegt zwischen 415 und 430°C je nach Herstellungsart und Zündmethode (12). So ergibt man mit der einfachen Apparatur einen Wert für die Zündtemperatur, der 8–10% von dem Literaturwert abweicht, der in einer geeigneten Apparatur gemessen werden ist. Die Brandverhalten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Eigenschaften überein.

3. Didaktische Einordnung

Kunststoffe gehören zur klassischen Thematik der Chemieunterrichts. Sowohl in der Sekundarstufe wie auch in der Se-

kundarstufe II werden Kunststoffe im Unterricht behandelt. Dabei ist der Thermozirkel durch die sehr rasche, unregelmäßige Verformbarkeit im alltäglichen Alltag insbesondere bei niedrigen Temperaturen die Chemie für den Alltag sehr wichtig. Die Bedeutung der Chemie für den Alltag ist im alltäglichen Leben durch die Verwendung von Kunststoffen, die in der Natur nicht vorkommen, sehr deutlich zu sehen. Die Kunststoffe sind durch die Verformbarkeit, die sie besitzen, sehr vielseitig einsetzbar. In der Natur gibt es keine Kunststoffe, die so vielseitig einsetzbar sind, wie die Kunststoffe.

In dieser Hinsicht können die dargestellten Experimente einen weiteren Beitrag dazu leisten, die Bedeutung der Chemie für den Alltag weiter zu verdeutlichen. Besonders wichtig ist die Verformbarkeit und die Verformbarkeit der Kunststoffe. Die Verformbarkeit der Kunststoffe ist ein wichtiger Faktor für die Verformbarkeit der Kunststoffe. Die Verformbarkeit der Kunststoffe ist ein wichtiger Faktor für die Verformbarkeit der Kunststoffe. Die Verformbarkeit der Kunststoffe ist ein wichtiger Faktor für die Verformbarkeit der Kunststoffe.

Dank

Ulrich Dörmig für die Durchföhrung des Gesetzbereichs Pöhrmann-Schöner, und dem Deutschen Kunststoff-Institut in Darmstadt für die zur Verfügung gestellte Monomeren Charakteristika und die ursprüngliche Plexiglas®-Reiniger.

Literatur

- (1) Göttsch, W., Jansen, W., Wollenshagen, R. G. (1984) Handbuch der organischen Chemie, 2. Aufl., Band 13, Kunststoffe, VCH Verlag, Weinheim, 309–311.
- (2) Göttsch, W. G. (1974) Dr. Otto Keller Chemie und Verarbeit. Kunststoffe, Göttsch, W. G., Weinheim, 75.
- (3) Schmidt, G. (1971) Eigenschaften und Verformbarkeit der Kunststoffe, VCH Verlag, Weinheim, 75.
- (4) Zimmert, R., Kahl, W., Kahl, G., Göttsch, W. (1971) Chemie der Kunststoffe – Theorie und Praxis, Bd. 1, 5. Aufl., VCH Verlag, Weinheim, 307.
- (5) Lehmann, S. (1984) Reaktion Eigenschaften von Kunststoffen, Dr. Dietz, W. G. (1984) Die organische Chemie der Kunststoffe, VCH Verlag, Weinheim, 13–14.
- (6) Voss, H. G. (2001) Kunststoffkunde – Physikalische Grundlagen und Eigenschaften, VCH Verlag, Weinheim, 308–311.
- (7) Lehmann, S., Schmidt, J. (1971) Kunststoffkunde, 2. Aufl., VCH Verlag, Weinheim, 307–311.
- (8) Jandt, W. W., Göttsch, W. (1984) Kunststoffkunde, VCH Verlag, Weinheim, 307–311.
- (9) Biele, H. G. (1984) Eigenschaften, die sich an den Polymeren zeigen, VCH Verlag, Weinheim, 307–311.
- (10) Biele, H. G. (2001) Kunststoffkunde – physikalische Grundlagen, VCH Verlag, Weinheim, 307–311.
- (11) Göttsch, W. G. (1971) Chemie und Physik der Kunststoffe, VCH Verlag, Weinheim, 307–311.
- (12) Voss, H. G. (1971) Kunststoffkunde, Band 13, Polymerkunde, VCH Verlag, Weinheim, 307–311.

Eingereicht am 31. Dezember 2012

Angenommen am 20. April 2013

Online veröffentlicht am 20. Januar 2014