

PS und SAN

Herstellung, Eigenschaften und bedeutende Anwendungen heute

André Nestler, SS 08

Gliederung

1	Definition: Thermoplaste.....	2
2	Polystyrol (PS).....	3
2.1	Herstellung	3
2.2	Arten von Polystyrol.....	5
2.3	Geschäumtes Polystyrol (EPS)	7
2.4	Eigenschaften und Verwendung.....	9
3	Styrol-Acrylnitril (SAN).....	11
3.1	Herstellung	11

Einstieg: Die meisten Produkte aus dem Alltag, wie Joghurt-Becher, CD-Hüllen, Einkaufskisten, Styropor, usw., bestehen aus PS/SAN. Doch oftmals wissen auch Chemie-Lehrer kaum, wie diese Stoffe chemisch aufgebaut sind.



Abb. 1: CD-Hülle [4]



Abb. 2: Joghurt-Becher [4]



Abb. 3: Klapp-Box [4]

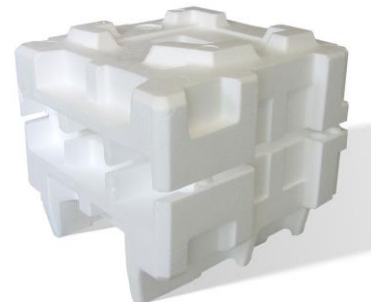


Abb. 4: Styropor [4]

PS und SAN sind geläufige Abkürzungen in der Chemie für:

- PS = **P**oly**S**trol
- SAN = **S**trol-**A**cryl**N**itril

1 Definition: Thermoplaste

Fas alle Kunststoffe aus dem Alltag sind Thermoplaste. So gehören auch PS und SAN zu den Thermoplasten. Das wesentliche Unterscheidungsmerkmal zwischen Thermoplasten, Duroplasten oder Elastomeren ist die Quer-Vernetzung.

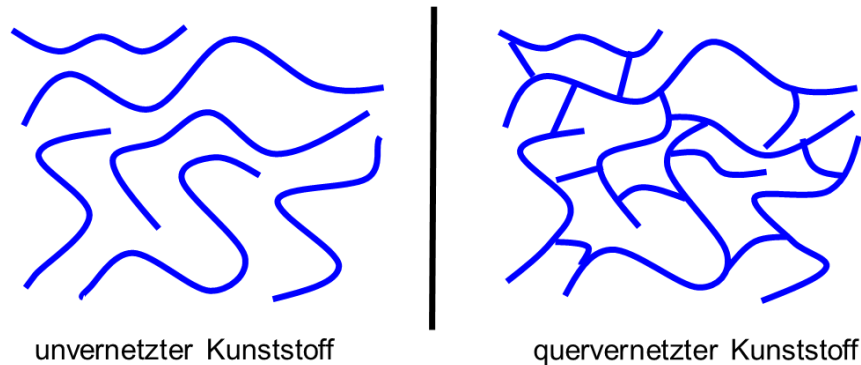


Abb. 5: Quer-Vernetzung Kunststoffe.

Thermoplasten fehlt die Quer-Vernetzung, die einzelnen Molekül-Ketten sind also nicht durch chemische Bindungen, sondern nur durch zwischen-molekulare Kräfte miteinander verbunden. Bei Erwärmung sind Thermoplaste formbar, denn mit zunehmender Temperatur nimmt die Bewegung der langen Molekül-Ketten zu und sie können gut aneinander vorbeigleiten. Der Kunststoff wird weich und schmilzt schließlich. Im Gegensatz dazu besitzen Duroplaste eine stark ausgeprägte Quer-Vernetzung, sie sind deshalb nicht verformbar und zersetzen sich bei großer Hitze.

Versuch:

Ziel: Es soll aufgezeigt werden, dass es sich bei PS um Thermoplaste handelt.

Material:

- CD-Hülle, schwarze Unterseite
- Feuerzeug

Durchführung: CD-Hülle unter leichtem Druck mit einem Feuerzeug langsam erwärmen.

Beobachtung: Der Kunststoff verformt sich.

Interpretation: Mit zunehmender Temperatur nimmt die Bewegung der langen Molekül-Ketten zu. Da sie nicht vernetzt sind, können sie gut aneinander vorbeigleiten.

Sicherheitshinweis: Beim Erwärmen mit dem Feuerzug ist darauf zu achten, dass der Kunststoff nicht anbrennt, es entstehen sonst giftige Dämpfe (Benzol).

2 Polystyrol (PS)

Polystyrol (PS) ist ein thermoplastischer Massen-Kunststoff. Er wird in der Industrie entweder als thermoplastischer Werkstoff oder als Schaumstoff (Styropor) eingesetzt.

2.1 Herstellung

PS wird in der Regel durch Polymerisation von Styrol gewonnen.

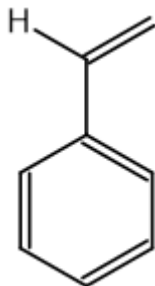


Abb. 6: Struktur-Formel des Monomers Styrol.

Im Styrol-Molekül sind die aromatische und die olefinische Einheit kombiniert. Für die Polymerisation ist aber nur die olefinische Einheit entscheidend.

Styrol wurde erstmals 1839 vom Berliner Apotheker Eduard Simon entdeckt, als er das Harz der Storax-Pflanze (ein Baum aus Vorder-Asien, *Liquamber orientalis*) im Wasserdampf destillierte und sich wider Erwarten eine zähe Masse bildete. Eigentlich hätte die Substanz verdampfen müssen, doch es bildete sich eine gallertartige, zähflüssige Substanz. Für Simon kam deshalb nur der Sauerstoff als Reaktionspartner in Frage und er nannte die Substanz deshalb Styroloxid.

Um 1845 wurde von J. Blyth und A.W. von Hofmann bewiesen, dass es sich dabei um keine Oxidation handelte und die Substanz wurde in Metastyrol umbenannt. 1866 wurde die Bildung von Metastyrol aus Styrol erstmals von M. Berthelot als Polymerisation bezeichnet. Doch erst H. Staudinger deckte in den 1920ern die Mechanismen der Polymerisation vollständig auf und bewies, dass sich durch das Erwärmen von Styrol ein Makromolekül bildete. Seither spricht man von Polystyrol.

Erst in den 1930ern gelang bei IG Farben die großtechnische Herstellung von Styrol, denn ein großes Problem bestand darin, dass schon bei geringer Erwärmung eine ungewollte Polymerisation einsetzt.

Styrol wird heute hauptsächlich synthetisch hergestellt, da es nur zu geringen Anteilen im Crack-Benzin vorkommt und nur so der weltweite Bedarf gedeckt werden kann. Es wird überwiegend durch katalytische Dehydrierung aus Ethylbenzol (an Misch-Oxiden bei hoher Temperatur) gewonnen.

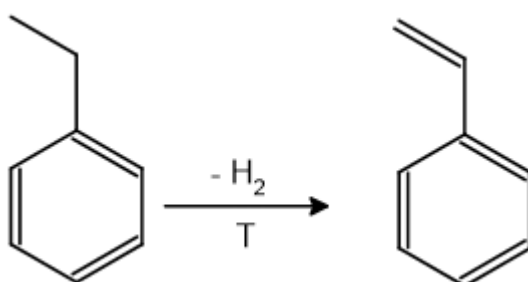


Abb. 7: Herstellung von Styrol aus Ethylbenzol.

Wie erwähnt neigt Styrol dazu, spontan, ohne Initiator-Zugabe, thermisch zu polymerisieren. Deshalb wird für Transport und Lagerung von Styrol ein Inhibitor zugesetzt, der die

thermische Polymerisation unterdrückt. Als Inhibitor kommt dabei TBC (4-tert-Butyl-1,2-dihydroxybenzol) zum Einsatz.

Polymerisation:

Styrol kann radikalisch, kationisch, anionisch oder mit Ziegler-Natta-Katalysatoren polymerisiert werden.

Die wichtigste technisch durchgeführte Polymerisation ist die radikalische Polymerisation, die entweder thermisch oder durch Radikal-Starter (z.B. 1,1-Bis-(tert-butylperoxy)-cyclohexan und 1,1-Bis-(tert-butyloxi)-3,3,5-trimethylcyclohexan) ausgelöst wird.

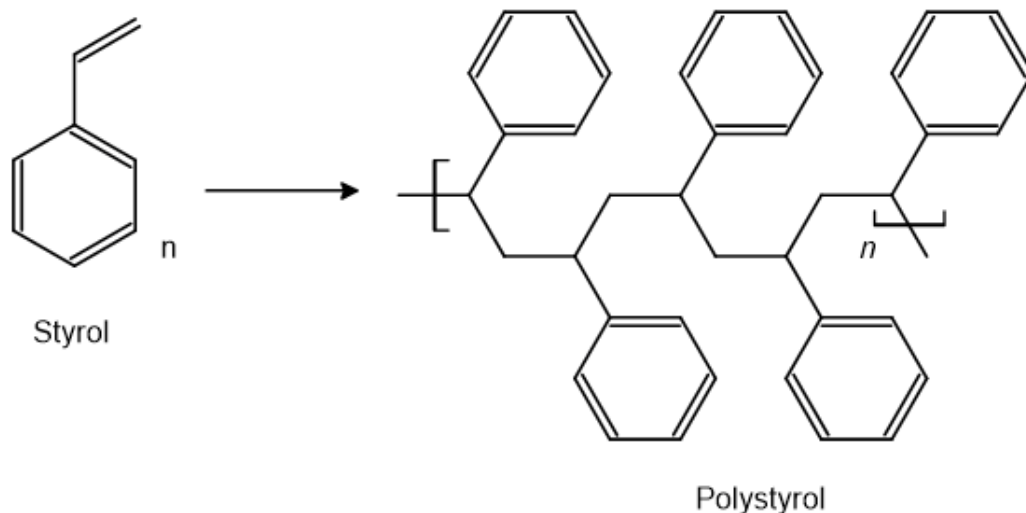


Abb. 8: Polymerisation von Styrol.

Die Reaktion verläuft exotherm (74,5 kJ/mol) und findet in Rührkessel- und Turm-Reaktoren sowie in Reaktor-Kaskaden statt. Die Anlagen arbeiten kontinuierlich in Masse. Die entstehende Wärme wird durch Reaktor- und Siede-Kühlung abgeleitet. Zudem wird Styrol gekühlt dazugegeben.



Abb. 9: Turm-Reaktor, Anlage zur Herstellung von Polystyrol [7]

Anschließend wird im Entgaser das ca. 230°C heiße, hochviskose Produkt von nicht umgesetztem Styrol befreit und anschließend in einem Unterdruck-Behälter entspannt. Die

verdampften Produkte kondensieren und werden dem Prozess wieder zugeführt (Umsatz: ca. 90%).

Anschließend findet eine Aufarbeitung zu Granulat für die weiterverarbeitende Industrie statt.



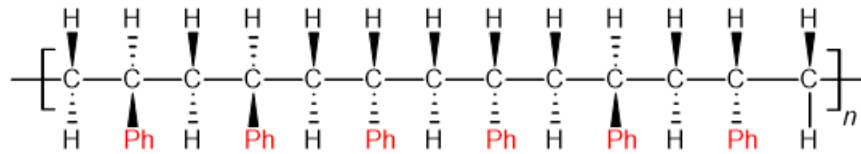
Abb. 10: Polystyrol-Granulat [4]

2.2 Arten von Polystyrol

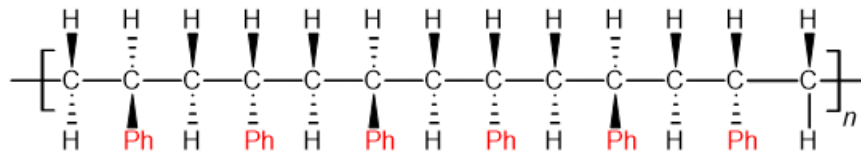
Es sind drei verschiedene Arten von Polystyrol bekannt, welche sich in ihrer Taktizität unterscheiden. Die Taktizität (von griech. taxis = Anordnung) beschreibt die Art und Weise, wie vorhandene Reste an der Haupt-Kette von Kunststoff-Molekülen hängen. Die Taktizität beeinflusst entscheidend die Eigenschaften des Kunststoffes, wie z. B. Härte, Form-Beständigkeit, Wärme-Leitfähigkeit, Schmelzpunkt bzw. Glasübergangstemperatur.

Durch die Polymerisation gehen die Kohlenstoff-Atome der Monomere von einem sp^2 in einem sp^3 hybridisierten Zustand über und so gibt es für jeden Substituenten, der an einem C-Atom der Haupt-Kette hängt, zwei verschiedene Möglichkeiten. Entweder er ragt in Bezug auf die Haupt-Kette nach vorne oder er ragt nach hinten. Zeigen alle Substituenten nach vorn oder alle nach hinten spricht man von **isotaktisch**, zeigen alle Substituenten abwechselnd nach vorn und hinten von **syndiotaktisch** und sind alle Reste zufällig angeordnet von **ataktisch**.

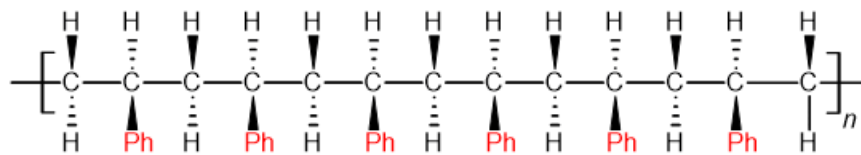
Bei der unter 2.1 beschriebenen radikalischen Polymerisation wird Standard-Polystyrol produziert, welches **ataktisch** ist. Aber es sind von PS auch **isotaktische** und **syndiotaktische** Einheiten bekannt.



ataktisches Polystyrol



syndiotaktisches Polystyrol



isotaktisches Polystyrol

Abb. 11: Verschiedene Möglichkeiten der Polymerisation.

Je gleichmäßiger die Moleküle aufgebaut sind, desto leichter bilden sie Kristalle, weil sie sich besser, platzsparender aneinanderlagern können. Die Kristallinität eines Kunststoffes hat entscheidende Auswirkungen auf die Eigenschaften eines Kunststoffes. Je kristalliner ein Kunststoff ist, desto härter, aber auch spröder ist er. Zudem nimmt der Schmelzpunkt zu, weil aufgrund der gleichmäßigeren Anordnung der Moleküle eine höhere Energie zur Zerstörung des Kristallgitters nötig ist.

Ataktisches PS ist amorph, d. h. es besitzt kein Kristall-Gitter. Es besitzt somit auch keinen Schmelzpunkt, sondern eine Glasübergangstemperatur von ca. 100°C je nach Verarbeitung. Dagegen sind syndiotaktisches und isotaktisches Polystyrol kristallin und besitzen somit eine Schmelz-Temperatur. Im Fall des syndiotaktischem PS beträgt sie 270°C und im Fall von isotaktischem PS beträgt sie 240°C. Es ist zu beachten, dass die Glasübergangstemperatur nicht der Schmelz-Temperatur entspricht. Schmelzen findet bei Stoffen statt, welche kristallin sind. Durch Wärme-Zufuhr wird das Kristall-Gitter zerstört und man erhält eine ungeordnete Flüssigkeit. Doch Stoffe, welche schon im festen Zustand ungeordnet (amorph) vorliegen, benötigen keine Energie zum Zerstören des Kristall-Gitters, sie werden lediglich flüssig.

Will man Polymere herstellen, welche nur isotaktisch oder syndiotaktisch sind, muss eine stereoselektive Synthese durchgeführt werden. Dabei müssen die Monomere in einem bestimmten Mechanismus und aus einer bestimmten Annäherungsgeometrie miteinander reagieren können. Dies geschieht mit Hilfe stereoselektiver Katalysatoren, die von Karl Ziegler und Giulio Natta entwickelt wurden (Nobelpreis für Chemie 1963). Zu Ehren der beiden wird diese stereoselektive Polymerisation auch Ziegler-Natta-Polymerisation genannt.

Doch ataktisches Polystyrol, welches radikalisch hergestellt wird, hat derzeit den größten Markt-Anteil. Dies liegt daran, dass solche Katalysatoren sehr teuer sind und die Kristallisationsgeschwindigkeit von iso- und syndiotaktischen PS sehr gering ist. Ein weiterer Grund besteht darin, dass kristallines Polystyrol fast genauso spröde wie ataktisches ist und es sich somit nicht lohnt kristalline Spezies herzustellen, da PS ein Massen-Kunst-

stoff ist, welcher kostengünstig produziert werden muss. Um die schlechten Eigenschaften von reinem PS zu verbessern, werden oftmals andere Kunststoffe in bestimmten Verhältnissen als Copolymere zugesetzt. (siehe Kapitel 3).

2.3 Geschäumtes Polystyrol (EPS)

(EPS – Expanded PS, engl. expanded = ausgedehnt)

Das geschäumte PS wurde 1951 vom BASF-Chemiker Fritz Stastny beim Experimentieren mit PS-Splittern entdeckt. Man sagt, er füllte eine Schuhcreme-Dose zu einem Fünftel mit PS-Splittern und tauchte diese in kochendes Wasser. Das PS schäumte dabei auf und nahm die Gestalt der Dose an.

Der gängige Handelsname ist Styropor® (BASF). Die Rechte des Namens liegen seit 1990 beim IVH (Industrieverband Hartschaum e.V.), welcher auch die Qualität der Produkte kontrolliert. Denn nur Hersteller, welche expandierten Hartschaum (EPS) herstellen, dürfen ihr Produkt Styropor nennen.

Allgemeines:

- weiß und undurchsichtig,
- sehr leicht, besteht zu 98% aus Luft,
- besitzt eine geringe Elastizität und Wärme-Leitfähigkeit wie festes PS und wird deshalb als Verpackungsmaterial und Wärme-Dämmstoff verwendet.

Herstellung von Styropor:

(Das Herstellungsverfahren und die Abbildungen wurden mit geringen Änderungen von der Saint-Gobain Rigips GmbH übernommen) [4]

Die Herstellung von Styropor unterteilt sich in vier Stufen:

- Vorschäumen,
- Zwischen-Lagerung,
- Ausschäumen / Block-Schäumen,
- Zuschneiden.

Vorschäumen:

Im Vorschäumer wird das PS-Granulat (mit Treibmittel Pentan) mit Hilfe von Wasserdampf bei Temperaturen über 90°C vorgeschäumt. Dabei blähen die Perlen infolge des verdampfenden Treibmittels Pentan auf das 20 – 5-fache auf. Der Aufschäumungsgrad bestimmt die Roh-Dichte der Styropor-Platten ($10 - 35 \text{ kg/m}^3$) und hat entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften.



Abb. 12: Vorschäumen von Polystyrol-Granulat [4]

Zwischen-Lagerung:

Die vorgeschäumten Perlen werden einige Zeit in belüfteten Silos zwischengelagert. Dabei kühlen die Partikel ab und noch vorhandenes Treib-Mittel kann kondensieren. Nur so bekommen die vorgeschäumten Perlen die nötige Stabilität zur Weiter-Verarbeitung.



Abb. 13: Zwischen-Lagerung [4]

Aufschäumen / Block-Schäumen:

Die vorgeschäumten Perlen werden in quaderförmige Block-Formen (Metall-Formen, allseitig mit Dampf-Düsen ausgestattet) gefüllt und bei ca. 115°C mit Wasser-Dampf besprüht. Die Perlen schäumen weiter auf, werden plastisch und leicht klebrig und verbinden sich ("verschweißen") durch den von ihnen selbst ausgehenden Druck zu einem homogenen Schaumstoff-Block. Kompliziertere Form- und Verpackungsteile werden mit speziellen Werkzeugen (Negative) auch im Block-Verfahren einzeln geschäumt.



Abb. 14: Block-Schäumen [4]



Abb. 15: Styropor-Blöcke [4]

Platten-Schneiden:

Aus den großen Styropor-Blöcken werden mit Hilfe von mechanischen oder thermischen Schneide-Anlagen handelsübliche Styropor-Platten zugeschnitten. Anschließend erfolgen noch Rand- und Oberflächen-Profilierungen in weiteren Arbeitsschritten.



Abb. 16: Zuschneiden der Styropor-Blöcke [4]

2.4 Eigenschaften und Verwendung

Die Eigenschaften von PS können fast alle anhand kleiner Versuche demonstriert werden:

1. ist hart, farblos und spröde (Versuch: Zerschlagen einer CD-Hülle)
2. erkennbar am metallisch-knisternden Klang (Versuch: Zerschlagen einer CD-Hülle)

Versuch:

Ziel: Es soll die Sprödigkeit und der metallisch-knisternde Klang von PS gezeigt werden.

Material:

- dünne PS-Plastik (CD-Plastik)

Durchführung: Zerschlagen des Kunststoffes

Beobachtung: zerbricht splitterartig mit metallisch-knisternden Klang

Sicherheitshinweis:

beim Zerschlagen Leder-Handschuhe tragen, Schnitt-Gefahr; nicht direkt auf Personen richten – Splitter-Gefahr.

3. Verhalten gegenüber Lösemitteln:

- gegen Wasser, wässrige Laugen, Mineral-Säuren und Alkohole beständig
- löst sich aber in unpolaren Lösemitteln.

Versuch:

Ziel: Es soll das Verhalten von PS gegenüber verschiedener Lösemittel gezeigt werden. Aus Gründen der Anschaulichkeit wird Styropor verwendet.

Material:

- 2 Bechergläser

Chemikalien:

- Styropor
- Wasser
- Propanon (Aceton)
CAS-Nr.: 67-64-1



Gefahr

H225, H319; H336, EUH066

P210, P240, P305+P351+P338,
P403+P233

Durchführung: Styropor einmal in ein Becherglas mit Wasser und einmal in ein Becherglas mit Aceton geben.

Beobachtung: Becherglas mit Wasser: Styropor bleibt unverändert. Becherglas mit Aceton: Styropor löst sich auf

Sicherheitshinweis: Schutzbrille tragen – Spritz-Gefahr

4. Dichte: ist schwerer als Wasser (Dichte: 1,04-1,09 g/cm³) (Versuch: PS-Splitter in ein Wasser-Glas geben)
5. in allen Farben einfärbbar
6. wärme-beständig bis 70°C (nur bedingt einsetzbar)
7. Standard-PS (ataktisches PS) liegt als amorpher Feststoff vor und besitzt keine Schmelz-Temperatur (Glasübergangstemperatur zwischen 80°-100°C)
8. Verbrennt mit leuchtend gelber, stark rußender Flamme (blumig, süßlicher Geruch nach Styrol).

Versuch:

Ziel: Verbrennen eines PS-Splitters

Material:

- PS-Splitter
- Brenner, Feuerzeug
- Tiegelzange

Durchführung: PS-Splitter mit der Tiegelzange kurz in die Flamme halten

Beobachtung: PS verbrennt mit leuchtend gelber, stark rußender Flamme

Sicherheitshinweis:

- Versuch nur im Abzug durchführen
- nur von Fach-Personal durchzuführen – Verbrennungsgefahr

Verwendung von PS in/als:

1. Lebensmittel-Verpackung (Joghurt-Becher, Milch-Flaschen)
2. Haushalts- und Spielzeug-Artikel (Kleider-Bügel, Wäsche-Klammern, CD-Hüllen)
3. Elektro-, Automobil- und Büromaschinen-Technik
4. Thermoplast-Spritzgießen

3 Styrol-Acrylnitril (SAN)

Da die Eigenschaften von reinem PS oft zu wünschen übriglassen, können durch Copolymerisation die Eigenschaften entscheidend verbessert / beeinflusst werden. Bei der Copolymerisation werden verschiedene Kunststoffe mit unterschiedlichen Eigenschaften zu einem einzigen Kunststoff vereint.

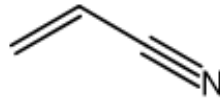


Abb. 17: Monomer Acrylnitril

Das Polymer Styrol-Acrylnitril (SAN) besteht aus den Monomeren Styrol und Acrylnitril. Die typische Zusammensetzung liegt aus physikalischen Gründen bei 70% Styrol und 30% Acrylnitril. Es sind aber auch andere Zusammensetzungen möglich.

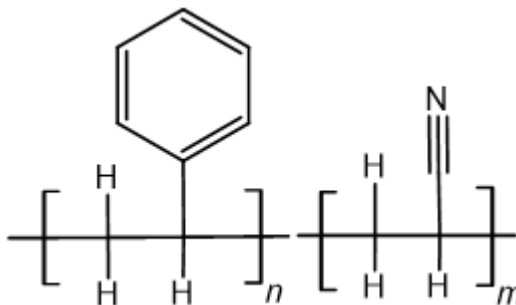


Abb. 18: Styrol-Acrylnitril-Copolymer (SAN)

Übliche Handelsnamen sind Luran® (BASF) und Tyril® (Dow Chemical).

3.1 Herstellung

Findet nach dem gleichen Verfahren wie PS durch Massen-Polymerisation statt. Universelle Polystyrol-Anlagen gestatten die abwechselnde Herstellung einer breiten Palette von Polystyrol-Kunststoffen. Als Rohstoffe wird bei SAN neben Styrol noch Acrylnitril in einem bestimmten Verhältnis zugegeben.

Eigenschaften von SAN:

- höhere Festigkeit, Oberflächen-Härte und Kratzfestigkeit als PS
- bessere chemische Beständigkeit als PS
- Temperatur-Beständiger als PS (bis 85% einsetzbar)
- spülmaschinen-geeignet
- gelbliche Eigenfarbe – es sind verschiedene mit blau/grau geschönte Farbtöne verfügbar

Verwendung im/als:

- Haushalts-Waren (Klarsicht-Teile für Küchen-Geräte, Salat-Schüsseln, Aufbewahrungsdosen, Mehrweg-Geschirr, Einbauteile für Kühlschränke)
- Sanitär-Bereich (Badezimmer-Garnituren, transparente Dusch-Kabinen, Verpackungen für Kosmetika)
- Schreib- und Zeichen-Geräte, Skalen
- Thermoplast-Spritzgießen

Quellen:

1. Keim, Wilhelm: Kunststoffe: Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen. 1. Auflage, 2006
2. Vollhardt, K. Peter C., Schore, Neil E.: Organische Chemie. 3. Auflage, 2000
3. <http://www.ivh.de>, 19.03.08
4. Quellen verschollen, 18.06.2020
5. <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/synthese.htm>, 18.07.08
6. http://www.cac-chem.de/felder_petrochemie_styrol.php, 19.03.08
7. <http://www.chemgapedia.de>, Anlage zur Herstellung von Polystyrol, 18.07.08 (Quelle verschollen, 18.06.2020)