

Station 6

Cellulose in Textilien und Kunststoffen

An dieser Station sollen die SuS die Verarbeitung von Cellulose zu verschiedenen cellulosischen Chemiefasern kennenlernen. Dabei stehen die Verwendungsvielfalt von Cellulosederivaten, die Herstellung einer Regeneratfaser sowie die Siliconisierung von Baumwolle im Mittelpunkt des Interesses.

Versuch 1: Herstellung einer Celluloidfolie und eines Celluloidplättchens

Zeit: ca. 45 Minuten

Arbeitsauftrag



Stelle eine Folie und ein Plättchen aus Celluloid her!

Geräte und Materialien

Becherglas (50, 100, 150 und 1000 ml), Eisbad, 3 Glasstäbe, große Pinzette, pH-Papier, Waage, großes Reagenzglas, Reagenzglasständer, Reagenzglashalter, Petrischale, Bunsenbrenner, Dreifuß mit Keramikplatte, Spatel, Tischtennisball, Watte aus 100% Baumwolle, verschiedene Produkte aus Celluloid

Chemikalien

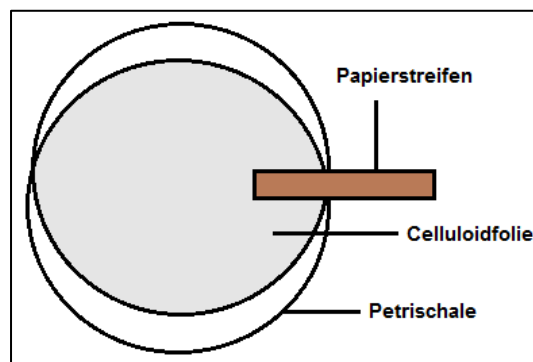
Eingesetzte Stoffe	Gefahrensymbole	H- und P-Sätze
Salpetersäure w = 65%		H: 272-290-314 P: 260-280-303+361+353-305+351+338-310
Konz. Schwefelsäure		H: 290-314 P: 303+361+353-305+351+338-301+330+331-309-310
Cellulosedinitrat		H: 228 P: 210-241-280-370+378
Campher		H: 228-315-319-335 P: 210-280-302+352-305+351+338-332+313-337
Butan-1-ol		H: 226-302-315-318-335+336 P: 210-280-302+352-305+351+338-310
Ethanol		H: 225 P: 210-233

Aceton		H: 225-315-EUH066-336 P: 210-260-280-233-243-271-305+351+338-304+340-312-337+313
Silikonspray		H: 220-280 P: 210-377-381

Durchführung

Zur Herstellung der Collodiumwolle wird ein Becherglas zur Kühlung in ein Eisbad gestellt. Darin werden 15 ml Salpetersäure und 30 ml Schwefelsäure vermengt. Nach Abkühlen der Nitriersäure werden 2 g locker gezupfte Watte zugegeben. Diese Mischung wird mit einem Glasstab für 10 Minuten gerührt. Danach wird die Watte mit einer Pinzette herausgenommen und unter fließendem Wasser neutral gespült. Die Watte wird getrocknet und locker auseinander gezupft. Zur Trocknung wird sie im Abzug zwischen saugfähigem Papier für 2-3 Tage aufbewahrt. Danach sollte die entstandene Collodiumwolle weiterhin wie beschrieben im Abzug aufbewahrt werden. Keinen Trockenschrank zur Trocknung verwenden! Collodiumwolle in keinem geschlossenen Gefäß aufbewahren ⇒ Explosionsgefahr!

Für die Herstellung der Celluloidfolie werden in ein großes Reagenzglas genau 0,2 g Collodiumwolle, 0,1 g Campher, 8 ml Aceton und 8 ml Butan-1-ol gegeben. Die Mischung wird im Wasserbad unter gelegentlichem Rühren solange erhitzt, bis sich die Collodiumwolle vollständig aufgelöst hat. Damit die Folie später besser abgezogen werden kann, wird die Petrischale mit etwas Silikonspray eingesprüht und ein Papierstreifen in die Petrischale gelegt, sodass die Hälfte des Streifens in die Folie integriert ist. Anschließend wird die Lösung aus dem Reagenzglas in die Petrischale gegossen und durch Schwenken verteilt. Zur Trocknung wird die Petrischale an den hinteren Rand des Abzuges gestellt.



Zum Vergleich wird auch ein Plättchen aus Celluloid hergestellt. Dazu werden in einem Becherglas 0,1 g Campher, 1 ml Aceton, 1 ml Ethanol und 0,4 g Collodiumwolle gegeben. Die Mischung wird wie oben solange im Wasserbad erhitzt, bis sich die ganze Collodiumwolle gelöst hat. Die entstandene zähflüssige Masse wird mit einem Spatel zusammengekratzt und aus dem Becherglas genommen. Die Masse ist noch plastisch verformbar, sodass sie in eine Form gepresst werden kann. Danach wird die Masse aus der Form herausgenommen und im Abzug getrocknet.

Beobachtungen

Die entstandene Collodiumwolle unterscheidet sich äußerlich nicht von der Watte.

Die Collodiumwolle löst sich langsam in der Mischung im Reagenzglas auf. Es entsteht eine dünne, durchsichtige Folie.

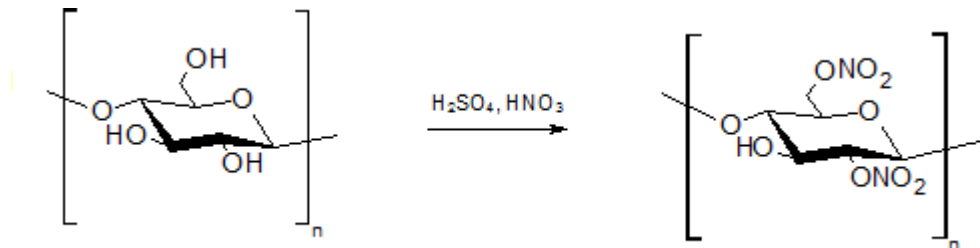
Das warme Celluloidplättchen ist noch plastisch verformbar. Nach der Trocknung ist das Celluloid sehr hart.

Auswertung

Bei der Herstellung der Nitriersäure läuft folgende Reaktion ab:



Bei der Reaktion entsteht das stark elektrophile Nitronium-Ion (NO_2^+), bei welchem die positive Ladung weitgehend beim Stickstoffatom lokalisiert ist [1]. Das Nitronium-Ion greift elektrophil die Hydroxygruppe der Cellulose an. Durch Abspaltung eines Protons entsteht Cellulosedinitrat (siehe Abb.).



Der Grad der Veresterung wird dabei von der Zusammensetzung der Nitriersäure bestimmt. Wird 65%ige Salpetersäure verwendet, werden nur zwei der drei vorhandenen Hydroxygruppen nitriert, sodass das Produkt Cellulosedinitrat bzw. Collodiumwolle erhalten. Wird rauchende Salpetersäure eingesetzt, erhält man das Cellulosetrinitrat, die Schießbaumwolle.

Cellulosedinitrat kann in einer Mischung aus Butan-1-ol und Aceton unter Wärmezufuhr in Lösung gebracht werden. Verdampfen die Lösungsmittel beim Trocknen der Folie, bilden sich erneut Bindungen zwischen den Cellulosedinitrat-Molekülen aus. Bei der Herstellung von Celluloid wird Campher als Weichmacher eingesetzt. Campher lagert sich dabei zwischen die Polymerstränge des Cellulosedinitrats an und verhindert damit die Ausbildung kristalliner Strukturen.

[1] Vollhardt, K. Peter C.; Schore, Neil E.: Organische Chemie. 5. Auflage, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, 2011.

Versuch 2: Herstellung von „Kupferseide“

Zeit: ca. 45 Minuten

Arbeitsauftrag

Stelle (ggf. aus dem bei Station 5 hergestellten Zellstoff) Kupferseide her!

Geräte und Materialien

Waage, Messzylinder (2 x 50 ml, 2 x 10 ml), Pasteurpipetten, Saugflasche (250 ml), Büchnertrichter, Rundfilter, Bunsenbrenner, Dreifuß mit Keramikdrahtnetz, Glasstab, Heizplatte, Spritzflasche, Becherglas (50 ml, 500 ml), Pinzette, Zellstoff oder Watte (auch möglich: frische Baumwolle, Vorreinigung notwendig),

Chemikalien

Eingesetzte Stoffe	Gefahrensymbole	H- und P-Sätze
Natronlauge w = 10%		H: 290-314 P: 280-305+ 351+338-406
Wasserstoffperoxid w = 30%		H: 302-318 P: 280-301+330+331-305+351+338-340
Propan-2-ol		H: 225-319-336 P: 210-303+361+353-305+351+338
Kupfer(II)-sulfat- Pentahydrat		H: 302-315-319-410 P: 273-302+352-305+351+338
Ammoniaklösung w = 20-25%		H: 290-314-335-400 P: 273-280-305+351+338-406
Natronlauge w = 32%		H: 290-314 P: 280-305+ 351+338-406
Verd. Schwefelsäure		H: 290-315-319 P: 302+352-305+351+338
Dest. Wasser	-	-

Durchführung

Bei Verwendung von Baumwollfasern werden zu ihrer Reinigung 2-3 g frisch gepflückte Baumwolle in ein 1000 ml Becherglas mit 30 ml Natronlauge und 30 ml 30%iger Wasserstoffperoxid-Lösung gegeben. Da der Reaktionsansatz zum Übersäuern neigt, wird zur Unterdrückung der Schaumbildung etwa 5 ml Propan-2-ol dazugegeben. Die Mischung wird für 10 Minuten auf dem Dreifuß über dem Bunsenbrenner erhitzt. Nach Abkühlen des Becherglases wird die gebleichte Baumwolle abgesaugt und zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Die so erhaltene Cellulose wird von noch vorhandenen Samen getrennt und getrocknet.

Zur Herstellung der Regeneratfaser werden in einem 50 ml Becherglas 3,2 g Kupfersulfat-Pentahydrat in 7,5 ml destilliertem Wasser unter geringer Wärmezufuhr auf der Heizplatte gelöst. Nach Abkühlen der Lösung wird diese in eine Spritzflasche überführt. Zu der Lösung werden zuerst 2 ml Natronlauge und danach 12,5 ml Ammoniaklösung gegeben. Es werden genau 0,6 g des Zellstoffs oder der Watte in die nun blaue Lösung gegeben. Die Spritzflasche wird geschlossen und so lange kräftig geschüttelt, bis sich der Zellstoff vollständig gelöst hat. Die Lösung wird vorsichtig in ein Fällbad aus verdünnter Schwefelsäure gespritzt. Die Fäden werden nach Entfärbung in ein mit destilliertem Wasser gefülltes Becherglas gegeben. Danach werden diese zum Trocknen ausgelegt bzw. aufgehängt.

Beobachtungen

Die Baumwolle ist nach der Bleiche weiß und feinfaserig. Die Samenhaare lösen sich vom Samen.

Bei Zugabe von Natronlauge zu Kupfersulfat-Pentahydrat entsteht ein tiefblauer Niederschlag, welcher sich bei Zugabe von Ammoniaklösung auflöst. Der Zellstoff löst sich unter Bildung einer sehr zähflüssigen Lösung auf. Im Fällbad entstehen aus der blauen Lösung Fäden, welche sich langsam entfärben. Im nassen Zustand sind die Fäden gequollen und weich, während sie nach dem Trocknen spröde sind.

Auswertung

Die Samenhaare der Baumwolle sind als Bildung der Epidermis mit einer Wach- und Pektinschicht überzogen. Diese würde den Lösungsvorgang der Cellulose im Schweizers Reagens verhindern, sodass die Baumwollfasern zunächst gereinigt werden müssen. Durch Wasserstoffperoxid werden die Wachsschicht und noch vorhandene Kapsel- und Schalenreste entfernt. Außerdem werden die Samenhaare von den Samen getrennt. Durch die Behandlung mit Natronlauge dringen Hydroxidionen zwischen die Cellulosefibrillen.

Durch Zugabe von Natronlauge und Ammoniaklösung zu der wässrigen Kupfersulfat-Lösung entsteht ein hydratisiertes Komplexsalz $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, dessen wässrige Lösung als Schweizers Reagens bezeichnet wird. Wird Cellulose zu Schweizers Reagens gegeben, findet ein Ligandenaustausch statt. Zwei Ammin-Liganden werden durch zwei deprotonierte Hydroxygruppen der Cellulose verdrängt. Dieser neue Komplex verhindert die Ausbildung von inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Cellulose-Molekülen, sodass Cellulose in Lösung geht. Durch das schwefelsaure Fällbad werden die Ammin-Liganden protoniert, der Komplex löst sich auf und Cellulose wird regeneriert. Die Kupfer-Ionen reagieren mit der Schwefelsäure zu Kupfersulfat, wodurch sich das Wasser blau färbt.

[2] Hollemann, A.F.; Wiberg, E.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie
102. Auflage, de Gruyter, Berlin · New York, 1007.

Versuch 3: Siliconisierung von Baumwolle

Zeit: ca. 15 Minuten



Arbeitsauftrag

Siliconisiere ein Baumwollstück! Gib mithilfe einer Pipette einige Tropfen Kupfersulfat-Lösung sowohl auf ein Stück imprägnierte als auch auf ein Stück unbehandelte Baumwolle!

Geräte und Materialien

Bechergläser (50 ml), Pasteurpipetten, Universal-Indikatorpapier, Uhrgläser, Spatel, Baumwolltuch

Chemikalien

Eingesetzte Stoffe	Gefahrensymbole	H- und P-Sätze
Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat		H: 302-315-319-410 P: 273-302+352-305+351+338
Dichlordimethylsilan		H: 225-315-319-335 P: 210-302+352-305+351+338
Dest. Wasser	-	-

Durchführung

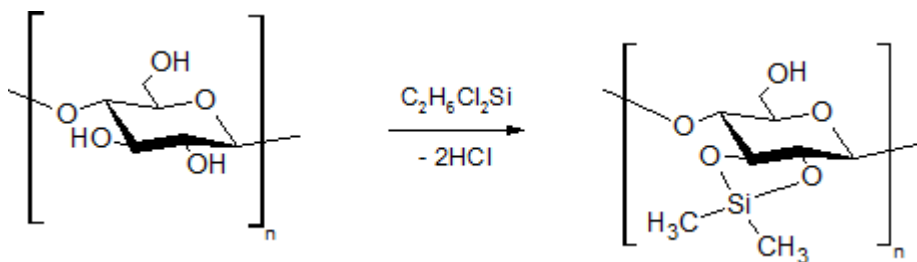
Es werden zwei Uhrgläser bereitgestellt, wobei auf ein Uhrglas feuchtes pH-Papier gelegt wird. Auf das leere Uhrglas wird ein Baumwollstück platziert und mit Dichlordimethylsilan imprägniert. Danach wird sofort mit dem Uhrglas mit pH-Papier abgedeckt. Ein zweites Baumwollstück bleibt unbehandelt. Es werden 2 Spatelspitzen Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat mit 20 ml destilliertem Wasser in ein 50 ml Becherglas gegeben. Nachdem das imprägnierte Baumwolltuch getrocknet ist, werden auf beide Baumwollstücke mit einer Pipette mehrere Tropfen der Kupfersulfat-Lösung gegeben.

Beobachtungen

Das angefeuchtete Universal-Indikatorpapier verfärbt sich bei der Imprägnierung von Baumwolle mit Dichlordimethylsilan rot. Die Tropfen der Kupfersulfat-Lösung bleiben bei der imprägnierten Baumwolle sichtbar, bei der nicht-imprägnierten dringen sie in die Baumwollfaser ein.

Auswertung

Ein Baumwolltuch besteht aus Cellulose, welche durch die Hydroxygruppen hydrophile Eigenschaften besitzt [3]. Wird die wässrige Kupfersulfat-Lösung auf das Baumwolltuch getropft, bilden sich zwischen den Wassermolekülen und den Hydroxygruppen der Cellulose Wasserstoffbrückenbindungen und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Folglich können hydrophile Substanzen die unbehandelte Probe passieren. Wird Cellulose mit Dichlordimethylsilan behandelt, wird in einer Kondensationsreaktion ein Teil der Hydroxygruppen durch Methylsilyl-Reste ersetzt. Dabei wird Chlorwasserstoff abgespalten, weshalb sich das pH-Papier rot färbt (siehe Abb.).



Kondensationsreaktion von Dichlordimethylsilan mit Cellulose

- [3] Fonds der Chemischen Industrie im Verband der Chemischen Industrie e.V., in Kooperation mit TEGEWA e. V., Informationsserie Textilchemie. Frankfurt am Main, 2007.