

Entwicklung eines Syntheseweges für  
Polyethylenterephthalat (PET) mit Mitteln eines  
Labors

Eingereicht von: Niklas Hölter

Betreuender Fachlehrer: Herr Beine  
Chemie Leistungskurs (Abitur 2018)

Mariengymnasium Arnberg

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> . . . . .	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeines über PET</b> . . . . .	<b>4</b>
2.1	Stoffeigenschaften . . . . .	4
2.2	Historisches . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Großtechnische Synthese von PET am Beispiel eines US-Patentes</b> . . . . .	<b>8</b>
<b>4</b>	<b>Anforderungen und Hürden bei einer Synthese im Labor</b> . . . . .	<b>11</b>
<b>5</b>	<b>Verschiedene Vorversuche zur Herstellung</b> . . . . .	<b>13</b>
5.1	Vorversuche mit Terephthalsäuredichlorid . . . . .	13
5.2	Vorversuche mit Terephthalsäure . . . . .	15
<b>6</b>	<b>Synthese der oligomeren Zwischenstufe BHET</b> . . . . .	<b>17</b>
6.1	Synthese des Katalysators p-Toluolsulfonsäure . . . . .	17
6.2	Synthese von BHET durch direkte Veresterung . . . . .	20
<b>7</b>	<b>Weitere Polymerisation der Zwischenstufe</b> . . . . .	<b>22</b>
7.1	Durchführung des Versuches . . . . .	22
7.2	Grobe Schmelzpunktbestimmung . . . . .	24
<b>8</b>	<b>Diskussion der Versuche - Fazit</b> . . . . .	<b>25</b>
<b>9</b>	<b>Quellenverzeichnis</b> . . . . .	<b>29</b>
<b>10</b>	<b>Anhang</b> . . . . .	<b>31</b>
10.1	Gefährdungsbeurteilungen . . . . .	31
10.1.1	Vorversuch mit Terephthalsäuredichlorid . . . . .	31
10.1.2	Vorversuch mit Terephthalsäure . . . . .	32
10.1.3	Synthese von p-Toluolsulfonsäure . . . . .	33
10.1.4	Synthese von BHET . . . . .	33
10.1.5	Synthese von PET . . . . .	34
10.2	Chemikalienverzeichnis . . . . .	35
10.3	Abbildungsverzeichnis . . . . .	37
10.4	Abkürzungsverzeichnis . . . . .	37
<b>11</b>	<b>Erklärung</b> . . . . .	<b>38</b>

# 1. Einleitung

Polyethylenterephthalat – im normalen Sprachgebrauch eher als „PET“ bekannt – ist weltweit einer der meist hergestellten und verwendeten Kunststoffe.

Im Alltag findet sich PET vor allem als Material von Kunststoffflaschen, Folien, Lebensmittelverpackungen, Plastiktüten oder in Textilfasern. Allerdings reichen die Einsatzmöglichkeiten auch weit über diese Anwendungen hinaus.

Aufgrund der vielfachen Verwendung in verschiedensten Bereichen des Alltages gewann PET also meine Aufmerksamkeit im Rahmen einer Naturwissenschafts-AG. Zuvor waren (Mono-)Ester Bestandteil des Chemieunterrichts in der Einführungsphase.

Da PET formell zur Stoffklasse der Polyester gehört, war mein damaliger Standpunkt, dass die Umsetzung der entsprechenden Säure mit dem entsprechenden Alkohol zum gewünschten Produkt führen sollte. Bei mehreren Syntheseversuchen gelang aber nie die Synthese eines Polymeres, stattdessen entstanden u.A. verkohlte Massen, braune Substanzen oder es fand schlichtweg keine erkennbare Reaktion statt. Da Polyethylenterephthalat großtechnisch allerdings in riesigen Maßstäben hergestellt wird, und man trotzdem keinerlei Synthesevorschriften für den Labormaßstab findet, habe ich es mir zum Ziel für diese Facharbeit gesetzt, ein Verfahren zur Darstellung von PET im Schullabor zu entwickeln.

Dabei werde ich zunächst wissenschaftliche, aber auch historische und allgemeine Daten über PET zusammenfassend darstellen und die großtechnische Synthese am Beispiel eines amerikanischen Patentes erklären. Nachdem ich, daran anknüpfend, die Hürden bei einer Synthese im Labor erläutert habe, werde ich verschiedene fehlgeschlagene Vorversuche im Bezug auf Problematiken und Fehlerquellen analysieren und anschließend eine erfolgreiche Synthese im Labor ausführlich erklären. Die Erkenntnisse aus dem experimentellen Teil der Arbeit, zusammen mit dem theoretischen Hintergrund werde ich dann zusammenfassend in einem Fazit diskutieren.

## 2. Allgemeines über PET

Im Folgenden werde ich den hier hauptsächlich behandelten Stoff Polyethylterephthalat näher vorstellen. Dazu erläutere ich zuerst die allgemeinen Eigenschaften von PET, sowie deren Zusammenhang mit der Struktur des Makromoleküls. Im zweiten Teil des Kapitels werde ich dann auf die historische Entwicklung (Erforschung, Produktion, Verwendung) von PET eingehen.

### 2.1 Stoffeigenschaften

Polyethylterephthalat ist ein Polykondensat, genauer ein Polyester, aus den Monomeren Terephthalsäure und Ethandiol. Da eine lineare, nicht verzweigte Molekülstruktur vorliegt, handelt es sich um einen Thermoplasten, also um einen unter Hitze verformbaren Kunststoff.

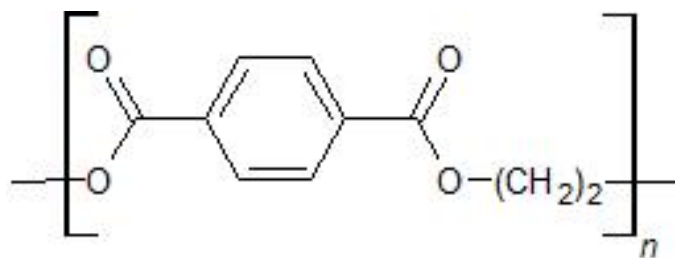


Abbildung 2.1: Primärstruktur von PET

Die genaueren chemischen und physikalischen Eigenschaften hängen stark von der Sekundärstruktur ab, welche die Anordnung der Ketten innerhalb des Moleküls beschreibt. Diese ist von verschiedensten Parametern wie z.B. der Herstellungsart oder der Verarbeitung abhängig. Die Sekundärstruktur steht in direktem Zusammenhang mit der Kristallinität eines Makromoleküls.

PET kennt zwei Kristallinitätszustände. Im amorphen Zustand sind die Ketten in der Sekundärstruktur unregelmäßig angeordnet und teilweise sogar ineinander verwickelt, so dass „statische Knäuel“ entstehen. Dann bezeichnet man das PET auch als A-PET (amorphes PET) <sup>[11]</sup>.

Häufiger kommt PET jedoch im teilkristallinen Zustand vor. Dabei liegen in der Sekundärstruktur sowohl amorphe (s.o.), als auch kristalline Bereiche vor, in denen die Ket-

ten regelmäßig gefaltet angeordnet sind. Der Kristallinitätsgrad beschreibt den Anteil der kristallinen Bereiche im Makromolekül und beträgt im PET häufig 30-40%. Teilkristallines PET wird auch als C-PET bezeichnet.

Wie die meisten Polymere ist auch PET bei Raumtemperatur fest, der Schmelzbereich liegt zwischen 235 °C und 260 °C. Dabei ist eine höhere Kristallinität für höhere Schmelzpunkte verantwortlich, da mit steigender Ordnung der Ketten die Gitterenergie zunimmt. Die durchschnittliche Dichte von PET beträgt 1,37 g/cm<sup>3</sup>, mit steigender Kristallinität erhöht sich diese aber auch bis auf 1,40 g/cm<sup>3</sup>. Die Dichte von amorphem PET hingegen kann mit bis zu 1,34 g/cm<sup>3</sup> auch geringer ausfallen [14].

Gegen verdünnte Säuren, Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Fette und verschiedene Öle ist sowohl amorphes als auch teilkristallines PET weitestgehend beständig, allerdings nicht gegen halogenierte Kohlenwasserstoffe. Weiterhin findet bei moderaten Temperaturen keine Hydrolyse der Estergruppe durch Wasser statt, was eine Zwangsvoraussetzung für den Einsatz z.B. als Lebensmittelverpackung ist. PET ist ebenfalls beständig gegen energiereiche Strahlung [6] S.1073.

Auch die physikalischen und mechanischen Eigenschaften variieren mit Kristallinitäts- und Polymerisationsgrad. So weist C-PET gegenüber A-PET eine höhere Festigkeit und Steifigkeit auf und neigt weniger zur Kriechverformung. Diese wird auch als Retardation bezeichnet und beschreibt die Verformung des Stoffes unter Last, wobei sich die Sekundärstruktur 'entknäuel' [6] S.1060.

Diese Eigenschaften sind im amorphen PET zwar weniger ausgeprägt, allerdings besitzt dieses eine höhere Schlagzähigkeit. also Stoßenergieaufnahme ohne zu brechen, und ist aufgrund fast gänzlich ausbleibender Kristallisation transparent – im Gegensatz zu teilkristallinem PET, welches eigentlich trüb und undurchsichtig ist und nur durch Plasma-beschichtung und den Einbau von Molekülen, welche die Kristallisation sterisch hindern, transparent gemacht werden kann [5].

Ebenfalls durch die Kristallinität erklärbar sind die unterschiedlichen Einsatzgrenzen hinsichtlich der Temperatur. C-PET ist dauerhaft zwischen -20 °C und +120 °C einsetzbar, A-PET hingegen zwischen -40 °C und lediglich +60 °C [5].

Diese schlicht und einfach gehaltene Charakterisierung von PET dient lediglich einer kurzen Einführung in die Eigenschaften von thermoplastischen Kunststoffen und deren Verhalten. Im weiteren Verlauf der Arbeit – besonders im experimentellen Teil – geht es eher darum, überhaupt eine erfolgreiche Synthese von PET durchzuführen. Dazu werden die Syntheseveruche an sich erforscht und untersucht, weniger das fertige Produkte im Bezug auf die hier aufgeführten Eigenschaften. Diese können aufgrund fehlender Möglichkeiten ohnehin nicht genauer untersucht werden, bieten aber trotzdem Anhaltspunkte für grobe Einordnungen.

## 2.2 Historisches

Die synthetische Herstellung linearer Polyester aus bifunktionalen Carbonsäuren und Alkoholen gelang 1932 erstmals den beiden amerikanischen Chemikern Wallace Hume Carothers (1896-1937) und Julian W. Hill (1904-1996), welche gemeinsam im Forschungsbereich des amerikanischen Chemiekonzerns DuPont angestellt waren, und dort gemeinsam das Nylon entdeckten.

Da die von ihnen durch Schmelzphasenkondensation hergestellten Polyester allerdings zu niedrige Schmelzpunkte hatten und sich in organischen Lösungsmitteln rasch und einfach lösten, erklärte Carothers als Forschungsleiter die Erzeugnisse als nutzlos, beendete die Forschung an weiteren Polyestern und widmete sich ganz den Polyamiden<sup>[15][8]</sup>.

Anfang der 1940er wurden erstmals hochschmelzende Polyester durch die Verwendung von Terephthalsäure von dem englischen Chemiker John Rex Whinfield (1902-1966) und seinem Assistenten J.T. Dickson (k.A.) im Labor der Textilfirma „Calico Printers Association“ hergestellt. So synthetisierten Whinfield und Dickson 1941 Polyethylterephthalat und ließen sich daraufhin die Entdeckung patentieren (Patent GB 578 079)<sup>[2] S.1</sup>.

Dieses Patent wurde allerdings durch das britische „Ministry of Supply“, dem damaligen Ministerium für Beschaffungsvorgänge der britischen Armee, als geheim eingestuft, da die Erfindung in eine Hochphase des zweiten Weltkrieges fiel und ein immenses Potenzial des Kunststoffes angenommen wurde. Weil Möglichkeiten zur weiteren Forschung an PET im Labor von „Calico Printers Association“ allerdings nicht gegeben waren, ordne-

te die britische Regierung bzw. das Ministry of Supply 1943 an, dass der zu dieser Zeit führende britischen Chemiekonzern „Imperial Chemical Industries“ (ICI) die Forschung fortsetzen sollte. Da ICI auf vielen Gebieten mit dem amerikanischen Chemiekonzern DuPont (s.o.) kooperierte, wurde dort 1944 parallel die Forschung aufgenommen. 1947 wechselte der PET-Erfinder Whinfield ebenfalls nach ICI, um dort auf Basis seines Patentes den Kunststoff weiterzuentwickeln. Gleichzeitig übernahm ICI die Herstellungsrechte in der gesamten Welt, mit Ausnahme der USA, dort wurden diese auf DuPont übertragen. Zwei Jahre später starteten beide Konzerne mit der Versuchsproduktion von PET unter dem Namen „TERYLEN<sup>®</sup>“ (ICI) bzw. „DARCON<sup>®</sup>“ (DuPont). Die Massenproduktion startete im Jahr 1953<sup>[14]</sup>.

Drei Jahre später – 1956 – wurden Produktionslizenzen auch im Ausland vergeben. So begannen in Deutschland die „Vereinigten Glanzstoff-Fabriken AG Wuppertal“ und die „Farbwerke Hoechst AG“ mit der Herstellung von Polyesterfasern. In den folgenden Jahrzehnten fand PET immer mehr Anwendungsgebiete – auch über die Textilindustrie hinaus, z.B. in dünnen Filmen, Folien etc. <sup>[2] S.1</sup>.

Heute werden weltweit rund 56 Millionen Tonnen PET pro Jahr hergestellt (Stand 2016). Hauptproduktionsland ist dabei China. Auch die Einsatzzwecke haben sich verändert. In der Textilindustrie wird PET heute nur noch zu kleinen Anteilen in Mischfasergewebe verwendet, Anwendung findet es stattdessen immer mehr z.B. als Werkstoff in der Industrie. Populär ist PET jedoch vor allem als Material für Folien, Lebensmittelverpackungen und Getränkeflaschen, dies ist auch der heutige Hauptverwendungszweck, der für eine Produktionssteigerung um knapp 40% in den letzten 10 Jahren verantwortlich war. Damit verbunden sind natürlich hohe Mengen an Abfall, die recycelt werden müssen. Daher macht die Forschung auch auf dem Gebiet Recycling Fortschritte; beispielsweise entdeckten Forscher der TU in Kyoto im März 2016 das Bakterium „Ideonella sakaiensis“, welches mithilfe des Enzyms „PETase“ Polyethylenterephthalat wieder in Terephthalsäure und Ethandiol verstoffwechselt<sup>[12]</sup>.

### 3. Großtechnische Synthese von PET am Beispiel eines US-Patentes

Im Folgenden werde ich die großtechnische Synthese von PET, die – wie bereits in der Einleitung erwähnt – in großen Maßstäben durchgeführt wird, am Beispiel des US-Patents 2973341<sup>[9]</sup> erläutern.

Das Patent wurde am 28. Februar 1961 veröffentlicht, die Erfinder sind Anton Watzl, Walter Hagen und Werner Hippe, bevollmächtigt war, vor Ablauf des Patentschutzes, die Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG aus Wuppertal. Es behandelt die kontinuierliche Herstellung von PET durch Umesterung von Dimethylterephthalat mit Ethylenglykol und anschließender Polykondensation.

Zur Vereinfachung bezieht sich die Erläuterung nicht auf Fig. 1, in der die genaue Apparatur skizziert ist, sondern auf Fig. 2 (vgl. Abb. 3.1), welche den grundlegenden Ablaufplan einer kontinuierlichen Synthese darstellt.

Dabei wird im ersten Schritt in Kessel 22 bei ca. 150 °C aus Dimethylterephthalat, Ethandiol im Überschuss und den Umesterungskatalysatoren eine Schmelze vorbereitet, welche dann in den zweiten Kessel (24) geleitet und dort

auf maximal 197 °C (optimal 185 °C) aufgeheizt wird. In diesem Patent werden als Katalysatoren Schwermetallacetate, z.B. Zink- und Manganacetat verwendet.

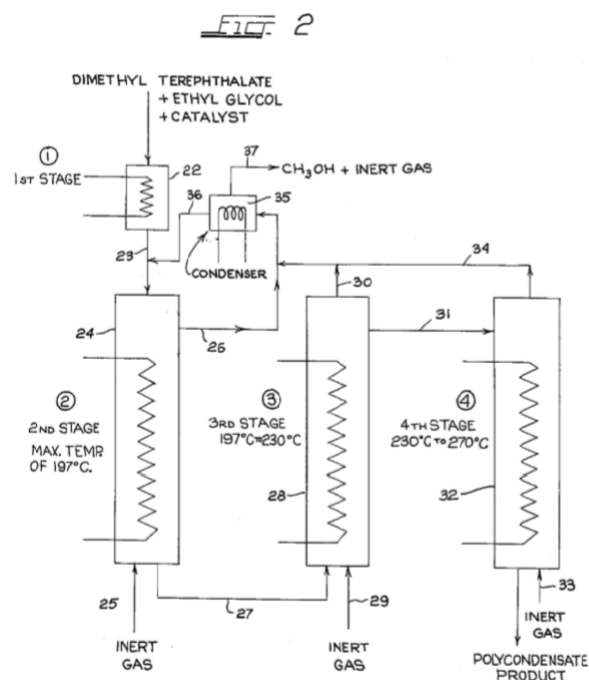


Abbildung 3.1: Ablaufplan einer großtechnischen Synthese



Dabei findet die Umesterung statt: Es entsteht der 'neue' Ester Bis(2-hydroxyethyl)-terephthalat (BHET, vgl. Abb. 3.2) sowie Methanol, welches zur Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung der Produkte sofort destillativ entfernt wird.

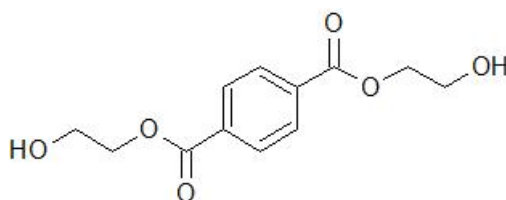


Abbildung 3.2: Strukturformel von BHET

Die Temperatur von 197 °C darf dabei nicht überschritten werden, da Ethandiol darüber hinaus anfängt, zu verdampfen.

Während der Umesterung wird Stickstoff als Inertgas durchgeleitet, um verdampfendes Methanol besser aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Anschließend wird das Gemisch in den dritten Kessel (28) geleitet und auf ca. 200-220 °C aufgeheizt, erneut wird Stickstoff durchgeleitet (s.o.). Dabei findet noch ein geringer Anteil an Umesterungen statt, außerdem entstehen aus dem BHET zu einem geringen Teil schon Oligomere bzw. Niederpolymere. Hauptsächlich dient dieser Schritt jedoch der „schnellen“ Entfernung des restlichen Methanols, dies ist laut Patent von immenser Bedeutung für eine kontinuierliche Herstellung. Bei den gegebenen Temperaturen wird auch schon ein Teil des Ethandiols mit abdestilliert.

Als nächstes wird das übrige Gemisch aus Ethandiol, BHET und kleinen Anteilen oligomeren PET in den vierten Reaktionskessel (32) gepumpt und dort auf ca. 255 °C aufgeheizt. Dort findet letztendlich die eigentliche Polymerisation der BHET-Moleküle unter Freisetzung von Ethandiol statt, welches, erneut durch Stickstoff-Durchleitung vereinfacht, verdampft. Nach Beenden des letzten Schrittes und Verlassen des Kessels wird das fertige Polymer noch einmal aufgeheizt und wieder abgekühlt, um ein einheitliches Produkt zu erhalten.

Vorteile des Patentes sind, dass die gasförmig entweichenden Stoffe, außer Stickstoff, aus allen Reaktionskesseln über Leitungen (26, 30, 34) zusammengeführt werden und an einem Kühler/Wärmetauscher kondensieren. Anschließend werden das Ethandiol und

Methanol getrennt (k.A.), das Methanol verlässt die Apparatur, das Ethandiol jedoch kann dem Reaktionsgemisch im zweiten Kessel erneut zugeführt werden (Leitung 36). Dies führt zu weniger Abfällen bzw. recyclingsbedürftigen Stoffen und ermöglicht außerdem den deutlich geringeren Einsatz von Ethandiol im Überschuss. Laut Patent in einem Stoffmengenverhältnis Ethandiol/Dimethylterephthalat von 1,35 anstatt einem Verhältnis knapp 2, wie es normalerweise nötig wäre.

Ein weiterer Vorteil dieses Patentes ist, dass aufgrund des kontinuierlichen Prozesses die Temperatur geringer gehalten werden kann, als bei diskontinuierlichen Prozessen mit gleicher Herstellungsdauer. Dies führt zu einem höheren Polymerisations- und niedrigerem Verfärbungsgrad aufgrund von Kettenumlagerungen oder anderen Nebenreaktionen. Die durchschnittliche Zeit, die eine Stoffportion zur Reaktion bzw. zum Durchlaufen der gesamten Apparatur benötigt, beträgt laut Patent ca. 10 h.

Zusammenfassend lässt sich dieses Patent als einfaches und gutes Beispiel einer großtechnischen Herstellung von PET erläutern. Allerdings ist dabei besonders zu beachten, dass dieses Patent aus dem Jahr 1961 stammt, und somit noch recht früh nach der „Entdeckung“ von PET entstanden ist (siehe 2.2).

Heute ist die Hauptherstellungsmethode die direkte Veresterung von Terephthalsäure mit Ethandiol. Dies war damals aufgrund schlechter Herstellungsmöglichkeiten von Terephthalsäure nicht effizient möglich. Außerdem wurde das Produkt in den 1960ern noch hauptsächlich in der Textilindustrie eingesetzt, und somit direkt nach der Herstellung zu Fasern/Polyesterfäden verarbeitet, während heute ein höherer Polymerisationsgrad für den Einsatz als Werkstoff erforderlich wäre.

## 4. Anforderungen und Hürden bei einer Synthese im Labor

Wie bei jeder Reaktion in der organischen Chemie gibt es auch bei der Synthese von Polyethylenterephthalat bzw. Bis(2-hydroxyethyl)terephthalat (BHET) zahlreiche Anforderungen und Schwierigkeiten die es in der Praxis zu überwinden gilt. Auf diese werde ich im folgenden Kapitel näher eingehen. Dazu unterscheide ich zwischen mehreren Verfahren, PET herzustellen:

Bei der wohl ältesten Methode, der Umesterung von Dimethylterephthalat (DMT), ist das Hauptproblem die vollständige Umsetzung des DMTs in BHET. Dazu üblich war/ist der Einsatz von Schwermetall-Acetaten als Katalysatoren, welche teilweise im Reaktionsprodukt verbleiben. Diese können in späteren Schritten, ggf. mit anderen Reagenzien zusammen, katalytisch für unerwünschte Nebenreaktionen wirken und sind – wie bei fast allen Schwermetall(salz)en anzunehmen – schädlich für den Verbraucher, wenn das PET z.B. in Lebensmittelverpackungen eingesetzt wird.

Außerdem verläuft die Reaktion, im Vergleich zu anderen Methoden, auch mit Katalysatoren noch langsam ab. Weiterhin können Methyl-Endgruppen von nicht umgesetztem DMT die weitere Polymerisation behindern <sup>[7] S.17</sup>.

Von Vorteil hingegen ist die gute Löslichkeit von DMT in Ethandiol, sodass sich der nötige Überschuss von diesem reduzieren lässt, auf die Problematik beim Einsatz eines großen Überschusses Ethandiol wird im folgenden Abschnitt genauer eingegangen.

Bei der direkten Veresterung von Terephthalsäure mit Ethandiol ist hingegen kein Umesterungskatalysator notwendig – die Reaktionsgeschwindigkeit ist schon alleine deutlich höher – und es gibt keine Methylendgruppen, allerdings treten hierbei zahlreiche andere Schwierigkeiten auf.

Hauptsächliches Problem ist, dass Terephthalsäure im Gegensatz zu DMT nur zu einem sehr geringen Grad in Ethandiol löslich ist. Daher ist entweder eine starke Erhöhung der Temperatur, oder eine deutliche Steigerung des Ethandiol-Einsatzes nötig. Wird die Temperatur stark erhöht, muss auch der Druck erhöht werden, um das Sieden von Ethandiol

zu verhindern. Beides fördert Nebenreaktionen wie z.B. Kettenumlagerungen, Esterpyrolysen... und wirkt sich somit negativ auf die weitere Polykondensation aus.

Erhöht man hingegen die Menge an eingesetzten Ethandiol, löst sich die Terephthalsäure zwar bei geringerer Hitze, allerdings fördert dies auch die Bildung von größeren Mengen Diethylenglykol durch Veretherung. Der generelle Einbau bzw. die Bildung von geringen Mengen (ca. 1 Molprozent) lässt sich dabei nicht vermeiden, allerdings wirkt sich ein höherer Anteil in den Polymerketten stark auf Eigenschaften wie die Härte, den Schmelzpunkt oder das Kristallisationsverhalten aus <sup>[7] S.20</sup>.

Zusätzlich bereitet die Entfernung des bei der Veresterung entstehenden Reaktionswassers im Labor Probleme. Großtechnisch wird das Wasser gemeinsam mit Ethandiol destillativ entfernt. Da die Herstellung im Labor in der Regel aber diskontinuierlich abläuft und Ethandiol als einer der Reaktanden im Gefäß verbleiben muss, ist dies nicht möglich.

Diese Probleme galt es für mich in der Praxis zu beheben. Daher führte ich Vorversuche auf Basis verschiedener Methoden durch (siehe Kapitel 5) und entwickelte mit Hilfe der darin gewonnen Erkenntnissen meine letztendlich erfolgreiche Synthese.

## 5. Verschiedene Vorversuche zur Herstellung

Wie im vorherigen Kapitel (4) bereits erwähnt, gibt es verschiedene Möglichkeiten der PET-Herstellung, die Vor- und Nachteile haben. Deshalb habe ich mich dazu entschlossen, einige Vorversuche im Hinblick auf Durchführbarkeit und Erfolgchancen durchzuführen. Dabei habe ich auch Ansätze ausprobiert, die technisch keine Rolle spielen würden, da sie entweder nicht effizient, zu umständlich oder zu gefährlich sind.

### 5.1 Vorversuche mit Terephthalsäuredichlorid

*Gefährdungsbeurteilung siehe Anhang: 10.1.1*

Zu Beginn meiner Vorversuche hatte ich noch nicht die Möglichkeit, mit Terephthalsäure zu arbeiten, da in der Chemiesammlung der Schule nur das entsprechende Säurechlorid vorhanden war. Dies erschien ohnehin von Vorteil, da bei der Reaktion zwischen dem Säurechlorid und Ethandiol Chlorwasserstoffgas anstelle von Wasser abgespalten wird. Dieses kann gasförmig entweichen und steht somit nicht für eine mögliche Rückreaktion zur Verfügung. Daher versuchte ich in mehreren Ansätzen sowohl im Reagenzglas, als auch im Rundkolben PET bzw. BHET über diesen Weg darzustellen.

Da sich Terephthalsäuredichlorid ebenfalls nur sehr schlecht löst, erhöhte ich in mehreren Versuchen jeweils die eingesetzte Menge an Ethandiol. Außerdem gab ich trotz der ohnehin schon hohen Reaktivität von Säurechloriden in manchen Ansätzen wasserfreies Aluminiumchlorid als sauren (Lewis) Katalysator hinzu.

Die Entwicklung von Chlorwasserstoffgas während einer Reaktion konnte mit feuchtem pH-Papier, welches über das jeweilige Reaktionsgefäß gehalten wurde, nachgewiesen werden. Dies war bei allen Ansätzen zwar der Fall, jedoch immer nur in geringen Ausmaßen, verglichen mit der theoretischen Menge HCl. Außerdem fiel nach dem Reaktionsende (Ende der HCl-Entwicklung) und Abkühlen kein BHET aus. Stattdessen wies das Reaktionsgemisch anschließend einen süßlichen, etherischen Geruch auf, dieser war bei den Ansätzen mit Katalysator stärker ausgeprägt.

Es liegt also die Vermutung nahe, dass eine Konkurrenzreaktion überwiegend abgelaufen ist. Weil nach Reaktionsende auch keine Terephthalsäure bzw. kein BHET wieder ausfiel, welches sich vor Beginn, also bei Raumtemperatur, lediglich in Suspension befand, muss entweder ein löslicher Stoff oder ein besseres Lösungsmittel entstanden sein.

Da die Reaktionsmöglichkeiten der/des Terephthalsäure/dichlorids dabei größtenteils auf Veresterungen begrenzt sind (andere Reaktionen, z.B.  $SE_A$  nicht denkbar, da keine entsprechenden Reaktionspartner vorhanden sind), und alle möglicherweise entstehenden (Mono-, Oligo-, Poly-)Ester in Ethandiol nicht löslich sind, muss sich mit hoher Wahrscheinlichkeit das Lösungsmittel verändert haben.

Denkbare Reaktionen des Ethandiols wären Veretherungen zum Diethylenglykol oder ein Angriff von Chlorid-Ionen, welche durch Hydrolyse oder Umlagerungen des Säurechlorids entstehen könnten. Diese würden den durch die Hydroxygruppe positivierten Kohlenstoff nach  $SN_2$ -Mechanismus angreifen, dabei könnte 1,2-Dichlorethan bzw. das einfach chlorierte 2-Chlorethan-1-ol entstehen. Außerdem wirken Lewissäuren katalytisch bei  $SN_2$ -Reaktionen an Hydroxygruppen, wodurch der stärkere Geruch bei der Verwendung von Aluminiumchlorid zu erklären ist. <sup>[13]</sup>

Zur Überprüfung der Vermutung und Identifizierung der Stoffe wurde das Reaktionsgemisch fraktioniert destilliert. Die anteilmäßig größten Fraktionen wiesen hierbei einen Siedepunkt von 198 °C (Ethandiol) und 115-120°C auf. Weiterhin wies die 115/120 °C Fraktion den gleichen süßlichen Geruch nach Ether/Lösungsmittel wie oben beschrieben auf, allerdings weitaus intensiver (Anreicherung durch die Destillation). Der Beilstein-test fiel mit einer kleinen Probe der Flüssigkeit positiv aus. Vergleicht man zusätzlich den Siedebereich der Fraktion mit den Siedepunkten von 1,2-Dichlorethan (84 °C lit.)<sup>[10]</sup> und 2-Chlorethan-1-ol (127 °C lit.)<sup>[10]</sup>, so liegt höchstwahrscheinlich ein Gemisch aus diesen Komponenten vor, welche beim Destillationsvorgang azeotrop sieden. Gefestigt wird die Vermutung durch den Geruch der Stoffe und den positiven Test auf halogenierte Kohlenwasserstoffe. Von jeglichem Syntheseversuch ausgehend vom Terephthalsäuredichlorid ist daher abzuraten! Die hierbei quantitativ entstehenden halogenierten Verbindungen (s.o.) sind äußerst giftig und (lebens-)gefährlich (siehe Gefährdungsbeurteilung, 10.1.1)!

## 5.2 Vorversuche mit Terephthalsäure

*Gefährdungsbeurteilung siehe Anhang: 10.1.2*

Nachdem jegliche Vorversuche ausgehend vom Terephthalsäuredichlorid gescheitert sind, stand mir nach Bestellung nun auch Terephthalsäure mit entsprechender Reinheit für weitere Versuche zur Verfügung. Um bei dessen Einsatz das „Problem der Gleichgewichtsreaktion“ (Esterhydrolyse, Rückreaktion) zu lösen entschloss ich mich zu einem Ansatz, dem ein Schlepptmittel zugegeben wird, um das entstehende Reaktionswasser destillativ aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen.

Dazu verwendet man in der Regel eine sogenannte „Dean Stark Apparatur“ (siehe Kapitel 6.1, Abb. 6.2). Als Schlepptmittel wird in der Regel Toluol eingesetzt, da dieses beim Sieden ein Azeotrop mit 20% Wasseranteil bildet.<sup>[10]</sup> In flüssiger Phase entmischen sich Wasser und Toluol wieder, das Wasser sinkt aufgrund der höheren Dichte im Wasserabscheider nach unten, das Toluol kann zurücklaufen und weiter als Schlepptmittel fungieren. Am Wasserscheider kann man idealerweise auch ablesen, wie viel Wasser bereits ausgeschleppt wurde, und somit auf den Fortschritt der Reaktion schließen.

Auch bei diesen Ansätzen wurde der Katalysator variiert. Dabei kam u.A. der für Veresterungsreaktionen klassische Katalysator Schwefelsäure, jedoch auch verschiedene Lewis-Säuren wie Aluminiumchlorid oder Zinn(II)-chlorid zum Einsatz. Ebenfalls in mehreren Versuchen variiert wurden die eingewogenen Mengen der Reaktanden.

Jedoch machte sich bei diesen Versuchen nach 5 Stunden ebenfalls keine Veresterung durch Wasserabscheidung oder andere Veränderungen bemerkbar. Nachdem das Reaktionsgemisch abkühlte, kristallisierte ein weißer Feststoff aus, dieser wurde abgetrennt und getrocknet. Anschließend wurde versucht, den Schmelzpunkt zu bestimmen. Dies glückte nicht, stattdessen sublimierte der Stoff bei 398 °C, somit handelt es sich mit großer Sicherheit um den Ausgangsstoff Terephthalsäure. Das restliche Gemisch wurde mit einem Scheidetrichter getrennt, die beiden Stoffe konnten über eine grobe Siedepunktsbestimmung ebenfalls als Ausgangsstoffe Ethandiol und Toluol identifiziert werden.

Als Ursache für das Ausbleiben der Reaktion ist entweder eine kinetische Hemmung bzw.

ungeeignete Katalysatoren zu vermuten, oder dass sich die Terephthalsäure komplett im Toluol löst und die Phasen durch den Magnetrührer nicht gut genug durchmischt wurden, bzw. die Reaktion in einem System nicht stattfindet, in dem die Phasen getrennt vorliegen. Natürlich können auch beide Schwierigkeiten gemeinsam auftreten.

Nächster Schritt bei der Durchführung meiner Vorversuche wäre die Umesterung von Dimethylterephthalat gewesen, allerdings hätte dieses entweder bestellt, oder noch synthetisiert werden müssen, sodass ich mich für einen weiteren Versuch mit einem anderem Katalysator und ohne Toluol als phasenbildenden Stoff entschloss. Bei meiner Recherche im Internet und in der Literatur über organische und technische Chemie wurde dabei immer wieder auf die Verwendung von p-Toluolsulfonsäure als Katalysator verwiesen. Mit deren Herstellung und der damit letztendlich geglückten BHET-Synthese werde ich mich im nächsten Kapitel auseinandersetzen.



## 6. Synthese der oligomeren Zwischenstufe BHET

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Synthese der Zwischenstufe in der PET-Herstellung, dem Bis(2-Hydroxyethyl)terephthalt (BHET). Da der für die eigentliche BHET-Synthese genutzte Katalysator zu dem Zeitpunkt meiner Facharbeit noch nicht vorhanden war, gehe ich im ersten Teil auch auf dessen Herstellung ein. Anschließend beschreibe ich mein Vorgehen bei der Synthese von BHET nach der Methode der direkten Veresterung von Terephthalsäure mit Ethandiol.

### 6.1 Synthese des Katalysators p-Toluolsulfonsäure

*Gefährdungsbeurteilung siehe Anhang: 10.1.3*

Toluol-4-sulfonsäure (para-Toluolsulfonsäure, nachfolgend auch p-TSS) ist einer der technisch meistverwendeten Katalysatoren für Veresterungsreaktionen in der organischen Synthese, welcher sich recht einfach durch Sulfonierung von Toluol darstellen lässt:

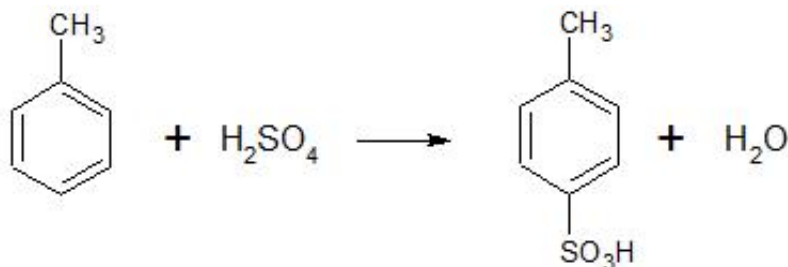


Abbildung 6.1: Reaktionsgleichung der Sulfonierung von Toluol

Dabei würde aufgrund des +I-Effektes der Methylgruppe eigentlich ein Gemisch aus o-Toluolsulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure entstehen, die Substitution in ortho-Stellung ist allerdings sterisch gehindert, sodass hauptsächlich das para-Produkt entstehen sollte.

#### Durchführung der Synthese:

Für die Synthese wird eine Apparatur wie in Abbildung 6.2 (siehe unten) aufgebaut. In den Rundkolben wurden 38 g konz. Schwefelsäure (96%) und 100 ml chemisch reines Toluol gegeben. Dabei bildeten sich zunächst zwei Phasen. Anschließend wurden der Magnetührer und die Kühlung eingeschaltet und das Reaktionsgemisch auf höchster Heizpilzstufe erhitzt. Dabei verfärbte sich der Inhalt des Reaktionskolbens zunächst trüb

orange und mit fortschreitender Reaktion gelblich. Nach 5 Stunden fand keine weitere Wasserabscheidung mehr statt (bis dahin 7,5 ml) und der Heizpilz wurde ausgeschaltet und entfernt. Der Magnetrührer wurde ebenfalls abgeschaltet. Nach dem Abkühlen des Gemisches auf Raumtemperatur wurde der Wasserabscheider entfernt und der Inhalt des Kolbens (mitsamt Rührfisch) in ein 400 ml Becherglas auf einer Magnetrührplatte gegossen. Unter starkem Rühren wurden 7 ml destilliertes Wasser auf einen Schlag hinzugegeben, dabei kristallisierte das Gemisch schlagartig.

Anschließend wurde das Becherglas mit Alufolie abgedeckt und ins Gefrierfach gestellt. Nach 15 Minuten wurde der Inhalt des Becherglases durch eine Nutsche unter Vakuum filtriert und der Rückstand mit dem Boden eines kleinen Becherglases ausgepresst. Der Unterdruck wurde für weitere 15 min gehalten, hin und wieder wurde erneut ausgepresst. Danach wurde der Rückstand in einer kleinen Kristallisierschale unter einen Abzug gestellt, damit sich über Nacht das verbliebene Toluol verflüchtigen konnte. Die Masse des entstandenen Produktes betrug 67,15 g.

### Reinigung des Produktes:

Da sich einfaches Umkristallisieren aufgrund der guten Löslichkeit aller möglicherweise entstandenen Stoffe und tensidischer Eigenschaften von p-TSS als schwierig erweist, wird auf eine Methode zurückgegriffen, bei der p-TSS mit Chlorwasserstoffgas aus einer gesättigten Lösung ausgefällt wird.

Dazu wurde das gesamte Reaktionsprodukt aus dem vorherigem Schritt langsam und unter starkem Rühren in 23 ml destilliertem Wasser gelöst. Dabei verfärbte sich die Lösung leicht grünlich, was auf ein noch unreines Produkt hinweist. Parallel wurde die Apparatur wie in Abbildung 6.3 (siehe unten) aufgebaut.

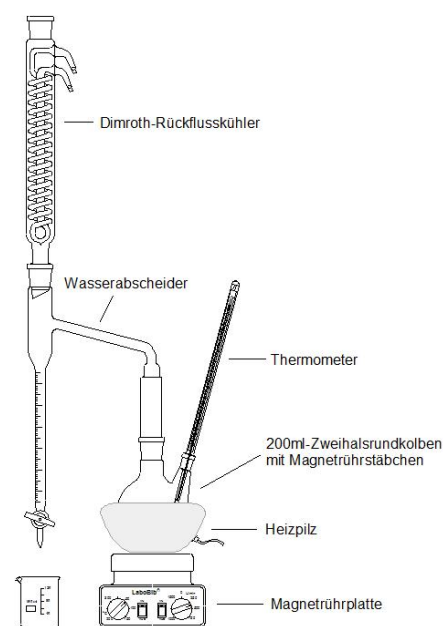


Abbildung 6.2: "Dean-Stark Apparatur"

In den 250 ml Rundkolben (links) wurden 30 g Kochsalz gegeben, der Tropftrichter mit seitlichem Adapter aufgesetzt und mit 25 ml konz. Schwefelsäure aufgefüllt. In den ersten 100ml-Weithalskolben (1) wurde die p-TSS-Lösung gegeben, der zweite Weithalskolben (2) wurde leer gelassen und dient nur als „Sicherung“, falls durch Unterdruck Flüssigkeit aus dem 400 ml Becherglas zurück in die Apparatur gesogen wird. Das 400 ml Becherglas dient dabei zum Einleiten von überschüssigem Chlorwasserstoffgas und wurde zur Hälfte mit Wasser gefüllt. Zur Anzeige von gelöstem Chlorwasserstoffgas wurden einige Tropfen Universalindikator hinzugegeben. Danach wurden alle Teile mit Schläuchen verbunden und mit Draht fest an den Glasanschlüssen fixiert, damit kein Gas aus der Apparatur entweichen kann.

Anschließend wurde die Schwefelsäure langsam zugetropft. Dabei startete die Gasentwicklung, allerdings wurde zuerst die normale Luft aus der Apparatur gedrückt, bevor Chlorwasserstoff im 100 ml Kolben ankommt. Nachdem die ganze Säure zugetropft war, ließ die Gasentwicklung nach. Mit einem Brenner wurde der 250 ml Rundkolben dann kurz erwärmt, bis wieder mehr Gas entwickelt wurde.

Nun wurde solange Gas entwickelt, dabei immer wieder kurz mit dem Brenner erhitzt, bis die Lösung im ersten Kolben gesättigt war und sich kein weiteres Gas mehr löste. Dies erkennt man daran, dass das Gas durch beide Kolben hindurch in das Becherglas geleitet wird, in welchem sich durch die Bildung von Salzsäure der Indikator dann rot färbt.

An diesem Punkt wurde die Lösung, welche sich im Schritt zuvor erwärmt hatte, in ein passendes Becherglas gegossen und unter einem Abzug auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Dabei kristallisierte die p-TSS aus und kann erneut mit Vakuum filtriert werden. Auch hierbei wird der Inhalt der Nutsche wieder mit dem Boden eines kleinen Becherglases ausgepresst. Der Rückstand wurde in eine kleine Petrischale überführt und mit wasser-

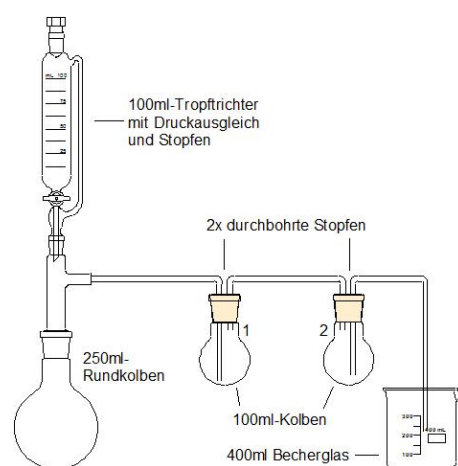


Abbildung 6.3: Apparatur zur Rekrystallisation der p-TSS

freiem Calciumchlorid und Natriumhydroxid, zur Aufnahme von Wasser und Chlorwasserstoff, im Exsikkator evakuiert. Nach fünf Tagen im Exsikkator betrug die Masse des Pulvers 25,4 g, was einer Ausbeute von 36% entspricht. Der gemessene Schmelzpunkt lag bei 98,5 °C (lit. 105 °C)<sup>[10]</sup>.

## 6.2 Synthese von BHET durch direkte Veresterung

*Gefährdungsbeurteilung siehe Anhang: 10.1.4*

Im Folgenden beschreibe ich mein Vorgehen zur Synthese des Glykolesters der Terephthalsäure, Bis(2-hydroxyethyl)-terephthalat, durch direkte Veresterung von dieser mit Ethandiol. Dabei wird die im vorherigen Schritt hergestellte p-Toluolsulfonsäure (siehe 6.1) als Katalysator verwendet. Diese Reaktion läuft nach folgender Gleichung ab:

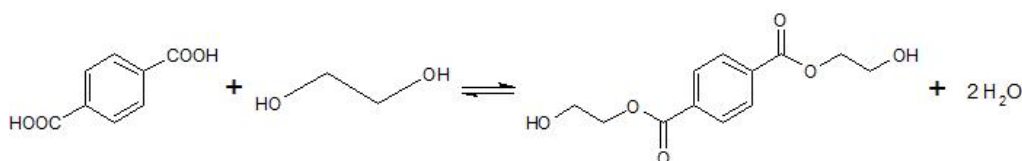


Abbildung 6.4: Veresterung von Terephthalsäure mit Ethandiol

Ich werde mich in diesem Unterkapitel ausschließlich mit der detaillierten Beschreibung der durchgeführten Synthese beschäftigen, auf die Erkenntnisse aus diesem Versuch und dessen Auswertung, auch mit Rückbezug auf Kapitel 4 und 5, werde ich im Kapitel 8 (Diskussion/Fazit) genauer eingehen.

### Durchführung der Synthese:

Eine Rückflussrührapparatur wurde wie in Abbildung 6.5 (siehe unten) aufgebaut. Anschließend wurden 30 g Ethandiol und 15 g Terephthalsäure eingewogen und in den Rundkolben gegeben. Außerdem wurde eine große Spatelspitze der p-Toluolsulfonsäure hinzugefügt. Danach wurde der wieder Kühler aufgesetzt und der Wasserdurchfluss eingestellt. Ebenfalls eingeschaltet wurden der Magnetrührer und der Heizpilz (Stufe 3).

Dabei löste sich die Terephthalsäure nach einiger Zeit komplett im Ethandiol. Das Gemisch wurde dann unter Rückfluss weiter sieden lassen. Nach 4 h Erhitzen unter Rückfluss

wurden Heizpilz und Kühler ausgeschaltet und der immer noch klare und heiße Kolbeninhalt mitsamt dem Magnetrührstäbchen in ein 400 ml Becherglas transferiert. Dort konnte das Gemisch abkühlen, dabei fiel ein weißer Feststoff aus.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Inhalt des Becherglases mit VE-Wasser auf 200 ml aufgefüllt, das Becherglas auf eine Magnetrührplatte gestellt und diese für 5-10 min eingeschaltet. Dabei soll sich der Bodensatz nicht lösen, sondern nur gewaschen werden. Anschließend wurde der Rührfisch mit einer Pinzette entfernt und das Gemisch unter Vakuum scharf abgesaugt. Zum Vortrocknen wurde das Vakuum noch 20 Minuten angelassen, dann wurde der Filterkuchen in eine kleine Petrischale gegeben und über Nacht unter einem Abzug weiter trockenen lassen.

Auf eine Bestimmung der Ausbeute wurde verzichtet, da mit dem Produkt sofort weitergearbeitet und somit nicht bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

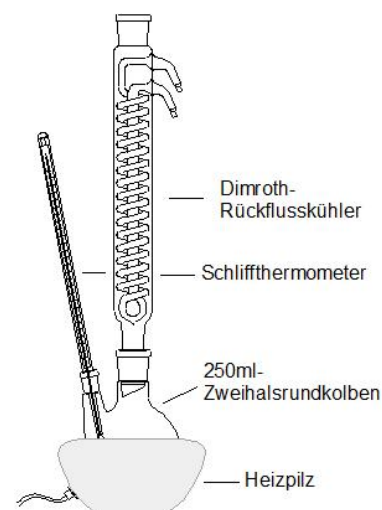


Abbildung 6.5: Rückflussapparatur

## 7. Weitere Polymerisation der Zwischenstufe

Im folgenden Kapitel werde ich mich mit der weiterführenden Polymerisation von Bis(2-Hydroxyethyl)terephthalat auseinandersetzen. Dieser Schritt stellt somit die letzte Stufe zur Herstellung von Polyethylenterephthalat dar.

Dabei werde ich zunächst die Durchführung der Polymerisationsversuche erläutern. Die Polymerisation von BHET läuft unter Abspaltung von Ethandiol und Bildung von PET nach der folgenden Reaktionsgleichung ab:

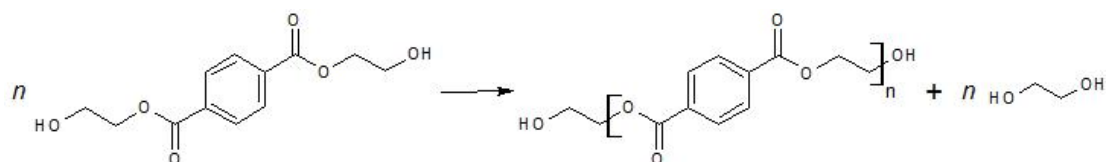


Abbildung 7.1: Reaktionsgleichung der Polymerisation von BHET

Der folgende Versuch bezieht sich auf die Polymerisation des im letzten Kapitel (6.2) selbst hergestellten BHET, damit aber ein Vergleich und eine Aussage über das allgemeine Polymerisationsverhalten möglich ist, wurde der Versuch genau gleich auch mit gekauftem und dementsprechend reinem BHET durchgeführt.

In der technischen Herstellung hat sich Antimon(III)-oxid als Polymerisationskatalysator bewährt, diesen werde ich auch im folgenden Versuch verwenden. Dabei ist zu erwähnen, dass Antimon(III)-Salze unter Verdacht stehen, krebserregend und erbgutverändernd zu sein, daher wird der Gehalt von Antimon (als Katalysatorrest) in Lebensmittelverpackungen etc. auch gründlich überprüft.

### 7.1 Durchführung des Versuches

*Gefährdungsbeurteilung siehe Anhang: 10.1.5*

Die Proben des gekauften bzw. selbst hergestellten BHETs wurden jeweils 2-3 cm hoch in ein Reagenzglas gefüllt und eine kleine Spatelspitze Antimon(III)-oxid hinzugegeben. Die Reagenzgläser wurden mit einer Klemme an einem Stativ senkrecht eingespannt, darunter wurde ein Heißluftgebläse gestellt und die Höhe des Reagenzglases auf minimalen

Abstand korrigiert. Anschließend wurde das Heißluftgebläse auf 130 °C eingestellt, um das BHET zu schmelzen. Dessen Schmelzpunkt liegt bei 105-106 °C<sup>[10]</sup>, jedoch geht beim Erhitzen mit einem Heißluftgebläse ein nicht unerheblicher Teil der Wärme verloren. Außerdem soll dieser Schmelzvorgang lediglich Auskunft über mögliche andere, in größeren Mengen vorhandene Stoffe im Gemisch geben, z.B. nicht umgesetzte Terephthalsäure (Sublimation bei 400 °C).

Das gekaufte BHET schmolz dabei rückstandslos, das eigene Produkt auch, allerdings war dabei eine minimale Gasentwicklung zu beobachten, welche nach ca. 1-2 min stoppte. An der Reagenzglaswand kondensierte der Dampf wieder zu einer klaren Flüssigkeit. Das entweichende Gas ist vermutlich auf verdampfendes Wasser zurückzuführen, weil das Produkt nicht absolut trocken war. Da Alles rückstandslos schmolz, befindet sich vermutlich auch keine Terephthalsäure mehr mit in dem Gemisch.

Nachdem die beiden Stoffe vollständig geschmolzen waren, wurde die Temperatur am Heißluftgebläse zur Polymerisation auf 300 °C erhöht und für ca. 25 min gehalten. Dabei fand in beiden Reagenzgläsern eine Gasentwicklung statt, welche beim selbsterstellten Produkt zunächst deutlich heftiger ausfiel, sich dann aber rasch mäßigte. Außerdem verfärbten sich beide Ansätze leicht trüb und gelb/braun, in anderen Versuchen auch braun/schwarz. Die Trübung verschwand nach einiger Zeit auch in beiden Ansätzen wieder, die dann klare Färbung blieb jedoch bestehen. Ebenfalls kondensierte an beiden Reagenzglaswänden der Dampf zu einer klaren Flüssigkeit.

Nach 25 min wurden die Heißluftgebläse entfernt, zu diesem Zeitpunkt war keine Gasentwicklung mehr sichtbar. Während des Erstarrens färbte sich der milchig trübe Inhalt beider Reagenzgläser wieder weiß, von der gelb-braunen Farbe war fast nichts mehr zu sehen, außerdem härtete der Stoff aus. Zu erwähnen ist, dass das Polymer wirklich hart wurde, anstatt nur sehr sehr zäh, wie es in vielen Schulversuchen oft der Fall ist. Nach dem Abkühlen wurde die Flüssigkeit an den Wänden mit einem Papiertuch abgewischt.

## 7.2 Grobe Schmelzpunktbestimmung

Zur oberflächlichen Einschätzung des Polymerisationserfolges und zum Vergleich des eigenen Produktes mit dem aus reinem BHET wurde der Schmelzpunkt der beiden entstandenen Kunststoffe grob bestimmt. Dazu wurden die beiden Reagenzgläser erneut über einem Heißluftgebläse eingespannt und das Heißluftgebläse zunächst auf 170 °C eingestellt. Dabei ist zu beachten, dass beim Erhitzen mit einem Heißluftgebläse die eingestellte Temperatur nicht auch exakt im Reagenzglas herrscht, sondern es bei der Wärmeübertragung durchaus Verluste geben wird. Für die grobe Einordnung des Schmelzbereiches spielt dies jedoch keine Rolle. Die Temperaturen in den folgenden Schritten wurden immer für einige Minuten gehalten, bevor weiter erwärmt wurde.

Mit einem Holzspieß wurde anschließend im Reagenzglas "herumgestochert", dabei gab es bei 170 °C keine Anzeichen für einen einsetzenden Schmelzvorgang und beide Kunststoffe blieben fest.

Danach wurde die Temperatur am Heißluftgebläse auf 200 °C erhöht; das Polymer aus dem selbst hergestellten BHET wurde dabei minimal weich, der aus reinem BHET hergestellte Kunststoff blieb weitestgehend fest.

Nach einer weiteren Temperaturerhöhung auf 230 °C schmolz das PET aus dem eigenen BHET vollständig, das aus reinem BHET hingegen wurde nur weich, schmolz aber erst nach weiterem Erwärmen auf 240 °C.

Außerdem konnte man beobachten, dass die Kunststoffe während des Erwärmens langsam wieder die bei der Polymerisation beschriebene gelb-braune Farbe annahmen, außerdem verschwand die Trübung langsam, sodass das geschmolzene Polymer einigermaßen durchsichtig war. Nach dem Abkühlen lag allerdings wieder eine trüber, milchig-weißer Kunststoff vor, dieser war auch wieder komplett hart.

Auch beim wiederholten Schmelzen verhielten sich die Polymere immer wieder wie oben beschrieben, sodass vermutlich keine Reaktionen o.Ä. mehr abliefen oder sich sonst etwas veränderte.

Die Auswertung der Versuchsergebnisse werde ich in Kapitel 8 vornehmen.



## 8. Diskussion der Versuche - Fazit

Im folgenden Kapitel werde ich die gescheiterten Vorversuche zusammenfassen und die Auswertung der erfolgreichen Synthese mit Rückbezug auf die Kapitel 4 und 5 vornehmen. Anschließend werde ich die Ergebnisse dieser gesamten Arbeit in einem Fazit zur Realisierung der Synthese von Polyethylenterephthalat im Labor darstellen.

Verglichen mit meinen Vermutungen vor Beginn meiner Versuche lässt sich als erster und wichtigster Punkt festhalten, dass eine Synthese in einem Schritt praktisch nicht möglich ist - auch die letztendlich erfolgreiche Synthese musste zwangsläufig in zwei Stufen durchgeführt werden, da sich bei den für den ersten Schritt benötigten Reaktionsparametern (moderate Temperatur, Veresterungskatalysator, Verhältnis der Reaktanden) direkt aus den Monomeren lediglich der Glykoldiester der Terephthalsäure und eventuell noch einige Oligomere bilden, jedoch kein Kettenwachstum und somit keine Polymerbildung stattfindet.

Diese kann auch nicht durch beliebige Temperaturerhöhung herbeigeführt werden, da das Polymer durch Kettenumlagerungen, Esterpyrolysen etc. sofort wieder zerstört würde. Dies führt dann, wie in der Einleitung beschrieben, zu einer Schwarzfärbung des Reaktionsgemisches.

Aufgrund dieser Erkenntnis beschäftigten sich die Versuche meiner Arbeit zunächst mit verschiedenen Wegen der Herstellung der Zwischenstufe BHET, die theoretisch möglich wären. In der Praxis traten dabei allerdings unerwartete Probleme mit den überlegten Synthesewegen auf.

### **Zusammenfassung der gescheiterten Versuche:**

Beim Syntheseversuch ausgehend vom Terephthalsäuredichlorid habe ich mir dabei zwei signifikante Vorteile erhofft: Die allgemein deutlich höhere Reaktivität im Vergleich zur Terephthalsäure sollte keine hohen Temperaturen o.Ä. erfordern und entstehender Chlorwasserstoff anstelle von Wasser sollte eine Rückreaktion unmöglich machen, da dieser als Gas problemlos entweichen kann. Aufgrund der Toxizität, des Preises etc. ist dies zwar keine kommerzielle Alternative, aber dies war ja auch kein Ziel der Arbeit, sondern die

generell erfolgreiche Synthese.

Wie in Kapitel 5.1 näher beschrieben, entstand hierbei jedoch 2-Chlorethanol als Hauptprodukt, sodass sich kein oder wenig Ester bilden konnten und diese geringen Mengen, falls im 2-Chlorethanol gelöst, aufgrund der Schwierigkeiten mit der Toxizität etc. nicht isoliert werden konnten. Weiterhin stellt natürlich auch die Toxizität der entstehenden Stoffe an sich ein Problem dar: Während der giftige Ausgangsstoff Terephthalsäuredichlorid durch Umsetzung 'beseitigt' werden konnte, ging vom entstehenden 2-Chlorethanol eine deutlich größere Gefahr aus (vgl. 10.1.1 und 10.2).

Nach den misslungenen Versuchen mit Terephthalsäuredichlorid und der Bestellung von Terephthalsäure war mein nächster Ansatzpunkt die Methode der azeotropen Veresterung. Wie im entsprechenden Kapitel (5.2) erwähnt, waren der erhoffte Vorteil hierbei die Verlagerung des chemischen Gleichgewichtes in Richtung der Bildung von BHET durch destillative Entfernung des Wassers.

Die ungünstige Phasenbildung, falsche Katalysatoren oder andere, eventuell nicht erkannte Fehlerquellen führten hierbei wahrscheinlich dazu, dass erst gar keine Reaktion stattfinden konnte, und somit die Ausgangsstoffe wieder aus dem Reaktionsgemisch zurückgewonnen wurden.

#### **Zusammenfassung aller Erkenntnisse unter Einbezug der erfolgreichen Synthese:**

Auf Basis der Versuchsergebnisse aus den Kapiteln 5 und 6.2 lassen sich zusammenfassend mehrere Aussagen über die Reaktionsmöglichkeiten von Terephthalsäure mit Ethandiol treffen:

Dies ist zum einen der oben erwähnte Aspekt der Reaktionshinderung bei Phasenbildung, sodass die Synthesemöglichkeit der azeotropen Veresterung als schlichtweg nicht möglich deklariert werden kann, da alle Schlepptmittel in diesem Sinne Phasen ausbilden müssen. Weiterhin spielen auch die Umstände und Parameter der Reaktionsführung eine maßgebliche Rolle für den Erfolg des Veresterungsprozesses. Die Temperatur sollte dabei immer im Bereich zwischen 180 °C und 220 °C liegen, um Nebenreaktionen wie Veretherungen, Esterpyrolysen oder Umlagerungen an verschiedenen Molekülen zu vermeiden.

Damit die Reaktion dabei in absehbarer Zeit überhaupt zu einem Ende kommt, bzw. sich

das Gleichgewicht einstellen kann, ist der Einsatz eines Katalysators notwendig. Dabei sollte nicht - wie in Schulbüchern oft empfohlen - Schwefelsäure eingesetzt werden, da das Erhitzen von dieser mit Ethandiol zur Bildung von 1,4-Dioxan führt (Hauptherstellungsmethode). Verschiedene Lewis-Säuren, z.B.  $\text{AlCl}_3$ , wurden im erfolgreichen Ansatz nicht erprobt, haben allerdings in diversen Vorversuchen ihren Zweck nicht erfüllt. Nach Recherche, Synthese und Erprobung konnte die para-Toluolsulfonsäure sowohl in ihrer Funktion als auch in der Handhabung voll überzeugen.

Jedoch spielt auch das Verhältnis der Edukte eine Rolle für die Reaktion bzw. Gleichgewichtslage im System. So führt ein höherer Anteil an eingesetztem Ethandiol theoretisch zu einer verstärkten Bildung des Ethers Diethylenglycol (vgl. Kapitel 4). Allerdings lässt sich ein Überschuss von Ethandiol auch nicht vermeiden, da sich die Terephthalsäure sonst nicht vollständig löst.

Außerdem wurde im Ansatz in Kapitel 6.2 das entstehende Wasser nicht laufend aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Somit lässt sich widerlegen, dass die Wasserentfernung für den generellen Versuchserfolg unbedingt notwendig ist. Ein Verbesserungsvorschlag für zukünftige Versuche wäre die Entfernung von Wasser jedoch trotzdem, da die Ausbeute in dem von mir durchgeführten Versuch vermutlich aus diesem Grund nicht sehr hoch war.

#### **Auswertung der Polymerisation:**

Zur Auswertung der Polymerisation ist zunächst zu sagen, dass die Reaktionsführung im Reagenzglas nicht optimal ist. So fällt es z.B. dem Ethandiol mit steigender Viskosität der Polymerschmelze schwerer, gasförmig aus dem Reaktionsgemisch zu entweichen. Eine technische Lösung dafür wäre das Durchleiten eines Inertgases (vgl. Kapitel 3). Da dies im Reagenzglas nicht möglich ist, liegt dementsprechend ein höherer Ethandiolgehalt im Gemisch vor, der für eine unvollständige Umsetzung (Gleichgewicht) sorgen könnte.

Weiterhin befindet sich das Reaktionsgemisch nicht in Bewegung (Rührer etc.), sodass die Wärme nicht gleichmäßig verteilt werden kann. Dies führt bei höheren Temperaturen, ab ca. 300 °C, vermutlich zu einer partiellen 'Überhitzung' des Gemisches am Rand, sodass es dort zu Nebenreaktionen, Umlagerungen o.Ä. kommen kann, bei der Chromo-

phore entstehen, die eingelagert werden. Folglich färbt sich das Polymer (vgl. Kapitel 7.2). Beim Abkühlen 'verschwindet' diese Färbung wieder, da die weiße Farbe des festen PETs überwiegt. Da der feste Kunststoff nicht transparent, sondern milchig-trüb ist, handelt es sich hierbei vermutlich um amorphes PET (vgl. Kapitel 2.1), nähere Methoden zur Untersuchung fehlen jedoch.

Das Polymer schmolz bei 240 °C (bzw. 230 °C), die am Heißluftgebläse eingestellt waren. Somit liegt der reale Schmelzbereich etwas tiefer, schätzungsweise bei 210-220 °C. Dies ist verglichen mit dem literarischen Wert von 235 °C bis 260 °C <sup>[14]</sup> deutlich niedriger. Eine mögliche Ursache dafür wäre der Einbau von Einheiten Diethylenglykol in die Polymerkette, welche bei der BHET-Synthese entstanden sein könnten und laut Guido Grause den Schmelzpunkt erniedrigen <sup>[7] S.20</sup>. Ein weiterer Aspekt ist die unvollständige Umsetzung, da das Ethandiol nicht entfernt werden konnte (s.o.), somit würden die Polymerketten nicht maximal wachsen; ein kleinerer Polymerisationsgrad würde dabei den geringeren Schmelzbereich verursachen. Letztendlich wird eine Mischung beider Gründe, sowie Verunreinigungen der Grund für die Abweichung sein.

### **Gesamtfazit:**

Als Fazit dieser Arbeit lässt sich festhalten, dass die Synthese eines 'funktionstüchtigen' Thermoplasten, welcher sich immer wieder schmelzen lässt, gelungen ist! Während der Entwicklung des Syntheseweges konnten verschiedene, zum Teil auch misslungene Ansätze untersucht werden, sodass auch die daraus gewonnen Erkenntnisse ein Erfolg dieser Arbeit sind.

Anknüpfend an die Entwicklung dieses Syntheseweges könnte man versuchen, z.B. die Reinheit und den Polymerisationsgrad des Produktes zu verbessern.

Das Ziel dieser Arbeit jedoch erreicht, es wurde eine erfolgreiche Synthese entwickelt und andere Wege konnten ausgeschlossen werden. Somit stellen die Ergebnisse - trotz der großtechnisch schon lange laufenden Produktion - eine Erweiterung meines Wissens zu Synthesemöglichkeiten von Werkstoffen im Labor dar.

## 9. Quellenverzeichnis

- [1] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. *GESTIS-Stoffdatenbank*. 27. März 2017. URL: <http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>.
- [2] Yahya Banat und Ziad Abu El-Rub. *A Technical and Economic Feasibility Study of: Production of Polyethylene Terephthalate by Direct Esterification Using Pervaporation*. Techn. Ber. University of Twente, 2001.
- [3] Klaus Beneke. *Wallace Hume Carothers - Erfinder des Nylon*. Techn. Ber. Christian-Albrechts-Universität Kiel, 2007.
- [4] Hans Beyer und Wolfgang Walter. *Lehrbuch der organischen Chemie*. Hirzel Verlag, 2004. ISBN: 978-3-777-61221-8.
- [5] Abteilung für Medien Carl-Hanser-Verlag. *Polyethylenterephthalat (PET)*. 30. Jan. 2017. URL: <http://kunststoffe.de/themen/basics/technische-kunststoffe/polyethylenterephthalat-pet>.
- [6] Hans Domininghaus. *Kunststoffe*. Springer Verlag, 13. Dez. 2007. 1633 S. ISBN: 978-3-540-21410-6.
- [7] Guido Grause. “Chemisches Recycling von Polyethylenterephthalat und Polymethylmethacrylat”. Diss. Universität Hamburg, 2003.
- [8] DuPont Heritage. *Julian Hill - DuPont Heritage Timeline*. 30. Jan. 2017. URL: [http://www2.dupont.com/Phoenix\\_Heritage/en\\_US/1930\\_e\\_detail.html](http://www2.dupont.com/Phoenix_Heritage/en_US/1930_e_detail.html).
- [9] Werner Hippe und Anton Watzl. “Continuous process for production of a polyethylene terephthalate condensate”. US2973341. 1961.
- [10] David R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press Inc, 2003. ISBN: 978-0-849-30484-2.
- [11] Karin Lutterbeck und Helmut Winkel. *Verhalten von Kunststoffen beim Erwärmen*. Techn. Ber. Fachhochschule Köln, 2009.

- [12] Kenji Miyamoto. *Discovery of a Bacterium that Degrades and Assimilates Poly(ethyleneterephthalate) could Serve as a Degradation and/or Fermentation Platform for Biological Recycling of PET Waste Products*. Techn. Ber. University of Keio, 2016.
- [13] Reto Müller. *Nucleophile Substitution (SN1 / SN2)*. 26. Feb. 2017. URL: <http://www.organische-chemie.ch/OC/Namen/SN1+2.htm>.
- [14] Reichelt-Chemietechnik. *PET - Polyethylenterephthalat (Mylar®)*. 30. Jan. 2017. URL: <http://www.rct-online.de/de/HmswGlossar/detail/id/29>.
- [15] David Stout. *Julian W. Hill, Nylon's Discoverer, Dies at 91*. 1996. URL: <http://www.nytimes.com/1996/02/01/us/julian-w-hill-nylon-s-discoverer-dies-at-91.html>.
- [16] K. Peter Vollhardt und Neil E. Schore. *Organische Chemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KG, 2011. ISBN: 978-3-527-31380-8.
- [17] John Rex Whinfield und James Tennant Dickson. "Polymeric linear terephthalic esters". US2465319. 1949.

# 10. Anhang

## 10.1 Gefährdungsbeurteilungen

Im den folgenden Unterkapiteln befinden sich die Gefährdungsbeurteilungen zu allen Versuchen, die in dieser Facharbeit durchgeführt wurden. Dabei werde ich hauptsächlich auf die Handhabung der Stoffe während meiner Versuche und die fachgerechte Entsorgung der Produkte/Reaktionsgemische eingehen, eine Liste mit den H- und P-Sätzen sowie den allgemeinen Gefahren im Umgang mit allen verwendeten und entstandenen Stoffen befindet sich im Chemikalienverzeichnis (siehe 10.2).

Auf die Tragepflicht einer Schutzbrille wird nicht in jedem der folgenden Punkte separat eingegangen, dies gilt immer!

### 10.1.1 Vorversuch mit Terephthalsäuredichlorid

#### **Handhabung der Reaktanden:**

Terephthalsäuredichlorid: Beim Arbeiten mit Terephthalsäuredichlorid sollte, um der Gefahr durch Staubpartikel vorzubeugen, immer unter einem Abzug gearbeitet werden. Terephthalsäuredichlorid sollte aufgrund der akuten Toxizität auf keinen Fall in direkten Kontakt mit der Haut oder dem Versuchsdurchführenden generell kommen (Schutzhandschuhe!).

Ethandiol: Ethandiol kann die Haut lokal reizen und ist gesundheitsschädlich, daher sollte sowohl Kontakt mit dem Stoff als auch dessen Aufnahme vermieden werden.

Aluminiumchlorid: Beim Umgang mit Aluminiumchlorid sollten aufgrund der ätzenden Wirkung ebenfalls Schutzhandschuhe getragen werden.

#### **Versuchsdurchführung:**

Der Versuch muss aufgrund von entweichenden Gasen (Chlorwasserstoff) und entstehenden, leicht flüchtigen/siedenden Flüssigkeiten unter einem Abzug und in einer geschlossenen Apparatur durchgeführt werden (Rückflusskühler ist natürlich offen). Kontakt mit dem Reaktionsgemisch, auch mit den Dämpfen, ist vor, während und nach der Durchführung der Reaktion unbedingt zu vermeiden.

**Entsorgung der Reaktionsprodukte:**

Da, wie in 5.1 festgestellt 2-Chlorethanol, sowie andere gefährliche Produkte entstehen, muss das Reaktionsgemisch in den Giftabfall entsorgt werden. Dabei ist höchste Vorsicht geboten, bereits die Aufnahme von ein wenig 2-Chlorethanol über die Haut o. Atemwege kann tödliche Wirkung haben. Nitrilhandschuhe sind nicht geeignet! <sup>[1]</sup>

**10.1.2 Vorversuch mit Terephthalsäure****Handhabung der Reaktanden:**

Terephthalsäure: Im Umgang mit Terephthalsäure sind außer allgemeinen Laborvorschriften keine besonderen Aspekte zu beachten.

Ethandiol: siehe 10.1.1.

Aluminiumchlorid: Beim Umgang mit Aluminiumchlorid sollten aufgrund der ätzenden Wirkung ebenfalls Schutzhandschuhe getragen werden.

Toluol: Beim Arbeiten/Abmessen von Toluol sollte immer unter einem Abzug gearbeitet werden, da die Flüssigkeit leicht flüchtig, entzündlich, gesundheitsgefährdend und vermutlich krebserregend ist. Außerdem ist das Tragen von Handschuhen notwendig, um Hautkontakt zu vermeiden. Nitril-, Natur- und Butylkautschukhandschuhe sind dabei nicht geeignet. <sup>[1]</sup>

**Versuchsdurchführung:**

Wie in 10.1.1 sollte auch dieser Versuch unter einem Abzug und in einer mit Rückflusskühler geschlossenen Apparatur durchgeführt werden. Ebenfalls sollte der Kontakt mit dem Reaktionsgemisch und seinen Dämpfen vermieden werden.

**Entsorgung der Reaktionsprodukte:**

Insofern der Versuch so verläuft, wie in Kapitel 5.2 beschrieben, kann der ausgefallene Feststoff abfiltriert, unter einem Abzug getrocknet, anschließend gewaschen und wiederverwertet werden. Die flüssigen Phasen können mit einem Scheidetrichter getrennt und nach Reinigung durch Destillation o.Ä. wiederverwendet werden. Alternativ kann Toluol im Lösemittelabfall, Ethandiol im halogenfreien organischen Abfall entsorgt werden.



### 10.1.3 Synthese von p-Toluolsulfonsäure

#### Handhabung der Reaktanden:

Schwefelsäure: Beim Arbeiten/Abmessen von Schwefelsäure müssen Schutzhandschuhe (Latex ist nicht geeignet) getragen werden. Auch kleine, unbeabsichtigt freigesetzte Mengen müssen sofort entfernt werden.

Toluol: siehe 10.1.2.

#### Versuchsdurchführung:

Da mit Toluol (leicht flüchtig) gearbeitet wird, sollte ein Abzug benutzt werden. Auch mit dem fertigen Reaktionsgemisch muss weiterhin vorsichtig umgegangen werden (Toluol, Reste von Schwefelsäure, ätzende p-TSS). Bei der Rekristallisation muss zwangsläufig unter einem Abzug gearbeitet werden, da Chlorwasserstoffgas sehr einfach und schon bei kleinen Undichtigkeiten austreten kann.

#### Entsorgung der Reaktionsprodukte:

Die Mutterlaugen aus beiden Reaktionen können mit einem Scheidetrichter getrennt werden. Die Toluol-Phase kann anschließend im halogenfreien organischem Abfall entsorgt oder per Destillation gereinigt werden. Die wässrige Phase enthält Schwefelsäure und Salzsäure und wird in den Säure/Laugen-Behälter entsorgt oder mit Natronlauge neutralisiert.

### 10.1.4 Synthese von BHET

#### Handhabung der Reaktanden:

Terephthalsäure & Ethandiol: siehe 10.1.2

Toluol-4-sulfonsäure: Wegen der ätzenden Wirkung sollten Handschuhe getragen werden.

#### Versuchsdurchführung:

Bei der Versuchsdurchführung sind keine Besonderheiten zu beachten.

#### Entsorgung der Reaktionsprodukte:

Die Mutterlauge kann mit viel Wasser in den Abfluss gegossen werden.

BHET wird im Abfallbehälter für organische (Fest-)Stoffe entsorgt.

### **10.1.5 Synthese von PET**

#### **Handhabung der Reaktanden:**

BHET: Im Umgang mit BHET sind außer den allgemeinen Laborvorschriften keine besonderen Aspekte zu beachten.

Antimon(III)-oxid: Beim Arbeiten mit Antimon(III)-oxid sollten aufgrund der Gesundheitsgefährdung und potenziell krebserzeugenden Wirkung Schutzhandschuhe getragen werden.

#### **Versuchsdurchführung:**

Nachdem das Antimon(III)-oxid sicher in die Reagenzgläser gefüllt wurde, müssen keine Besonderheiten beachtet werden.

#### **Entsorgung der Reaktionsprodukte:**

Das Reaktionsprodukt (PET) kann geschmolzen und in Formen gegossen werden. Nach dem Aushärten kann es im Abfallbehälter für organische (Fest-)Stoffe entsorgt werden.

## 10.2 Chemikalienverzeichnis

Im Folgenden befindet sich eine Liste mit allen Chemikalien, die in den Versuchen (Vorversuche inbegriffen) für diese Facharbeit eingesetzt wurden oder dabei entstanden sind.

Chemikalie	H-Sätze	P-Sätze	Gefahren
Aluminiumchlorid	H314	P280, P301 P305, P309 P310, P330 P331	Ätzend
Antimon(III)-oxid	H351	P281	Gesundheits- gefährdend, Karzinogen
Bis(2-Hydroxyethyl)terephthalat	-	-	-
2-Chlorethan-1-ol	H226, H330 H310, H330	P210, P280 P302, P304 P309, P310 P340, P352	Lebensgefahr, Gesundheits- gefährdend, Akute Toxizität, Karzinogen, Entzündbar
Ethandiol	H302, H373	P301, P312 P330	Gesundheits- gefährdend
Polyethylenterephthalat	-	-	-
Schwefelsäure (96%)	H290, H314	P280, P301 P305, P308 P310, P330 P331, P338 P351	Ätzend
Terephthalsäure	-	-	-

Terephthalsäuredichlorid	H314, H331	P261, P280 P303, P304 P305, P310 P338, P340 P351, P353 P361	Gesundheits- gefährdend, Ätzend, Akute Toxizität
Toluol	H225, H304 H315, H336 H361, H373	P210, P233 P240, P301 P302, P308 P310, P313 P314, P330 P352, P403	Gesundheits- gefährdend, Zielorgan Toxizität, Karzinogen, Entzündbar
Toluol-4-sulfonsäure	H315, H319 H335	P302, P304 P305, P338 P340, P351 P352	Ätzend

### 10.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung	Seite	Quelle
2.1 Primärstruktur von PET	4	Erstellt mit ChemSketch
3.1 Ablaufplan einer großtechnischen Synthese	8	Patent US-2973341 <sup>[9]</sup>
3.2 Strukturformel von BHET	9	Erstellt mit ChemSketch
6.1 Reaktionsgleichung der Sulfonierung von Toluol	17	Erstellt mit ChemSketch
6.2 "Dean-Stark Apparatur"	18	Erstellt mit ChemSketch
6.3 Apparatur zur Rekristallisation der p-TSS	18	Erstellt mit ChemSketch
6.4 Veresterung von Terephthalsäure mit Ethandiol	20	Erstellt mit ChemSketch
6.5 Rückflussapparatur	21	Erstellt mit ChemSketch

### 10.4 Abkürzungsverzeichnis

Im Folgenden befindet sich eine Liste mit allen fachlichen Abkürzungen, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

Abkürzung	Bedeutung
BHET	Bis(2-Hydroxyethyl)terephthalat
DMT	Dimethylterephthalat
HCl	Chlorwasserstoff
PET	Polyethylenterephthalat
A-PET	Amorphes Polyethylenterephthalat
C-PET	Teilkristallines Polyethylenterephthalat
SE <sub>A</sub>	Elektrophile Substitution am Aromaten
SN <sub>2</sub>	Nucleophile Substitution zweiter Ordnung
p-TSS	para-Toluolsulfonsäure

---

# 11. Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die Arbeit selbstständig angefertigt, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt und die Stellen der Facharbeit, die im Wortlaut oder im wesentlichen Inhalt aus anderen Werken entnommen wurden, mit genauer Quellenangabe kenntlich gemacht habe. Verwendete Informationen aus dem Internet sind vollständig nachgewiesen worden.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift