

Kunststoffchemie für Ingenieure

Wolfgang Kaiser

ISBN 3-446-22069-0

Leseprobe

Weitere Informationen oder Bestellungen unter
<http://www.hanser.de/3-446-22069-0> sowie im Buchhandel

zur Umschreibung des Begriffs Kunststoffe: *Kunststoffe sind synthetisch-organische Werkstoffe*, vgl. Abschnitt 1.1. Der Ausdruck synthetisch weist darauf hin, dass sie ganz oder teilweise durch chemische Reaktionen („Synthesen“) entstanden sind. Mit organisch wird auf den Umstand verwiesen, dass ihr chemischer Aufbau überwiegend auf dem chemischen Element Kohlenstoff beruht. Kohlenstoff, chemisches Zeichen C, ist in der organischen Chemie meist vierbindig anzutreffen, so z. B. auch im einfachsten Kohlenwasserstoff Methan, CH_4 . Die riesige Zahl und Vielfalt der heute bekannten Verbindungen aus der organischen Chemie hängt mit der ausgeprägten Eigentümlichkeit des Kohlenstoffs zusammen, sich in fast unbegrenztem Umfang mit sich selbst und anderen, vorzugsweise nichtmetallischen chemischen Elementen zu verbinden, vor allem mit Wasserstoff (H), Sauerstoff (O) und Stickstoff (N). Merke: „*Kunststoffe, NOCH und nöcher*“. Doch das Ganze wäre unvollständig ohne einen Hinweis auf weitere in Kunststoffen da und dort vertretene chemische Elemente, z. B. Chlor (Cl), Fluor (F), Schwefel (S), Silizium (Si). Und was wäre die Welt der Kunststoffe ohne diese „Spurenelemente“!

2.1 Was sind Kunststoffe

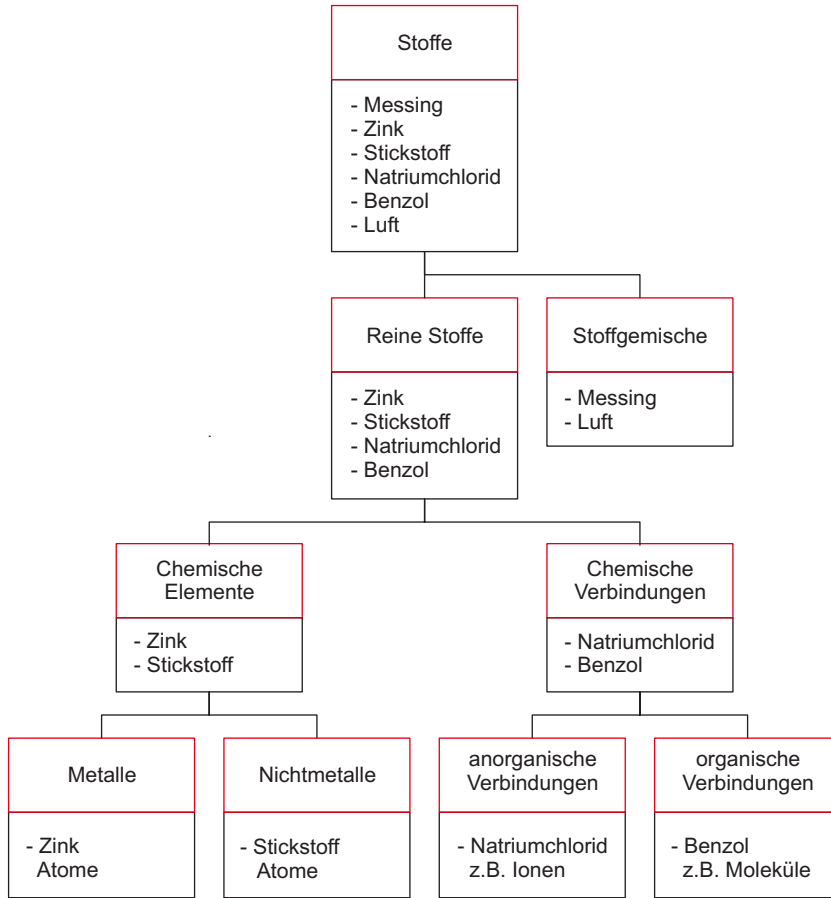
Einteilung der
Stoffe

Eine weitere, verfeinerte Definition bezieht sich auf den molekularen Aufbau der Kunststoffe, der zunächst einer näheren Erläuterung einiger Grundbegriffe bedarf. Eine Einteilung aller vorkommenden Stoffe aus dem Blickwinkel der Chemie ergibt beim Vorliegen einheitlicher (homogener) Stoffe eine erste Unterscheidung in reine Stoffe und Stoffgemische. Die reinen Stoffe ihrerseits lassen sich weiter unterteilen in chemische Elemente und chemische Verbindungen, wie in Bild 2.2 gezeigt.

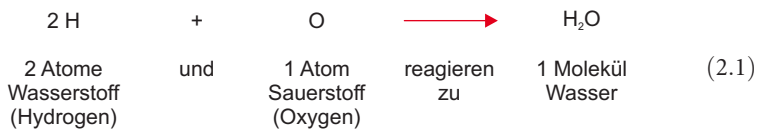
Atome,
Moleküle

Die chemischen Elemente, auch als Grundstoffe der Chemie bezeichnet, lassen sich nicht weiter zerlegen, d. h. sie unterscheiden sich gegenseitig nur durch den Aufbau ihrer Atome (genauer durch die Zahl der Protonen im Atomkern!). So besteht das chemische Element Zink aus Zinkatomen, desgleichen Stickstoff aus Stickstoffatomen, Kohlenstoff aus Kohlenstoffatomen, Wasserstoff aus Wasserstoffatomen usw. Entsprechend ihrem Eigenschaftsbild können sie vereinfacht in Metalle und Nichtmetalle unterteilt werden.

Bei den chemischen Verbindungen – aus mindestens zwei verschiedenen Elementen bestehend (und daher in diese chemisch zerlegbar) – erfolgt die übliche Einteilung in anorganische und organische Verbindungen. Für ein vertieftes chemisches Verständnis ihrer Eigenschaften ist es nützlich, eine weitere Unterteilung hinsichtlich der vorherrschenden Bindungsart zwischen den einzelnen Atomen vorzunehmen. Bei Verbindungen erster Ordnung führt dies zu drei Grenztypen chemischer Bindungsarten, entsprechend den Möglichkeiten der Atome die Edelgaskonfiguration zu erreichen: Ionenbindung, Atombindung und Metallbindung. Die Übergänge zwischen diesen Bindungsarten sind fließend. Chemische Verbindungen, die Atombindungen aufweisen, besitzen üblicherweise kleine, elektrisch neutrale Teilchen als „Grundstoffe“ (im Gegensatz z. B. zur Ionenbindung). Der Ausdruck Molekül (molecula, lat; „kleine Masse“) bezeichnet dabei diese elektrisch neutralen „Grundstoffe“. Die am Aufbau einer Atombindung beteiligten Atome stammen hauptsächlich von nichtmetallischen chemischen Elementen. So besteht beispielsweise die chemische Verbindung Wasser aus Wassermolekülen, d. h. es liegen ebenfalls Atombindungen vor. Die am Aufbau der Wassermoleküle beteiligten chemischen Elemente sind Wasserstoff und Sauerstoff, deren Atome sich im Verhältnis 2 : 1 als H_2O vereinigen. In

**Bild 2.2:** Zerlegung homogener Systeme (Beispiele)

der Zeichensprache der Chemie ergibt sich die mengenmäßige (stöchiometrische) Beziehung:



Befinden sich nun sehr viele dieser H_2O -Moleküle bei Raumtemperatur beieinander, so spricht man von der Flüssigkeit Wasser. Mit Hilfe der Avogadro-Konstante N_A kann dabei die Anzahl der vorhandenen Wassermoleküle berechnet werden, die in einer bestimmten Wassermenge enthalten sind. So befinden sich nach dieser Berechnung in 1 mol H_2O , d. h. in 18,01 g Wasser rund $6,022 \cdot 10^{23}$ Wassermoleküle.

Anmerkung: Die Molmasse M in g/mol entspricht numerisch der relativen Molekülmasse eines Stoffes. Beispiele: H_2O , 18,01 g/mol; CH_4 , 16,04 g/mol.

Molmasse in g/mol

Die relative Molekülmasse (veraltet: Molekulargewicht) ihrerseits ist die Summe der relativen Atommassen aller Atome, die zu einem Molekül gehören. Beispiele: H_2O , 18,01; CH_4 , 16,04; mit H, 1,0079; O, 15,9994; C, 12,011.

Wie bereits angedeutet wurde, lassen sich auf diese Weise auch die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff verbinden. Die daraus resultierenden Verbindungen nennt man sinngemäß Kohlenwasserstoffe, deren Moleküle ebenfalls über Atombindungen entstanden sind.

Wie Untersuchungen an diversen Naturstoffen (Kautschuk, Eiweiß, Cellulose) sowie an Kunststoffen ergaben, enthalten auch diese Verbindungen als kleinste Teilchen Moleküle, die ihrerseits aus einer großen bis sehr großen Zahl von Atomen bestehen, vgl. Abschnitt 1.3. Mit dem Ausdruck *Makromolekül* soll dieser Besonderheit Rechnung getragen werden, wobei als unterste Grenze eine Beteiligung von mindestens 1000 Atomen pro Makromolekül angesehen wird. Im Gegensatz zu den niedermolekularen Verbindungen wie z. B. H_2O , spricht man hier auch von *hochmolekularen Stoffen*. Die Definition der Kunststoffe erfährt dadurch eine Erweiterung:

Makromolekül

Definition der Kunststoffe

Kunststoffe sind synthetisch-organische Werkstoffe, die als wesentliche Bestandteile Makromoleküle enthalten.

Mit dieser Definition wird zugleich zum Ausdruck gebracht, dass Kunststoffe in der Regel Mischungen sind und dies sogar in zweifacher Hinsicht. Zum einen bestehen Kunststoffe nicht nur aus Makromolekülen, sondern sie enthalten normalerweise auch Anteile anderer Substanzen, Zusatzstoffe oder Additive genannt. Diese werden gezielt zur Veränderung (Modifizierung) des Eigenschaftsbildes bei der Aufbereitung und/oder der Verarbeitung zugesetzt oder geraten bei der Herstellung der Makromoleküle als Nebenprodukte in diese hinein, vgl. Abschnitt 2.5.3.

Zum zweiten variieren die in einem Kunststoff vorhandenen Makromoleküle in der Anzahl zugehöriger Atome pro Makromolekül und damit auch in ihrer *Molmasse* bzw. *Molmassenverteilung*, vgl. Abschnitt 2.4.3. Da indessen diese Makromoleküle in der Regel aus vielen gleichen oder gleichartigen Teilchen aufgebaut sind, verwendet die Fachsprache der Chemie zur Präzisierung dieser Spezies Makromoleküle auch häufig die Bezeichnung *Polymermolekül(e)* (griechisch: polys, viele; meros, Teil), bzw. als Substanzbegriff *Polymer(e)*.

Polymer(e)

Nicht zuletzt kommt der Verarbeitung eine besondere Bedeutung zu. Denn seine Endigenschaften als Werkstoff erhält ein Kunststoff erst durch den Verarbeitungsprozess. Es besteht also ein deutlicher Unterschied zwischen „*Polymer(en)*“ und „*Kunststoff(en)*“. Daher wird im Rahmen dieses Buches versucht, diese beiden Begriffe auseinander zu halten.

Formmasse Kunststoff

Das nachfolgende Schema beschreibt zu diesem Zweck den Werdegang eines Kunststoffs – beginnend mit einem Polymer als Kunststoff-Rohstoff – in der Reihenfolge der Begriffe Polymer (Substanz), Formmasse (Substanzmischung), Kunststoff

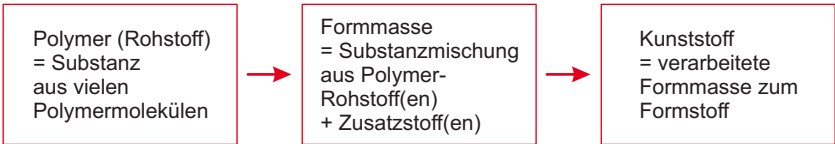


Bild 2.3: Unterscheidung der Begriffe: Polymer (Substanz), Formmasse (Substanz-Mischung), Kunststoff (Form-/Werkstoff)

(Form-/Werkstoff), vgl. Bild 2.3. Das Wort Kunststoff, der ursprüngliche Sammelbegriff für eine ganze Werkstoffklasse, reduziert sich damit auf einen Terminus technicus zur Umschreibung eines bestimmten Form-/Werkstoffs, dessen Grundeigenschaften offenkundig nicht nur durch polymeres Material bestimmt werden, vgl. Abschnitt 3.4.

2.1.1 Einteilung der Kunststoffe

Unterteilt man nach dem Hauptkriterium für Kunststoffe, dass unter Anwendung von Wärme und/oder Druck eine einfache plastische Formgebung möglich ist, lassen sich zunächst zwei Arten definieren:

- unvernetzte,
- vernetzte Kunststoffe.

Dabei unterscheiden sich die unvernetzten von den vernetzten Kunststoffen durch ihr unterschiedliches Verhalten bei Erwärmung. So ist bei unvernetzten Materialien durch Erwärmung eine plastische Formgebung mehrmals möglich. Im Gegensatz dazu sind vernetzte nach einmaligem Durchlaufen ihres plastischen Zustands bei der Formgebung irreversibel zum Formstoff „ausgehärtet“ und erweichen bei erneutem Erwärmen nicht wieder.

Die in der Praxis vorwiegend verwendete Klassifizierung für Kunststoffe geht noch einen Schritt weiter und basiert auf den Unterschieden im *thermisch-mechanischen Verhalten*.

Damit lassen sich schematisch drei Kategorien von Kunststoffen beschreiben:

- Thermoplaste (Nomen est Omen) und thermoplastische Elastomere,
- Elastomere,
- Duroplaste.

Zusätzlich werden die Thermoplaste nach ihrem Ordnungszustand unterschieden. Man kennt den *amorphen* (ungeordneten) und den *teilkristallinen* (teilweise geordneten) Zustand.

Dieses unterschiedliche Verhalten der Kunststoffe findet seine Erklärung in der Verschiedenheit im Aufbau der makromolekularen Struktur von Kunststoffen und wird Gegenstand der Ausführungen im Abschnitt 2.4 sein.

Einteilung nach dem thermisch-mechanischen Verhalten

2.1.2 Makromolekül-Architektur/ Topologie

Geht man der Frage nach, durch welche Gestalt ein Makromolekül im einfachsten Fall zu beschreiben ist, so bietet sich das Modell eines langen Fadens an. Vielfach besteht der Faden aus lauter C-Atomen, die als fortlaufende Kette miteinander durch Einfach(atom-)-bindungen verknüpft sind, vgl. Bild 2.4.

Entsprechend der Vierbindigkeit des Kohlenstoffs befinden sich im Falle des Polyethylens (PE) an jedem C-Atom noch zwei Wasserstoffatome, vgl. Kapitel 4. Unter Berücksichtigung der räumlichen Anordnung der einzelnen Atome zueinander, vgl. Abschnitt 2.4.1.2, ergibt sich in der Zeichensprache der Chemie die folgende Darstellung, vgl. Bild 2.5.

Fadenmodell für Makromoleküle

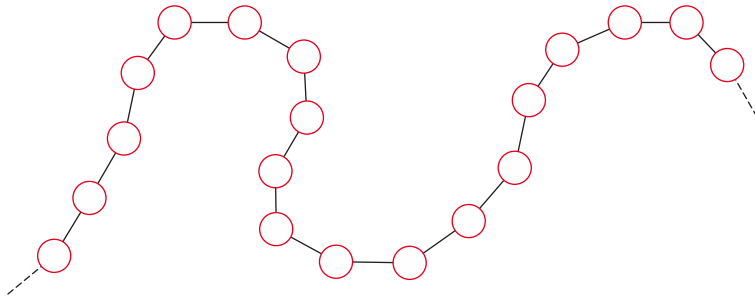


Bild 2.4: Einfaches Fadenmodell für Makromoleküle

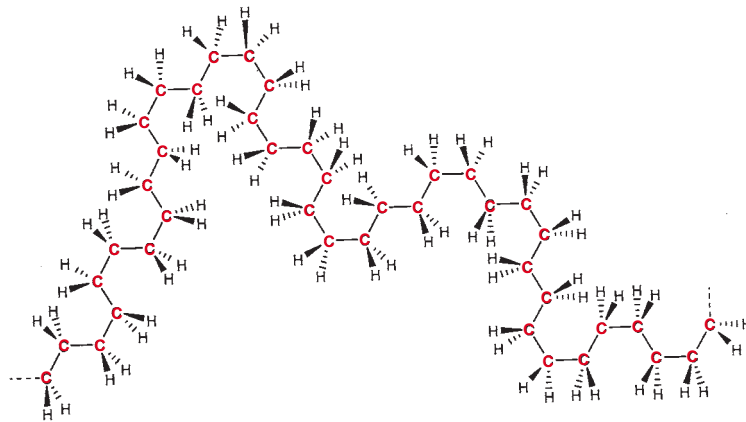


Bild 2.5: Ausschnitt aus einer linearen Polyethylenkette

Länge eines
Makromoleküls

Auch wurde bereits darauf hingewiesen, dass Makromoleküle in ihrer Molmasse und damit gleichermaßen in ihrer Länge variieren können. So besitzen die Makromoleküle des Polyethylens – bei einem konstanten Durchmesser von 0,49 nm – in Verpackungsfilmen eine mittlere gestreckte Kettenlänge von 0,00091 mm, solche in künstlichen Kniegelenken eine Länge von 0,027 mm. Doch durch die hohe Flexibilität der Kettenglieder ($-\text{CH}_2-$) werden diese theoretisch errechneten Werte in der Wirklichkeit auf die Größe von Knäueldurchmessern reduziert, die nur noch einen Bruchteil der ursprünglichen Kettenlänge ausmachen, vgl. 2.4.2.2. (Beachte: Ein nach unten fallendes langes Seil kommt – ohne Beeinflussung von außen – eher geknäuelt statt gestreckt am Boden zu liegen).

Verzweigte
Makromolekül-
ketten

Neben diesem einfachsten Modell eines linearen Makromoleküls gibt es noch die Möglichkeit von Verzweigungen. Bei verzweigten Makromolekülen gehen von den Verzweigungspunkten drei oder mehr Ketten aus. Je nach der relativen Anordnung dieser Kettenteile zueinander unterscheidet man verschiedene Typen, von denen einige Varianten in Bild 2.6 dargestellt sind. Besondere Bedeutung besitzen die statistisch verzweigten Makromoleküle, z. B. bei PE mit den Kurz- und Langkettenverzweigungen, vgl. Abschnitt 4.1 oder auch jene Makromoleküle mit aufgepfropften

Seitenketten, wie beispielsweise bei ABS, vgl. Abschnitt 6.6. Dies allerdings setzt Makromoleküle voraus, die so genannte Copolymere enthalten, vgl. Abschnitt 2.2.1.5. Weitere Möglichkeiten sind Sternmoleküle, im Besonderen solche mit regelmäßigen Folgeverzweigungen, Dendrimermoleküle genannt. Auch kennt man kammartige sowie hyperververzte Makromoleküle. Ergänzt sei diese architektonische Vielfalt durch drei Sonderfälle: Ringmoleküle sowie Leiter- und Halbleiter-Moleküle. Mit dem Begriff Leiter wird der Aufbau der Moleküle – vergleichbar einer Leiter mit Holmen und Sprossen – zum Ausdruck gebracht, vgl. Bild 2.6.

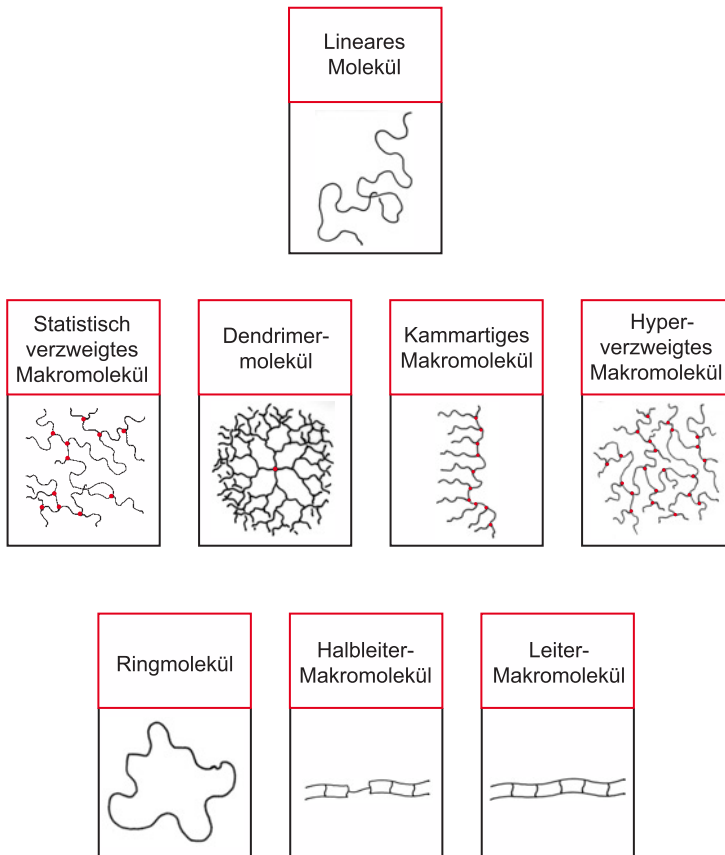


Bild 2.6: Schematische Darstellung verschiedener Typen von Makromolekülen

Doch selbst für den Fall eines linearen Makromoleküls in Form eines langen Fadens bestehen bei näherer Betrachtungsweise vielfältige Möglichkeiten im Kettenaufbau, die sich insbesondere durch die Art, Zahl und Verknüpfung der Grundbausteine ergeben, *Konstitution* genannt.

So können die miteinander verknüpften Kettenatome, die an beiden Enden je eine Endgruppe tragen, alle identisch (C-Atome bei PE) oder aber verschiedenartig sein, z. B. neben C- auch O-Atome, wie im Falle von Polyoxymethylen (POM), aufweisen, vgl. Abschnitt 9.1. Auch ähnelt eine lineare Kette gelegentlich einem „Stacheldraht“,

Konstitution

Konfiguration

dessen „Stacheln“ verschiedene Positionen zueinander einnehmen können, dies betrifft im Besonderen die räumliche Anordnung von kleinen Seitengruppen (Atome und Atomgruppen) längs der Ketten, *Konfiguration* genannt, beispielsweise im Polypropylen (PP), vgl. Abschnitt 4.3.

Konformation

Überdies besteht für ein Makromolekül die Möglichkeit, verschiedene Anordnungen (Lagen) im Raum einnehmen zu können: die Art der räumlichen Gestalt eines Makromoleküls wird *Konformation* genannt.

Vernetzte
Makromolekül-
ketten

Schließlich kann die räumliche Anordnung der Makromoleküle zueinander variieren, d. h. das Zusammenfügen mehrerer Ketten zu einem dreidimensionalen Verband kann auf verschiedene Weise geschehen. Neben den bereits erwähnten Ordnungszuständen amorph und (teil)kristallin sind weit- und engmaschige Vernetzungen zwischen benachbarten Makromolekülen möglich. Die Vernetzungen können dabei sowohl chemischer als auch physikalischer Natur sein. Von chemischer Vernetzung spricht man beim Vorliegen chemischer Bindungen innerhalb und zwischen den Makromolekülen, die das Netz quasi als ein einziges „Riesenmolekül“ zusammenhalten. Im Gegensatz dazu steht die physikalische Vernetzung, bei der „nur“ physikalische (reversible) Kräfte wirksam sind, vgl. Bild 2.7.

Nicht zuletzt sei nochmals in Erinnerung gerufen, dass ein Kunststoff seine End-eigenschaften erst durch den Verarbeitungsprozess erhält. Weitere Einzelheiten sind in Abschnitt 2.5 beschrieben. Zuvor soll jedoch der Frage nachgegangen werden, wie solche Makromoleküle entstehen können, d. h. welche chemischen Prozesse zu Polymermolekülen führen.

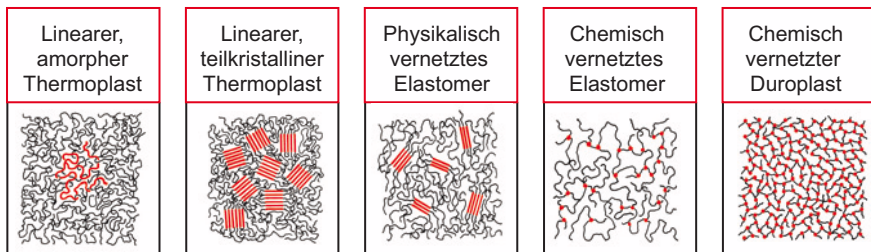


Bild 2.7: Schematische Darstellung der zweidimensionalen Projektionen verschiedenartiger Polymere

2.2 Bildungsreaktionen für Makromoleküle – Polyreaktionen

Bildungsreaktionen/
Polyreaktionen

Nahezu alle für die Technik bedeutenden Kunststoffe sind durch Synthesereaktionen entstanden, bei denen die Ausgangsstoffe zunächst als niedermolekulare Verbindungen in Form sog. Monomere (griechisch: monos, einzig, allein; meros, Teil), vorlagen. Daneben existiert die Möglichkeit, Kunststoffe durch chemische Umsetzungen an synthetischen Makromolekülen oder durch Umwandlung von Naturstoffen herzustellen, vgl. Abschnitt 2.2.6.

Im Folgenden sollen zunächst die Synthesereaktionen, auch *Polyreaktionen* bzw. Polymerbildungsreaktionen genannt, erläutert werden. Dabei wird als generischer Term

für alle Synthesereaktionen der Oberbegriff *Polymerisation* festgelegt. Nach der Art der ablaufenden chemischen Reaktionen unterteilt man in die drei Klassen:

Oberbegriff
Polymerisation

- *Kettenpolymerisation (Polymerisation)*,
- *Kondensationspolymerisation (Polykondensation)*,
- *Additionspolymerisation (Polyaddition)*.

Eine Differenzierung nach dem Mechanismus der ablaufenden Polyreaktionen führt zu einer weiteren Einteilung in Kettenwachstumsreaktionen und Stufenwachstumsreaktionen, vgl. Bild 2.8.

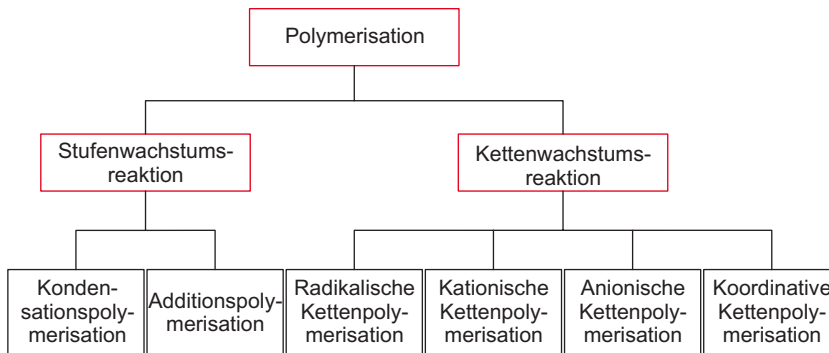


Bild 2.8: Einteilung der Polyreaktionen

2.2.1 Kettenpolymerisation

Voraussetzung für eine Kettenpolymerisation ist das Vorhandensein von reaktionsfähigen *Monomeren*, die sich unter Aufbrechen einer Doppelbindung (z. B. zwischen zwei C-Atomen) oder durch Ringspaltung zu Makromolekülen, *Polymermolekülen*, aneinanderreihen, ohne dass irgendwelche Nebenprodukte abgespalten werden oder Atomwanderungen damit verbunden sind, vgl. Bild 2.9.

Vom Monomer
zum Polymer

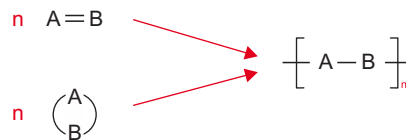
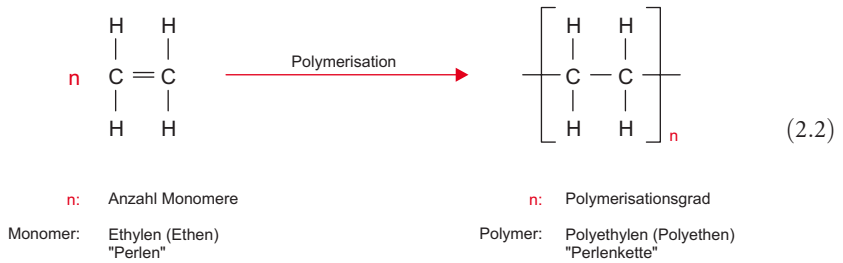


Bild 2.9: Schematische Darstellung der Kettenpolymerisation

So reagieren beispielsweise viele Ethylenmoleküle (E), $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, als Monomere unter Aufbrechen ihrer Doppelbindungen zum Makromolekül Polyethylen (PE). Die Ethylenmoleküle im Polyethylen sind dabei mit den Perlen in einer Perlenkette vergleichbar. So wie die Gesamtlänge einer offenen Perlenkette weitgehend durch die Anzahl der Perlen bestimmt wird, so ist auch die Länge und Größe des Makromoleküls durch die Zahl der am Aufbau beteiligten Ethylenmoleküle festgelegt. Die

Polymerisationsgrad
Polymerisate

Anzahl Perlen in der Perlenkette erhält in der Folge die wichtige Bezeichnung *Polymerisationsgrad* n . Synonym dazu werden durch Kettenpolymerisation entstandene Polymere auch als *Polymerisate* bezeichnet. Bei bekanntem Polymerisationsgrad n errechnet sich die Molmasse M des Makromoleküls aus dem Produkt „Molmasse einer Perle mal Anzahl Perlen“, z. B. Ethylen, C_2H_4 , $M = 28 \text{ g/mol}$; Polyethylen, $n \approx 700$ bis $230\,000$, $M \approx 20\,000$ bis $6,5$ Millionen g/mol . Mit diesem Wissen lässt sich schematisch die folgende Gleichung aufstellen.



Teilreaktionen

Die Kettenpolymerisation kann – in Form ihrer kinetischen Einzelvorgänge – in die folgenden Teilreaktionen gegliedert werden:

- Initiierung/Startreaktion,
- Kettenwachstumsreaktionen,
- Kettenübertragungsreaktionen,
- Kettenabbruchreaktionen.

Art des reaktiven Zentrums

Nach der Art des reaktiven Zentrums (freies Radikal, Carbeniumion, Carbanion, Koordinationskomplex), das den Kettenaufbau typisiert, ist zu unterscheiden in:

- radikalische Kettenpolymerisation,
- kationische Kettenpolymerisation,
- anionische Kettenpolymerisation,
- Kettenpolymerisation durch koordinative Katalyse.

2.2.1.1 Radikalische Kettenpolymerisation

Am Beispiel der radikalischen Kettenpolymerisation von Vinylmonomeren der allgemeinen Formel $CH_2=CHR$ (mit beispielsweise $R = -H$ für Ethylen, $R = -Cl$ für Vinylchlorid) ergeben sich die folgenden chemischen Reaktionen:

Initiierung/Startreaktion

Radikale

Initiatoren

Radikalische Kettenpolymerisationen werden durch reaktive Teilchen, die ein ungepaartes Elektron (*) besitzen, ausgelöst. Solche reaktiven Teilchen, *Radikale*, können z. B. durch sichtbares Licht oder andere energiereiche Strahlung (Röntgen-, Gamma-, UV-Strahlung) erzeugt werden. Häufig verwendet man zur Radikalbildung auch Verbindungen, *Initiatoren*, die bei geringer Temperaturerhöhung (zwischen 40 und 100°C) in Radikale zerfallen. Weit verbreitet ist die Zugabe von Peroxiden als Radikalbildner, so z. B. beim „Aushärten“ von ungesättigten Polyesterharzen, vgl. Abschnitt 11.4.1. Die Initiierung bezeichnet den primären Prozess der Radikalbildung. In der anschließenden Startreaktion verbindet sich das Radikal mit einem Vinylmonomer unter Aufbrechen der $C=C$ -Doppelbindung und erneuter Radikal-

bildung („Monomer-Radikale“). Schematisch lässt sich dieser Vorgang durch die beiden Einzelschritte darstellen.

Zerfall des Initiators I (Radikalbildung)

z. B. Zerfall von Benzoylperoxid:

Zerfall des
Initiators

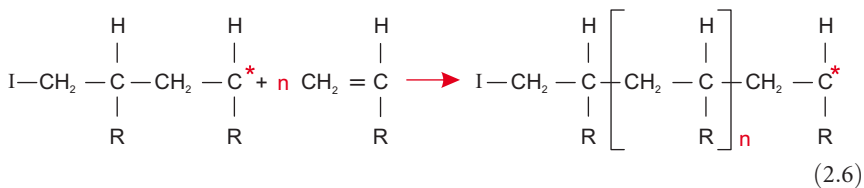
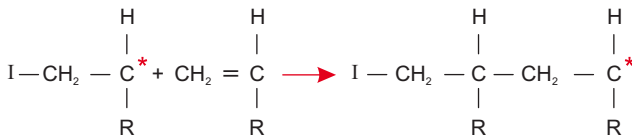
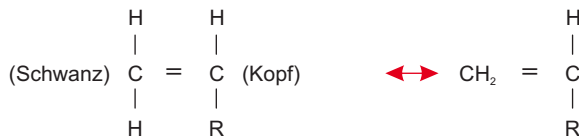
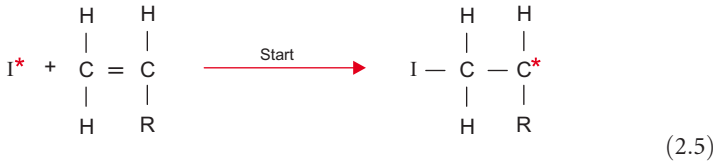


Allgemein:



Startreaktion

Startreaktion



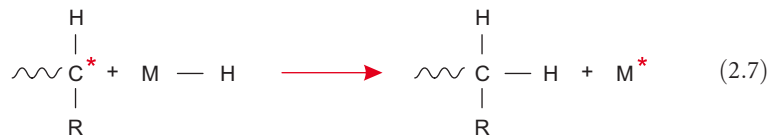
Kettenwachstum

Jedes neu hinzukommende Monomer reagiert in Gegenwart eines „Monomer-Radikals“ unter Öffnung der Doppelbindung und fortlaufender Additionsreaktion zugleich. Für ein wachsendes Makromolekül lässt sich dieser Prozess am Beispiel einer „Kopf-Schwanz“-Polymerisation näher erläutern, d. h. der aktive Kopf der Kette reagiert mit dem Schwanz des Monomers unter gleichzeitiger Übertragung des aktiven Kopfs an das addierte Monomer.

„Kopf-Schwanz“-Polymerisation

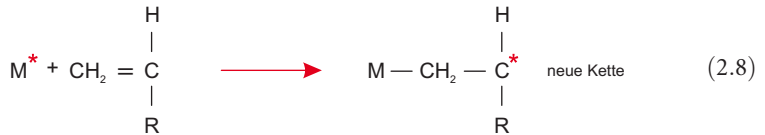
Kettenübertragung

Bei der Kettenübertragungsreaktion wird der aktive Kopf des wachsenden Kettenmoleküls auf ein bisher inaktives Molekül M–H übertragen.

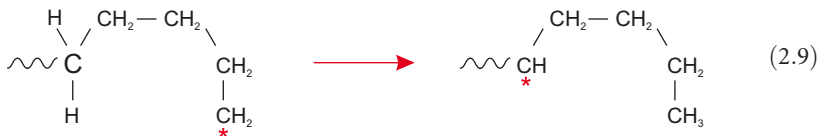


Das auf diese Art neu gebildete Radikal M* kann zum Ausgangspunkt einer neuen Kette werden. Diese Kettenübertragung ist u. a. von besonderer Bedeutung für die Herstellung von Pfropfcopolymeren sowie für die Möglichkeit von Kettenverzweigungen.

Pfropfcopolymere, Kettenverzweigung



Sonderfall:



es entstehen Verzweigungen

Große Bedeutung besitzen in diesem Zusammenhang Substanzen (z. B. Thiole, R–S–H), bei denen die Geschwindigkeitskonstante der Übertragungsreaktion besonders groß ist und die als *Regler* zugefügt werden. Ihre Funktionsweise basiert auf der Übernahme der Rolle des Initiatorradikals zur Fortsetzung der Polymerisation und bewirken damit eine:

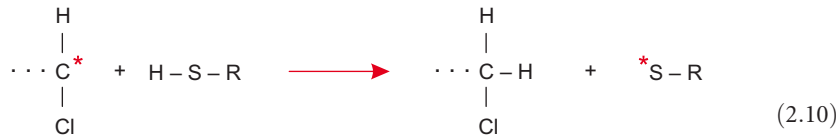
Aufgabe eines Reglers

- Reduktion der mittleren Kettenlänge, ohne die gesamte Reaktion zu stoppen,
- Verminderung des meist unerwünschten Verzweigungsgrads.

Kettenabbruch

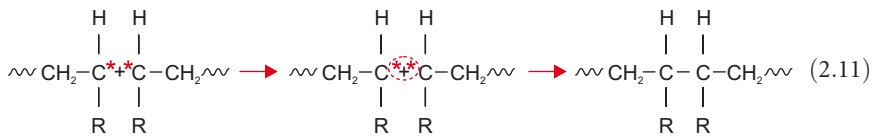
Die Kettenabbruchreaktionen führen mit dem Verschwinden der reaktiven Zentren zu einem Wachstumsende des Makromoleküls. In der Praxis lassen sich drei Varianten ausmachen.

Abbruch der radikalischen Kettenpolymerisation



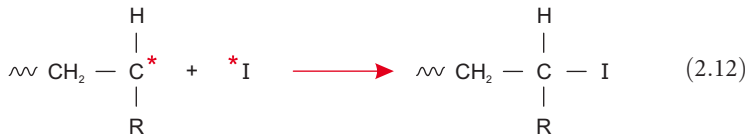
Rekombination

Vereinigung von zwei aktiven Endgruppen



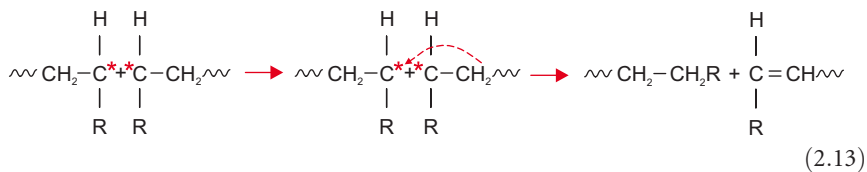
Initiatoraddition

Anlagerung eines Initiatorradikals



Disproportionierung

Reaktion zweier Radikale unter Bildung einer gesättigten sowie ungesättigten Verbindung, d. h. nur mit Einfachbindungen bzw. einer Doppelbindung zwischen den C-Atomen



Die endständigen reaktionsfähigen Doppelbindungen, die dabei entstehen, können in nachfolgenden Verarbeitungsprozessen empfindlich stören, beispielsweise beim Urformen in der Schmelze, vgl. Kapitel 3.

Die Abbruchreaktionen sind gleichzeitig ein Spiel des Zufalls, d. h. es entstehen Ketten verschiedener Länge, vgl. Abschnitt 2.1.2. Die Makromoleküle besitzen also nicht alle die gleiche Größe. Dies hat zur Folge, dass die Molmasse M um einen Mittelwert schwankt, der *mittlere Molmasse* genannt wird, abgekürzt $\overline{M}$, vgl. Abschnitt 2.4.3. Daher versucht man in der Praxis, die Abhängigkeit der mittleren Molmasse von der Häufigkeit der Abbruchreaktionen, nicht ganz dem Zufall zu überlassen. Als einfache Regel gilt:

Mittlere
Molmasse $\overline{M}$

- wenig Initiator oder niedrige Polymerisationstemperatur = $\overline{M}$ zunehmend
- viel Initiator oder höhere Polymerisationstemperatur = $\overline{M}$ abnehmend.

Inhibitoren

Der Vollständigkeit halber sollen an dieser Stelle die *Inhibitoren* erwähnt werden. Durch Zugabe von Inhibitoren (u. a. Hydrochinon, vgl. Formel 12.10) kann z. B. die vorzeitige Polymerisation der Monomere bei der Verarbeitung, dem Versand oder der Lagerung verhindert werden. Salopp formuliert sind sie „Beruhigungsmittel“ für Radikale.

2.2.1.2 Kationische Kettenpolymerisation

Waren bei der radikalischen Kettenpolymerisation am wachsenden Ende der Kette immer Radikale als reaktives Zentrum in Aktion, so handelt es sich bei der ionischen Kettenpolymerisation um positiv (Kationen) oder negativ (Anionen) elektrisch geladene Ionen, die jetzt die Funktion des Radikals übernehmen. Gleichzeitig führt dies zu einer Ladungsverschiebung längs der Doppelbindung in den Monomeren. Die Art der Ionenbildung ist dabei von dem/den Substituenten am Monomer abhängig.

Prinzip der kationischen Kettenpolymerisation

Bei der *kationischen* Kettenpolymerisation ist das reaktive Zentrum durch die Bildung eines *Carbeniumions*, C^+ , gekennzeichnet. Die Bereitschaft zur Polymerisation hängt ab von der:

- Nukleophilie des Monomers, d. h. der Fähigkeit z. B. Protonen anzulagern;
- Stabilität des gebildeten Carbeniumions.

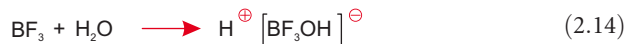
Initiatoren

Als protonenliefernde Substanzen eignen sich neben klassischen Säuren (z. B. Schwefelsäure H_2SO_4 , Perchlorsäure $HClO_4$) auch so genannte Lewis-Säuren (z. B. Bortrifluorid BF_3 , Aluminiumchlorid $AlCl_3$) durch Reaktion mit z. B. H_2O . Die einzelnen Schritte bei der kationischen Kettenpolymerisation sind im Folgenden dargestellt.

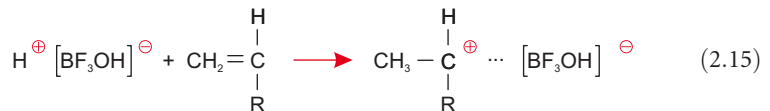
Initiierung/Startreaktion

Ionenbildung durch Protonenspender:

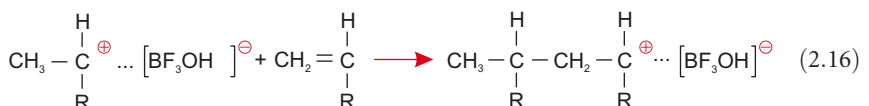
z. B.



Kettenstart:



Kettenwachstum



allgemein:



Kettenübertragung

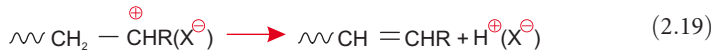


Außer der hier skizzierten Kettenübertragung zum Monomeren besteht auch die Möglichkeit der Kettenübertragung zum Polymeren (zur Pfropfung eingesetzt) sowie die Kettenübertragung zum Lösemittel (vor allem bei der Verwendung chlorierter Kohlenwasserstoffe). Diese verschiedenen Varianten der Kettenübertragung können jedoch auch dazu führen, dass der mit Hilfe einer kationischen Kettenpolymerisation erzielte Polymerisationsgrad eher gering bleibt.

Kettenabbruch

Ein Kettenabbruch wie bei der radikalischen Kettenpolymerisation durch bimolekulare Reaktion zweier reaktiver Zentren kann wegen der gleichsinnig elektrisch geladenen Teilchen nicht stattfinden. Stattdessen begrenzen Ladungsaustausch und Übertragungsreaktionen das Kettenwachstum. Ein gezielter Abbruch der Polymerisation ist z. B. durch Zugabe von Laugen/Basen oder Wasser möglich. Der Kettenabbruch kann aber auch durch eine spontane Zersetzung des Carbeniumions erfolgen.

z. B.



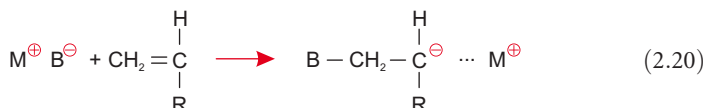
2.2.1.3 Anionische Kettenpolymerisation

Bei der anionischen Kettenpolymerisation ist das reaktive Zentrum durch die Entstehung eines *Carbanions*, $\text{C}^{\ominus}$, gekennzeichnet. Voraussetzung dafür ist die Reaktion des Monomeren mit einem Elektronendonator, was ebenfalls zu einer Ladungsverschiebung längs der Doppelbindung führt und am Ende das Anion entstehen lässt. Als elektronenliefernde Substanzen eignen sich neben starken Basen (z. B. Natronlauge $[\text{NaOH}]$, Kalilauge $[\text{KOH}]$) auch Verbindungen wie Natriumamid $[\text{NaNH}_2]$ oder Natriumalkoholate $[\text{R}-\text{ONa}]$.

Die einzelnen Schritte bei der anionischen Polymerisation sind im Folgenden dargestellt.

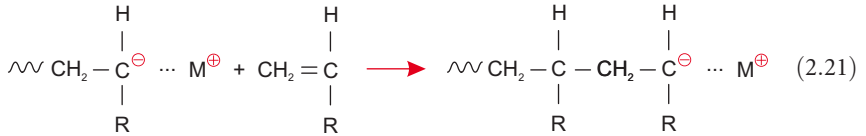
Initiierung/Startreaktion

Die Initiierung kann durch Addition einer Base an die Doppelbindung oder durch Elektronentransfer auf die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung erfolgen. Im Initiierungsschritt erfolgt Basenaddition und Kettenstart zugleich.



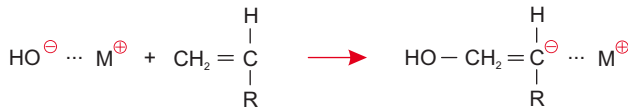
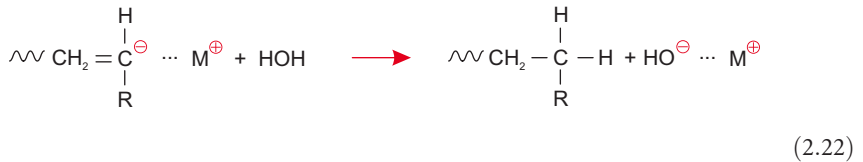
Prinzip der
anionischen
Kettenpoly-
merisation

Kettenwachstum



Kettenübertragung

Grundsätzlich besteht ebenfalls die Möglichkeit der Übertragung des reaktiven Zentrums, z. B. mit elektrophilen Agenzien.



Die Wahrscheinlichkeit der Kettenübertragung auf ein anderes Molekül des Monomeren ist allerdings äußerst gering, und bei Verwendung geeigneter Lösemittel ist die Kettenübertragung auf das Lösemittel nahezu ausgeschlossen. Die reaktiven Zentren erlangen auf diese Weise eine praktisch unbeschränkte Lebensdauer, d. h. bei erneuter Zugabe von Monomeren kann das Kettenwachstum fortgesetzt werden („living polymers“).

lebende
Polymere

Wird nach dieser Überlegung bei einem „*lebenden Polymer*“ (living polymer) zu einem späteren Zeitpunkt ein anderes Monomer zugesetzt als das ursprüngliche, so lassen sich in der Folge „*Blockcopolymere*“ synthetisieren, vgl. Abschnitt 2.2.1.5.

Kettenabbruch

Auch bei der anionischen Kettenpolymerisation sind wegen der gleichsinnig elektrophil geladenen Teilchen Abbruchreaktionen durch Rekombination der reaktiven Zentren wie bei der radikalischen Polymerisation nicht möglich. Ein gezielter Abbruch der Polymerisation kann z. B. durch Zugabe von anlagerungsfähigen Kationen bzw. wie Alkohol oder NH_3 erfolgen.



Tabelle 2.1 verdeutlicht zum Schluss an ausgewählten Beispielen Unterschiede in der Polymerisationsart bei industriell hergestellten Polymerisaten.

Tabelle 2.1: Unterschiede in der Polymerisationsart bei industriell hergestellten Polymerisaten

Polymerisat	Polymerisationsart			Einzelheiten in Kapitel
	radikalisch	kationisch	anionisch	
PE	×			4
PVC	×			5
PS	×			6
POM-H			×	9
POM-Cop.		×		9
PIB		×		4
PA aus Lactam			×	8
PTFE	×			10

2.2.1.4 Koordinative Kettenpolymerisation/Polyinsertion

Die große Bedeutung der koordinativen Kettenpolymerisation besteht darin, dass hier Makromoleküle mit sehr regelmäßigem Kettenaufbau, vor allem hoher Stereospezifität (hoher räumlicher Ordnung) und somit sehr gleichmäßiger räumlicher Struktur herstellbar sind. Das Ergebnis sind hochmolekulare, stereoreguläre Polymere mit hohem Kristallinitätsgrad. Dabei wird der Umstand genutzt, dass der für den Ablauf einer Kettenreaktion angeregte Zustand eines Monomeren auch durch den Einbau in ein komplexes Katalysatorsystem bewerkstelligt werden kann. Im Gegensatz zu den klassischen ionischen und radikalischen Kettenpolymerisationen, bei denen die Kette am zuletzt addierten Monomermolekül weiterwächst (d. h. der am Anfang der Kette kovalent gebundene Initiatorrest spielt keine Rolle mehr und ist vom reaktiven Zentrum durch viele Monomereinheiten getrennt), findet bei diesen *koordinativen Kettenpolymerisationen* das Wachstum *am reaktiven Zentrum des Katalysators* statt. Das neue Monomermolekül wird jeweils in die Bindung zwischen dem Katalysator (Initiatorrest) und der letzten Monomereinheit eingeschoben/eingelagert, was vor allem eine weit bessere *sterische* Kontrolle erlaubt. Die Kette wächst also stereospezifisch kontrolliert aus dem „Komplex“ heraus. Kettenpolymerisationen dieser Art tragen daher auch den Namen: Insertionspolymerisationen oder Polyinsertionen.

Bild 2.10 veranschaulicht in einem stark vereinfachten Schema diesen Unterschied bei der Bildung der Ketten.

Überdies tritt bei Polyinsertionen im Wachstumsschritt für das Monomermolekül ein „bifunktionaler“ Zustand zwischen Kette und Initiatorrest auf, während es bei den klassischen Kettenpolymerisationen nur „monofunktional“ zugeht. Das klassische Beispiel dazu geeigneter Initiatoren sind die berühmten „Ziegler-Natta-Katalysatoren“; aus Übergangsmetallen aufgebaute Komplexverbindungen mit einer freien Koordinationsstelle, an der sich das Monomer zunächst anlagert und von dort in die bereits bestehende Polymerkette eingeschoben wird (Insertion).

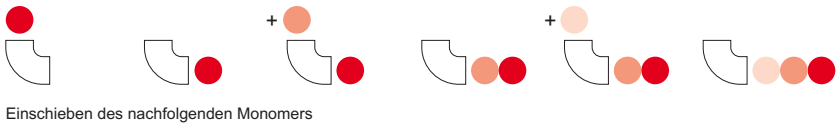
Makromoleküle mit gleichmäßiger Struktur

Prinzip der koordinativen Kettenpolymerisation

Ziegler-Natta-Katalysatoren

Das Wachstum an der Bindung Übergangsmetall-Kohlenstoff kann über mono- oder bimetallische Mechanismen erfolgen. Bild 2.11 zeigt schematisch die Polymerisation von Ethylen nach dem monometallischen *Cossee-Arlman-Mechanismus*. In einem ersten Schritt nähert sich das Monomer (Ethylen) mit seiner Doppelbindung der unbesetzten Ligandenstelle (freien Koordinationsstelle) des Übergangsmetalls und wird von dieser koordiniert. Durch die Koordination wird die Bindung zwischen dem Übergangsmetall (Ti) und der Alkylgruppe (R) destabilisiert. Die Alkylgruppe wird als Folge davon so aktiviert, dass sie mit der Doppelbindung des koordinierten Monomermoleküls reagieren kann: das Ethylenmolekül wird zwischen Übergangsmetall und Alkylrest (bzw. die Polymerkette) eingeschoben.

"Katalysator"-Polymerisation



"Initiator"-Polymerisation



Bild 2.10: Unterschiede im Kettenwachstum zwischen „Katalysator“-Polymerisation und „Initiator“-Polymerisation

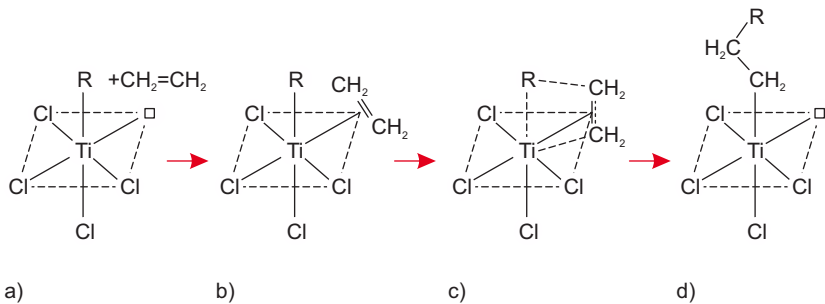


Bild 2.11: Vereinfachtes Schema der Polymerisation von Ethylen nach dem Cossee-Arlman-Mechanismus

Auch hier sind Übertragungsreaktionen möglich. Abbruch erfolgt durch Hydridübertragung.

Die Weiterentwicklung dieser besonderen Spezies Initiatoren führte zu den hochwirksamen *Metallocen-Katalysatoren*, von denen noch im Kapitel 4, Polyolefine, die Rede sein wird.

2.2.1.5 Homo- und Copolymerisate

Durch Kettenpolymerisation lassen sich nicht nur Homopolymere, genauer *Homopolymerisate*, herstellen, die eine einzige Monomerenart enthalten. Werden als Ausgangsstoffe zwei Arten von Monomeren eingesetzt, so führt die *Kettencopolymerisation* zu *Copolymeren* oder auch *Copolymerisate* bzw. Mischpolymere/Mischpolymerisate genannt. Aus drei, vier, fünf, ... Arten von Monomeren bestehende Copolymere erhalten die Bezeichnung *Terpolymere*, *Quaterpolymere*, *Quinterpolymere*. . . , vgl. Bild 2.12.

Kettencopolymerisation

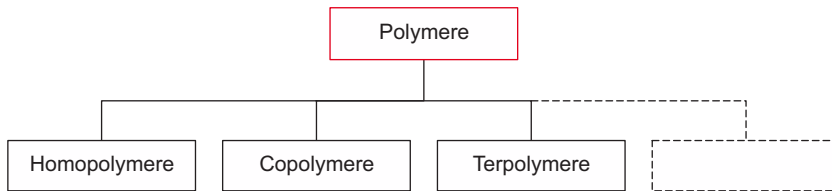


Bild 2.12: Einteilung der Copolymere nach Anzahl Monomere

Im einfachsten Fall eines Copolymers aus zwei Arten von Monomeren sind die beiden Monomereinheiten im Makromolekül rein zufällig, d. h. statistisch (regellos) verteilt, auch als Random-Copolymere bezeichnet. Daneben existiert die alternierende Copolymerisation, d. h. die Monomereinheiten wechseln sich gegenseitig ab. Große praktische Bedeutung haben die Block-(Segment-) und Pfropf-Copolymere. In Block-Copolymeren wechseln längere Kettenstücke des einen Monomers mit solchen eines anderen ab. Bei Pfropf-Copolymeren wachsen an einer bereits bestehenden Makromolekülkette Seitenketten durch Polymerisation eines zusätzlichen Monomers, vgl. Bild 2.13.

Unterschiede
Homopolymer/
Copolymer

Je nach der chemischen Struktur der beteiligten Monomere bzw. deren Mischungsverhältnis und/oder Synthesebedingungen können auf diese Weise neuartige Kunststoffe entstehen, deren Eigenschaftsbild als auch deren Verarbeitbarkeit sich z. T. sehr stark von dem des reinen Homopolymers unterscheidet, und damit neue Anwendungsgebiete erschlossen werden, vgl. Abschnitt 2.5.1. Ein Paradebeispiel dafür bildet die Werkstoffklasse der Polystyrol-Kunststoffe, in der die Styrolcopolymere heute die wichtigsten Vertreter sind, d. h. die technische Bedeutung des reinen Polystyrols, (PS), S: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$, mit $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, bei weitem übertreffen, vgl. Kapitel 6.

Typen von
Copolymeren

2.2.1.6 Chemische Vernetzung durch Kettencopolymerisation

Als Beispiel diene die „Aushärtung“ von ungesättigten Polyesterharzen (UP) mit Styrol, vgl. Abschnitt 11.3. Die dafür notwendigen reaktionsfähigen Doppelbindungen finden sich sowohl im ungesättigten Polyester als auch im monomeren Styrol (S). Die Polymerisation verläuft radikalisch und bei kalthärtenden Systemen unter Zugabe eines Beschleunigers (Katalysator), vgl. Bild 2.14.

Prinzip einer
Vernetzungsre-
aktion durch
Copolymeri-
sation

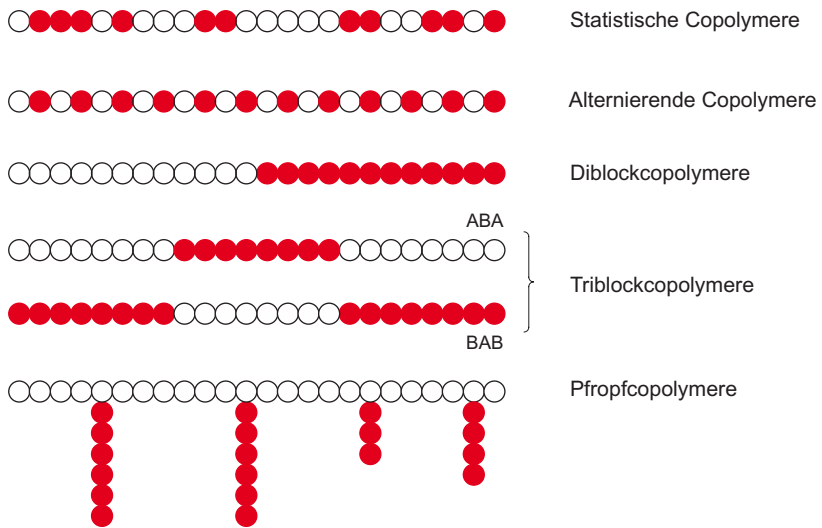


Bild 2.13: Einteilung der Copolymere nach Anordnung der Monomere



Bild 2.14: Reaktionsablauf beim „Aushärten“ eines UP (schematisch)

Zusammenfassend sei daran erinnert, dass zur Kettenbildung Monomere mit nur einer Doppelbindung resp. zwei aktiven „Händen“ ausreichen. Enthalten dagegen Monomere mehr als eine Doppelbindung, so bietet dies vielerlei Möglichkeiten für Verzweigungen und vor allem chemische Vernetzungen.

2.2.1.7 Verfahrenstechnik der Kettenpolymerisation

Die Kettenpolymerisation ist das am häufigsten angewendete Verfahren zur Synthese von Polymeren. Am Beispiel der radikalischen Kettenpolymerisation sollen exemplarisch die folgenden in der Technik zum Einsatz gelangenden Polymerisationsverfahren vorgestellt werden:

- Polymerisation in Substanz,
- Polymerisation in Lösung und unter Fällung,
- Polymerisation in Emulsion,
- Polymerisation in Suspension (Perlpolymerisation).

Kernstück jedes chemisch-technischen Prozesses ist hierbei der Reaktor. Als idealisierte Grundtypen lassen sich für Polymerisationsprozesse drei Modellreaktoren definieren: Rühr- bzw. Chargenkessel, Durchflusssessel bzw. Rührkesselreaktor, Durchfluss- bzw. Strömungsrohr. Sie bilden gewissermaßen die Grenzfälle, auf die sich die praktischen Ausführungsformen zurückführen lassen, vgl. Bild 2.15.

Kernstück ist der Reaktor

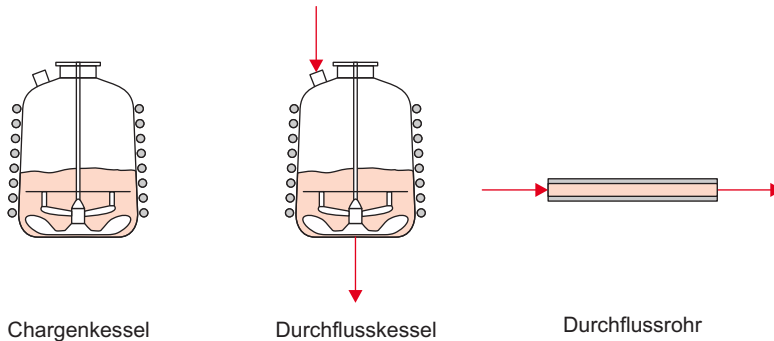


Bild 2.15: Idealisierte Modellreaktoren (nach A. Echte)

Polymerisation in Substanz/Polymerisation in Masse

Bei diesem Verfahren reagieren die Monomeren in reiner Form unter Zugabe von Initiatoren, evtl. Katalysatoren, aber nicht in Gegenwart von Lösemitteln. Häufig sind dagegen bestimmte Reaktionsbedingungen wie Druck und Temperatur erforderlich. Ein besonderes Problem bietet bei diesem Verfahren die kontrollierte Abführung der entstehenden Reaktionswärme. Bekanntlich ist die Polymerisation ein *exothermer Prozess*, d. h. dieser gleichzeitigen Entstehung von Wärme (eine Folge der reagierenden Doppelbindung) muss in der Praxis Rechnung getragen werden. Eine Möglichkeit bietet der Einsatz von großflächigen Reaktionsräumen, wie sie z. B. durch die Verwendung von Rohrsystemen in der Praxis zu finden sind, vgl. Bild 2.16. So kann beispielsweise mit Hilfe von so genannten Schlangenrohrreaktoren das gasförmige Ethylen unter einem Druck von etwa 2000 bar und einer Temperatur von rund 200 °C polymerisiert werden. In ähnlicher Weise lassen sich Butadien (vgl. Kapitel 4), Vinylchlorid (vgl. Kapitel 5) Styrol (vgl. Kapitel 6), Methacrylsäuremethylester (vgl. Kapitel 7) u. a. polymerisieren.

Beim so genannten Formenguss wird direkt „in situ“ polymerisiert. Hier ist die Überhitzungsgefahr durch Exothermie besonders groß, weswegen der Prozess teilweise sehr zeitaufwendig ist. Mühe bereitet ebenfalls der hohe Volumenschwund als Folge der Umwandlung der Monomeren zum Polymer. Die „in situ“-Polymerisation beschränkt sich daher auf ausgesuchte Anwendungen in der Praxis, unter denen die Herstellung z. B. von Panzerglas aus PMMA, vgl. 7.2.1.6 oder das Gießen von Schiffsschrauben aus Polyamid 6, PA 6, herausragen, vgl. Kapitel 8.

Überhitzungs-
gefahr durch
Exothermie

Polymerisation in Lösung und unter Fällung

Bei diesem Verfahren sind sowohl das Monomer und der Initiator als auch das entstehende Polymermolekül im Lösemittel löslich. Diese Verdünnung durch das Lösemittel erleichtert eine vereinfachte Abführung der Reaktionswärme. Andererseits kann die technische Anwendbarkeit begrenzt werden durch:

- zu geringe Kettenlänge (zu niedrige Molmassen der Polymermoleküle) infolge Kettenübertragung auf das Lösemittel,
- zu geringe Ausbeute (eine zu hohe Konzentration an Polymeren bewirkt eine drastische Viskositätszunahme und verhindert dadurch das Rühren),
- aufwendige Entfernung des Lösemittels, z. B. Verdampfen.

Der zuletzt genannte Nachteil entfällt, wenn die Lösungspolymerisation zur Herstellung von Klebstoffen oder Spinnlösungen verwendet wird. Produkte, die nach diesem Verfahren entstehen, sind z. B. Polyvinylacetat oder Polyacrylsäure.

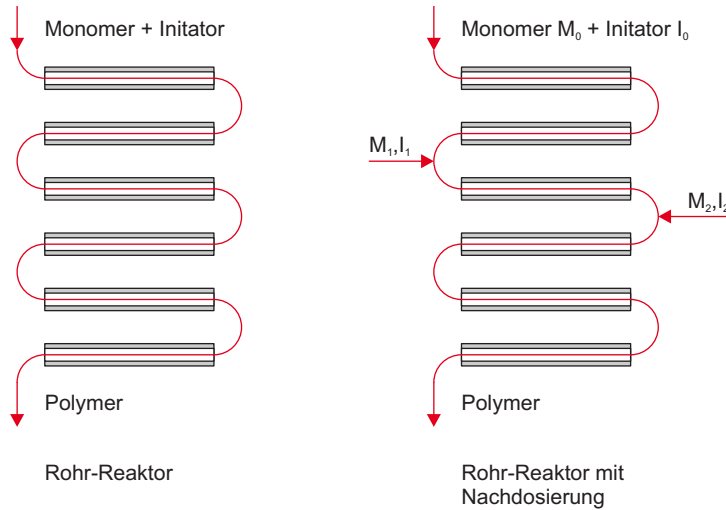


Bild 2.16: Beispiele von Ausführungen des Rohrreaktors (Durchflussrohr)

Fällungspolymerisation

Monomer
bleibt in
Lösung, Poly-
mer fällt aus

Die Fällungspolymerisation stellt einen Spezialfall der Lösungspolymerisation dar. In Gegenwart des eingesetzten Lösemittels bleibt nur das Monomer in Lösung, die entstehenden Polymermoleküle fallen aus. Das abgeschiedene Polymerisat lässt sich so nach beendeter Polymerisation aus dem Reaktionsgemisch leicht durch Filtrieren und/oder Zentrifugieren abtrennen. Großtechnisch findet dieses Verfahren zur Herstellung von Niederdruckpolyethylen oder zur Synthese von Polyisobutylen Verwendung. Ist das Monomer zugleich auch Lösemittel, so spricht man von einer Substanz-Fällungspolymerisation (z. B. Substanzpolymerisation des Vinylchlorids).

Polymerisation in Emulsion

Definition einer
Emulsion

Unter Emulsion versteht die Chemie/Physik die feinste Verteilung einer Flüssigkeit in einer anderen, aber nicht mit ihr mischbaren, z. B. Öl in Wasser. Um diese feinste Verteilung zu stabilisieren, werden in der Regel so genannte *Emulgatoren* als Hilfsstoffe bei der Herstellung von Emulsionen zugesetzt.

Emulgatoren

Im Falle der Emulsionspolymerisation wird das weitgehend wasserunlösliche Monomer- oder Monomergemisch in Form kleinster Tröpfchen in Wasser emulgiert. Gleichzeitig werden zur Stabilisierung der Emulsion wasserlösliche Emulgatoren (wie z. B. Seifen) zugesetzt, die sich im Wasser nicht molekular verteilen sondern so

genannte *Micellen* bilden, in denen sich Monomere einlagern können. Außerdem arbeitet man mit wasserlöslichen Initiatoren als Radikalbildner (z. B. $K_2S_2O_8$, H_2O_2), vgl. Bild 2.17.

Micellen

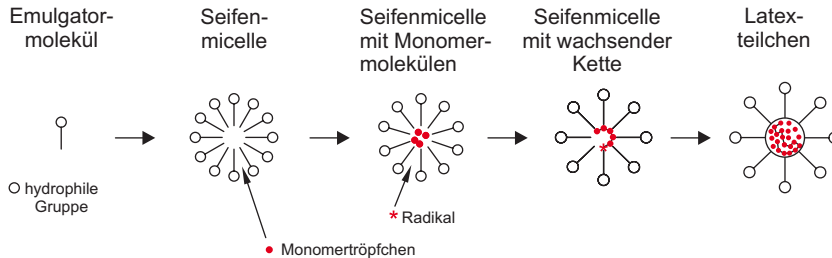


Bild 2.17: Schema der Emulsionspolymerisation

Der Reaktionsablauf wird dadurch bestimmt, dass sich das Monomer zunächst an drei Orten befindet: als Monomertröpfchen feinst verteilt in Wasser, gelöst in der Wasserphase und eingelagert in den Micellen. Nach der *Modellvorstellung von Fikentscher et al.* verläuft die diskontinuierliche Emulsionspolymerisation in drei Phasen, vgl. Bild 2.18:

- In Phase 1, als Teilchenbildung bezeichnet, startet die Reaktion hauptsächlich zwischen dem wasserlöslichen Initiator und in der Wasserphase gelöstem Monomer. Die wachsenden Ketten (in Wasser sehr rasch unlöslich) diffundieren in die Micellen, die dadurch zu einem Polymerteilchen wird, in dem Polymeres gelöst oder gequollen in Monomeren vorliegt. Dieser Prozess erfasst zeitabhängig alle vorhandenen Micellen.
- In der Phase 2, als Teilchenwachstum bezeichnet, dienen die weiterhin noch vorhandenen Monomertröpfchen als Reservoir für Monomeres, das über die Wasserphase eindringt und dort polymerisiert.
- In der Schlussphase 3, als Monomerverarmung bezeichnet, ist das aus den Monomertröpfchen verfügbare Monomer verbraucht; dadurch nehmen die Polymerisationsgeschwindigkeit und der Polymerisationsgrad ab. Diese Phase dauert bis zum vollständigen Verbrauch des Monomers. Am Ende ist eine wässrige Kunststoffdispersion entstanden, in welcher das feste Polymer in Wasser dispergiert vorliegt.

Drei-Phasen-Modell der Emulsionspolymerisation

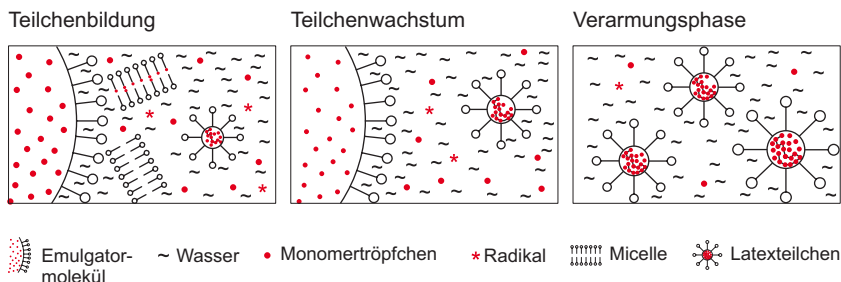


Bild 2.18: Drei-Phasen-Modell der Emulsionspolymerisation

Durch nachfolgende Verfahren wie Sprühtrocknung, Walzentrocknung oder Ausfällen und Filtrieren kann man die Dispersionen vom Wasser befreien und gewinnt so ein sehr feinpulvriges Material. Schwierigkeiten bereitet in der Regel eine vollständige Entfernung des Emulgators aus dem Polymerisat, d. h. ein Material mit verbleibenden Emulgatorrückständen wird daher das Eigenschaftsbild verändern (z. B. Emulsions-PVC, E-PVC, vgl. Abschnitt 5.1.6). Andererseits können Kunststoff-Dispersionen ohne anschließende Trennprozesse direkt als Klebstoff, Bindemittel für Anstrichzwecke, Appreturen oder Papierbeschichtungen verwendet werden.

Neben Polyvinylchlorid werden u. a. synthetischer Kautschuk und Polyacrylate durch Emulsionspolymerisation hergestellt. Das Verfahren führt zu hohen Polymerisationsgraden (lange Ketten, hohe Molmassen) und zeichnet sich durch eine problemlose Abfuhr der Reaktionswärme an das Wasser aus.

Polymerisation in Suspension (Perlpolymerisation)

Definition einer
Suspension

Unter *Suspension* versteht die Chemie/Physik die Aufschwemmung sehr feiner fester Teilchen in einer Flüssigkeit. Im Gegensatz zur Emulsion liegt hier kein Stoffgemisch flüssig/flüssig sondern *fest/flüssig* vor. Wie bei der Emulsionspolymerisation startet die Reaktion in flüssiger (meist wässriger) Phase. Zunächst wird das wasserunlösliche, flüssige Monomer durch intensives mechanisches Rühren, z. B. in Rührkesseln, in Wasser zu feinen „Öltröpfchen“ zerteilt, vgl. Bild 2.19. Die Polymerisation startet ebenfalls durch Zugabe von Initiatoren, die in der Regel im Monomer löslich sind. Um das Zusammenlaufen und Aneinanderkleben der polymerisierenden Tröpfchen zu verhindern, werden kleine Mengen von *Suspendierhilfsmitteln* (u. a. Schutzkolloide) zugegeben. Am Ende der Polymerisation fällt das Polymerisat als eine Aufschlammung von meist festen kleinen *Perlen* (Durchmesser bis zu einigen Millimetern) an, also eine Suspension. Von dieser Suspension lässt sich das Suspensionswasser durch Filtrieren und Trocknen leicht entfernen.

Schutzkolloide
als Suspendier-
hilfsmittel

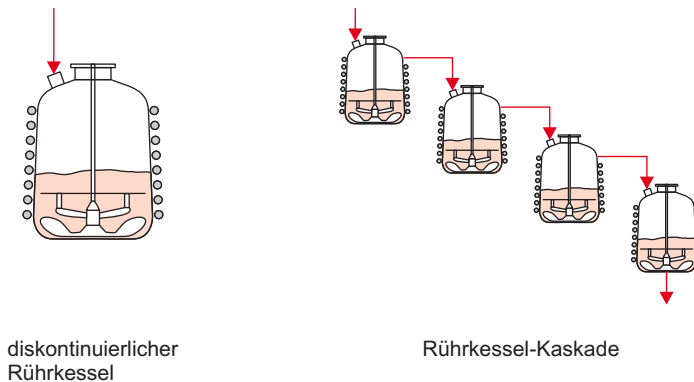


Bild 2.19: Beispiele von Ausführungsformen des Chargen- und Durchflusskessels

Zusammengefasst lässt sich der Ablauf einer Suspensionspolymerisation durch folgende Schritte kennzeichnen:

- Dispergieren des Monomers mit gelöstem Initiator in Wasser,
- Zusatz der Stabilisierungsmittel,

- Steigerung der Temperatur auf die gewünschte Starttemperatur und nachfolgender Temperaturführung,
- Erreichen des vollständigen Umsatzes oder Entfernen des restlichen Monomers,
- Abkühlen, Absieben der Perlen, Waschen, Trocknen, Zwischenlagern, Weiterverarbeitung.

Der große Vorteil der Suspensionspolymerisation besteht in der Gewinnung hochwertiger Substrate, die in ihrer Qualität mit denen aus der Substanz-(Masse)polymerisation gewonnenen nur wenig nachstehen. Jedes Monomertröpfchen ist gewissermaßen ein kleiner unabhängiger, diskontinuierlich arbeitender *Batch-Reaktor*. Zugleich wird die entstehende Polymerisationswärme sehr gut an das umgebende Wasser abgeführt. Nach diesem Verfahren lassen sich z. B. Methylmethacrylat, Styrol (vornehmlich Schaumpolystyrol, *PS-E*) sowie Polyvinylchlorid, *PVC*, polymerisieren.

2.2.1.8 Plasmapolymerisation

Bei der durch Plasma angeregten Polymerisation (z. B. von Methylmethacrylat) oder Copolymerisation entstehen die Polymermoleküle direkt auf der zu beschichtenden Oberfläche. Folglich handelt es sich bei diesem Verfahren nicht um die Herstellung von Polymerisaten im üblichen Sinne zur späteren Weiterverarbeitung, z. B. durch Extrusion oder Spritzgießen, vgl. Kapitel 3, sondern dient vornehmlich zu Beschichtungszwecken. Plasmapolymerisationen arbeiten meistens lösemittelfrei im Vakuum und sind kontinuierlich durchführbar. Je nach Wahl der Monomeren und der Verfahrensparameter sind Beschichtungen von hydrophob (wasserabweisend) bis hydrophil (wasserliebend) bzw. haftungsfördernd bis antiadhäsiv möglich.

Für die Plasmapolymerisation werden keine Monomere im herkömmlichen Sinne benötigt. Meist werden Wasserstoffatome mittels frei erzeugten Elektronen aus einem organischen Molekül herausgeschlagen und dadurch ein polymerisationsfähiges Radikal erzeugt, d. h. die Plasmapolymerisation ähnelt eher ständig wiederkehrenden Startreaktionen. Auch sind die Monomere wegen der im Vakuum stattfindenden Reaktion außerordentlich verdünnt und besitzen einen Dampfdruck bei Raumtemperatur, der niedriger ist als etwa 1 mbar. Werden die im Plasma entstehenden Radikale dazu verwendet, eine „klassische“ Polymerisation zu starten, so spricht man von *plasmainduzierter Polymerisation*.

Plasmapolymerisation als Repetierreaktion

2.2.2 Kondensationspolymerisation (Polykondensation)

Der Begriff Kondensation wird in der Chemie zur Beschreibung von Reaktionen verwendet, bei denen sich zwei Moleküle unter Abspaltung eines einfachen Stoffs (z. B. Wasser) zu einem neuen Molekül verbinden oder bei der innerhalb eines Moleküls ein einfacher Stoff abgespalten wird. Viele Kondensationen sind zudem Gleichgewichtsreaktionen, bei denen Ausgangs- und Endstoffe im Gleichgewicht stehen (Doppelpfeil), vgl. Bild 2.20.

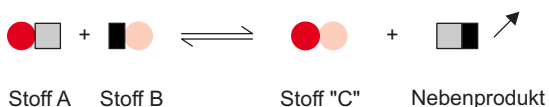


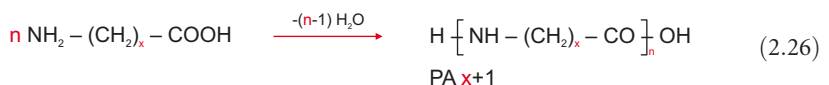
Bild 2.20: Einfaches Schema der Kondensation

Polykondensate	In gleicher Weise lässt sich dieses Prinzip, als Kondensationspolymerisation bezeichnet, zur Herstellung von Makromolekülen verwenden. Die Kondensationspolymerisation ist somit eine chemische Reaktion vieler gleicher, meist jedoch verschiedenartiger Moleküle („Monomere“) zu Makromolekülen unter Abspaltung von Nebenprodukten, z. B. Wasser, Alkohole oder Alkalisalze. Die auf diese Weise gewonnenen Kunststoffe nennt man <i>Polykondensate</i> . Im Unterschied zu den Polymerisaten (mit gleicher chemischer Zusammensetzung wie das Monomer) wird dabei sowohl die Anordnung der Atome als auch die prozentuale elementare Zusammensetzung verändert. Zudem sind hohe Molmassen bei auftretenden Gleichgewichtsreaktionen selten und nur unter erschwerten Bedingungen erzielbar.
Kondensationscopolymerisation	Analog zur Kettencopolymerisation lassen sich durch <i>Kondensationscopolymerisation</i> (Mischkondensation) ebenfalls Kunststoffe mit veränderten Eigenschaften dadurch herstellen, dass zusätzliche Komponenten in die Polykondensate eingebaut werden, z. B. Kresole in Phenolharze, vgl. Kapitel 11, oder Aromaten in Polyamide, vgl. Kapitel 8.
Prinzip einer Stufenwachstumsreaktion	Die Kondensationspolymerisation ist eine typische Stufenwachstumsreaktion, d. h. der Aufbau der Polykondensate kann in der Regel jederzeit unterbrochen und anschließend wieder in Gang gesetzt werden. Diese Möglichkeit, die Reaktion zu unterbrechen, wird vielfach genutzt. So lässt sich z. B. an bestimmten Zwischenprodukten bereits eine Formgebung vornehmen, um dann zu einem späteren Zeitpunkt die Kondensation zu Ende zu führen, z. B. Vernetzung (Aushärten) der Phenolharze oder Molmassenvergrößerung.
Funktionelle Gruppen	Für Kondensationspolymerisationen werden Moleküle benötigt, die anstelle der reaktionsfähigen Doppelbindungen mindestens zwei so genannte funktionelle Gruppen ($-X$ bzw. $-Y$), enthalten. Darunter versteht man Atome und Atomgruppen die besonders reaktionsfreudig sind, wie z. B.: • Hydroxylgruppe: $-OH$, • Carboxylgruppe: $-COOH$, • Aminogruppe: $-NH_2$. Die beiden funktionellen Gruppen können sich nur an einem Molekül befinden, oder man geht von zwei verschiedenen Molekülen aus, die jeweils zwei gleiche, miteinander zur Reaktion befähigte Gruppen besitzen. In allgemeiner Schreibweise ergeben sich damit die folgenden Gleichungen:

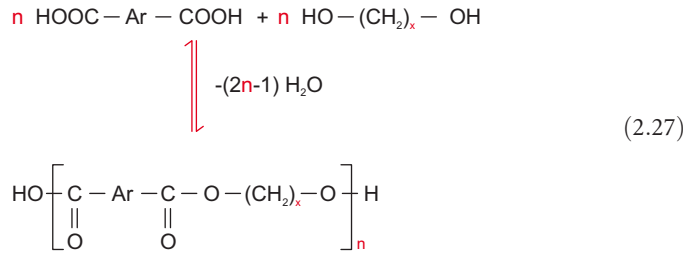


Beispiele zu diesen beiden Möglichkeiten:

Variante 1: Die Kondensationspolymerisation von ω -Aminocarbonsäuren zu Polyamiden, vgl. Abschnitt 8.1.



Variante 2: Die Kondensationspolymerisation von aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diolen zu gesättigten Polyestern.



Werden Ausgangsstoffe verwendet, deren Moleküle drei oder mehr funktionelle Gruppen (zwei braucht es zur Kettenbildung!) enthalten, so sind die Voraussetzungen geschaffen für die Herstellung vernetzter Polykondensate, d. h. je nach Vernetzungsdichte entstehen Elastomere oder Duroplaste, vgl. Kapitel 11 und 13. Jedenfalls bestehen vielfältige Kombinationsmöglichkeiten bei der Herstellung von Polykondensaten, zu deren wichtigsten Vertretern die folgenden Kunststoffgruppen gehören:

Vernetzung
durch Kondensa-
tionspolyme-
risation

- Polyamide, vgl. Abschnitt 8.1,
- Polyester, vgl. Abschnitt 7.1.1,
- Polycarbonate, vgl. Abschnitt 7.1.2,
- Duroplaste, wie Phenol-, Melamin-, Harnstoffharze, vgl. Kapitel 11,
- Elastomere, wie Silikone, vgl. Kapitel 13,
- und aus neuerer Zeit: Hochleistungskunststoffe, vgl. Kapitel 12.

Reaktionsverlauf

Eine Einteilung der Reaktionen bei Kondensationspolymerisationen nach der Art des reaktiven Zentrums – ähnlich wie bei den Kettenpolymerisationen – macht hier wenig Sinn, da es sehr viele verschiedene Kondensationsarten gibt, die nicht alle nach einem gemeinsamen Schema beschreibbar sind. Auch fehlen eigentliche Start- und Abbruchreaktionen, und die Reaktionsgeschwindigkeiten sind je nach Monomer sehr unterschiedlich. Deshalb sind die wichtigsten Polykondensate in den einzelnen Abschnitten (vgl. Kapitel 7 bis 15) entsprechend ihrer chemischen Natur beschrieben. Jedoch lassen sich aus dem Reaktionsverlauf vertiefte Erkenntnisse zur Kondensationspolymerisation gewinnen. So entsteht bei der Kondensationspolymerisation zunächst ein Dimeres; d. h. zu Beginn der Kondensationsreaktion werden die Monomeren zu Zweiergruppen zusammengefügt. Die Endgruppen dieser Dimeren können nun im nächsten Schritt entweder mit der monomeren Verbindung oder einem anderen Dimermolekül reagieren. Erst im weiteren Verlauf der Reaktion bilden sich die immer größer werdenden Makromoleküle. So besteht nach einem Umsatz von 25% die durchschnittliche Kettenlänge n aus weniger als zwei Monomeren, selbst

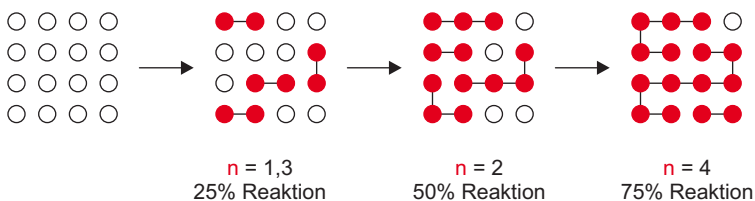


Bild 2.21: Schematische Darstellung einer Stufenwachstumsreaktion (nach J. M. G. Cowie)

lange Ketten
nur durch
vollständigen
Umsatz

Unterschiede
im Reaktions-
verlauf zur
Kettenpoly-
merisation

nach 87,5% Umsatz beträgt n nur acht, d. h. um lange Ketten zu erhalten, muss die Reaktion zu annähernd vollständigen Umsätzen getrieben werden, vgl. Bild 2.21. Wie bereits erwähnt, lassen sich jedoch die in den einzelnen Zwischenstufen entstehenden Produkte isolieren und sind – da sie dieselben funktionellen Gruppen wie die monomeren Ausgangsstoffe besitzen – weiterhin reaktionsfähig im Sinne ihrer Bildungsreaktionen.

Im Gegensatz zur Kettenpolymerisation ergibt sich aus diesem Grund ein völlig anderer Reaktionsverlauf für die Kondensationspolymerisation. In Bild 2.22 ist auf der Abszisse des Koordinatensystems der Umsatz an Monomeren in Prozent aufgetragen. Die Ordinate gibt den Polymerisationsgrad n an. Der Reaktionsverlauf im linken Graphen entspricht einer Kondensationspolymerisation. Bei höheren Umsätzen erfolgt die Kettenverlängerung hauptsächlich durch die Reaktion der Ketten untereinander. Gleichzeitig tritt durch die zunehmende Verknäuelung der Ketten eine gegenseitige Behinderung auf. Vor allem aber ergibt sich durch Umkehrreaktionen, die immer als Bestandteil von Gleichgewichten auftreten, eine Wachstumsstörung. Bei einem Polymerisations-/Polykondensationsgrad von etwa $n \approx 1000$ ist daher meist ein Maximum erreicht.

Rechts in Bild 2.22 ist für eine Kettenpolymerisation der Verlauf des Polymerisationsgrads aufgetragen. Nach einem steilen Anstieg (z. B. pro Initiatorradikal 2000 bis 20000 Monomere pro Sekunde addiert) flacht die Kurve mit zunehmendem Umsatz sichtlich ab und bleibt schließlich nahezu konstant. Die Makromoleküle stabilisieren sich durch Abbruchreaktionen.

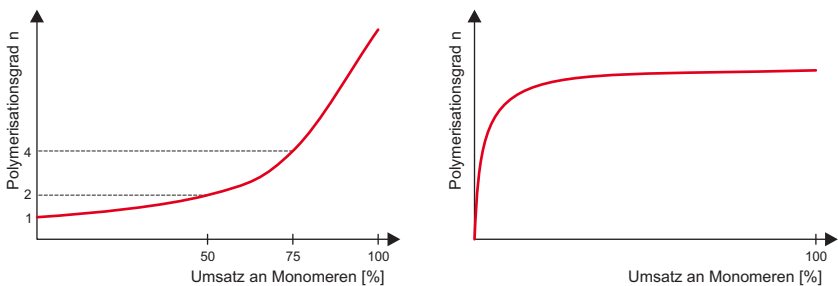


Bild 2.22: Unterschiede (schematisch) im Reaktionsverlauf zwischen Kondensationspolymerisation (links) und Kettenpolymerisation (rechts)

2.2.3 Additionspolymerisation (Polyaddition)

Polyaddukte

Wanderung
von Wasser-
stoffatomen

Eine weitere Bildungsreaktion makromolekularer Stoffe ist die Additionspolymerisation. Auf diesem Weg erhaltene Polymere heißen *Polyaddukte*. Ihre wichtigsten Vertreter sind die Polyurethane (PUR), vgl. Kapitel 14, sowie die Epoxidharze (EP), vgl. Kapitel 11. Charakteristisches Merkmal bei dieser Reaktion ist die intermolekulare Addition von unterschiedlichen Verbindungen mit reaktionsfähigen Gruppen ohne Abspaltung kleinerer Moleküle. Bei den bis heute technisch wichtigsten Additionspolymerisationsreaktionen findet eine Wanderung von Wasserstoffatomen von einer Monomerart zur zweiten Monomerart statt. Die zugleich frei werdenden Valenzen führen zu einer Verknüpfung der beiden unterschiedlichen Monomerarten unter Ausbildung einer normalen Atombindung. Für eine Additionspolymerisation benö-

tigt es – analog zur Kondensationspolymerisation – Verbindungen mit mindestens zwei reaktionsfähigen Gruppen pro Monomerart, wobei diese Ausgangskomponenten in der Praxis gelegentlich als größere Moleküle anzutreffen sind. Wie bei der Kondensationspolymerisation handelt es sich auch hier um eine Stufenwachstumsreaktion, d. h. obwohl die Additionspolymerisation auf den ersten Blick formal einer Kettenpolymerisation ähnlich sieht, entspricht sie dennoch in ihrem Mechanismus einer Kondensationspolymerisation, vgl. Abschnitt 2.2. Bild 2.23 erläutert schematisch den Vorgang der Addition.

Polyaddition:
Stufenwachstumsreaktion

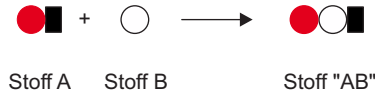
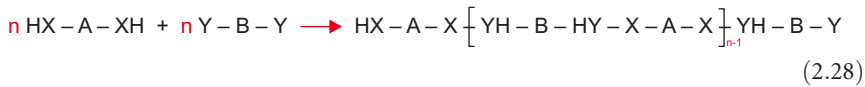


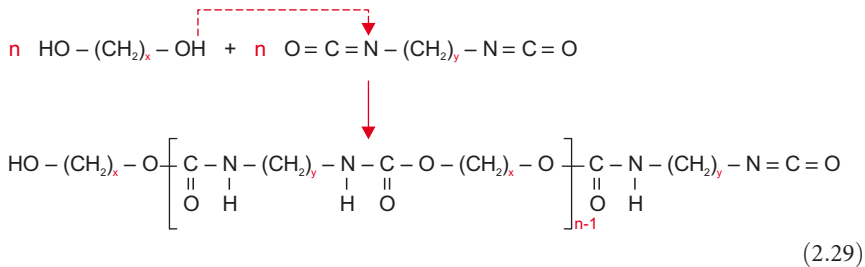
Bild 2.23: Einfaches Schema einer Addition

Als allgemeine Gleichung für die Additionspolymerisation geht daraus hervor:



Beispiele zur „Wasserstoffwanderung“:

- Bildung von Polyurethan aus Diol und Diisocyanat



- Reaktion („Härtung“) eines Epoxids mit einem monofunktionellen Amin



Durch die Mitverwendung von tri- oder höherfunktionellen Verbindungen sind vernetzte Polyaddukte möglich. Im Falle der Polyurethane und der Epoxidharze findet die Additionsreaktion meist erst vor Ort, d. h. beim Verarbeiter statt und wird bevorzugt für die Herstellung vernetzter Produkte eingesetzt.

Vernetzung
durch Additions-
polymerisation

Zudem besteht auch hier die Möglichkeit zusätzliche Komponenten in die Ketten einzubauen, z. B. durch die Mitverwendung von Aminen im Falle der Polyurethane, vgl. Abschnitt 14.4.7.

2.2.4 Verfahrenstechnik der Kondensationspolymerisation und Additionspolymerisation

Durch *Schmelz-Kondensations-* und *-Additionspolymerisation* werden weitaus die meisten Polykondensate und Polyaddukte großtechnisch hergestellt. Die Umsetzung der dazu benötigten sehr reinen Ausgangsstoffe erfolgt unter Zusatz von Katalysatoren und oberhalb des Schmelzpunkts der niedermolekularen Komponenten bzw. der entstehenden Polymeren.

Um Zersetzungsreaktionen und damit Verfärbungen der Polymere zu vermeiden und um störende Nebenreaktionen auszuschließen, muss in Inertgasatmosphäre, beispielsweise in Stickstoff, gearbeitet werden. Das entstandene schmelzflüssige Polymer wird abgezogen.

Die *Lösungs-Kondensations-* und *-Additionspolymerisation* wird bei temperaturempfindlichen Ausgangsstoffen und Polymeren durchgeführt. Sie kann mit Hilfe eines Katalysators bereits bei Raumtemperatur erfolgen. Große Bedeutung besitzt in diesem Zusammenhang die Wahl eines geeigneten, inerten Lösemittels. Ein kontinuierlich verdampfendes Lösemittel (Benzol, Dimethylformamid) nimmt beispielsweise das Reaktionswasser mit. Dadurch lassen sich die Molekülmassen vergrößern, z. B. bei den Polyimiden.

Mit Wasser als Lösemittel und wasserlöslichen Ausgangsstoffen wird die Lösungs-Polykondensation bei der Herstellung der Phenol-, Harnstoff- und Melamin-Formaldehyd-Harze technisch verwendet.

Ein Verfahren besonderer Art ist die *Grenzflächenkondensation*, auch als heterogene Kondensationspolymerisation bezeichnet. Im Gegensatz zu einer Kondensationspolymerisation in Lösung oder Schmelze ist dieser Herstellungsprozess durch das Vorhandensein von zwei getrennten Phasen (meist eine wässrige und eine nichtwässrige) gekennzeichnet. Die Ausgangsstoffe werden getrennt in zwei nicht oder nur begrenzt miteinander mischbaren Lösemitteln gelöst. Die Konzentrationen werden so bestimmt, dass ein Nachschub an Monomeren durch Diffusion möglich ist. Die Polykondensation findet an der Grenzfläche der beiden übereinander geschichteten flüssigen Phasen statt und ergibt einen Film, der z. B. im Falle von Polyamid 610 (PA 610) als innen hohler Strang abgezogen werden kann, vgl. Abschnitt 8.1.

In Bild 2.24 ist diese spezielle Kondensationspolymerisationsreaktion schematisch dargestellt, die unter dem Namen „Nylon-Rope-Trick“ einige Berühmtheit erlangte.

Voraussetzung:
zwei getrennte
Phasen

„Nylon-Rope-
Trick“

Praktische Durchführung der Kondensationspolymerisation

Die Prozessführung geschieht sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich. Bewährte Reaktortypen sind auch hier Rührkessel und Durchflussrohr/Strömungsrohr, vgl. Abschnitt 2.2.1.7. Da es sich bei der Kondensationspolymerisation meist um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, vgl. 2.2.2, müssen zur Erzielung des gewünschten Polymerisationsgrads (Polykondensationsgrads) – erfordert dementsprechend einen hohen Umsatz – die entstandenen Nebenprodukte fortlaufend und möglichst vollständig dem Reaktionsprozess entzogen werden:

- *Schmelzkondensation*: Entfernung des Reaktionswassers mittels Vakuum bzw. Durchleiten von trockenem Inertgas.
- *Azeotropkondensation*: Die Kondensationsreaktion findet in Gegenwart eines Lösemittels statt, das mit Wasser eine azeotrope Mischung bilden kann. Aus dem so entstandenen Gemisch wird das Wasser außerhalb des Reaktors abgeschieden und das reine Lösemittel in den Prozess zurückgeführt.

Rührkessel und
Strömungsrohr

- *Dünnschichtkondensation*: Hier verläuft die Reaktion in einer dünnen Schicht unter Vakuum bzw. in einem Gegenstrom von trockenem Inertgas.

Zudem kennt die Praxis auch Kombinationen dieser Methoden, beispielsweise in Form von gekoppelten Verfahrensschritten wie Vorkondensation in der Schmelze und nachfolgend ein Dünnschichtreaktor, um den endgültigen Polymerisationsgrad zu erreichen.

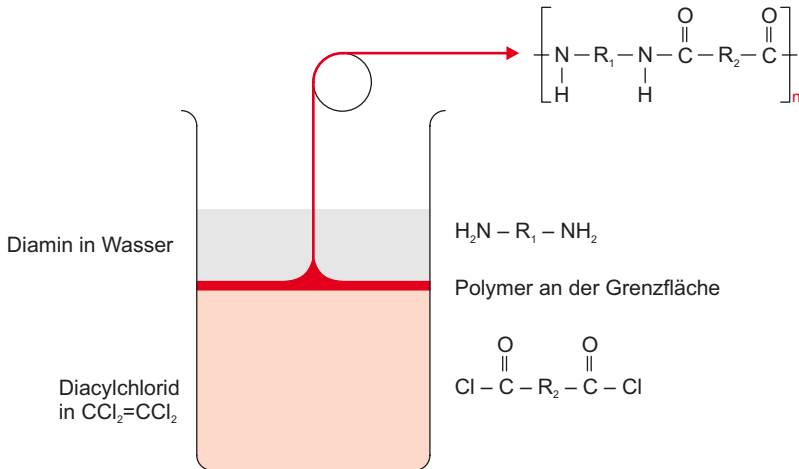


Bild 2.24: Versuchsaufbau „Nylon-Rope-Trick“

2.2.5 Einteilung nach dem Typ der Aufbaureaktionen

Da die Additionspolymerisation in ihrem Mechanismus, wie bereits erwähnt wurde, einer Kondensationspolymerisation ähnlich ist, ergeben sich hinsichtlich Reaktionsverlauf und Verfahrenstechnik keine zusätzlichen Informationen, die im Rahmen dieses Lehrbuchs von Interesse sind. Stattdessen sollen zum Abschluss die wichtigsten Unterscheidungsmerkmale der besprochenen Bildungsreaktionen in einer vereinfachten Übersicht aufgezeigt werden, vgl. Tabelle 2.2.

Tabelle 2.2: Einteilung nach dem Typ der Bildungsreaktionen

Reaktionstyp	Bezeichnung	Kennzeichen	Merkwort
Ketten-Polymerisation	Polymerisate	Kettenwachstumsreaktion*	Kupplung
Kondensations-Polymerisation	Polykondensate	Stufenwachstumsreaktion**	Abscheidung
Additions-Polymerisation	Polyaddukte	Stufenwachstumsreaktion**	Partnerwechsel

*) verläuft über reaktives Zentrum, welches auf Monomere übertragen wird

**) Makromolekülbildung erfolgt stufenweise

2.2.6 Chemische Umsetzungen an Makromolekülen

Beachtung des
Polymerisa-
tionsgrades

Tiefgreifende Eigenschaftsänderungen können durch nachfolgende chemische Umsetzungen an Makromolekülen erzielt werden. Die Einteilung der dazu geeigneten chemischen Reaktionen erfolgt vorzugsweise unter Beachtung des Polymerisationsgrads, woraus sich prinzipiell drei Möglichkeiten ergeben:

- Vergrößerung,
- Beibehaltung oder
- Verringerung des Polymerisationsgrads.

2.2.6.1 Vergrößerung des Polymerisationsgrads

Eine Vergrößerung des Polymerisationsgrads, d. h. die Vergrößerung der Zahl der miteinander verbundenen Monomere, lässt sich durch Kettenverlängerung, Kettenverzweigung oder vor allem durch Vernetzung erreichen. Kettenpolymerisation, Kondensationspolymerisation und Additionspolymerisation sind hierfür geeignet. Beispiele sind Kettenverlängerung durch Blockcopolymerisation, Kettenverzweigung durch Pfropfcopolymerisation sowie die Vernetzung von Thermoplasten (z. B. die Umwandlung von PE in vernetztes PE-X) oder von Kautschuk zu Gummi, vgl. Kapitel 14.

2.2.6.2 Beibehaltung des Polymerisationsgrads

Bei diesen chemischen Reaktionen an Makromolekülen, die auch als polymeranaloge Umsetzungen bezeichnet werden, tritt zwar eine Änderung der Molmasse, nicht aber eine Änderung des Polymerisationsgrads auf. Realisieren lässt sich das Ganze entweder durch die Einführung von Substituenten R, z. B. Ersatz eines H-Atoms durch ein Cl-Atom, oder durch die Umwandlung reaktionsfähiger Gruppen im Makromolekül. Dabei kann manchmal nicht vermieden werden, dass Nebenreaktionen in Form von Abbau oder Vernetzung einhergehen. Beispiele für polymeranaloge Umsetzungen sind die Chlorierung (Herstellung von PVC-C aus PVC oder Chlorkautschuk aus Kautschuk), die Fluorierung und Sulfonierung von Kunststoffoberflächen oder der Einbau reaktionsfähiger saurer bzw. basischer Gruppen in vernetzte Makromoleküle für die Anwendung als Ionenaustauscher, vgl. Kapitel 4.

2.2.6.3 Verringerung des Polymerisationsgrads

Abbau-
reaktionen

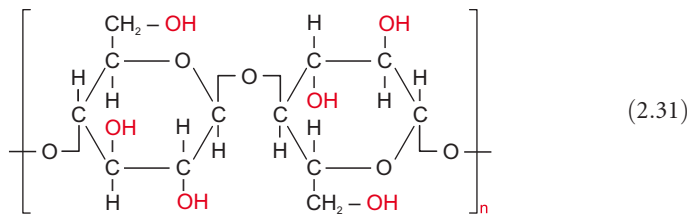
Eine Verringerung des Polymerisationsgrads steht meistens im Zusammenhang mit dem Abbau der Polymere. Die größte Bedeutung kommt hierbei dem Sauerstoff als Initiator dieser Abbaureaktionen zu, unterstützt durch energiereiche Strahlung (z. B. UV-Licht) und/oder Wärme. Chemische Umsetzungen dieser Art lassen sich daher häufig unter dem Oberbegriff thermooxidativer Abbau zusammenfassen. Durch die Zugabe von Stabilisatoren versucht man diese unerwünschten Prozesse zu verhindern, vgl. Abschnitt 2.5.3.6. Gelegentlich wird jedoch in der Praxis der Umstand genutzt, dass eine Verringerung des Polymerisationsgrads bei einem Polymer in der Regel dessen Verarbeitbarkeit erleichtert, vgl. Abschnitt 2.4.3.1. Beispielsweise müssen die im Naturkautschuk vorhandenen riesigen Makromoleküle durch Knet- und Walzprozesse („Mastikation“) zunächst auf eine annehmbare Größe reduziert werden, d. h. es findet vorgängig ein mechanisches Zerreißen der Kettenmoleküle statt. Erst nach diesem gezielten Abbau erfolgt die Herstellung und Verarbeitung von Kautschukmischungen zu Gummi-Formteilen oder Halbzeugen.

„Mastikation“

2.2.6.4 Chemische Umsetzungen an makromolekularen Naturstoffen

Chemische Umsetzungen an makromolekularen Naturstoffen spielten vor allem in der Vergangenheit eine wichtige Rolle zur Herstellung von Kunststoffen als sog. abgewandelte Naturprodukte. Neben dem bereits erwähnten Naturkautschuk sind es vor allem die Cellulose und in geringem Umfang Proteine (Eiweiß), deren polymere Struktur für Kunststoffprodukte in Frage kam. Im Falle der Cellulose entstehen praktisch alle Kunststoffe durch Umwandlungsreaktionen an den reaktionsfähigen OH-Gruppen ihrer Glucosebausteine, d.h. dem Prinzip nach eine polymeranaloge Umsetzung unter Beibehaltung des Polymerisationsgrads, vgl. Abschnitt 7.3. In der Praxis lässt sich jedoch ein gleichzeitig einhergehender Kettenabbau der Cellulosemoleküle nicht verhindern, da die wenig säurebeständigen Acetalbindungen, $-C-O-C-$ (zwischen den Glucose-Einheiten) bei den säurekatalysierten Veresterungsreaktionen in Mitleidenschaft gezogen werden, vgl. Abschnitt 9.1.

Umwandlung von Naturstoffen



Strukturformel von Cellulose

2.3 Bindungskräfte in makromolekularen Systemen

Untrennbar verbunden mit dem Werkstoffverhalten von Kunststoffen ist die Frage nach den Bindungskräften, die den Zusammenhalt in makromolekularen Systemen bewirken. In einer ersten Näherung lassen sich neben den klassischen Haupt- und Nebenvalenzbindungen auch zusätzliche „mechanische Bindungen“ ausmachen, vgl. Abschnitt 2.3.4

Wirkungsweise der Bindungskräfte

Zur Verdeutlichung dieser Aussage soll eine Portion Spaghetti als Demo-Objekt dienen. Der Festigkeit des einzelnen Spaghetti-Strangs entsprechen die Hauptvalenzbindungen innerhalb eines Makromoleküls, z. B. die —C—C— Bindungen im PE, vgl. Abschnitt 2.1.2. Beim Zerschneiden mit einem Messer (unter Spaghetti-Freaks verpöht!) werden diese Hauptvalenzbindungen an der Schnittstelle zerstört.

Kalte, am besten tief gefrorene Spaghetti bilden einen festen Klumpen. Den dafür verantwortlichen Haftkräften zwischen den Spaghetti-Strängen kommen die Nebenvalenzbindungen gleich, die zwischen den Makromolekülen wirken. Mit zunehmender Temperatur findet eine Abnahme dieser Haftkräfte statt und als Folge davon können die Spaghetti-Stränge immer leichter übereinander abgleiten. Im gleichen Sinne erfahren auch die Nebenvalenzkräfte eine Schwächung bei Temperaturerhöhung und die Beweglichkeit der einzelnen Makromoleküle zueinander nimmt zu.

Trotzdem bleibt auch im heißen Zustand ein gewisser Zusammenhalt zwischen den Spaghetti-Strängen bestehen. Die Ursache dafür ist in der mechanischen Verknäue-