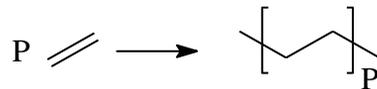


## 5 Beispiele technisch wichtiger synthetischer Polymerer (Kunststoffe und polymere Additive)

### 5.1 Polyolefine

Polyethylen (PE) wird durch Polymerisation von Ethen in verschiedenen Formen hergestellt:

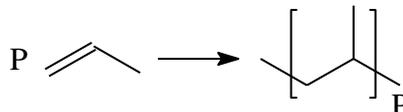


Das Hochdruck - Polyethylen (LDPE = low density PE) hat schwach verzweigte Moleküle, dadurch weist es eine relativ niedrige Dichte auf, ist weich, transparent und leicht schmelzbar.

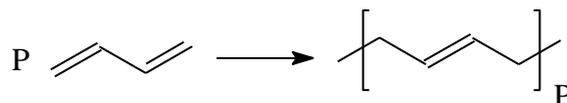
Das Niederdruck - Polyethylen (HDPE = high density PE) wird bei niedrigeren Temperaturen mit Hilfe spezieller Katalysatoren hergestellt. Dadurch bilden sich ausschließlich regelmäßige (taktische), unverzweigte Ketten, die sich gut aneinander schmiegen und so kristallisieren können. Das HDPE ist durch seinen Gehalt an mikroskopisch kleinen Kristallen (Kristalliten) milchig trüb, wesentlich formstabiler und hat eine höhere Gebrauchstemperatur als LDPE.

Von technischer großer Bedeutung sind auch das Polypropylen als thermoplastischer Werkstoff und Polybutadien als Kautschuk.

Polypropylen



Polybutadien



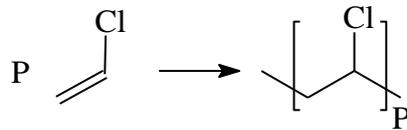
### 5.2 Polyvinylverbindungen

Unter einer Vinylgruppe versteht man eine Doppelbindung, die an einem der ungesättigten Kohlenstoffatome eine Fremdgruppe trägt. Die  $\pi$ -Elektronen der Doppelbindung sind dadurch etwas delokalisiert, wodurch sich eine solche Verbindung besonders leicht polymerisieren lässt.

#### 5.2.1 Polyvinylchlorid (PVC)

PVC ist amorph, unbrennbar und chemisch äußerst beständig. Es ist physiologisch unbedenklich, hat gute Licht- und Wetterbeständigkeit und ist außerdem das preiswerteste Polymer. Ohne Weichmacher ist es relativ fest und wärmeformbeständig (Hart-PVC). Durch Weichmacherzusatz kann es stark modifiziert werden. Man erhält so ein weichelastisches Material.

Das Vinylchlorid, aus dem es nach folgender Gleichung gebildet wird, ist wie viele Monomere gesundheitlich nicht unbedenklich:

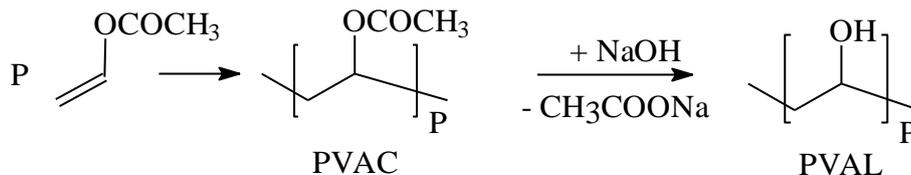


Der Hauptnachteil dieses Polymeren ist, dass es bei Temperaturen oberhalb 140 °C HCl abspaltet, was zu Korrosion in Verarbeitungs-, Verwertungs- und Verbrennungsanlagen führt.

### 5.2.2 Polyvinylacetat (PVAC) und Polyvinylalkohol (PVAL)

PVAC ist ein weiches Polymer, das als Schmelzkleber, als Klebstoffkomponente und in Form von Emulsionen als vielfältiges Hilfsmittel Verwendung findet.

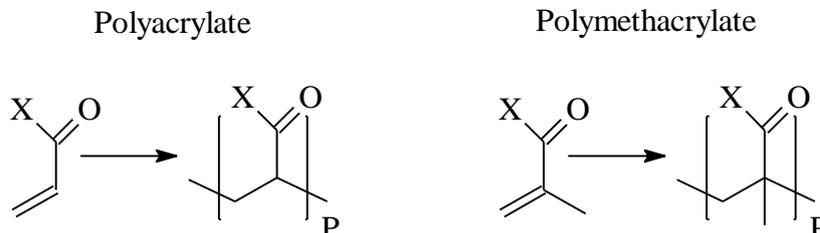
PVAL kann nicht durch direkte Polymerisation von Vinylalkohol gewonnen werden, weil Vinylalkohol eine instabile Verbindung ist, die sich sofort in Acetaldehyd umwandelt, der nicht zu PVAC polymerisiert werden kann. Man erhält PVAL durch Verseifung von PVAC:



Wenn nur ein Teil der Acetylgruppen des PVAC verseift wird, spricht man von einem teilverseiften Polyvinylalkohol. Dieser enthält sowohl Hydroxyl- als auch Acetylgruppen. Es handelt sich dabei eigentlich um ein Copolymer aus Vinylacetat und Vinylalkohol.

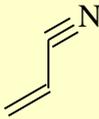
### 5.2.3 Acrylpolymere

Unter dem Sammelbegriff „Acrylpolymere“ werden Polyacrylate und Polymethacrylate zusammengefasst. Es handelt sich um Polymere der Ester der Acryl- bzw. Methacrylsäure:



Eine Übersicht über verschiedene technisch wichtige Produkte, die sowohl als Homopolymere als auch in Form ihrer Copolymeren hergestellt werden, gibt folgende Tabelle 1.

Tabelle 1: Die gängigsten Monomeren für Acrylpolymere

<i>Monomer</i>	<i>Formel (oder Seitengruppe)</i>
<i>Methylester (Methyl[meth]acrylat)</i>	$X = \text{—OCH}_3$
<i>Butylester (Butyl[meth]acrylat)</i>	$X = \text{—O(CH}_2)_3\text{CH}_3$
<i>[Meth]acrylsäure</i>	$X = \text{—OH}$
<i>[Meth]acrylamid</i>	$X = \text{—NH}_2$
<i>Acrylnitril</i>	

Der wichtigste Vertreter dieser Polymerklasse ist das Polymethylmethacrylat (PMMA), das ein festes, gut bearbeitbares optisch hervorragendes Material darstellt. Es ist recht witterungsstabil und daher auch für den Außeneinsatz geeignet. Bekannt ist es unter einem seiner Handelsnamen als Plexiglas, das in Darmstadt von Röhm erfunden wurde.

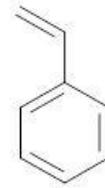
Ethyl- oder Butylester sind weicher als der Methylester. Je länger der Alkylrest des Alkohols im Ester ist, desto weicher, elastischer und gummiartiger werden die Polymeren. Solche Polymere sind in organischen Lösungsmitteln gut löslich. Sie werden z.B. als Viskositätsregler für Motorenöle eingesetzt.

Die Acrylate verhalten sich ähnlich wie die Methacrylate, sind jedoch in der Tendenz noch etwas weicher. Acrylate und Methacrylate lassen sich untereinander fast unbeschränkt copolymerisieren, wodurch eine Vielfalt von Produkteigenschaften erzielt werden kann.

Polyacrylnitril (PAN) ist ein ausgezeichnetes Fasermaterial. Das Polymer ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich und kann günstig nur in Dimethylformamid gelöst und aus diesem versponnen werden. Die erhaltenen Fasern ähneln äußerlich den Naturfasern Wolle und Baumwolle, besitzen aber zudem noch eine hervorragende Hitze-, Licht-, Wetter-, Chemikalienfestigkeit, hohe Trocken- und Nassfestigkeit und ein gutes Erholungsvermögen. Ein wesentlicher Nachteil besteht in der Tendenz, bei sehr hohen Temperaturen Blausäure abzuspalten. Da die meisten Heimtextilien PAN enthalten, geben sie bei Bränden oft hochgiftige Gase ab.

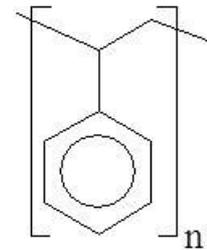
### 5.2.4 Polystyrol (PS)

Das aus Erdölprodukten herstellbare Vinylbenzol hat den Trivialnamen Styrol. Es ist sehr leicht zu polymerisieren und liefert das spröde, glasartige Polystyrol.



*Styrol*

Ein Mangel des reinen Polystyrols ist seine Bruchanfälligkeit. Durch Copolymerisation mit weich-elastischen Monomeren kann die Schlagzähigkeit dieses Materials verbessert werden. Ein richtig schlagzähes Material erhält man allerdings erst durch Einarbeiten eines extrem feindispersen Kautschuklatices. Der technisch hochwertige, vielseitig einsetzbare und gut thermoplastisch verarbeitbare Kunststoff ABS enthält einen Acrylnitril-Butadien-Kautschuk in einer Styrolmatrix.

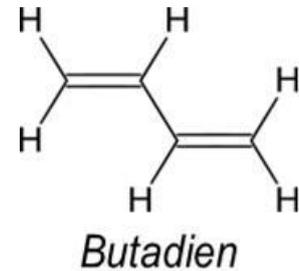


*Polystyrol*

### 5.2.5 Kautschuke

Kautschuk (Gummi, engl. rubber) gehört zu den wichtigsten Polymerprodukten. Die Weltproduktion an Synthetikautschuk beläuft sich auf ca. 12 Mt/a. Dazu kommen noch ca. 8 Mt/a Naturkautschuk.

Die verschiedenen Typen von Synthetikautschuk basieren alle auf Erfindung von Hoffman in Dormagen, der zuerst Butadien zu „BUNA“ polymerisierte. Später wurden auch andere Comonomere einpolymerisiert um bessere technische Eigenschaften zu erzielen. Butadien enthält zwei Doppelbindungen von denen nur eine für die Kettenbildung notwendig ist. Das bei der Polymerisation entstehende lineare Makromolekül hat dann noch pro vier C-Atome eine Doppelbindung.



*Butadien*

Ein gummi-elastischer Gegenstand wird in drei Schritten hergestellt:

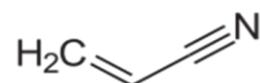
1. Polymerisation des thermoplastischen (unvernetzten) Rohkautschuks
2. Formung des Werkstücks aus dem Reaktionsgemisch
3. Vulkanisation

Im Anschluss an die Polymerisation wird das zunächst thermoplastische Polymere mit einem Vernetzer (bevorzugt Schwefel oder bestimmte Schwefelverbindungen) gemischt und in die Form des herzustellenden Stücks (zum Beispiel einem Reifen) gebracht. Erhitzt man anschließend das Werkstück in einer geschlossenen Form unter Druck, vernetzt das Polymer und wird zu einem dauerelastischen Gummi.

Die wichtigsten Arten von Synthetikautschuk sind:

Homopolymer

- Polybutadien-Kautschuk (BR)



*Acrylnitril*

Copolymere

- Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)
- Nitrilkautschuk (NBR)
- Chloropren-Kautschuk (CR)
- Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM).

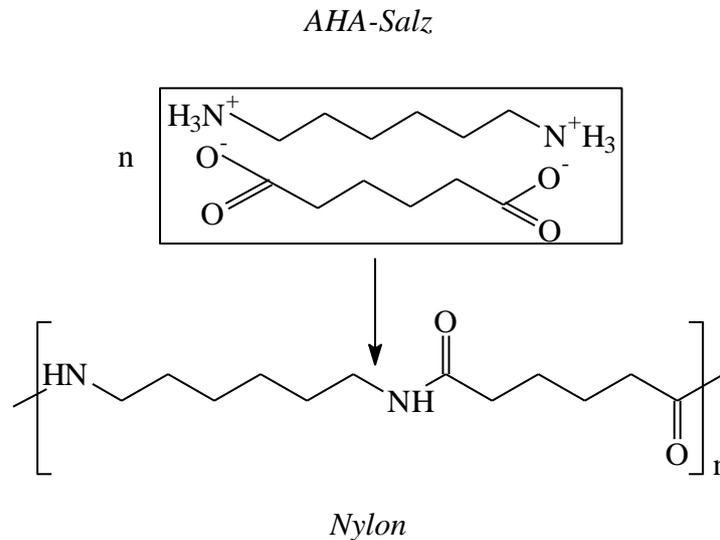
**5.3 Polykondensate**

Während die Polyolefine und Polyvinylmaterialien zu den typischen Massenkunststoffen zählen, sind Polykondensate eher im Bereich der Faserstoffe und der Engineering Plastics zu finden. Zu den technisch wichtigsten zählen die Polyamide, -ester, -carbonate und -ether.

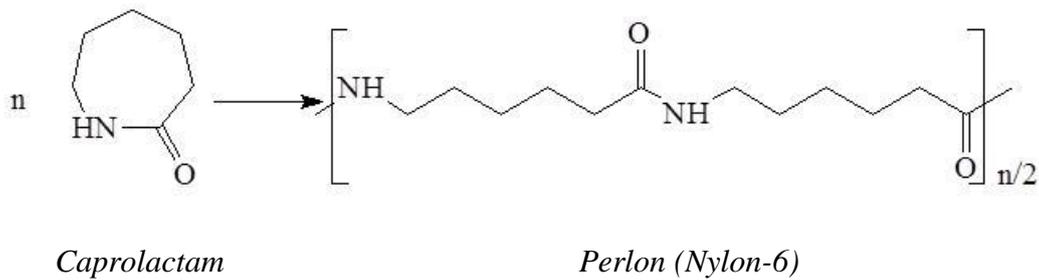
**5.3.1 Polyamide (PA)**

Polyamid 6,6 (Nylon) wird aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure hergestellt. Da die Ausgangskomponenten möglichst äquimolar vorliegen sollten, stellt man zuerst ein Salz (AHA-Salz) her, in dem die Disäure und das Diamin automatisch im Molverhältnis 1:1 gebunden sind. Durch Umkristallisieren kann dieses Salz sehr rein dargestellt werden.

Beim Aufschmelzen des AHA - Salzes bei 200 bis 250 °C bildet sich unter Wasserabspaltung das Polyamid. Die entstehende Schmelze wird ausgetragen:

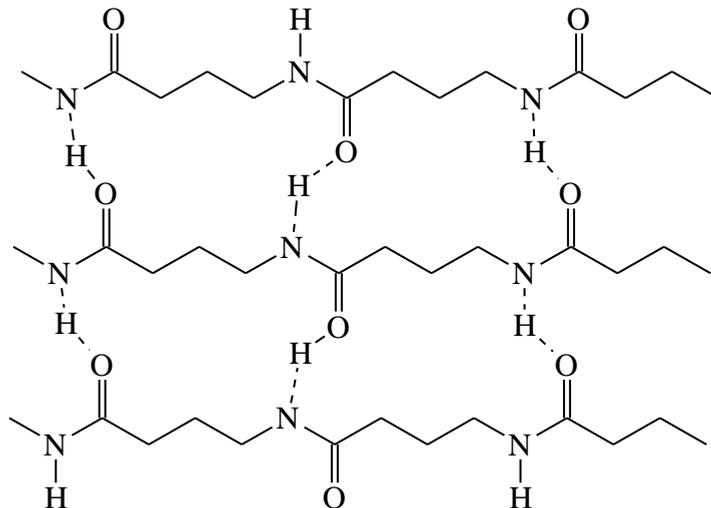


Polyamid 6 (Perlon) wird durch intermolekulare Kondensation von Caprolactam hergestellt. Eigentlich handelt es sich dabei um eine ringöffnende Polymerisation und nicht um eine Polykondensation im strengen Sinn. Man spricht jedoch auch beim Perlon von einem Polykondensat, weil es auch durch Polykondensation von  $\omega$ -Aminocaprinsäure hergestellt werden kann:



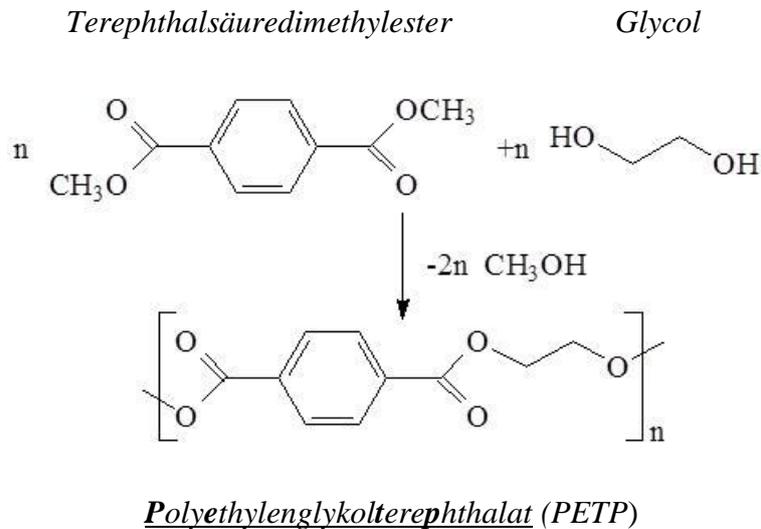
Die hervorragende Festigkeit der Polyamide beruht auf ihrer Fähigkeit, zwischen benachbarten Ketten Wasserstoff - Brücken - Bindungen auszubilden. Die Wasserstoff - Brücke wird durch das Amid - H -Atom zwischen dem Amidstickstoff und dem Amidsauerstoff gebildet (siehe Abbildung 1).

Abbildung 1: Zwischenketten - Wasserstoff - Brücken - Bindungen in Polyamiden



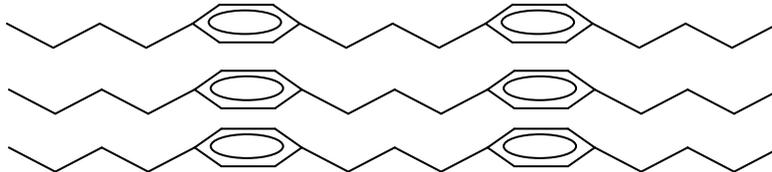
### 5.3.2 Polyester

Der technisch wichtigste Polyester ist das **Polyethylenglykolterephthalat** (PETP). Er wird durch Polykondensation des Terephthalsäuredimethylesters und Glykol synthetisiert. Dabei wird in diesem Fall nicht Wasser, sondern Methanol abgespalten.



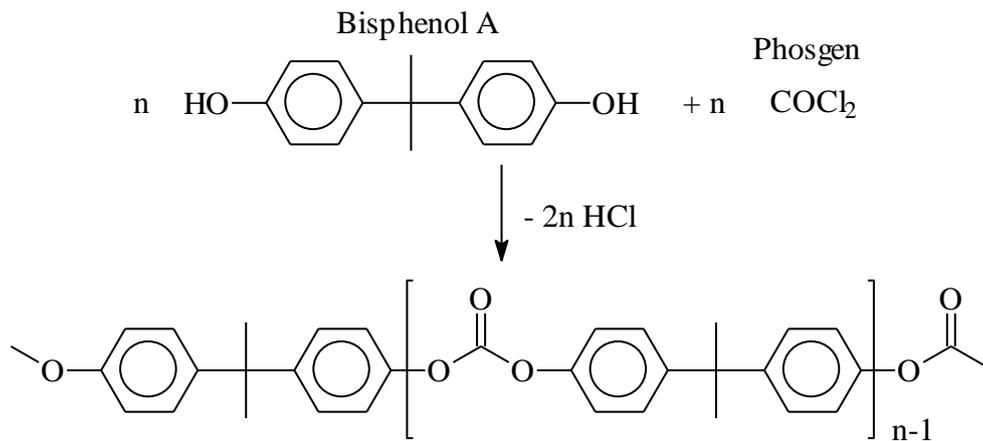
Da Polyester normalerweise keine intermolekularen Wasserstoff - Brücken - Bindungen ausbilden können, sind sie wesentlich weicher als die Polyamide. Beim PETP treten allerdings besondere Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Ringen der Ketten (siehe Abbildung 2) an die Stelle der Wasserstoff - Brücken - Bindungen und verleihen dem Material ebenfalls ausgezeichnete Festigkeit.

Abbildung 2: Wechselwirkungen zwischen aromatischen Ringen in linearen Polymeren



### 5.3.3 Polycarbonate (PC)

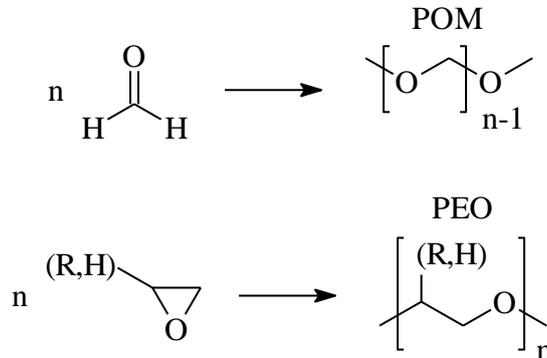
Polycarbonate können formal als Ester der Kohlensäure aufgefasst werden. Sie werden durch Polykondensation von Dialkoholen mit Phosgen (dem Kohlensäurechlorid) hergestellt. Hohe Festigkeiten erreicht man durch die Verwendung sperriger Dialkohole oder Diphenole. Am häufigsten wird Bisphenol-A verwendet:



### 5.3.4 Polyether und Polyacetale

Polyether und Polyacetale zeichnen sich durch Etherbindungen in der Polymerkette aus. Sie gehören formal zu den Polykondensaten (weil die Etherbildung aus Alkohol eine Kondensationsreaktion ist), werden aber normalerweise durch Polymerisation synthetisiert.

Das Polyacetal Polyoxymethylen (POM) entsteht durch Polymerisation des Formaldehyds, Polyethylenoxid (PEO) und Polyetherglykole entstehen durch ringöffnende Polymerisation von kleinen Sauerstoff enthaltenden Ringen (z.B. Epoxiden):



## 5.4 Duroplaste

Duroplaste („durum“=hart) ist ein Sammelname für formstabile, unschmelzbare und praktisch unlösliche Kunststoffe. Dazu gehören Phenoplaste und Aminoplaste.

### 5.4.1 Phenoplaste

Technisch wichtige Duroplaste entstehen durch engmaschige Vernetzung von Phenolen oder mehrwertigen Aminen oder Amiden mit Formaldehyd. In einer ersten Stufe wird der Formaldehyd unter Bildung einer Methylolgruppe (-CH<sub>2</sub>-OH) addiert. Es entsteht ein lösliches, schmelzbares Vorprodukt. Nach der Formgebung wird das Vorprodukt erhitzt und spaltet dabei Wasser ab.

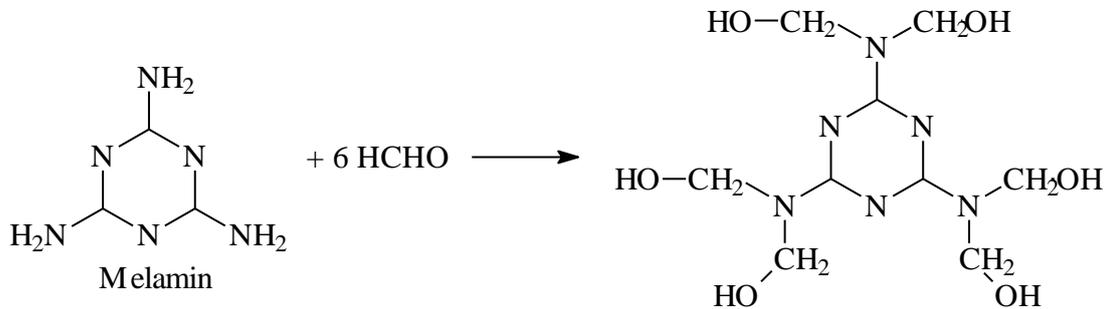
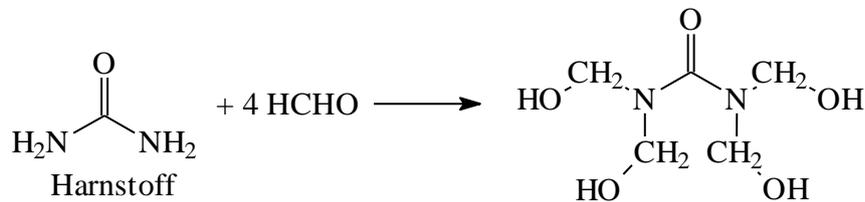
Zu den Phenoplasten gehören die Phenol-Formaldehyd-Harze (PF) und die Kresol-Formaldehyd-Harze (CF). Durch saure Vorkondensation erhält man lösliche Produkte, die keine freien Methylolgruppen enthalten und daher nicht direkt ausgehärtet werden können (Novolake).

Durch alkalische Vorkondensation entstehen die Resole, die durch Hitzeeinwirkung zum Duroplast vernetzen (siehe Abschnitt 2.1.2.1).

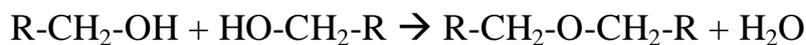
Die Phenoplaste sind beständig gegen Lösungsmittel und Wasser, temperaturbeständig, haben allerdings eine schlechte Haftfestigkeit und sind dunkel gefärbt. Sie zeichnen sich auch durch gute thermische und elektrische Isolatoreigenschaften aus.

### 5.4.2 Aminoplaste

Zu den Aminoplasten gehören die Harnstoff-Formaldehyd-Harze (UF) und die Melamin-Formaldehyd-Harze (MF). An den  $\text{NH}_2$  - Funktionen bilden sich zunächst Methylolgruppen aus:



Die Methylolverbindungen können in der Hitze unter Wasserabspaltung kondensieren, wodurch das Präpolymer aushärtet.



Die Aminoplaste haben viele Eigenschaften mit den Phenoplasten gemeinsam, sie sind aber transparent und farblos und zeichnen sich durch eine gute Haftfestigkeit aus, sie sind jedoch spröder als jene. Harnstoffharze sind zudem hitze- und feuchtigkeitsempfindlich.

## 5.5 Reaktionspolymere

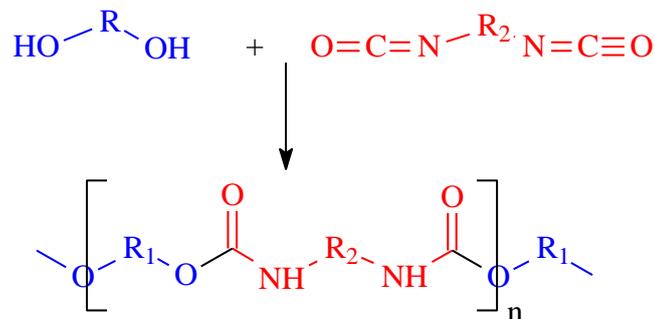
Unter Reaktionspolymeren versteht man solche, die direkt am Ort der Verwendung durch eine Polyreaktion erzeugt werden, z.B. in einer Form, einer Beschichtung oder einer Klebeschicht. In der Regel bestehen sie aus zwei Komponenten, die im richtigen Mengenverhältnis durch eine Dosiervorrichtung in eine Mischkammer dosiert werden und während des Austretens aus dieser Mischzone zum Polymeren abreagieren. Manche Systeme haben auch eine genügend lange „Topfzeit“ oder „offene Zeit“ bevor sie abreagieren (z.B. Epoxidbeschichtungen). Die Komponenten können in diesem Fall vor der Anwendung vermengt werden. Die gemischten Komponenten werden aufgetragen, reagieren dann unter Vernetzung und bilden sehr stabile, meistens unlösliche und chemisch robuste Polymere. Beispiele sind Reaktionslacke, Strukturkleber, Pulverbeschichtungen, Matrixpolymere für Faserverstärkte Kunststoffe.

Chemisch gehören diese Verbindungen meistens zu den Polyurethanen oder zu den Epoxidharzen.

### 5.5.1 Polyurethane

Polyurethane entstehen durch Reaktion von mehrwertigen Alkoholen mit Diisocyanaten. Isocyanate sind sehr reaktiv und können auch mit Wasser unter Abspaltung von gasförmigem  $\text{CO}_2$  reagieren. Diese Reaktion kann man zu Synthese von Schaumstoffen ausnutzen. Man dosiert dazu in das Reaktionsgemisch eine kleine Menge Wasser, so dass die entstehenden  $\text{CO}_2$ -Blasen das zähflüssige Polymer aufschäumen während es aushärtet. Polyurethane sind meist weich und elastisch und eignen sich als Materialien für gummiartige Teile (z.B. Sohlen für Sportschuhe). Durch ihre Widerstandsfähigkeit und Zähigkeit sind sie auch eine ausgezeichnete Basis für Lacke.

Bildung von Polyurethanen:



### 5.5.2 Epoxi- oder Epoxidharze

Epoxi- oder Epoxidharze gehören ebenfalls zu den Hochleistungspolymeren. Sie werden in der Regel durch Reaktion von Diepoxiden mit Verbindungen mit mehreren OH-Gruppen synthetisiert. Man verwendet einen Überschuss der Epoxikomponente, so dass zunächst ein sogenanntes Präpolymer mit freien Epoxigruppen entsteht. Diese Präpolymeren können in der Regel noch gelöst werden oder sind selbst flüssig. Die Epoxigruppen können mit bestimmten anderen Verbindungen z.B. Aminen sehr leicht

reagieren. Versetzt man ein Präpolymer mit einem Diamin, so reagiert dieses mit den Epoxigruppen des Präpolymeren und vernetzt dieses zu einem unlöslichen, unschmelzbaren Kunststoff. Solche Epoxidharze werden als Strukturkleber, als Matrixharze für faserverstärkte Kunststoffe („Composites“) oder als Beschichtungen verwendet.

Bildung von Epoxidharzen:

