

Kapitel 12:

Makromolekulare Kunststoffe

Die Geschichte der Kunststoffe ist etwas mehr als hundert Jahre alt. Erst 1920 entdeckte der Chemiker H. Staudinger, dass viele Kunststoffe aus langen Molekülketten bestehen. Von da an war es möglich kleine, aus Erdöl gewonnene Moleküle, genannt Monomere (griech. für Einzelteil), gezielt miteinander zu verketten und die Riesenmoleküle (=Makromoleküle) herzustellen. Die Eigenschaften dieser Polymere (griech. für Vielteiler) konnten durch die Wahl der Monomere gezielt beeinflusst werden. Die Weltjahresproduktion liegt heute bei mehreren hundert Millionen Tonnen, das ist in der Größenordnung des Volumens des Eigers ab dem Fuß der Eigernordwand, wenn für den Kunststoff eine mittlere Dichte von 1 kg/dm^3 angenommen wird. Die Bedeutung der makromolekularen Kunststoffe lässt sich am Bild des Skiläufers rechts im Bild erahnen. Die einzigen sichtbaren Naturstoffe auf dem Bild sind seine Haare und der Schnee, auf dem er läuft. Alle anderen Stoffe sind makromolekulare Kunststoffe.

Bei der Herstellung einiger makromolekularer Kunststoffe hat man sich von der Natur inspirieren lassen. Wie wir in den späteren Kapiteln sehen werden, unterscheiden sie sich von den makromolekularen Naturstoffen zwar in der Art der Monomeren, nicht aber in der Art und Weise, wie diese miteinander verknüpft sind. Insofern ist dieses Kapitel auch als Vorbereitung für die wichtigen Naturstoffklassen der Proteine, Kohlenhydrate und Nukleinsäuren gedacht. Es wird deshalb auf eine ausführliche Aufzählung der verschiedenen Kunststoffsorten verzichtet und nur die Prinzipien der Entstehung von Makromolekülen dargelegt.



- ➔ Verschiedene Kunststoffe und ihre Eigenschaften, Veränderung der Eigenschaften, Kunstharze, Kunststoffherstellung- und Verarbeitung.

Die Polymerisation

Kapitel 12: Makromolekulare Kunststoffe

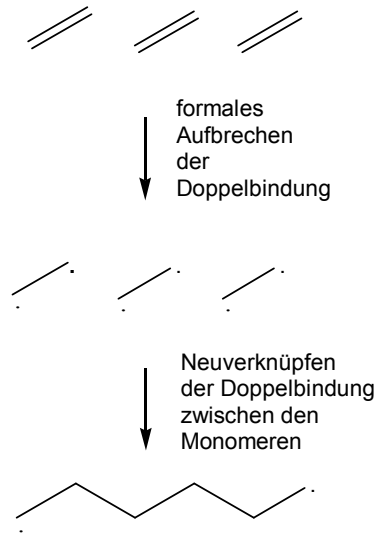
In Kapitel 10 wurde gezeigt, dass Doppelbindungen zu Additionsreaktionen fähig sind, was eine Vielzahl von chemischen Reaktionen ermöglicht. Bei Additionen wird die ursprüngliche Doppelbindung zur Einfachbindung und an den beiden C-Atomen wird neu ein zusätzlicher Ligand angehängt. Eine wichtige Art von Additionsreaktion ist die Selbstaddition von Tausenden von kleinen Molekülbausteinen, auch Monomere (griech. für Einzelteile) genannt, bei der sich Moleküle mit C=C-Doppelbindungen zu kettenförmigen Makromolekülen (Riesenmolekülen) zusammenlagern. Die auf diesem Wege entstehenden Makromoleküle nennt man Polymere (poly: viel, meros: Teil); daher wird diese Selbstaddition Polymerisation genannt.

Polymere werden so benannt, dass an das Präfix Poly- der Name des Monomers angehängt wird. Das am einfachsten gebaute Polymer ist das Polyäthylen PE. Es entsteht aus Ethen C_2H_4 (technisch Ethylen genannt), indem Molekül um Molekül an die wachsende Kette addiert wird, so dass kettenförmige Makromoleküle der Summenformel $(-CH_2CH_2-)_n$ entstehen, wobei n eine natürliche Zahl bedeutet. Die beidseitigen Kettenenden werden durch Bestandteile der Startersubstanzen oder Verunreinigungen abgesättigt und spielen bei der gewaltigen Größe der Makromoleküle (hunderte bis tausende von Monomeren) für die Stoffeigenschaften keine Rolle. Geradkettiges Polyethylen, wie es für Skibeläge und künstliche Hüftgelenke verwendet wird (gute Gleiteigenschaften) hat mittlere Molekülmassen von etwa einer Million u.

Das sog. Niederdruckpolyethylen besteht aus geradkettigen Makromolekülen, deren Kettenabschnitte in gestreckter Zick-Zack-Konformation folgende Skelettformeln haben:



Diese Konformation liegt allerdings nur in kristallinen Bereichen des Niederdruckpolyethylens vor. Wegen der Drehbarkeit von Einfachbindungen kann im nichtkristallinen Zustand diese Konformation (in Lösung oder in der Schmelze beliebig) wie bei einer Kette oder einem Faden verändert werden.



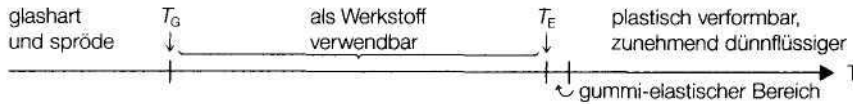
L 81

Fragen zu L 81

1. Zeichnen Sie: die Skelettformeln von Kettenabschnitten des Polychlorethens und des Polyphenylethens, die aus drei Monomerbausteinen bestehen.
2. Entstehen bei Polymerisationen Moleküle einheitlicher Kettenlänge?
3. Das sog. Hochdruckpolyethylen ist stark verzweigt. Beurteilen Sie seine Kristallisierbarkeit im Vergleich zum Niederdruckpolyethylen.

Thermoplaste

Die im letzten Lernschritt besprochenen Polymerisate verhalten sich beim Erwärmen wie folgt:



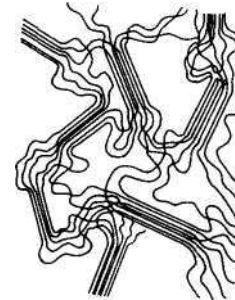
Unterhalb der sog. Glas-temperatur (T_G) sind sie glashart und spröde, d. h. splittern wie Glas, weil die Konformationsveränderung der Moleküle „eingefroren“ ist. Ab der sog. Erweichungstemperatur (T_E) können diese Materialien beliebig verformt werden.

Das sog. Niederdruck-Polyethylen erscheint undurchsichtig bzw. weiß, weil das Licht an kleinen kristallinen Bereichen (ähnlich wie beim Schnee) reflektiert wird. Solche Bereiche werden kristalline Micellen genannt, in denen Kettenabschnitte parallel gebündelt beisammen liegen wie in schlecht gekochten Spaghetti (unteres Bild rechts). Die Makromoleküle können an vielen Micellen teilhaben und durchlaufen dazwischen weniger geordnete (amorphe) Bereiche, in denen Konformationsveränderungen möglich sind. Daher sind nicht zu dicke Schichten solcher Materialien biegsam.

Beim Erwärmen werden diese Materialien zunehmend biegsamer, weil die Kettenabschnitte in den amorphen Bereichen beweglicher und die Micellen von den Enden her abgebaut werden. Liegen nur noch wenige „Haftstellen“ vor, so wird das Material bei kurzfristiger Verformung „Gummi-elastisch“; es federt wegen der Wärmebewegung der Kettensegmente rasch in den kräftefreiesten Zustand zurück:



Bei längerfristiger Verformung können die Molekülketten ganz aneinander abgleiten, so dass das Material in der Wärme (thermos) plastisch (also bleibend) verformbar ist; daher bezeichnet man solche Materialien als Thermoplaste.



L 82

Fragen zu L 82

1. Verwendet man Hoch- oder Niederdruck-Polyethylen für durchsichtige Folien?
2. Warum eignen sich PE und PS für Lebensmittelverpackungsmaterialien?
3. Was entsteht bei der Kehrlichtverbrennung aus PE und PS?

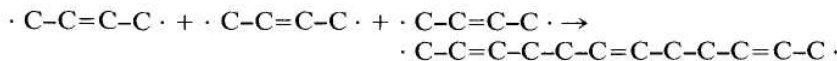
1,4-Polymerisationen

Sind zwei C=C-Doppelbindungen durch eine C-C-Einfachbindung getrennt, so liegt eine sog. konjugierte (einander zugeordnete) Doppelbindung vor. Der einfachste Fall eines konjugierten Diens ist das Buta-1,3-dien (1,3-Butadien) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Anders als bei isolierten Doppelbindungen (es liegen mindestens zwei Einfachbindungen C-C zwischen den beiden Doppelbindungen) beeinflussen sich die Elektronensysteme konjugierter Diene, so dass bei höheren Temperaturen eine andere Art von Additionsreaktionen möglich wird, die sog. 1,4-Addition. Bei dieser Addition addiert das System in den Positionen 1 und 4, wobei in Stellung 2 neu eine Doppelbindung entsteht. Für die Addition von X-Y gilt also schematisch unter Vernachlässigung der Bindungswinkel:



Bei der 1,4-Selbstaddition, die man 1,4-Polymerisation nennt, entstehen auf diese Weise Makromoleküle mit C=C-Doppelbindungen in der Hauptkette, unterbrochen von drei C-C-Einfachbindungen. Schematisch lässt sich das so verstehen, dass Einheiten C-C=C-C-, die in den Stellungen 1 und 4 addieren können, durch kovalente Bindungen miteinander verknüpft werden:



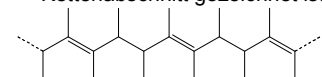
Die durch 1,4-Polymerisation entstehenden Makromoleküle enthalten im Unterschied zu den bisher besprochenen Polymeren Doppelbindungen. Liegt an allen Doppelbindungen die cis-Konfiguration (bezüglich der beidseitigen Kettenreste) vor, so handelt es sich um gummi-elastische Materialien, sofern nur kurzfristig verformt wird (eine Kugel aus diesem Material springt wie ein Gummiball hoch). Allerdings sind solche Polymere thermoplastisch, lassen sich also bleibend verformen.

Das aus Buta-1,3-dien gebildete 1,4-Polymer mit diesen Eigenschaften wird all-cis-1,4-Polybuta-1,3-dien genannt. Das all-trans-1,4-Polybuta-1,3-dien ist ein „kittartiges“ Material; Kugeln aus diesem Material springen nicht hoch.

L 83

Fragen zu L 83

1. Zeichnen Sie die Skelettformel eines Kettenabschnitts aus 3 Monomereinheiten des all-cis-1,4-Poly-2-methylbuta-1,3-diens.
2. Vergleichen Sie die Reaktionsfähigkeit von PE und 1,4-Polybuta-1,3-dien.
3. Welches Monomere liegt dem Polymeren zu Grunde, von dem hier ein Kettenabschnitt gezeichnet ist?



Elaste

Kapitel 12: Makromolekulare Kunststoffe

Elaste (auch Elastomere genannt) besitzen die typische Gummi-Elastizität, d. h. sie sind dehnbar und federn nach erfolgter Verformung rasch zurück. Dazu sind folgende Voraussetzungen notwendig:

1. Die sehr langen Makromoleküle (über hunderttausend C-Atome pro Kette) müssen in stark gefalteter Konformation vorliegen. Starke Dehnung des Materials ist nur dann möglich, wenn Kettenabschnitte durch Krafteinwirkung gestreckt werden können.

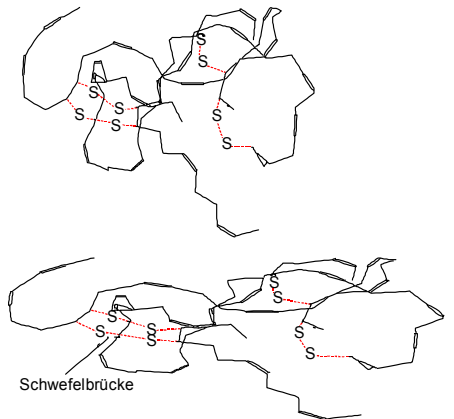
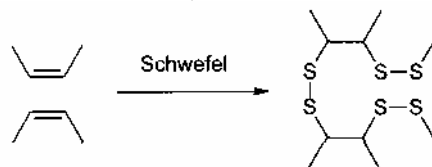
2. Die Beweglichkeit der Kettenabschnitte darf nicht durch zu große Kohäsionskräfte behindert werden. Daher darf das Material auch keine kristallinen Micellen enthalten.

3. Das Material muss vernetzt sein, d. h. es müssen kovalente Bindungen zwischen den Molekülketten vorliegen, die ein vollständiges Aneinanderabgleiten der Molekülketten verhindern und damit die Rückbildung der ursprünglichen Form ermöglichen.

Stoffe, die die Voraussetzungen 1. und 2. erfüllen, nennt man Kautschuke. Es handelt sich um all-cis-1,4-Polybuta-1,3-diene mit z. T. kleinen Seitengruppen wie z.B. einer Methylgruppe in Stellung 2 bei dem aus der Latexmilch des Gummibaumes gewonnen Naturkautschuk. Da Kautschuke nicht vernetzt sind, sind sie plastisch verformbar, werden beim Erwärmen weich und klebrig und sind somit als Elast-Werkstoffe nicht brauchbar.

Die Voraussetzung 3. wurde erst erfüllt als im Jahre 1837 GOODYEAR in Amerika bemerkte, dass bei längerem Erhitzen eines Gemisches von Naturkautschuk und Schwefel ein Elast entsteht, der nicht mehr plastisch verformbar ist. Mit der Erfindung dieser sog. Vulkanisation begann der Siegeszug des Werkstoffes Gummi.

Bei der Vulkanisation addieren die Doppelbindungen der Kautschukmoleküle Schwefel, wodurch die Kettenmoleküle durch „Schwefelbrücken“ aus einigen S-Atomen, meistens Disulfidbrücken -S-S-, vernetzt werden:



Oben: Drei Kettenabschnitte von all-cis-1,4-Polybuta-1,3-dien im Zustand ohne Krafteinwirkung.

Unten: Gedehnter Zustand

Nur all-cis-1,4-Polymere falten sich so stark, dass eine Dehnung möglich ist. All-trans-1,4-Polymere finden ihren energetisch günstigsten Zustand in der gestreckten Form.

L 84

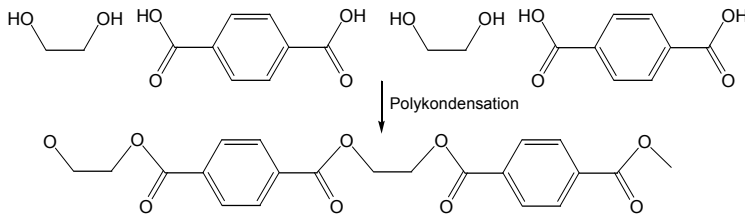
Fragen zu L 84

1. Wie verhält sich Kautschuk bei kurzfristiger und längerer Verformungsdauer?
2. Gummisorten - also als Werkstoffe brauchbare Elaste - werden aus Kautschuken hergestellt. Worin unterscheidet sich Gummi von Kautschuk?
3. Welche Faktoren könnten die Ausbildung kristalliner Micellen in einem Kautschuk verhindern?

Polykondensate


Kapitel 12: Makromolekulare Kunststoffe

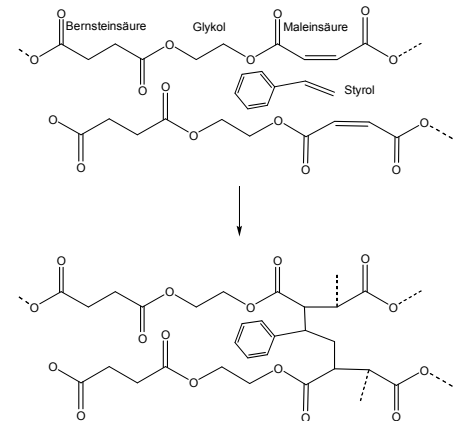
Bei Kondensationsreaktionen vereinigen sich zwei Moleküle unter Abspaltung eines dritten. Haben Moleküle zwei Gruppen, die zu Kondensationen fähig sind, so entstehen auf diese Weise lineare Makromoleküle. Ein Beispiel dazu ist das PET (Polyethylenterephthalat), das Polykondensat von Glykol (Ethan-1,2-diol) und Terephthalsäure (Benzol-1,4-dicarbonsäure):



PET ist ein Beispiel eines Polyesters (=„Vielester“). Aus diesem Material werden u. a. Getränkeflaschen und Kunstfasern für Textilien hergestellt.

Durch Beimischen trifunktionaler Moleküle (enthalten drei funktionelle Gruppen) können vernetzte Polyester erhalten werden, wobei der Vernetzungsgrad je nach Verwendungszweck gewählt werden kann (mehr polyfunktionelle Moleküle ergeben stärkere Vernetzung). Wichtig sind auch die aushärtbaren Polyester (ungesättigte Polyesterharze). Hier kann zum Beispiel bei der Polykondensation von Glykol und Bernsteinsäure (Butandisäure) eine gewünschte Menge Maleinsäure (sprich: Malein) cis-HOOCCH=CHCOOH zugesetzt werden, wodurch Makromoleküle mit Doppelbindungen entstehen. Mischt man diesem plastischen Material Vernetzungsmittel bei, so härtet die Masse nach der Verarbeitung aus. Aus dem Thermoplast entsteht vernetztes Material, im technischen Sprachgebrauch als Duroplast bezeichnet.

Wichtig sind auch die sog. Polyamide, die die Amidgruppe  enthalten; sie entstehen durch Polykondensation von Molekülen mit Carboxygruppen -COOH und Aminogruppen -NH₂. So kann durch Erhitzen von 1,6-Diaminohexan und Adipinsäure (Hexandisäure) das Nylon-6,6 hergestellt werden, ein wichtiger Textilrohstoff, der sich aus der Schmelze verspinnen lässt.



Das Aushärten eines ungesättigten Polyesters mit Styrol, welches zugleich als Lösungsmittel dient. Die Härtung wird durch Radikale ausgelöst, welche als „Härter“ im Handel verkauft werden.

L 85

Fragen zu L 85

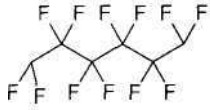
1. Kann man lineare Polyester aus einer einzigen Molekülart herstellen?
2. Zeichnen Sie einen Kettenabschnitt des Nylon-6,6 aus insgesamt 4 Bausteinen.
3. Inwiefern kommt Ihnen die Reaktion des Aushärtens ungesättigter Polyesterharze bekannt vor?

Erfolgskontrolle zu Kapitel 12

1. Zeichnen Sie ein Kettensegment aus 3 Monomereinheiten des Kunststoffes Teflon, dem Polymerisat des Tetrafluorethens.
2. Viele Kunststoffe (z.B. PVC) wären zu spröde und brüchig. Man setzt ihnen sog. Weichmacher zu. Was könnten solche Weichmacher auf molekularer Ebene bewirken?
3. Worin unterscheiden sich 1,4-Polymerisate von gewöhnlichen Polymeren und welche Konsequenz hat dieser Unterschied für den Kristallinitätsgrad?
4. Wann ist ein farbloser Kunststoff opak bzw. weiß und wann klar durchsichtig?
5. Worin unterscheiden sich vernetzte und unvernetzte Kunststoffe?
6. Ist ein Polymerisat (z.B. Polyethen) ein Reinstoff?
7. Was bedeutet es, wenn man von einem all-cis-1,4-Polymer spricht?
8. Worin unterscheidet sich ein Hartgummi von einem stark dehnbaren Material.
9. Warum dürfen Elaste keine kristallinen Bereiche enthalten?
10. Welche Gemeinsamkeiten haben Polyester und Polyamide und worin unterscheiden sich ihre Makromoleküle?
11. Welche beiden Möglichkeiten zur Herstellung vernetzter Polyester wurden in diesem Kapitel erwähnt?

Antworten Erfolgskontrolle Kapitel 12

1. Tetrafluorethen hat die Gruppenformel $\text{CF}_2=\text{CF}_2$. Daher besteht ein Kettenabschnitt aus 3 Monomereinheiten aus 6 Gruppen $-\text{CF}_2-$.



2. Weichmachermoleküle lagern sich zwischen die Polymerketten und schwächen dadurch die zwischenmolekularen Kräfte zwischen den Makromolekülen ab.
3. 1,4-Polymerisate enthalten Doppelbindungen (stets nach 3 Einfachbindungen). Dadurch sind solche Polymere praktisch amorph (= nichtkristallin), da solche „Störungen“ im Molekülbau das parallele Anordnen der Makromoleküle erschwert.
4. Weiß erscheint ein farbloser Kunststoff dann, wenn er kristalline Micellen enthält, an denen Licht reflektiert wird (wie bei Schnee, Kochsalz, Zucker usw.). Ist er klar durchsichtig, so fehlen genügend große kristalline Micellen.
5. Unvernetzte Kunststoffe sind in der Regel Thermoplaste, also bleibend verformbar, während vernetzte nicht bleibend verformt werden können, da das vollständige Abgleiten der Ketten nicht mehr möglich ist. (Eine Ausnahme macht das Teflon; obwohl dieses Material unvernetzt ist, lässt es sich nicht mehr plastisch verformen, weil sich die großen F-Atome berühren und so die Konformationsänderung der Moleküle stark beeinträchtigen.)
6. Wasser besteht aus gleichen Molekülen, während Polymerisate Gemische unterschiedlich großer Moleküle sind. In diesem Sinn sind sie keine Reinstoffe.
7. all-cis bedeutet, dass an allen Doppelbindungen der Kette bezüglich der Kettenreste cis-Konfiguration vorliegt.
8. Ein Hartgummi ist stärker vernetzt als ein stark dehnbarer Gummi. Voraussetzung für starke Dehnbarkeit sind stark gefaltete Konformationen der Kettenabschnitte und möglichst kleine Kohäsionskräfte.
9. Kristallin bedeutet hohe Ordnung der Makromoleküle, damit aber auch kleine Abstände und große Kohäsionskräfte. Das aneinander Vorbeigleiten der Makromoleküle ist so nicht möglich. Dies wäre aber eine Bedingung für Elastizität.
10. Es sind beides Polykondensate (Bildung der Makromoleküle durch Abspaltung kleinerer). Polyester enthalten in der Kette wiederkehrend die Estergruppe $-\text{CO}-\text{O}-$ und Polyamide die Amidgruppe $-\text{CO}-\text{NH}-$, also eine Atomgruppe NH anstelle von O der Estergruppe.
11. Einsatz trifunktioneller Moleküle oder Einbau von Doppelbindungen, die die „Aushärtung“ ermöglichen.

