

4.5. Kunststoffe

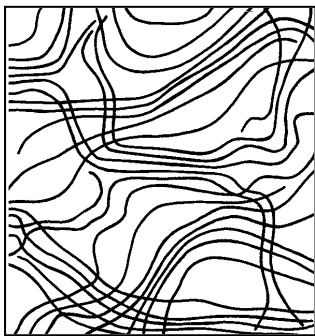
4.5.1. Grundlagen

Wiederholung Polysaccharide, Polypeptide, DNA

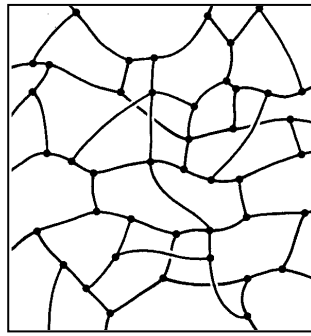
Kunststoffe bestehen aus Makromolekülen, die durch Verknüpfung vieler kleiner **Monomere** (griech. $\mu\nu\nu\omicron\zeta$ = **allein** und $\mu\epsilon\rho\omicron\zeta$ = **Teil**) zu großen **Polymeren** (griech. $\pi\omicron\lambda\upsilon\zeta$ = **viel**) entstehen. Zur Einteilung von Kunststoffen verwendet man die folgenden Begriffe:

Einteilung nach mechanischen Eigenschaften

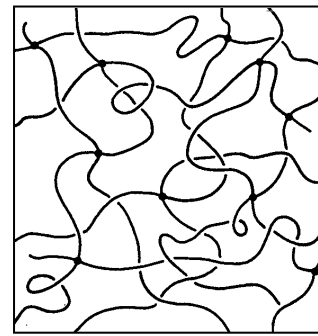
1. **Thermoplaste** sind Kunststoffe, die beim Erwärmen plastisch (verformbar) werden. Ihre Moleküle sind linear oder verzweigt aber nicht vernetzt und können sich beim Erwärmen gegeneinander verschieben.
2. **Duroplaste** sind Kunststoffe, die beim Erwärmen nicht weich werden und stattdessen bei ca. 300 °C zersetzt werden. Ihre Moleküle sind engmaschig vernetzt und können sich nicht gegeneinander verschieben.
3. **Elastomere** sind Kunststoffe, die gummielastisch sind. Ihre Moleküle sind weitmaschig vernetzt, so dass Verschiebungen möglich sind, aber durch die Vernetzung wieder rückgängig gemacht werden können.



Thermoplast



Duroplast



Elastomer

Einteilung nach chemischer Primärstruktur

1. **Polymere** entstehen durch Verkettung von Alkenen:
 $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot$
2. **Polykondensate** entstehen durch Kondensation von Alkandiolen oder Diaminen an Alkandisäuren:
 $\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH} \rightarrow \text{HO}-\text{R}-\text{OOC}-\text{R}-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$
3. **Polyaddukte** entstehen durch Addition von Alkandiolen an Diisocyanate:
 $\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{HO}-\text{R}-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$

Einteilung nach chemischer Sekundärstruktur

Amorphe Kunststoffe haben keine kristalline bzw. regelmäßig angeordneten Bereiche und sind daher im **reinen Zustand transparent**. Die Herstellung eines rein amorphen Kunststoffes ohne Zusätze wie z.B. Weichmacher oder Katalysatoren erfordert präzise geregelte Temperaturen und Drücke. Transparente Kunststoffe wie z.B. Plexiglas, Polycarbonat, transparentes Polystyrol oder transparentes PVC sind daher relativ teuer.

4.5.2. Polymerisation (vgl. 2.3.3. Alkene und Alkine)

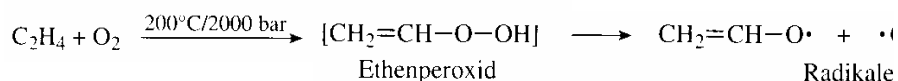
Bei einer Polymerisation reagieren Monomere, die reaktionsfähige *Doppelbindungen* oder *Ringsysteme* enthalten, zu Polymeren gleicher Verhältnisformel. Bei der **radikalischen Polymerisation** von Alkenen „klappen“ die π -Elektronen der C=C-Doppelbindungen nach beiden Seiten aus und bilden σ -Bindungen zu benachbarten Monomeren aus.

Mechanismus der radikalischen Polymerisation am Beispiel Ethen

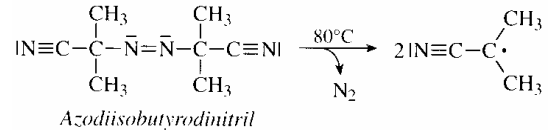
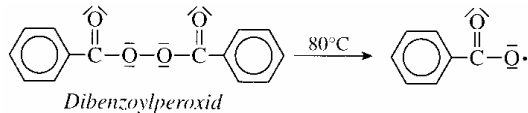
Ethen (Ethylen), polymerisiert bei 200°C und 2000 bar in Gegenwart von Spuren Sauerstoff zu **Polyethylen**.

1. Schritt: Bildung der Startradikale

Bei der radikalischen Oxidation von Ethen durch wenige O_2 -Moleküle entstehen Hydroxyl- und Alkenoxyradikale:

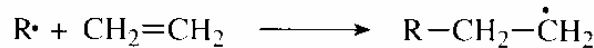


Anstelle von Sauerstoff werden häufig thermisch instabile **Peroxide** oder **Azoverbindungen** als Radikalbildner (**Initiatoren**) eingesetzt, die beim Erwärmen in Radikale zerfallen:



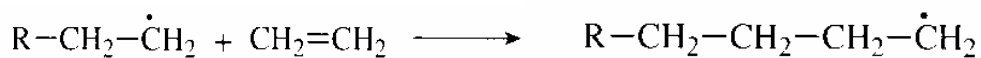
2. Schritt: Kettenstart

Die Startradikale eines Ethenmoleküls addieren sich unter Bildung eines primären Alkylradikals an die C=C-Doppelbindung.



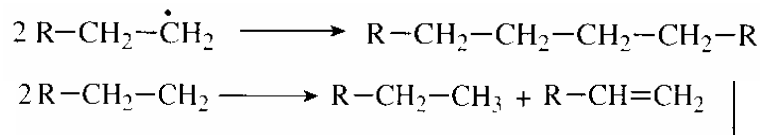
3. Schritt: Kettenwachstum

Das Alkylradikal addiert sich an ein weiteres Ethenmolekül, so dass ein um eine Monomereinheit verlängertes Radikal entsteht. Durch fortgesetzte Kettenreaktion erhält man schließlich Makroradikale, in denen mehr als 1000 Ethenmoleküle miteinander verknüpft sind.



4. Schritt: Kettenabbruch

Durch **Rekombination** oder **Disproportionierung** zweier Radikale:



5. Schritt: Verzweigung

Außerdem können Makroradikale aus der Polymerkette Wasserstoffatome abspalten. Dabei entstehen **sekundäre** Alkylradikale, die Ausgangspunkte für eine **Seitenkette** bilden. **Hochdruckpolyethylen** ist daher aus stark verzweigten Polymerketten aufgebaut.

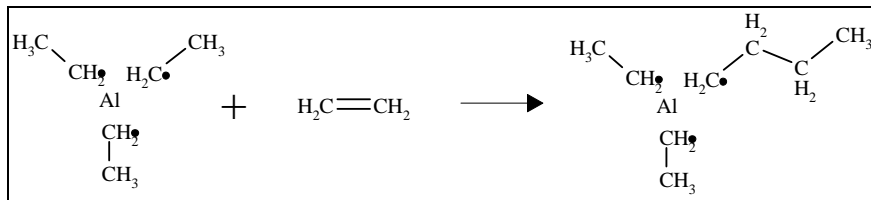
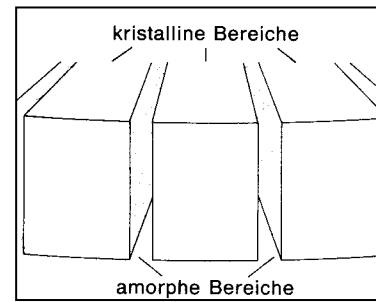
4.5.3. Die wichtigsten Polymerisate

Überblick

Monomer	Polymer	Verwendung
H ₂ C=CH ₂	Polyethylen PE	Rohre, Flaschen, Folien
H ₂ C=CH-CH ₃	Polypropylen PP	Küchengeräte, KFZ-Teile
H ₂ C=CHCl	Polyvinylchlorid PVC	Fußböden, Rohre, Kunstleder
H ₂ C=CHC ₆ H ₅	Polystyrol PS, Styropor	Verpackungen
H ₂ C=CHCN	Polyacrylnitril PAN, Dralon, Orlon	Textilfasern
H ₂ C=C(CH ₃)COOCH ₃	Polymetacrylsäuremethylester, Plexiglas	Gebrauchsgegenstände
CH ₂ =CH-CH=CH ₂	Polybutadien, Synthetikgummi	Schläuche
CH ₂ =C(CH ₃)-CH=CH ₂	Polyisopren, Naturkautschuk	Reifen, OP-Handschuhe
F ₂ C=CF ₂	Polytetrafluorethylen, Teflon	Beschichtungen, Rohre, Folien
s.o.	Acrylnitril-Butadien-Styrol ABS	Schlagzähe Gehäuse

Hochdruckpolyethylen (Low Density Polyethen LDPE) entsteht unter hohen Drücken und Temperaturen von bis zu 300 °C mit Spuren von **Sauerstoff** als Starter. Die Arbeitsbedingung führen zur Bildung vieler Alkylradikale, die sich als Seitenketten an andere Ketten anlagern (radikalische Substitution!) und zum Zerbrechen längerer Ketten. Es entstehen daher **kurze, stark verzweigte Ketten** (200 < n < 1500), die sich ungeordnet verknäulen und daher eine geringe Kristallinität und eine geringe Dichte von ρ = 0,93 g/cm³ aufweisen. Es ist ein zäher elastischer Werkstoff, der aber schon bei 98 °C schmilzt und daher nicht mit **kochendem Wasser** in Berührung kommen darf. LDPE wird vor allem für **Verpackungsfolien, Tragetaschen und Getränkeflaschen** verwendet.

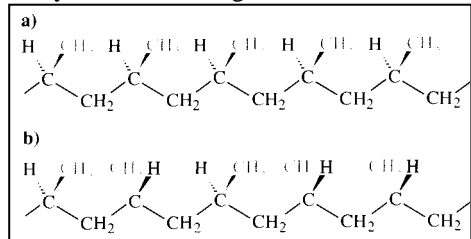
Niederdruckpolyethylen (High Density Polyethen HDPE) entsteht bei Normaldruck und Temperaturen zwischen 60 °C und 120 °C in Gegenwart von TiCl_4 und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (**Ziegler-Katalysator**) in Isododecan. Die Ethenmoleküle schieben sich zwischen das Aluminium-Atom und das Ethylradikal, so dass die Kette vom Al-Atom aus geordnet anwächst. Unter dem Einfluß dieser enzymartig wirkenden Ziegler-Katalysatoren entstehen **sehr lange unverzweigte Ketten** ($400 < n < 40000$), die sich bis zu 80 % in **kristallinen Bereichen** mit **Lamellenstruktur** anordnen. Es ist ein harter und wegen der amorphen Pufferbezirke trotzdem schlagfester Werkstoff mit einer hohen Dicht von $\rho = 95 \text{ g/cm}^3$, der erste bei 120 °C schmilzt. HDPE wird daher für stark belastete Teile wie **Mülltonnen, Schutzhelme, Sitzschalen und Bodenbeläge** verwendet.



Ataktisches Polypropylen wird durch gewöhnliche radikalische Polymerisation hergestellt und enthält **unregelmäßig angeordnete Reste**. Dadurch wird die Ausbildung kristalliner Bereiche behindert und man erhält weiche und infolge geringfügiger Vernetzung **gummielastische Materialien**.

Polymerisation hergestellt und enthält

Isotaktisches Polypropylen wird mit Hilfe von **Ziegler-Katalysatoren** hergestellt und besitzt daher **regelmäßig ausgerichtete Reste**. Es ist **hochkristallin**, härter und steifer als HDPE schmilzt erst bei 176 °C. Die Verwendung konzentriert sich daher auf **dünne Filme und Fasern**.

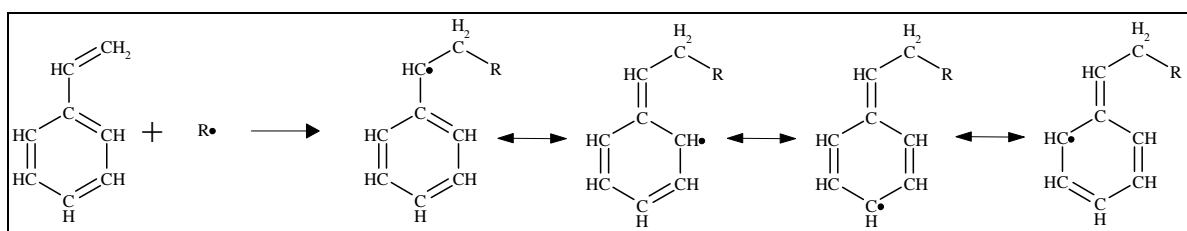


Hart-PVC wird ähnlich wie HDPE hergestellt und besitzt ähnliche Eigenschaften aber eine deutlich höhere **Chemikalienbeständigkeit**. Es wird für **Haushaltsgegenstände, Rohre, Platten, Hähne und Ventile** verwendet.

Weich-PVC erhält man durch Zusatz von langkettigen Estern wie z.B. Di(2-ethylhexyl)phthalsäureester DEHP (Phthalsäure = 1,2-Benzoldicarbonsäure) oder Di(2-ethylhexyl)adipinsäureester DEHA (Adipinsäure = Hexandisäure) (**Weichmachern**), die sich zwischen den langen Ketten einlagern und die Van-der-Waals-Bindungen schwächen. Es ist geeignet für die Herstellung von **Kunstleder, Folien, Schläuche und Fußbodenbeläge**. Problematisch sind

1. die **Herstellung** aus dem cancerogenen Monomer Chlorethen
2. die **Verbrennung**, bei der je nach Temperatur Dioxine oder Chlorwasserstoff freigesetzt werden und
3. die Verwendung in Lebensmittelverpackungen oder Kleidungsstücken, da die fettlöslichen **Weichmacher** in die Lebensmittel oder die Haut übergehen können. DEHP und DEHA sind für medizinische (!) und Lebensmittelverpackungen zugelassen, obwohl sie in hohen Dosen im Langzeitversuch bei Ratten krebserregend sind.

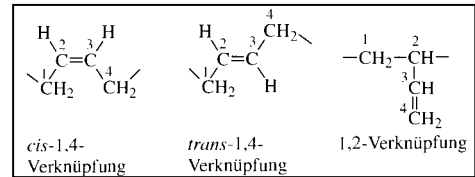
Polystyrol wird durch radikalische Polymerisation von Phenylethen (Styrol) mit Benzoylperoxid hergestellt und ist ein Thermoplast mit langen unverzweigten Ketten ($1000 < n < 5000$). Phenylethen bildet **mesomeriestabilisierte Radikale**, was die Polymerisation erleichtert, aber eine große Empfindlichkeit sowohl der Monomere als auch der Polymere gegenüber **Luftsauerstoff und Licht** zur Folge hat. Es ist je nach Verarbeitungsbedingungen **transparent** und wird daher für **Spielzeuge und Haushaltsgegenstände** verwendet.



Styropor entsteht durch Zusatz von **Pentan** bei der Herstellung von Polystyrol. Das Pentan verdampft bei der exothermen Polymerisation und bildet einen **Schaum**, der die vorgegebene Form vollständig ausfüllt. Nachdem das Pentan entwichen ist, besteht der Hartschaum zu 98 % aus Luft und ist damit als **Dämm- und Verpackungsmaterial** hervorragend geeignet.

Natürlicher und synthetischer Kautschuk (Gummi)

Die meisten synthetischen und natürlichen **Elastomere** leiten sich von **Butadien** oder 2-Methyl-butadien (**Isopren**) ab. Bei der Polymerisation bleibt jeweils eine Doppelbindung übrig, die eine weitere Vernetzung durch Alkyl- oder Schwefelradikale (**Vulkanisieren**) erlaubt. Radikalische Polymerisation führt zu einem kaum brauchbaren Gemisch aus trans/cis-1,4- und 1,2-verknüpften Molekülen. Daher werden entweder natürliche Elastomere verwendet oder Ziegler-Katalysatoren zur Herstellung benutzt.



Naturkautschuk (weitmaschig vernetztes cis-1,4-Polyisopren mit $5000 < n < 10000$) gewinnt man aus dem Milchsaft des **Kautschukbaums**. Um die Elastizität zu steigern und die Oxidationsempfindlichkeit zu verringern, werden die langen Ketten durch Knete und Walzen an der Luft **oxidativ gespalten** und anschließend durch Erhitzen mit Schwefel und Zink **vulkanisiert**. Zur Verbesserung der Abriebfestigkeit wird auch **Ruß** hinzugesetzt. Man gewinnt auf diese Art hochelastische, stabile und gasdichte (!) Materialien, die u.a. für **Reifen, Gummibänder, Operationshandschuhe und Schnuller** verwendet werden. Naturkautschuk ist mit einer Jahresproduktion von 3,5 Mio Tonnen der meistumgesetzte „Kunststoff“ der Welt.

Guttapercha (weitmaschig vernetztes trans-1,4-Polyisopren) gewinnt man aus dem Milchsaft des **Palaquiumbaumes**. Es wird aufgrund seiner Gas- und Wasserdichtheit vor allem als **Isoliermaterial u.a. für Tiefseekabel** verwendet.

Synthesekautschuk ist chemisch einheitlicher und weniger oxidations- und hitzeempfindlich, aber häufig nicht so dehnbar und gasdicht wie Naturkautschuk. Es handelt sich vor allem **Polybutadien** und **Butadien-Styrol-Copolymerisate**, die mit **Ziegler-Katalysatoren** hergestellt werden und zu 98 % cis-verknüpft sind. Es wird vor allem für **Auto-, Fahrrad- und Gartenschläuche sowie Kabelisierungen** eingesetzt.

ABS ist ein amorphes thermoplastisches Copolymerisat aus 15–35 % **Acrylnitril**, 5–30 % **Butadien** und 40–60 % **Styrol**. Es wird durch **Propfpolymerisation** von Acrylnitril und Styrol an Polybutadienkettens hergestellt und zeichnet sich durch **Schlagzähigkeit** in weiten Temperaturbereichen ($-50\text{ °C} - 100\text{ °C}$) aus. Die Gehäuse tragbarer Geräte wie z.B. **Handys, Taschenrechner, Bohrmaschinen**, usw. sind fast ausschließlich aus ABS gefertigt.

Teflon ist ein Spezialkunststoff, der sich durch extreme thermische und chemische Stabilität auszeichnet und für Beschichtung von Pfannen eingesetzt wird. Die Fluoratome haben annähernd die gleiche Größe wie die C-Atome und umgeben die C-Kette daher wie eine dichte schützende Hülle. Trotz der stark polaren F-C-Bindung ist die Kette nach außen hin extrem unpolare und chemisch unangreifbar.

4.5.4. Polykondensation

Polyester

1. **Poly-Ethylen-Terephthalat (PET)** sowie die **Polyesterfaser** Trevira erhält man durch Polykondensation von **Glykol** (Ethandiol) mit **Terephthalsäure** (1,4-Benzoldisäure).
2. **Polyesterharze** entstehen aus **Glykol** und **Bernsteinsäure** (Butandisäure) mit **Maleinsäure** (cis-Butendisäure), wobei ein **ungesättigtes Thermoplast** entsteht, das durch Polymerisation mit **Styrol** zu einem **Duroplast** aushärtet. Polyesterharze werden als glasfaserverstärkter Kunststoff (**GFK**) im Flugzeug- und Bootsbau verwendet.
3. **Polycarbonate** wie z.B. Makrolon entstehen durch Kondensation von **Phosgen** (Kohlensäuredichlorid) mit **Bisphenol A** (2,2-Di(4-Hydroxyphenyl)propan)

Polyamidfasern

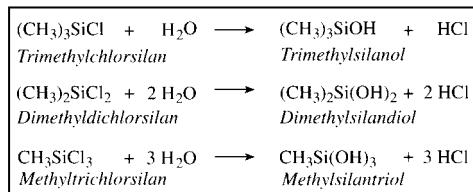
1. **Nylon 6,6** bzw. **Nylon 10,6** entstehen formal durch Polykondensation von 1,6-Diaminohexan mit Adipinsäure (Hexandisäure) bzw. Sebacinsäure (Dekandisäure). In der Praxis verwendet man die reaktionsfähigeren Säurechloride.
2. **Perlon** erhält man formal aus 6-Aminohexansäure. In der Praxis verwendet man ihr Anhydrid ϵ -Caprolactam

4.5.6. Silikone

Silicone oder Polysiloxane sind siliciumorganische Kunststoffe, deren Polymerketten alternierend aus Silicium- und Sauerstoffatomen aufgebaut sind. Die Siliciumatome tragen außerdem zwei organische Reste.

Herstellung der Monomere

Ausgangsprodukte für Silicone sind **Alkylchlorosilane** (R_xSiCl_{4-x}). Diese werden nach dem Müller-Rochow-Verfahren aus Silicium und Halogenalkanen bei 350°C in Gegenwart von feinverteiltem Kupfer hergestellt. Aus Silicium und Chlormethan erhält man dabei ein Gemisch von Trimethylchlorosilan, **Dimethyldichlorsilan** und **Methyltrichlorsilan**, das anschließend destillativ getrennt wird.



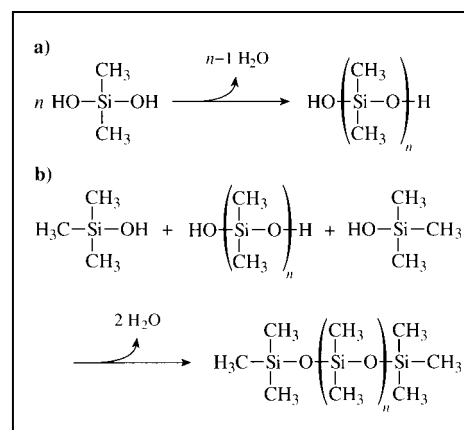
Hydrolyse verschiedener Methylchlorosilane

Polykondensation und Vernetzung

Durch Wasser werden Alkylchlorosilane zu **Alkylsilanolen** hydrolysiert, die dann unter Wasserabspaltung zu **Alkylpolysiloxanen** kondensieren. Aus Dimethyldichlorsilan entstehen bei dieser Reaktion über das bifunktionelle Dimethylsilandiol **lineare Dimethylpolysiloxane**.

Durch Kondensation der endständigen OH-Gruppen einer Polymerkette können sich außerdem **ringförmige Siloxane** bilden. Durch Zugabe von Trimethylchlorosilan läßt sich die Ringbildung vermeiden, da das Hydrolyseprodukt Trimethylsilanol die Polymerketten abbricht.

Methyltrichlorsilan führt dagegen über das trifunktionelle Methylsilantriol zu **verzweigten und vernetzten Siliconen**.

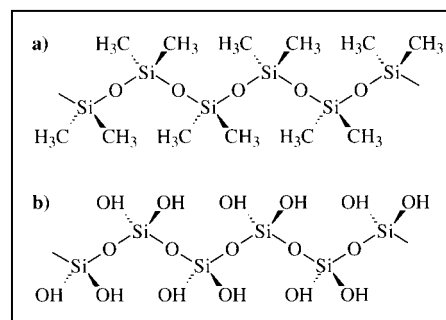


- a) Polykondensation
b) Absättigung der Endgruppen

Eigenschaften und Verwendung.

In ihrem Aufbau besitzen Silicone Ähnlichkeit mit **Silicaten**. Wie diese sind sie auf Grund der festen Si-O-Bindungen sehr **temperaturbeständig** und resistent gegenüber **Säuren und Basen**. Die organischen Reste bewirken, dass Silicone **wasserabweisend** sind.

Lineare Silicone mit niedriger Kettenlänge sind farblose, geruchlose Flüssigkeiten, die mit unpolaren Lösungsmitteln mischbar sind und als **Siliconöle** bezeichnet werden. Wegen ihrer geringen zwischenmolekularen Anziehungskräfte sind Siliconöle außerordentlich kältefest und noch bei -70°C gebrauchsfähig. Ein wichtiger Anwendungsbereich für Siliconöle sind **Brems- und Hydraulikflüssigkeiten**. Wegen ihrer wasserabstoßenden Wirkung benutzt man sie zum **Imprägnieren von Textilien**.



- a) Dimethylpolysiloxan $[(CH_3)_2SiO]_n$
b) Metakieselsäure $[H_2SiO_3]_n$

Hochpolymere lineare Silicone sind zähflüssig und lassen sich mit organischen Peroxiden über ihre Methylgruppen **radikalisch zu Silicongummi vernetzen**, der beispielsweise als temperaturbeständiges **Schlauch- und Dichtungsmaterial** sowie zur elektrischen **Isolierung** benutzt wird.

Stark vernetzte Silicone sind **duroplastisch** und werden als **Siliconharze** bezeichnet. Sie eignen sich zum **Imprägnieren von Mauerwerk**. **Siliconlacke** dienen als temperaturbeständige Anstriche. Im Gemisch mit Aluminium wird eine Temperaturstabilität bis 500°C erreicht, so dass beispielsweise **Auspuffrohre** damit gestrichen werden können.

4.5.7. Technische Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung von Kunststoffen

Technische Polymerisationsverfahren.

1. **Substanzpolymerisation** = Umsetzung unverdünnter Monomere, die wegen der starken Wärmenetwicklung nur in kleinen Ansätzen (Labor) möglich ist.
2. **Emulsionspolymerisation** = Umsetzung emulgierter Monomere in Wasser, das gleichzeitig als **Kühlmittel** wirkt. Man verwendet **wasserlösliche Starter**, die die **Oberfläche** der Polymermicellen aktivieren und ein Zusammenballen der Polymertröpfchen bewirken, so dass das Polymerisat nach einiger Zeit ausfällt.
3. **Suspensionspolymerisation** = Umsetzung emulgierter Monomere in Wasser. Die Starter sind in den Monomertröpfchen gelöst und wirken von innen, so dass eine **Suspension** polymerisierender Tröpfchen entsteht. Diese Technik wird vor allem bei **Thermoplasten** verwendet, da der Rohkunststoff in einer Perlforn anfällt, die für die Verarbeitung im **Extruder** geeignet ist.

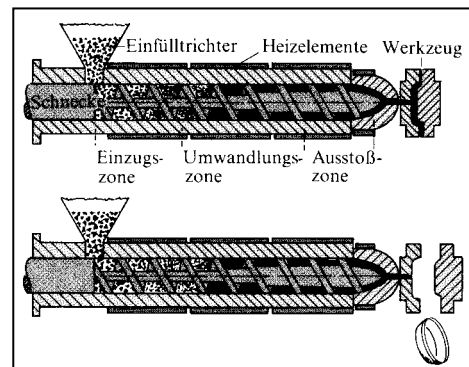
Verarbeitung von Kunststoffen

Chemiewerke liefern **Rohkunststoffe** in **Granulat- und Pulverform** oder in Lösung. Die **Weiterverarbeitung** erfolgt dann nach Zugabe von Farbmitteln, Füllstoffen und Zusatzstoffen in der Kunststoff verarbeitenden Industrie.

Thermoplaste werden auf 150°C bis 230°C erhitzt und dann in fließfähigen Zustand in eine Form gebracht, die nach dem Erkalten erhalten bleibt.

Beim **Extrudieren** wird der Rohkunststoff mit den Zusatzstoffen in einer Schneckenpresse, dem **Extruder**, erwärmt und plastifiziert. Am Kopf des Extruders tritt der Kunststoff als zähe Schmelze aus und erhält dabei seine endgültige Form. Nach diesem Verfahren werden beispielsweise **Rohre, Stäbe und Schläuche** hergestellt. Durch gleichzeitiges Aufblähen mit Luft erhält man so aus Schläuchen **Folien**.

Beim **Spritzgießen** wird der fließfähige Kunststoff in eine Form gespritzt, die er vollständig ausfüllt und die nach dem Erkalten entformt wird. Beispiele für Spritzgußfertigteile, deren Masse im Bereich von 1 g bis 20 kg liegen kann, sind **Bierkästen, Waschkörbe und Fernsehgehäuse**.



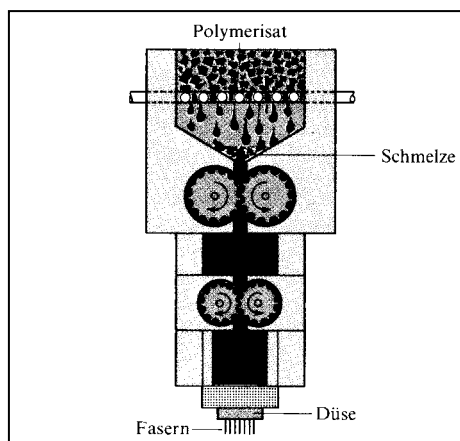
Spritzgußanlage für Thermoplaste

Duroplaste können im Gegensatz zu Thermoplasten nach dem Aushärten nicht mehr verformt werden. Bei der Verarbeitung geht man daher von Vorprodukten aus, die in eine Form gepresst und durch **Erhitzen** oder Zugabe eines **Härters vernetzt** werden. So sind beispielsweise **Phenolharze** als Resitol im Handel. Die Aushärtung erfolgt nach Zugabe von Füllstoffen durch Erhitzen auf 200 °C. Ungesättigte **Polyesterharze** werden durch radikalische Polymerisation mit dem als Lösungsmittel verwendeten **Styrol** dreidimensional vernetzt.

Textilfasern.

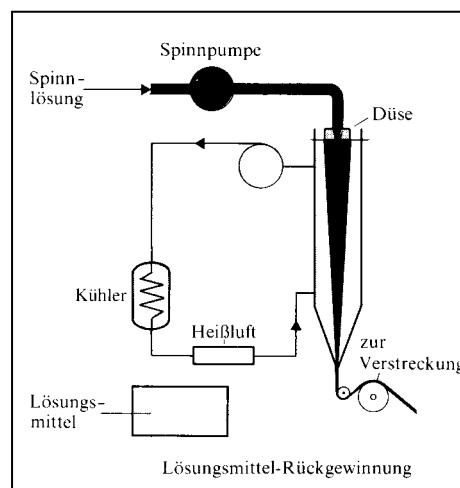
Die **Polyamide** Nylon und Perlon und der **Polyester** Trevira (Diolen, Terylen) sind thermoplastisch und werden hauptsächlich nach dem **Schmelzspinnverfahren** verarbeitet. Dazu preßt man das geschmolzene Rohprodukt durch Spinndüsen und läßt die dabei gebildete Faser erkalten.

Polyacrylnitril (Dralon, Orlon) zersetzt sich beim Schmelzen und wird daher aus einer Lösung versponnen. Beim **Trockenspinnen** verdampft das Lösungsmittel nach dem Austreten aus der Spinndüse, beim **Nassspinnen** wird die Faser in einem Fällbad ausgefällt.



Schmelzspinnverfahren
für Polyamide und Polyester

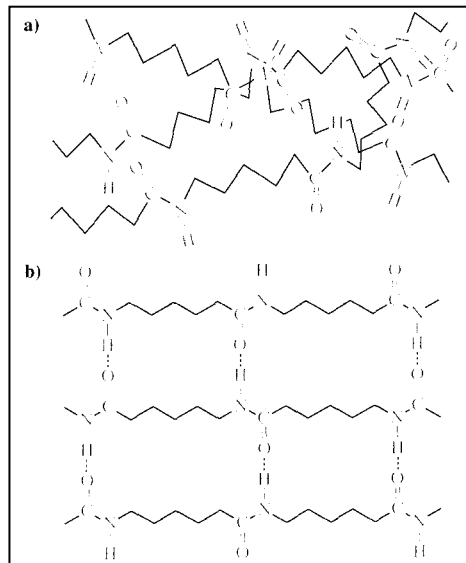
für



Trockenspinnverfahren für Polyacrylnitril

Verstreckung von Textilfasern

Durch **Ausrichtung der ungeordneten Polymerketten** und Bildung neuer Wasserstoffbrückenbindungen nimmt der Kristallisationsgrad und damit die **Zugfestigkeit** stark zu. Durch Verstrecken von **Aramid (Kevlar)** erhält man Fasern von der Reißfestigkeit hochfester Stahldrähte, die in Sportgeräten, schussicheren Westen und Panzerplatten für moderne Kriegsgeräte verwendet werden. Aramid entsteht durch **Polykondensation** von Terephthalsäure (1,4-Benzoldicarbonsäure) mit 1,4-Diaminobenzol.



Verstrecken von Polyamidfasern