

Vorlesung 22

Polymere – Allgemein

Historiker teilen die Menschheitsgeschichte nach den vorwiegend verwendeten Werkstoffen ein: Steinzeit, Bronzezeit, Eisenzeit

1980 hat der Wert der Weltkunststoff-Produktion den der Weltstahlproduktion überschritten → „Polymerzeit“ ?

Makromoleküle sind keine Erfindung des Menschen. Die Natur produziert jährlich mehr als 10^{10} Tonnen Polysaccharide und Lignin.

1839: Vulkanisation des Kautschuks (F. Goodyear)

1910: Phenol-Formaldehyd-Harze (L. Baekeland)

1922: Staudinger entdeckt, dass Polymere aus Riesenmolekülen bestehen und nicht, wie vorher angenommen, kolloidale Aggregate vieler kleiner Moleküle sind.

Mit diesem Konzept konnte man die Prinzipien der organischen Chemie auf die makromolekulare Chemie übertragen, so dass ab 1930 eine stürmische Entwicklung einsetzte.

Vergleiche: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{500}-\text{CH}_3$ und $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{500}-\text{CH}_2\text{OH}$
Alkan Alkohol

Die Eigenschaften des „makromolekularen“ Alkohols werden in erster Linie durch die Alkylkette und nicht durch die Hydroxylgruppe bestimmt.

poly	oligo	mono	meros
viel	wenig	einzel	Anteil

Polymer:

Substanz, deren Moleküle durch vielfache Wiederholung einer oder mehrerer Arten von Atomen oder Atomgruppen (konstitutionelle Einheiten) charakterisiert sind. Dabei ist die Zahl der miteinander verknüpften Einheiten so groß, dass sich die Eigenschaften der Substanz durch Hinzufügen oder Abspalten einer oder weniger Einheiten nicht wesentlich ändern.

Oligomer:

Substanz, in deren Molekülen wenige Atome oder Atomgruppen wiederholt miteinander verknüpft sind.

Von Makromolekülen

spricht man i.A. dann, wenn mindestens 1000 Atome durch kovalente Bindungen miteinander verknüpft sind. Ihre relative Molmasse beträgt i.A. mindestens 10 000.

Konstitutionelle Einheit:

Gruppe von Atomen, die in der Kette eines Polymer- oder Oligomermoleküls wiederholt auftritt.

Monomer:

Polymerisierbare Verbindung, aus der die konstitutionellen Einheiten hervorgehen.

	Monomer	Konstitutionelle Einheit
Polyethylen	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array}$
Polypropylen	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{CH}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{C} - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$
Polyisobutylen	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{CH}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{C} - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array}$

Während man in der Organischen Chemie unter einem Reinstoff eine Substanz versteht, die aus einer einzigen Sorte von Molekülen besteht, wird in der Polymerchemie kein so strenger Maßstab angelegt, da Polymere fast immer aus verschiedenen Molekülen bestehen. Man spricht von Reinstoff, wenn die verschiedenen Makromoleküle aus den gleichen Grundeinheiten (konstitutionellen Einheiten) aufgebaut sind.

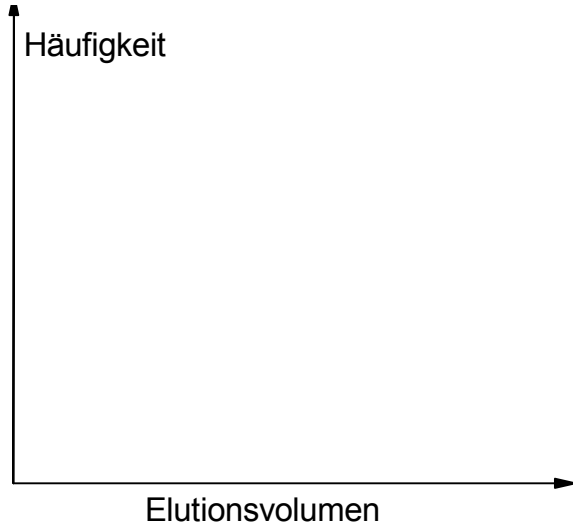
Korrespondierende Begriffe in der

Organischen Chemie	und	Makromolekularen Chemie
Molmasse		Polymerisationsgrad
Konstitution		Verzweigung und Verknüpfung
Konfiguration		Taktizität
Konformation		Verknäuelung

Polymerisationsgrad:

Zahl der Monomereinheiten im Makromolekül. Uneinheitlichkeit wird durch Verteilungskurven beschrieben. Lebende Polymerisation führt zu enger Molmassenverteilung.

Säulenchromatogramm eines organischen
Reinstoffs



Gelpermeationschromatogramm eines
Polymers

**Verzweigung:**

Lineare, kammartig verzweigte, sternförmige, vernetzte, dendritische Polymere. Heute großes Interesse an regelmäßigen Netzwerken (z.B. Leiter-förmig)

Verknüpfung: Kopf-Schwanz- bzw. Kopf-Kopf-Verknüpfung

Taktizität:

Isotaktisch, syndiotaktisch, ataktisch (Besprechung am Polypropylen)

Verknäuelung:

Grund für die geringen Diffusionskoeffizienten der Makromoleküle im Polymer. Rechenbeispiel: Im Polystyrol mit Polymerisationsgrad 10^4 beträgt der mittlere Abstand der Kettenenden $680\text{\AA} = 68\text{ nm}$. Aus der Dichte von 1 g/cm^3 lässt sich ableiten, dass 99% des Volumens zwischen den beiden Kettenenden von anderen Makromolekülen eingenommen werden.

Eigenschaften der Polymere: Extrapolieren Sie die homologe Reihe der Alkane → Polyethylen

Drei verschiedene Verarbeitungsformen der Kunststoffe

Dreidimensional: Werkstoffe

Zweidimensional: Folien, Filme, Überzüge

Eindimensional: Fasern, Fäden

Der Schmelzpunkt niedermolekularer Verbindungen ist diejenige Temperatur, bei der sich die Viskosität um mehrere Zehnerpotenzen ändert, wenn die Viskosität der Schmelze sehr niedrig ist.

Die Glasübergangstemperatur bezeichnet diejenige Temperatur, bei der ein amorpher Festkörper aus dem Glaszustand (unterkühlte Flüssigkeit) in den flüssigen übergeht.

Einteilung der Kunststoffe: Thermoplaste, Duromere (=Duroplaste), Elastomere

Thermoplaste

Lineare oder schwach verzweigte Polymere. Beim Erhitzen über den Schmelz- oder Glaspunkt gehen sie in einen leicht verformbaren plastischen Zustand über. Kühlt man die geformten Gebilde unter den Schmelz- oder Glaspunkt ab, liegt eine hohe Formstabilität bei kurzzeitigen Beanspruchungen vor, doch erfolgt „Kriechen“ bei langzeitigen Belastungen. Beim erneuten Erhitzen werden diese Polymeren wieder thermoplastisch und können neu verformt werden. Beispiele: Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol.

Duromere (Duroplaste)

Duromere entstehen aus Polymeren oder Oligomeren (=Präpolymere) durch irreversible Vernetzung der Moleküle über kovalente Bindungen. Zur Herstellung werden die Duromer-Rohstoffe in die Endform des herzustellenden Gegenstandes gebracht und unter evtl. Zusatz von Vernetzern erhitzt, wobei die Härtung eintritt. Beim Abkühlen bilden sich harte Massen, die wegen der hohen Vernetzungsdichte auch bei langzeitigen Belastungen sowie bei erhöhten Temperaturen formstabil bleiben. Nach ihrer Aushärtung können Duromere im Gegensatz zu Thermoplasten nicht mehr verformt werden, weil dazu kovalente Bindungen gelöst werden müssten. Beispiele: Phenol-Formaldehyd-Harze, Harnstoff-Formaldehyd-Harze.

Elastomere (Gummis)

Elastomere sind ebenfalls über kovalente Bindungen irreversibel vernetzte Polymere. Die Elastomer-Rohstoffe (Kautschuke) weisen i.A. höhere molare Massen als die Duromer-Rohstoffe auf. Das bei der Vernetzung (Vulkanisation) entstehende Netzwerk ist nicht so dicht geknüpft wie bei den Duromeren, so dass sie oberhalb der Glasübergangstemperatur eine hohe Segmentbeweglichkeit besitzen. Unter Einwirkung von Kräften werden sie verformt, und beim Entfernen der Last kehren sie wegen der Vernetzung wieder in den konformativ günstigeren Ausgangszustand zurück. Beispiele: Naturkautschuk, Styrol-Butadien-Kautschuk, Butylkautschuk.

Da für die Bildung von Makromolekülen die üblichen Reaktionen der Organischen Chemie eingesetzt werden, sollen die Polymeren gemeinsam mit den jeweiligen Verbindungsklassen und Reaktionstypen der Organischen Chemie behandelt werden.