



Martin Brahm

# Polymerchemie kompakt

Grundlagen – Struktur der Makromoleküle –  
Technisch wichtige Polymere und Reaktivsysteme

3. AUFLAGE



Hirzel Verlag

**Martin Brahm**  
**Polymerchemie kompakt**



Martin Brahm

---

# Polymerchemie kompakt

Grundlagen – Struktur der  
Makromoleküle – Technisch wichtige  
Polymere und Reaktivsysteme

Von Dr. Martin Brahm, Odenthal

3., korrigierte Auflage

Mit 116 Abbildungen und 20 Tabellen



Hirzel Verlag

**Zuschriften an**

lektorat@dav-medien.de

**Anschrift des Autors**

Dr. Martin Brahm  
Küchenberger Str. 67  
51519 Odenthal

Martin Brahm, geb. 1960 in Villmar, studierte ab 1982 Chemie an der GHS-  
Uni-Siegen und promovierte 1990 in Marburg im Fach Makromolekulare  
Chemie. Nach kurzer Hochschulassistententätigkeit an der GHS-  
Uni-Siegen folgte von 1990 bis 1998 eine Forschungstätigkeit bei der Bayer AG  
im Bereich Polyacrylat- und Polyurethan-Lackrohstoffe. Von 1998 bis 2002  
war er in der Betriebsleitung des Isocyanattechnikums tätig. Seit 2002 ist  
er Betriebsleiter in der Großproduktion für Polyurethane/Lackrohstoffe. Dr.  
Brahm ist Autor/Mitautor von 3 Lehrbüchern und von mehr als 30 Publika-  
tionen/Patenten.



Alle Angaben in diesem Werk wurden sorgfältig geprüft. Dennoch können der Autor und der Verlag keine  
Gewähr für deren Richtigkeit übernehmen.

Ein Markenzeichen kann markenrechtlich geschützt sein, auch wenn ein Hinweis auf etwa bestehende  
Schutzrechte fehlt.

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie;  
detaillierte bibliografische Daten sind im Internet unter <https://portal.dnb.de> abrufbar.

Jede Verwertung des Werkes außerhalb der Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist unzulässig und strafbar.  
Das gilt insbesondere für Übersetzungen, Nachdrucke, Mikroverfilmungen oder vergleichbare Verfahren  
sowie für die Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen.

3., korrigierte Auflage 2016

ISBN 978-3-7776-2621-5 (Print)

ISBN 978-3-7776-2627-7 (E-Book, PDF)

© 2016 S. Hirzel Verlag

Birkenwaldstraße 44, 70191 Stuttgart

[www.hirzel.de](http://www.hirzel.de)

Printed in Germany

Druck und Bindung: Druckerei Djurcic, Remshalden-Grunbach

Umschlaggestaltung: deblik, Berlin

Meinem Vater  
Paul Brahm  
(1922 – 2008)  
gewidmet



## Vorwort zur 2. Auflage

Nachdem die erste Auflage zügig vergriffen war, entschlossen sich Verlag und Autor, das Buch in einer überarbeiteten und erweiterten Form wieder aufzulegen. Trotzdem wurde versucht, durch möglichst kurze Beschreibungen und Konzentration auf die wesentlichen Aspekte die Kompaktheit beizubehalten.

In neuen Kapiteln wurden Aspekte wie Alterung, Flory-Huggins-Theorie, Kautschuke, Kristallisationskinetik und Reaktortypen zur Herstellung von Polymeren gegenüber der Erstausgabe ausführlicher behandelt. Zahlen von Jahrestonnagen und Produktionskapazitäten wurden - wenn möglich - aktualisiert. Einige Strukturformeln und Beispiele für großtechnische Produktionsabläufe sowie industriell wichtige Polymere wurden ergänzt.

Bedanken möchte ich mich bei meiner Ehefrau und bei Frau Dipl.-Laborchemikerin Barbara Lackner für das sorgfältige Korrekturlesen der Ergänzungen.

## Aus dem Vorwort zur 1. Auflage

Während meiner Tätigkeit als Forschungschemiker und Betriebsleiter beschäftigte ich mich mit speziellen Fragestellungen im Bereich der Polyurethanchemie und funktionalisierten Acrylatpolymere. Daher war mein Interesse an den grundlegenden Zusammenhängen der Polymerchemie etwas in den Hintergrund getreten. Um diese aufgetretene Lücke wieder zu schließen, stöberte ich nochmals die ehemaligen Vorlesungen von Herrn Prof. Dr. Mormann durch. Leider waren meine Mitschriften der sehr gut strukturierten und auf die wesentlichen Aspekte aufbereiteten Vorlesungen mehr als dürftig, und so entschloss ich mich, anhand der noch verbliebenen Unterlagen, meines dazu gewonnenen Wissens und zahlreicher Lehrbücher diesen Stoff nachzuarbeiten und in eine lesbare Form zu bringen.

Dabei ist diese kompakte Zusammenfassung entstanden, die sich an Studenten und Naturwissenschaftler der Fachbereiche Chemie und Materialwissenschaften sowie an Dozenten des Fachs Chemie richtet und eine bisher noch nicht verfügbare Zusammenfassung der Polymerchemie darstellt. Sie soll den Studierenden nicht mit Details über Hunderte von Seiten befrachten, kann auch nicht die



Komplexität der Polymerchemie bis in alle Details beleuchten, sondern soll die wesentlichen Aspekte der Chemie großer Moleküle näher bringen. Somit dient es als Leitfaden für Studenten und (Polymer-)Chemiker und als zusammengefasstes Kompendium zur Vorbereitung auf Diplom- und Doktorprüfungen.

Die Ableitungen und Zusammenhänge sind kurz und einfach dargestellt, ohne zu sehr die Mathematik und Physik zu strapazieren, was dieses Buch auch für den interessierten Fachlehrer weiterführender Schulen brauchbar macht. Es setzt aber Kenntnisse des Grundstudiums in organischer und physikalischer Chemie voraus.

Das Werk untergliedert sich in drei Teile:

Der erste Teil (1. Kapitel) beschreibt neben kurzen Definitionen der Grundbegriffe die Grundlagen der Polymerherstellung und die Synthesemöglichkeiten von Makromolekülen. Dies beinhaltet sowohl die prinzipiellen Voraussetzungen zur Polymerisation, die Theorie der radikalischen, an- und kationischen Polymerisation als auch Themen wie Polyinsertion, Metathese- und Gruppentransferpolymerisation, radikalische Copolymerisation, Polymerisation mittels Strahlung und polymeranaloge Reaktionen.

Der zweite Teil (2. Kapitel) befasst sich mit der Struktur der Makromoleküle und den hieraus ableitbaren Eigenschaften in verdünnter, konzentrierter und fester Phase. Aspekte des flüssigkristallinen Zustands werden ebenfalls angesprochen.

Der dritte Teil (3. und 4. Kapitel) stellt technisch wichtige Polymere, Polymerfamilien und ihre Herstellung vor. Neben den thermoplastisch verarbeitbaren Massen- und Hochleistungskunststoffen werden auch Reaktivsysteme und vertieft die Herstellung von Diisocyanaten und Polyurethanen abgehandelt. Zum Verständnis wird auf die Veredlung hergestellter Polymere zu Polymersystemen durch Zusätze wie z. B. Stabilisatoren eingegangen. Schließlich sind die zugrundeliegenden Herstellungs- und Entsorgungsverfahren kurz dargestellt.

Bedanken möchte ich mich bei all denen, die zum Gelingen dieses Werkes beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt Frau Dipl.-Laborchemikerin Barbara Lackner und Herrn Dr. Thomas Kellersohn für die Nachbearbeitung und das sorgfältige Korrekturlesen des Werkes. Bedanken möchte ich mich auch bei meiner Ehefrau Barbara Brahm für zahlreiche Hinweise und Korrekturen zum Layout des Werkes.

Zuletzt gilt mein Dank meinem sehr verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Mormann, der mir die Zusammenhänge der Polymerchemie auf großartige Weise vermittelt und mich zum systematischen Aufarbeiten angeleitet hat.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>ALLGEMEINER TEIL .....</b>	<b>1</b>
1.1	GRUNDBEGRIFFE .....	1
1.1.1	Begriffsbestimmungen .....	1
1.1.2	Nomenklatur.....	5
1.1.3	Einteilung der Polymere.....	6
1.1.4	Grundlagen der Polyreaktion.....	7
1.2	RADIKALISCHE POLYMERISATION .....	11
1.2.1	Radikalbildung/Startreaktion .....	11
1.2.1.1	Thermische Initiatoren.....	12
1.2.2	Wachstumsreaktion/Abbruchreaktionen .....	14
1.2.2.1	Kinetische Kettenlänge.....	16
1.2.2.2	Kettenübertragung .....	18
1.2.2.3	Lebende radikalische Polymerisation .....	20
1.2.2.4	Inhibitoren und Verzögerer .....	20
1.3	IONISCHE POLYMERISATION .....	21
1.3.1	Polymerisationsgrad und Kinetik der ionischen Polymerisation .....	22
1.3.2	Anionische Polymerisation .....	23
1.3.2.1	Initiatoren .....	24
1.3.2.2	Abbruchreaktionen .....	25
1.3.3	Kationische Polymerisation.....	25
1.3.3.1	Initiatoren .....	26
1.3.3.2	Vergleich anionischer mit kationischer Polymerisation .....	27
1.4	POLYINSERTION .....	28
1.4.1	Katalysatoren.....	28
1.4.2	Monomere .....	29
1.4.3	Mechanismus der Insertionsreaktion.....	29
1.4.4	Metathesepolymerisation .....	32
1.4.5	Gruppentransferpolymerisation.....	34
1.5	POLYKONDENSATION UND POLYADDITION .....	34
1.5.1	Monomere .....	35
1.5.2	Polymerisationsgrad .....	35
1.5.3	Polymerverteilung .....	38
1.5.4	Ringbildung.....	40
1.5.5	Dendrimere.....	41
1.5.6	Vernetzende Polykondensation/-addition .....	42
1.6	COPOLYMERISATION .....	43
1.6.1	Theorie der Copolymerisation.....	44
1.6.2	Q,e-Schema .....	47

---

1.7	MISCHUNGEN VON POLYMEREN (POLYMERBLENDS) .....	49
1.8	POLYMERISATION DURCH STRAHLUNG .....	50
1.8.1	Photoaktive Polymere .....	51
1.9	REAKTIONEN VON MAKROMOLEKÜLEN .....	51
1.9.1	Reaktionen bei Konstanz von Polymerisationsgrad und Polymer- verteilung .....	52
1.9.2	Isomerisierung .....	53
1.9.3	Reaktionen unter Erniedrigung des Polymerisationsgrads .....	53
1.9.3.1	Alterung .....	56
1.9.4	Reaktionen unter Erhöhung des Polymerisationsgrads .....	57
<b>2</b>	<b>STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN VON POLYMEREN.....</b>	<b>58</b>
2.1	STRUKTUR DER POLYMERE.....	58
2.1.1	Anordnung von Substituenten entlang der Polymerkette .....	58
2.1.1.1	Konstitution, Konfiguration, Konformation .....	58
2.1.1.2	Taktizität .....	59
2.1.2	Konformationen von Polymermolekülen .....	62
2.1.2.1	Mikrokonformation.....	62
2.1.2.2	Makrokonformation .....	64
2.2	EIGENSCHAFTEN VON POLYMERVERBINDUNGEN IN FLÜSSIGER UND FESTER PHASE .....	67
2.2.1	Flüssiger bzw. gelöster Zustand von Polymeren .....	67
2.2.1.1	Löslichkeitsparameter .....	69
2.2.1.2	Flory-Huggins-Theorie .....	70
2.2.1.3	Osmotischer Druck .....	71
2.2.1.4	Viskosität verdünnter Lösungen .....	73
2.2.1.5	Konzentrierte Lösungen.....	75
2.2.1.6	Methoden zur Viskositätsbestimmung.....	77
2.2.1.7	Flüssigkristalliner Zustand.....	78
2.2.2	Fester Zustand von Polymeren .....	80
2.2.2.1	Kristallisationskinetik .....	81
2.2.2.2	Mechanische Eigenschaften.....	83
2.2.2.3	Energie- und Entropieelastizität.....	84
2.2.2.4	Thermisches Verhalten .....	86
2.3	ZAHLENMITTEL, GEWICHTSMITTEL, UNEINHEITLICHKEIT UND MOL- MASSENVERTEILUNG.....	89
<b>3</b>	<b>TECHNISCHE HERSTELLUNG VON POLYMEREN .....</b>	<b>93</b>
3.1	KOHLLENWASSERSTOFFE.....	93
3.1.1	Poly(ethylen) PE.....	93
3.1.1.1	Hochdruckpolyethylen LD-PE.....	94
3.1.1.2	Niederdruckpolyethylen HD-PE und Copolymerisate.....	95
3.1.2	Poly(propylen) PP.....	96
3.1.3	Poly(1-buten), Poly(isobutylen) und höhere Poly(1-olefin)e.....	98
3.1.4	Poly(acetylen) .....	98
3.2	POLYVINYLVERBINDUNGEN.....	98
3.2.1	Poly(styrol) (PS) .....	98

---

3.2.2	Dienpolymerisate aus Butadien, Isopren und Chloropren.....	100
3.2.2.1	Poly(butadien) .....	100
3.2.2.2	Poly(isopren) .....	102
3.2.2.3	Poly(chloropren).....	103
3.2.2.4	Kautschuke .....	103
3.2.3	Poly(vinylacetat) und Folgeprodukte (Poly(vinylalkohol), Polyvinyl- acetale) .....	104
3.2.3.1	Poly(vinylacetat).....	104
3.2.3.2	Poly(vinylalkohol) .....	104
3.2.3.3	Polyvinylacetale.....	105
3.2.4	Polyvinylether und Poly(N-vinylpyrrolidon) .....	105
3.2.4.1	Polyvinylether.....	105
3.2.4.2	Poly(N-vinylpyrrolidon) PVP.....	105
3.2.5	Poly(vinylchlorid) (PVC).....	106
3.2.6	Fluorpolymere .....	107
3.3	<b>POLYACRYLATE</b> .....	108
3.3.1	Poly(acrylsäure) und Poly(acrolein).....	108
3.3.2	Poly(acrylnitril), Poly( $\alpha$ -cyanacrylat) und Poly(acrylamid).....	108
3.3.3	Polyacrylsäureester und Polymethacrylsäureester.....	109
3.3.3.1	Poly(methylmethacrylat) (PMMA).....	109
3.3.3.2	Copolymerisate auf Acrylat/Methacrylatbasis.....	110
3.4	<b>KOHLENSTOFF-SAUERSTOFF-KETTEN</b> .....	110
3.4.1	Polyacetale .....	110
3.4.1.1	Poly(oxymethylen) .....	111
3.4.2	Polyether.....	112
3.4.2.1	Poly(ethylenoxid) .....	112
3.4.2.2	Poly(propylenoxid).....	112
3.4.2.3	Poly(tetramethylenoxid) (Poly(tetrahydrofuran)).....	112
3.4.2.4	Polyphenylenoxide .....	113
3.5	<b>POLYESTER UND POLYCARBONATE</b> .....	114
3.5.1	AB- bzw. AABB-Polyester auf Basis aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren.....	114
3.5.1.1	AB-Polyester .....	114
3.5.1.2	AABB-Polyester.....	114
3.5.2	Polycarbonate .....	115
3.5.3	Ungesättigte Polyesterharze .....	116
3.6	<b>POLYAMIDE</b> .....	116
3.6.1	AABB-Polyamide (PAX.y).....	117
3.6.2	AB-Polyamide (PAX) .....	118
3.6.2.1	Poly( $\epsilon$ -caprolactam).....	119
3.6.3	Polyamide (aromatische Polyamide).....	121
3.7	<b>KOHLENSTOFF-SCHWEFEL-KETTEN</b> .....	122
3.7.1	Poly(phenylensulfid) (PPS).....	122
3.7.2	Polyethersulfone und strukturverwandte Polymere (Polyetherketone) ..	123
3.8	<b>REAKTIVSYSTEME</b> .....	124
3.8.1	Alkydharze .....	124
3.8.1.1	Rohstoffe .....	124

---

3.8.1.2	Herstellung von Alkydharzen .....	126
3.8.1.3	Trocknungsverhalten von Alkydharzen .....	126
3.8.2	Phenolharze .....	127
3.8.2.1	Resole und Novolake .....	128
3.8.2.2	Härtung selbstreaktiver Phenolharze (Resole).....	129
3.8.2.3	Härtung nicht selbstreaktiver Phenolharze (Novolake) .....	130
3.8.3	Epoxidharze (EP).....	130
3.8.3.1	Aromatische Polyepoxide .....	130
3.8.3.2	Aliphatische und cycloaliphatische Polyepoxide.....	132
3.8.3.3	Stickstoff enthaltende Polyepoxide.....	132
3.8.3.4	Härtung von Epoxidharzen .....	133
3.8.3.5	Einsatzgebiete von Epoxidharzen als Beschichtungssysteme .....	135
3.8.4	Polyimide (PI).....	135
3.8.4.1	Polymerbildung durch In-situ-Bildung von Imidgruppen.....	136
3.8.4.2	Polymerbildung durch Verknüpfung Imidgruppen enthaltender Prepolymere .....	137
3.8.5	Silikone.....	138
3.8.5.1	Eigenschaften von Silikonharzen.....	138
3.8.5.2	Herstellung von Chlorsilanen und Polysiloxanen.....	138
3.8.5.3	Härtung von Silikonharzen .....	139
3.8.6	Aminoharze .....	140
3.8.6.1	Harnstoffharze (Harnstoff-Formaldehydharze) .....	141
3.8.6.2	Melamin-Formaldehydharze .....	142
3.8.7	Polyurethane .....	143
3.8.7.1	Großtechnische Herstellung von Isocyanaten.....	144
3.8.7.2	Technisch wichtige Diisocyanate.....	145
3.8.7.3	Basisreaktionen von Isocyanaten .....	147
3.8.7.4	Oligomerisierungsreaktionen und Prepolymerbildung .....	150
3.9	AUSRÜSTEN, KONFEKTIONIEREN, COMPOUNDIEREN VON KUNSTSTOFFEN .....	151
3.9.1	Stabilisatoren .....	151
3.9.1.1	Antioxidantien .....	151
3.9.1.2	Lichtschutzmittel .....	152
3.9.1.3	Flammschutzmittel.....	153
3.9.1.4	Wärmestabilisatoren .....	153
3.9.2	Füllstoffe, Weichmacher .....	153
3.9.3	Verbundwerkstoffe .....	154
<b>4</b>	<b>VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND WIEDERVERWERTUNG VON POLYMEREN.....</b>	<b>156</b>
4.1	HERSTELLUNG VON POLYMERVERBINDUNGEN .....	156
4.1.1	Lösungspolymerisation.....	156
4.1.2	Fällungspolymerisation.....	157
4.1.3	Substanzpolymerisation (Massepolymerisation) .....	157
4.1.4	Suspensionspolymerisation (Perlpolymerisation).....	157
4.1.5	Emulsionspolymerisation .....	158
4.1.6	Reaktortypen zur Herstellung von Polymeren.....	160

---

4.2	WIEDERVERWERTUNG VON KUNSTSTOFFERZEUGNISSEN .....	161
4.2.1	Wertstoffrecycling.....	162
4.2.2	Rohstoffrecycling .....	163
4.2.3	Energetische Verwertung .....	164
<b>5</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>165</b>
5.1	ABKÜRZUNGEN VON POLYMEREN .....	165
5.2	SONSTIGE ABKÜRZUNGEN .....	166
	<b>LITERATUR.....</b>	<b>169</b>
	<b>STICHWORTVERZEICHNIS .....</b>	<b>171</b>



# 1 Allgemeiner Teil

Eine der Grundvoraussetzungen für Leben ist das Vorhandensein organischer Makromoleküle bzw. makromolekularer Stoffsysteme. Hochmolekulare Stoffe sind seit jeher für den Menschen allgegenwärtig und notwendig. Sie werden in vielfältiger Weise gebraucht und genutzt, sei es in Form von Nahrungsmitteln (z. B. Polysaccharide, Proteine), als Baustoffe (z. B. Holz), für Bekleidungsartikel (Wolle, Seide), als Klebstoffe (Asphalt), aber auch für dekorative Zwecke (z. B. Bernsteinschmuck).

Unter den Naturwissenschaftlern galten Makromoleküle, d. h. Riesenmoleküle mit Molmassen von vielen Tausenden bis Hunderttausenden lange Zeit als nicht existent; die außergewöhnlichen Eigenschaften dieser Stoffe schrieb man speziellen physikalischen Assoziationen von niedermolekularen Verbindungen, sogenannten Kolloiden zu. Erst Staudinger postulierte das Vorhandensein riesiger, stabiler Moleküle, die sich durch die Verknüpfung von Atomen über kovalente Bindungen aufbauen. Hierdurch wurde der Grundstein zur heutigen Polymerchemie gelegt.

Der tiefere Einblick in die chemische Struktur und das Verständnis vom Aufbau makromolekularer Stoffe führte seither zur Möglichkeit, bewusst Modifikationen von polymeren Naturprodukten vorzunehmen (z. B. Vulkanisation von Naturkautschuk) und eine unüberschaubare Vielzahl neuer synthetischer Polymere (z. B. Polyurethane) zu entwickeln.

## 1.1 Grundbegriffe

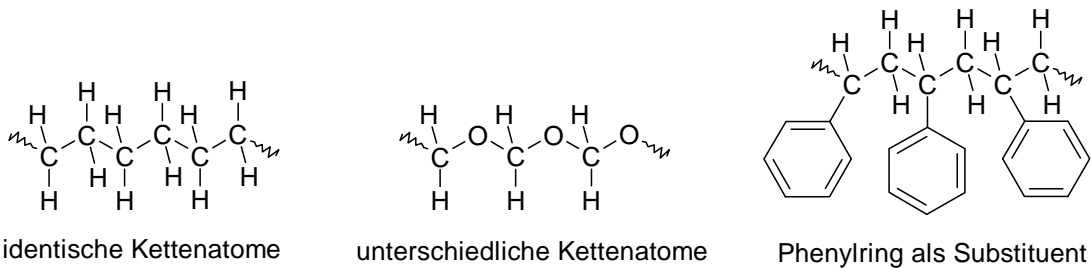
### 1.1.1 Begriffsbestimmungen

#### **Makromolekül, Polymermolekül, Polymer**

Unter dem Begriff **Makromoleküle** werden alle sehr großen Moleküle zusammengefasst (z. B. Poly(styrol), Poly(ethylen), Enzyme). Sie bestehen aus einer großen Anzahl von Atomen, die durch gerichtete Valenzen (kovalente Bindung) miteinander verknüpft sind. Eine Teilmenge der Makromoleküle sind organische **Polymermoleküle**, die aus vielen gleichartigen bzw. artverwandten Teilen (wiederkehrenden Einheiten) aufgebaut sind und sich von Kohlenstoff ableiten. So ist ein Poly(styrol)molekül aus einer Vielzahl wiederkehrender Einheiten, den Styryleinheiten zusammengesetzt. Das Wort **Polymer** bezeichnet kein Molekül, sondern eine Substanz; es beschreibt Substanzeigenschaften, die makroskopisch beobachtbar sind und häufig erst durch Wechselwirkungen von Makromolekü-



len entstehen (z. B. ist Poly(styrol) ein amorphes transparentes Produkt mit einem Erweichungspunkt von ca. 100 °C).



**Abbildung 1:** Kettensegmente aus Poly(ethylen), Poly(oxymethylen) und Poly(styrol)

Betrachtet man als einfache Polymere lineare Ketten, so bestehen diese aus Kettenatomen und Endgruppen. Im Fall von Poly(ethylen) sind die Kettenatome identisch, bei Poly(oxymethylen) verschiedenartig. Kettenatome mit anhängenden Substituenten werden als Kettenglieder bezeichnet (Abb. 1).

### Nach europäischem Recht werden Polymere wie folgt definiert:

Ein Polymer ist ein Stoff, der aus Molekülen besteht, die durch eine Kette einer oder mehrerer Arten von Monomereinheiten gekennzeichnet sind, und der eine einfache Gewichtsmehrheit von Molekülen mit mindestens drei Monomereinheiten enthält, die zumindest mit einer weiteren Monomereinheit bzw. einem sonstigen Reaktanden kovalente Bindungen eingegangen sind, sowie weniger als eine einfache Gewichtsmehrheit von Molekülen mit demselben Molekulargewicht. Diese Moleküle liegen innerhalb eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs, wobei die Unterschiede beim Molekulargewicht im Wesentlichen auf die Unterschiede in der Zahl der Monomereinheiten zurückzuführen sind. Im Rahmen dieser Definition ist unter der Monomereinheit die gebundene Form eines Monomers in einem Polymer zu verstehen.

### Thermoplaste, Duroplaste, Elastomere, Fasern

Lineare Polymere sind zumeist ohne Abbaureaktionen schmelzbar und werden daher verarbeitungstechnisch den **Thermoplasten** zugeordnet. Beispiele für thermoplastische Standardkunststoffe – sogenannte preiswerte Massenkunststoffe – sind PS Poly(styrol), PE Poly(ethylen), PP Poly(propylen), PVC Poly(vinylchlorid). Zu den thermoplastischen Ingenieurkunststoffen – hierunter fallen Produkte, die aufwändiger in der Herstellung sind und für anspruchsvolle Anwendungen eingesetzt werden – zählen beispielsweise PC Polycarbonat, ABS Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymer, POM Poly(oxymethylen) und PMMA Poly(methylmethacrylat). Schließlich gibt es auch eine Reihe von schmelzbaren Hochleistungskunststoffen mit herausragenden Festigkeits- und Formbeständig-

keitseigenschaften für Spezialanwendungen, wie z. B. PPS Poly(phenylensulfid) oder PHBA Poly(p-hydroxybenzoat).

Im Gegensatz zu Thermoplasten können Duroplaste nicht unzersetzt aufgeschmolzen werden (z. B. vernetzte Epoxidharze oder vernetzte Polyurethane). Strukturell sind **Duroplaste** engmaschig vernetzte Polymermoleküle. Die Verarbeitung dieser Werkstoffe erfolgt daher in Form der unvernetzten (thermoplastischen) Vorstufen. Zum Einsatz kommen hier sogenannte Prepolymere und Reaktivharze (Kapitel 3).

Falls die Maschenweite der Polymernetzwerke, d. h. der Abstand zweier Vernetzungsbrücken zwischen zwei Polymermolekülen, und die Beweglichkeit der Netzketten groß ist und die Glastemperatur  $T_G$  des Polymers kleiner als die Gebrauchstemperatur  $T$ , spricht man von **Elastomeren** oder Kautschuken (z. B. über Schwefelbrücken vernetzte Polybutadienkette). Sie sind ebenso wie Duroplaste unschmelzbar, können jedoch mit geeigneten Lösemitteln stark gequollen werden und zeigen ein mehr oder minder ausgeprägtes elastisches Verhalten.

Durch Einsatz unterschiedlicher Grundbausteine, Vernetzungsarten und -dichten lassen sich unterschiedlichste Kautschuktypen herstellen. Zu nennen sind Allzweckkautschuke (z. B. für die Reifenherstellung) wie BR (Butadienkautschuk), SBR (Styrol/Butadienkautschuk), EPDM (Kautschuke auf Basis Ethylen/Propylen/Dien-Copolymer), Spezialkautschuke wie NBR (Nitril/Butadienkautschuke), aber auch Exoten wie Acryl-, Fluor- oder Silikonkautschuke.

Gestreckte Polymere, die durch physikalische Beanspruchung – Verstreckung oder schneller Fluss durch eine Düse – orientierte Polymermoleküle enthalten, fallen unter den Begriff **Fasern**. Hierzu zählen sowohl Regeneratfasern aus Naturstoffen (z. B. aus Holz: Rayon<sup>®</sup>), Synthefasern (Handelsnamen: Perlon<sup>®</sup>, Diolen<sup>®</sup>, Trevira<sup>®</sup>, Orlon<sup>®</sup>), aber auch Hochleistungsfasern wie Kevlar<sup>®</sup>.

### **Oligomer, Telomer, Prepolymer**

**Oligomere** sind Polymere mit relativ niedriger Molmasse, die sich aus nur wenigen (identischen) Grundbausteinen aufbauen. Zumeist weisen Oligomermoleküle zwischen 3 und 20 Grundbausteine auf. Der Übergang von Polymeren mit niedrigem Molekulargewicht und Oligomeren ist hierbei fließend.

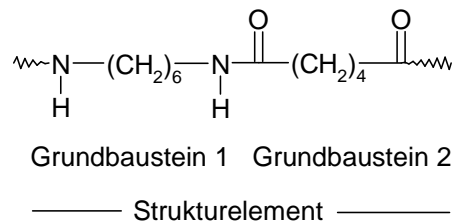
Oligomere mit aus Übertragungsreaktionen stammenden funktionellen (reaktiven) Endgruppen werden in der präparativen makromolekularen Chemie als **Telomere** bezeichnet. **Prepolymere** sind im technischen Sprachgebrauch ebenfalls niedermolekulare Polymere mit mehreren reaktiven (vernetzbaaren) Endgruppen (z. B. Isocyanat-funktionelles Addukt, aufgebaut aus einem Überschuss an 2,4-Toluylendiisocyanat mit einem trifunktionellen Polyetherpolyol).

## Monomer

Als Monomere werden die reaktiven zumeist niedermolekularen Moleküle (Grundbausteine), wie beispielsweise Styrol bzw. Ethylen bezeichnet, aus denen ein Polymermolekül hergestellt wird. Der Begriff Monomer ist verfahrensbezogen und bezieht sich auf die Herkunft der Bausteine einer Kette. **Makromonomere** sind Monomere mit hohem Molekulargewicht und enthalten reaktive Einheiten, die in einer Polymerreaktion zur Verknüpfung mit weiteren Monomermolekülen genutzt werden können.

## Struktureinheit

Struktureinheiten (Strukturelemente oder Wiederholungseinheiten) sind die kleinsten wiederkehrenden Einheiten des Polymermoleküls. Mit diesen lässt sich ein Polymermolekül aufbauen. Im Polystyrol ist die Struktureinheit identisch mit der Monomereinheit, der Styroleinheit. Im Gegensatz hierzu wird bei Polyethylen die Methylengruppe als Struktureinheit bezeichnet, die Monomereinheit wird jedoch durch die Ethylengruppe repräsentiert. Polyester oder Polyamide können beispielsweise aus zwei Monomeren (Diol oder Diamin und Dicarbonsäure) aufgebaut sein, die dann eine Struktureinheit bilden (Abb. 2).



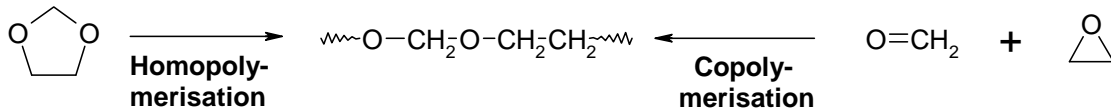
**Abbildung 2:** Polyamid aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure

**Unipolymere** (z. B. Poly(styrol), Poly(ethylen)) bestehen aus einer einzigen Sorte von Monomeren und werden häufig auch noch als Homopolymere bezeichnet. Bei **Copolymeren** werden verschiedene Grundbausteine eingesetzt (z. B. besteht das Terpolymer ABS aus Acrylnitril, Butadien und Styrol).

## Polymerisationsgrad

Die Zahl  $N$  der Monomereinheiten pro Polymermolekül wird als Polymerisationsgrad  $P_n$  bezeichnet. Somit ist ein Polymerisationsgrad von Makromolekülen, die keine Polymermoleküle sind (beispielsweise Enzymmoleküle), nicht definiert. Auf Polymere bezogen, stellt der Polymerisationsgrad einen Mittelwert dar und kann daher auch eine gebrochene Zahl sein. Da der Polymerisationsgrad als verfahrensbezogene Größe von der Art des eingesetzten Monomers abhängt, kann er für ein identisches Polymer unterschiedliche Werte annehmen (Abb. 3).

Technisch ist es nicht möglich, Polymermoleküle mit gleicher Anzahl an Monomereinheiten, d. h. molekular einheitlich, herzustellen. Polymere haben daher eine mehr oder weniger ausgeprägte Molekulargewichtsverteilung. Als polymerhomologe Reihe werden Polymermoleküle bezeichnet, die sich nur in der Zahl der Grundbausteine unterscheiden.



**Abbildung 3:** Polymer, hergestellt durch Ringöffnung bzw. durch Copolymerisation zweier Monomere

### 1.1.2 Nomenklatur

Zur Namensfindung von Polymeren werden in der aktuellen Nomenklatur des Chemical Abstracts Service (CAS), die 1993 auch von IUPAC übernommen wurde, alle Grundbausteine als Biradikale aufgefasst und durch die Endsilbe “diyl“ gekennzeichnet. Die Grundbausteine werden in ihre Einzelstrukturen wie  $-\text{CH}_2-$  Methylen,  $-\text{NH}-$  Imino,  $-\text{S}-$  Thio,  $-\text{CH}=\text{CH}-$  Ethen-1,2- usw. untergliedert. Diesen Namen wird das Wort “Poly“ vorangestellt. So wird Nylon 6.6 mit der Struktur  $[-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-]_n-$ , ein Polymer aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin, englisch als poly(iminoadipoyliminohexane-1,6-diyl) bezeichnet. Poly(phenylenoxid) wird, da Sauerstoff neben Stickstoff die höchste Priorität besitzt, mit Poly(oxy-1,4-phenylen) benannt. Diese Nomenklatur ist recht kompliziert und wird zumeist nur zur Archivierung eingesetzt.

Rein phänomenologisch werden Polymere daher einfacher nach ihrer Herkunft benannt, d. h. dem in Klammern stehenden Monomernamen, oder der Struktureinheit wird ein "Poly" vorangestellt (z. B. Poly(styrol), Poly(hexamethylenadipamid)). Dies ist nicht immer eindeutig, wie die Beispiele Poly(butadien) oder Poly(acrolein) zeigen (Abb. 4). Hier gibt es mehrere Verknüpfungsmöglichkeiten, die zu Polymeren mit völlig unterschiedlichem Polymerverhalten führen. Der Einfachheit halber wird besonders bei Monomeren, die aus einem Wort bestehen, auf die Klammer verzichtet. Dies gilt vor allem für Massenkunststoffe wie beispielsweise Polystyrol, Polyethylen, Polypropylen. Zur Vereinheitlichung werden in diesem Buch jedoch bei Polymerbenennungen alle Monomere in Klammern gestellt.

Zum Teil werden zur Namensbildung auch “Monomere“ verwendet, die nicht existent sind. Poly(vinylalkohol) wird polymeranalog aus Vinylacetat hergestellt und nicht aus Vinylalkohol, da der ungesättigte Alkohol im Wesentlichen nur isomerisiert als Acetaldehyd vorliegt.