

Kunststoffe

Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen

*Herausgegeben von
Wilhelm Keim*



WILEY-
VCH

WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Kunststoffe
Herausgegeben von
Wilhelm Keim

Beachten Sie bitte auch weitere interessante Titel zu diesem Thema

Elias, H.-G.

Macromolecules

4 Bände
2005–2008
ISBN 3-527-31171-8

Xanthos, M. (Hrsg.)

Functional Fillers for Plastics

2005
ISBN 3-527-31054-1

Matyjaszewski, K., Gnanou, Y.,
Leibler, L. (Hrsg.)

Macromolecular Engineering

**Precise Synthesis, Materials Properties,
Applications**

4 Bände
2007
ISBN 3-527-31446-6

Advincula, R. C., Brittain, W. J.,
Caster, K. C., Rühle, J. (Hrsg.)

Polymer Brushes

**Synthesis, Characterization,
Applications**

2004
ISBN 3-527-31033-3

Meyer, T., Keurentjes, J. (Hrsg.)

Handbook of Polymer Reaction Engineering

2 Bände
2005
ISBN 3-527-31014-2

Elias, H.-G.

An Introduction to Plastics

2003
ISBN 3-527-29602-6

Kunststoffe

Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen

*Herausgegeben von
Wilhelm Keim*



WILEY-
VCH

WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Herausgeber

Prof. Dr. em. Wilhelm Keim

RWTH Aachen

Institut für Technische Chemie und
Makromolekulare Chemie

Worringerweg 1

52074 Aachen

Das vorliegende Werk wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Herausgeber, Autoren und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

1. Auflage 2006

Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <<http://dnb.ddb.de>> abrufbar.

© 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this book may be reproduced in any form – by photoprinting, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without written permission from the publishers. Registered names, trademarks, etc. used in this book, even when not specifically marked as such, are not to be considered unprotected by law.

Satz Typomedia GmbH, Ostfildern

Druck Strauss Offsetdruck GmbH, Mörlenbach

Bindung Litges & Dopf Buchbinderei GmbH, Heppenheim

Printed in the Federal Republic of Germany

ISBN-13: 978-3-527-31582-6

ISBN-10: 3-527-31582-9

Inhalt

Herausgeber und Autoren XI

Vorwort XV

1 Einleitung 1

2 Synthesemethoden und Herstellverfahren für Kunststoffe 2

2.1 Synthesemethoden 3

2.1.1 Synthese von Kunststoffen durch Polymerisation 4

2.1.2 Synthese von Kunststoffen durch Polykondensation 10

2.1.3 Synthese von Kunststoffen durch Polyaddition 15

2.1.4 Synthese von Kunststoffen durch Modifizierung von Makromolekülen 15

2.1.4.1 Synthese von Kunststoffen durch chemische Umsetzungen an Makromolekülen 16

2.1.4.2 Mischungen von Polymeren (Polymerblends) 17

2.2 Herstellverfahren 18

2.2.1 Besonderheiten bei der Herstellung von Kunststoffen 19

2.2.2 Polyreaktionen in Substanz 20

2.2.2.1 Homogene Polyreaktionen in Substanz 21

2.2.2.2 Heterogene Polyreaktionen in Substanz 22

2.2.3 Polyreaktionen in Lösung 23

2.2.4 Polyreaktionen in Dispersion 23

2.2.4.1 Polyreaktionen in Suspension 24

2.2.4.2 Polyreaktionen in Emulsion 25

3 Apparaturen zur Herstellung, Aufarbeitung und Konfektionierung von Kunststoffen 30

3.1 Reaktoren 31

3.1.1 Reaktortypen 33

3.1.2 Mischvorrichtungen 37

3.1.3 Wärmeabfuhr 40

3.1.4 Produktaustrag 42

3.2	Aufarbeitung	44
3.2.1	Entmonomerisierung	44
3.2.2	Aufbereitung von Polymerisaten aus Emulsions- und Suspensionsverfahren	47
3.3	Konfektionierung	50
3.3.1	Compoundierung und Granulatherstellung	51
3.3.2	Polymerpulver	53
3.4	Ausblick	53
4	Herstellung der wichtigsten Kunststoffe	54
4.1	Polyolefine	54
4.1.1	Polyethylene	54
4.1.1.1	Hochdruck-Polymerisationsverfahren	59
4.1.1.2	Niederdruck-Polymerisationsverfahren	65
4.1.2	Polypropylene	84
4.1.2.1	Schleifen-(Loop)-Gasphasen-Kaskadenverfahren	87
4.1.2.2	Gasphasen-Kaskadenverfahren	93
4.1.2.3	Gasphasen-Kaskade mit horizontal liegenden, gerührten Reaktoren	95
4.1.2.4	Mehrzonen-Gasphasen-Schleifenreaktor	97
4.1.3	Polybuten-1	99
4.1.3.1	Katalysatoren	101
4.1.3.2	Produktportfolio	101
4.2	Styrolpolymere	102
4.2.1	Physikalische und chemische Grundlagen der Verfahren	104
4.2.2	Beschreibung der Herstellverfahren	108
4.2.2.1	Styrol-Homopolymere	108
4.2.2.2	Styrol-Acrylnitril-Copolymer	112
4.2.2.3	Schlagfestes Polystyrol	114
4.2.2.4	ABS-Polymerisate	118
4.2.2.5	Verschäumbares Polystyrol	121
4.2.2.6	Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere	123
4.2.3	Eigenschaften und Anwendungsgebiete	125
4.3	Polyvinylchloride	128
4.3.1	Physikalische und chemische Grundlagen der Verfahren	129
4.3.1.1	Vinylchlorid	129
4.3.1.2	Polyvinylchlorid	130
4.3.1.3	Einsatzstoffe bei der Polymerisation	132
4.3.2	Beschreibung der Polymerisationsverfahren	135
4.3.2.1	Suspensionspolymerisation	135
4.3.2.2	Massepolymerisation	139
4.3.2.3	Mikrosuspensionsverfahren	140
4.3.2.4	Emulsionspolymerisation	142
4.3.2.5	Vinylchlorid-Copolymere	146
4.3.3	Eigenschaften und Anwendungsgebiete	149

- 4.3.3.1 PVC-Verarbeitung 151
- 4.3.3.2 Hilfsstoffe für die Verarbeitung 153
- 4.4 Polyoxymethylene 155
- 4.4.1 Physikalische und chemische Grundlagen der Verfahren 155
- 4.4.2 Beschreibung der Herstellverfahren 157
 - 4.4.2.1 Herstellung von Homopolymerisaten 157
 - 4.4.2.2 Herstellung von Copolymerisaten 158
- 4.4.3 Eigenschaften und Anwendungsgebiete 160
- 4.4.4 Wirtschaftlicher Ausblick 162
- 4.5 Fluorpolymere 163
 - 4.5.1 Wirtschaftliche Bedeutung – Haupteinsatzgebiete 163
 - 4.5.2 Hersteller – Produkte 163
 - 4.5.3 Herstellung – Eigenschaften – Verarbeitung – Einsatzgebiete 164
 - 4.5.3.1 Polytetrafluorethylen-(PTFE)-Homopolymere 164
 - 4.5.3.2 Polytrifluorchlorethylen (PCTFE) 165
 - 4.5.3.3 Polyvinylfluorid (PVF) 166
 - 4.5.3.4 Polyvinylidenfluorid (PVDF) 167
 - 4.5.4 Copolymere 168
 - 4.5.4.1 TFE-HFP (Hexafluorpropen): FEP 168
 - 4.5.4.2 TFE-PPVE (Perfluorpropylvinylether): PFA 169
 - 4.5.4.3 TFE-PMVE (Perfluormethylvinylether): MFA 170
 - 4.5.4.4 TFE-Ethylen: ETFE 170
 - 4.5.4.5 CTFE-Ethylen (ECTFE) 171
 - 4.5.4.6 Ethylen-TFE-HFP (EFEP) 171
 - 4.5.4.7 TFE-HFP-VDF (THV) 172
 - 4.5.5 Spezialitäten 172
 - 4.5.5.1 PTFE-Compounds 172
 - 4.5.5.2 PTFE-Mikropulver 172
 - 4.5.5.3 Produkte – optische Anwendungen 173
 - 4.5.5.4 Produkte – Membrantechnologien 173
 - 4.5.5.5 Produkte – Beschichtungssysteme 173
 - 4.5.6 Hersteller – Handelsnamen 173
- 4.6 Polymethylmethacrylat 173
 - 4.6.1 Physikalische und chemische Grundlagen der Verfahren 174
 - 4.6.2 Beschreibung der Herstellverfahren 176
 - 4.6.2.1 Gießverfahren zur Herstellung von hochmolekularem Halbzeug 176
 - 4.6.2.2 Verfahren zur Herstellung von Formmassen 177
 - 4.6.2.3 Technischer Ausblick 178
 - 4.6.3 Verarbeitung 179
 - 4.6.4 Eigenschaften und Anwendungsgebiete 179
- 4.7 Polycarbonate 181
 - 4.7.1 Einleitung 181

- 4.7.2 Beschreibung der Herstellverfahren 182
- 4.7.3 Eigenschaften und Anwendungsgebiete 185
- 4.8 Polyamide 187
 - 4.8.1 Übersicht über die Stoffklasse 187
 - 4.8.2 Aliphatische Polyamide 188
 - 4.8.2.1 Herstellung der aliphatischen Polyamide 188
 - 4.8.2.2 Eigenschaften und Anwendungen 192
 - 4.8.3 Teilaromatische Polyamide 197
 - 4.8.3.1 Herstellung der teilaromatischen Polyamide und Copolyamide 199
 - 4.8.3.2 Eigenschaften der teilaromatischen Polyamide 199
 - 4.8.4 Modifizierte Polyamide 200
 - 4.8.5 Verarbeitung und Anwendungen der Polyamide 203
 - 4.8.6 Hersteller von Polyamiden 204
- 4.9 Polyester 206
 - 4.9.1 Thermoplastische Polyester für technische Anwendungen 207
- 4.10 Polyphenylenoxide (PPO) 211
 - 4.10.1 Herstellung 211
 - 4.10.2 Eigenschaften und Anwendung 213
- 4.11 Polyphenylensulfide 216
 - 4.11.1 Einführung 216
 - 4.11.2 Herstellverfahren 216
 - 4.11.2.1 Historische Entwicklung 216
 - 4.11.2.2 Technische Produktionsverfahren 217
 - 4.11.3 Materialeigenschaften 219
 - 4.11.3.1 Kristallisationsverhalten 219
 - 4.11.3.2 Mechanische Eigenschaften 220
 - 4.11.3.3 Chemische Eigenschaften 221
 - 4.11.4 Anwendungsgebiete 221
 - 4.11.5 Hersteller und Kapazitäten 222
- 4.12 Polysulfone 223
 - 4.12.1 Herstellung 225
 - 4.12.2 Eigenschaften und Anwendungen 228
- 4.13 Kunststoffe aus Cellulose 229
 - 4.13.1 Regeneratcellulose (Zellglas) 232
 - 4.13.2 Blasfolien nach dem NMMO-Verfahren 233
 - 4.13.3 Komposit-Werkstoffe 234
 - 4.13.4 Celluloseester 235
 - 4.13.4.1 Herstellung der Celluloseester und Rohstoffbasis 237
 - 4.13.4.2 Eigenschaften der organischen Celluloseester und Formmassen 239
- 4.14 Polyurethane 242
 - 4.14.1 Grundreaktionen und makromolekularer Aufbau 243
 - 4.14.2 Rohstoffe für die Polyurethanherstellung 245
 - 4.14.3 Hilfsstoffe 247

- 4.15 Formmassen 248
 - 4.15.1 Formmassen aus Phenol-, Harnstoff- und Melamin-Formaldehyd-Kondensaten 248
 - 4.15.1.1 Herstellung von Formmassen 249
 - 4.15.1.2 Verarbeitung von Formmassen 250
 - 4.15.1.3 Formmassen aus Phenol-Formaldehyd-Kondensaten 250
 - 4.15.1.4 Formmassen aus Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten 251
 - 4.15.1.5 Formmassen aus Melamin-Formaldehyd-Kondensaten 252
 - 4.15.2 Formmassen aus ungesättigten Polyesterharzen 253
 - 4.15.2.1 Herstellung von UP-Harzmassen 253
 - 4.15.2.2 Herstellung von Formteilen aus UP-Harzmatten im Formpressverfahren (Sheet Moulding Compounds = SMC) 256
 - 4.15.2.3 Herstellung von Formteilen aus Faserformmassen durch Spritzguss (Bulk Moulding Compounds) 257
 - 4.15.2.4 Ökologische Aspekte und Recycling 259
 - 4.15.2.5 Anwendungsgebiete und Wirtschaftlichkeit 259
- 4.16 Cycloolefin(co)polymere 260
 - 4.16.1 Einleitung 260
 - 4.16.2 Herstellung 261
 - 4.16.3 Eigenschaften und Anwendungen 262
- 4.17 Verfahren zur Herstellung von flüssigkristallinen Polymeren (LCP) 264
 - 4.17.1 Aufbau von LCP 264
 - 4.17.2 Herstellung von LCP 265

5 Verarbeitung von thermoplastischen Formmassen und Polyurethan-Rohstoffen 267

- 5.1 Verarbeitung von thermoplastischen Formmassen 267
 - 5.1.1 Übersicht 267
 - 5.1.2 Materialvorbereitung 268
 - 5.1.2.1 Aufbereiten 268
 - 5.1.2.2 Mischen 269
 - 5.1.2.3 Granulieren 269
 - 5.1.2.4 Zerkleinern 270
 - 5.1.2.5 Trocknen 270
 - 5.1.2.6 Fördern 272
 - 5.1.3 Urformen 273
 - 5.1.3.1 Plastifizieren beim Urformen 274
 - 5.1.3.2 Extrusionsverfahren 276
 - 5.1.3.3 Spritzgießen 286
 - 5.1.4 Umformen 306
 - 5.1.4.1 Kaltformen 306
 - 5.1.4.2 Warmformen (Tiefziehen, Streckformen) 306
 - 5.1.5 Fügen 308
 - 5.1.5.1 Schweißen 308

x | *Inhalt*

5.1.6	Weitere Verarbeitungsverfahren	312
5.2	Herstellung von Formteilen und Halbzeugen aus Polyurethan	312
5.2.1	Dosier- und Mischmaschinen	314
5.2.2	Verarbeitungsanlagen	320
5.2.3	Messen, Steuern und Regeln	323

6	Literatur	325
----------	------------------	-----

	Stichwortverzeichnis	351
--	-----------------------------	-----

Herausgeber und Autoren

Herausgeber

Prof. Dr. em. Wilhelm Keim
RWTH Aachen
Institut für Technische Chemie und
Mikromolekulare Chemie
Worringerweg 1
52074 Aachen

Autoren

Dr. Klaus Albrecht
Röhm GmbH & Co. KG
Kirschenallee
64293 Darmstadt
(Abschnitt 4.6)

Dr. Franz-Erich Baumann
Reitacker 17
48249 Dülmen
(Abschnitt 4.8)

Prof. Dr. Ludwig Böhm
ehemals Basell Polyolefine GmbH
Industriepark Höchst, C 657
65926 Frankfurt am Main
(Abschnitt 4.1)

Dr. Burkhard Boeke
VESTOLIT GmbH & Co. KG
Leiter BU-Paste
Postfach 10 23 60
45753 Marl
(Abschnitt 4.3)

Dr. Radu Bordeianu
VESTOLIT GmbH & Co. KG
Forschung
Postfach 10 23 60
45753 Marl
(Abschnitt 4.3)

Dr. Davide Brizzolara
VESTOLIT GmbH & Co. KG
Forschung / Prozessentwicklung
Postfach 10 23 60
45753 Marl
(Abschnitt 4.3)

Prof. Dr. Harald Cherdron
Eichenweg 40
65207 Wiesbaden-Naurod
(Kapitel 1 und 2)

Jürgen Fietz
Bayer MaterialScience AG
BMS PUR-GMI-EMEA-TSU-PAC
Geb. B 211
51368 Leverkusen
(Abschnitt 5.2)

Prof. Dr. Dr. habil. Gerhard Fink
Max-Planck-Institut für Kohlen-
forschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1
45470 Mülheim a. d. Ruhr
(Abschnitt 4.2)

Dr. Herbert Fitz
Kantstr. 41
84508 Burgkirchen an der Alz
(Abschnitt 4.5)

Andreas Frahm
Bayer MaterialScience AG
BMS PUR-GMI-EMEA-TSU-PAC
Geb. B 211
51368 Leverkusen
(Abschnitt 5.2)

Dr. Wolfgang Friederichs
Bayer MaterialScience AG
Polyurethanes Innovation
LEV, Gb. B108
51368 Leverkusen
(Abschnitt 4.14)

Dr. Thorsten Goldacker
Degussa Methacrylate
Röhm GmbH & Co. KG
FEA Formmassen
Kirschenallee
64293 Darmstadt
(Abschnitt 4.6)

Dr. Heinrich Hähnsen
Bayer MaterialScience AG
Polycarbonates
Technical Product Management
R 79
47829 Krefeld
(Abschnitt 4.7)

Dr. Wilfried Hatke
Ticona GmbH
Professor-Staudinger-Str.
65451 Kelsterbach
(Abschnitt 4.16)

Dr. Hanno Hückstädt
Ticona GmbH F&E
Polyester /Building R300/C002
Prof.-Staudinger-Straße
65451 Kelsterbach
(Abschnitt 4.9)

Dr. Oliver Jünger
Ticona GmbH
BL Vectra Europa
Prof.-Staudinger-Str.
Gebäude R 300
65451 Kelsterbach
(Abschnitt 4.17)

Prof. Dr. em. Wilhelm Keim
RWTH Aachen
Institut für Technische Chemie und
Makromolekulare Chemie
Worringerweg 1
52074 Aachen
(Abschnitt 4.10)

Dr. Klaus Konejung
Bayer MaterialScience AG
PUR-GMI-EMEA-BS-ICM
Building B108
51368 Leverkusen
(Abschnitt 5.1)

Dr. Mirko Kreitschmann
BASF Aktiengesellschaft
GKF/C – B001
67056 Ludwigshafen
(Abschnitt 4.15)

Dr. Udo Maier
Bayer MaterialScience AG
BMS PUR-GMI-EMEA-TSU-PAC
Building B211
51368 Leverkusen
(Abschnitt 5.2)

Dr. Marta Martín-Portugués
BASF Aktiengesellschaft
GKF/C – B001
67056 Ludwigshafen
(Abschnitt 4.15)

Dr. Gerben Meier
Basell Polyolefine GmbH
Industriepark Höchst, E 413
65926 Frankfurt am Main
(Abschnitt 4.1)

MER Dr. Thierry Meyer
EPFL
Institute of Chemical Sciences and
Engineering
ISIC-GPM, Station 6
1015 Lausanne – Schweiz
(Kapitel 3)

Dr. Karl-Friedrich Mück
ehemals Ticona GmbH
Prof.-Staudinger-Straße
65444 Kelsterbach
(Abschnitt 4.4)

Philip Nising
EPFL
Institute of Chemical Sciences and
Engineering
ISIC-GPM, Station 6
1015 Lausanne – Schweiz
(Kapitel 3)

Dr. Georg Oenbrink
Degussa AG
High Performance Polymers
Paul-Baumann-Str. 1
45764 Marl

Dr. Jochem Pater
Basell Poliolefine Italia S.p.a.
Centro Ricerche Giulio Natta
P. le Donegani, 12
44100 Ferrara – Italy
(Abschnitt 4.1)

Dr. Janosch Recker
BASF Aktiengesellschaft
GKF/C – B001
67056 Ludwigshafen
(Abschnitt 4.15)

Dr. Oliver Reese
BASF Aktiengesellschaft
GKF/C – B001
67056 Ludwigshafen
(Abschnitt 4.15)

Gunter Reitzel
Ticona GmbH F&E
Prof.-Staudinger-Straße
65451 Kelsterbach
(Abschnitt 4.11)

Dr. Gerhard Reuschel
Ticona GmbH F&E
Prof.-Staudinger-Straße
65451 Kelsterbach
(Abschnitt 4.11)

Thomas Rüb
Bayer MaterialScience AG
BMS PUR-GMI-EMEA-TSU-PAC
Geb. B 211
51368 Leverkusen
(Abschnitt 5.2)

Dirk Steinmeister
Bayer MaterialScience AG
BMS PUR-GMI-EMEA-TSU-PAC
Geb. B 211
51368 Leverkusen
(Abschnitt 5.2)

Dr. Eva Rüba
BASF Aktiengesellschaft
GKF/C – B001
67056 Ludwigshafen
(Abschnitt 4.15)

Hans-Guido Wirtz
Bayer MaterialScience AG
BMS PUR-GMI-EMEA-TSU-PAC
Geb. B 211
51368 Leverkusen
(Abschnitt 5.2)

Dr. Günter Scherr
BASF Aktiengesellschaft
GKF/C – B001
67056 Ludwigshafen
(Abschnitt 4.15)

Prof. Dr. Peter Zugenmaier
TU Clausthal
Institut für Physikalische Chemie
Arnold-Sommerfeld-Str. 4
38678 Clausthal-Zellerfeld
(Abschnitt 4.13)

Theodorus J. B. Schroots
Du Pont de Nemours International S. A.
European Technical Centre
146, route du Nant-d'Avril
1217 Meyrin / Geneva
Switzerland
(Abschnitt 4.5)

Dr. Joachim Seibring
BASF Ultramid A
Fabrik II/III, G-KTI/LC-F601
Carl-Bosch-Str.
67056 Ludwigshafen
(Abschnitt 4.12)

Vorwort

Kunststoffe wurden ursprünglich als künstliche Ersatzprodukte anstelle von Naturprodukten entwickelt. Historisch reicht ihr Ursprung weit zurück (1869 Celluloid, 1894 Celluloseacetate). Kunststoffe sind hochmolekulare Substanzen, die auch als Makromoleküle oder Polymere bezeichnet werden. Seit der Vater der Polymerchemie, H. Staudinger, in den 1920er Jahren die Existenz von Makromolekülen experimentell bestätigte, setzte eine stürmische Entwicklung ein. Eine Vielzahl neuer Polymere wurde in den Laboratorien von Universitäten, von Forschungsinstituten und in der Chemischen Industrie entwickelt. Diese Polymere fanden breite Anwendung in nahezu allen Lebensbereichen, und Produkte der Polymer-Chemie prägen nahezu alle Branchen unserer Volkswirtschaft. Kunststoffe sind Makromoleküle, mithilfe derer natürliche Werkstoffe ersetzt oder ergänzt werden können. Auf das Volumen bezogen werden heute mehr Kunststoffe als Eisen hergestellt. Man könnte simplifiziert sagen: »Nach der Steinzeit, Bronzezeit und Eisenzeit hat das Kunststoffzeitalter begonnen«.

Vor dem Hintergrund der großen Bedeutung von Kunststoffen ist es wünschenswert, dass möglichst viele über ein grundlegendes Wissen auf diesem Gebiet verfügen. Dies betrifft vor allem die industrielle Herstellung und die Einsatzbereiche von Kunststoffen. Das Buch richtet sich daher an die in der Industrie Tätigen, aber auch an Studierende in den Ingenieur- und Angewandten Naturwissenschaften. Es bietet auch Nutzern und Herstellern von Kunststoffprodukten wertvolle Informationen bezüglich von Produkteigenschaften, Anwendungen und Herstellern.

Das Buch ist in vier Bereiche gegliedert:

- Synthesemethoden und Herstellverfahren für Kunststoffe;
- Apparaturen zur Herstellung, Aufarbeitung und Konfektionierung von Kunststoffen;
- Verfahren zur Herstellung der wichtigsten Kunststoffe;
- Verarbeitung von thermoplastischen Formmassen und Polyurethanrohstoffen.

Das Gebiet der Kunststoffe ist so umfangreich, dass nicht alle Bereiche in einem Buch gebührend berücksichtigt werden können. Aus diesem Grund sind zum Beispiel Biopolymere, leitfähige Polymere, Nanomaterialien und Recycling nur am Rande behandelt. Auch die Entwicklung und das Maßschneidern von Werkstoffen

und Funktionsmaterialien auf Basis synthetischer aber auch nativer Polymere sind zwangsläufig lückenhaft. Herstellungsverfahren und Verarbeitung der wichtigsten Polymere dominieren.

Der überwiegende Teil der Autoren kommt aus der Industrie und verfügt über langjährige Erfahrung auf seinem Fachgebiet. Dies macht die besondere Stärke dieses Buches aus: Praxisbezug und Anwendungsorientierung auf technischem Niveau. Die technische Betrachtungsweise überwiegt.

Ich möchte an dieser Stelle allen Autoren, die das Zustandekommen dieses Buches so tatkräftig durch ihren Beitrag unterstützt haben, meinen ganz besonderen Dank aussprechen.

Ich bin überzeugt, dass dieses Buch eine wertvolle Quelle zur Herstellung, Verarbeitung und Anwendung von Kunststoffen darstellt und dass das faszinierende Gebiet der Technik der Kunststoffe verständlich gemacht wird.

Aachen, im September 2005

Wilhelm Keim

1

Einleitung

Als Kunststoffe werden hochmolekulare Substanzen (Makromoleküle, Polymere) bezeichnet, aus denen sich mittels geeigneter Verarbeitungsprozesse Formkörper herstellen lassen, die bei Raumtemperatur hart und steif sind. Sie zählen genauso wie die Fasern, Folien, Elastomere, Schaumstoffe, Lacke und Klebstoffe zu der umfangreichen Klasse der Polymerwerkstoffe.

Die erste und weitaus größte Gruppe der Kunststoffe besitzt die Eigenschaft der Thermoplastizität und wird deshalb Thermoplaste genannt. Thermoplaste sind amorph oder kristallin, erweichen oberhalb einer bestimmten Temperatur und lassen sich dann über die Schmelze verarbeiten. Beim Abkühlen erstarren sie wieder. Dieser Vorgang ist reversibel.

Die zweite Gruppe der Kunststoffe sind die Duromeren (Duroplaste). Hierunter versteht man hoch vernetzte und daher unschmelzbare Produkte, deren makromolekularer Endzustand erst während oder nach der Verarbeitung erreicht wird. Im Gegensatz zu den Thermoplasten geht man also bei den Duromeren nicht mit hochmolekularen festen Substanzen in den Verarbeitungsprozess, sondern mit niedermolekularen und meist zähflüssigen Verbindungen, die dann während oder nach der Formgebung zu den hochmolekularen, vernetzten und festen Endprodukten reagieren.

Die Kunststoffe verdanken ihren Namen der geschichtlichen Entwicklung. Sie wurden ursprünglich als künstliches Ersatzprodukt anstelle von Naturprodukten, wie z. B. Harzen, eingesetzt. Diesen Charakter haben sie heute völlig verloren. Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften oder Eigenschaftskombinationen sind die modernen Kunststoffe hoch entwickelte und unentbehrliche Werkstoffe, welche die Naturstoffe ergänzen, in der Mannigfaltigkeit ihrer Einsatzmöglichkeiten sogar oft übertreffen.

Der Ursprung der Kunststoffe reicht weit bis in das vorige Jahrhundert zurück und beginnt mit der chemischen Umwandlung von Naturstoffen. Durch Behandlung von Papier mit Zinksalzlösungen erhielt TAYLOR 1859 das Vulkanfiber, und im Jahr 1869 begann HYATT die technische Produktion von Celluloid (mit Campher weich gemachte Nitrocellulose). Die grundsätzliche Acetylierbarkeit von Cellulose wurde 1894 von CROSS und BEVAN beschrieben, die ersten gut verarbeitbaren 2- bis 2,5-Acetate der Cellulose stammten von MILES (1905). Das Galalith, ein mit Formaldehyd modifiziertes (»gehärtetes«) Casein (KRISCHE und SPITTELER) wurde im Jahr 1904 entwickelt. Um die Jahrhundertwende begannen dann Arbeiten zum Aufbau von Kunststoffen aus niedermolekularen Produkten (Monomeren). BAEKELAND entdeckte 1907 die Phenol/Formaldehyd-Kondensate (Bakelite), RÖHM (Acrylverbindungen) und KLATTE (Vinylverbindungen) fanden die ersten synthetischen Polymeren mit einer Kohlenstoff-Hauptkette (1912 bis 1914).

Durch die grundlegenden Arbeiten von STAUDINGER ab Mitte der 1920er Jahre wurde die bis dahin als »Schmierchemie« abqualifizierte Entwicklung der Kunststoffe auf eine solide wissenschaftliche Basis gestellt. Die Existenz von Makromolekülen wurde eindeutig bewiesen und viele Gesetzmäßigkeiten des Aufbaus

und der Eigenschaften von natürlichen und synthetischen Polymeren wurden erkannt. Parallel dazu wurde die Forschung in den Industrielaboratorien verstärkt. Die Entwicklung der Suspensions- und Emulsionspolymerisation bei der IG Farbenindustrie und bei RÖHM und HAAS führten zu technischen Verfahren für die Herstellung von Polyvinyl- und Polyacrylverbindungen. Im Werk Ludwigshafen wurde die erste technische Anlage zur Substanzpolymerisation von Styrol in Betrieb genommen. Das Hochdruckverfahren der ICI ermöglichte die Herstellung von Polyethylen (1934). Arbeiten von CAROTHERS (Du Pont) über Polykondensation führten zu den Polyamiden. In der IG Farben Industrie wurden die Caprolactam-Polymerisation (Perlon) durch SCHLACK und die Polyurethane durch O. BAYER (1937) entdeckt. Während des 2. Weltkrieges kamen in den USA die Fluorpolymeren und die Silicone als neuartige Kunststoffe hinzu. Durch die bahnbrechende Entdeckung der Niederdruckpolymerisation von Ethylen mit metallorganischen Mischkatalysatoren durch ZIEGLER (1953) und der damit möglichen stereospezifischen Polymerisation von α -Olefinen und Dienen (ZIEGLER und NATTA, 1954) wurde die wirtschaftliche Herstellung neuer Kunststoffe möglich (Hoechst). Zur gleichen Zeit wurden in den USA (Phillips Petroleum Comp. und Standard Oil) Mitteldruckverfahren für die Ethylenpolymerisation entwickelt.

Die jüngere Zeit ist durch erhebliche Verbesserungen der Synthesemethoden und der Herstellverfahren für Standardkunststoffe sowie durch die Entwicklung von Spezialkunststoffen für technische Einsatzgebiete gekennzeichnet, wie z. B. die Polycarbonate (Bayer, 1958), Polyoxymethylene (Du Pont, Celanese, Hoechst), Polyphenylenoxid (General Electric, 1964), Polysulfon (Union Carbide, 1965), Polyphenylsulfid (Phillips Petroleum Comp.), thermotrope flüssig-kristalline Polyester (Celanese) und Cycloolefin-Copolymere (Mitsui Petrochemicals, Hoechst).

Das stürmische Vordringen der Kunststoffe in viele bekannte und neue Anwendungsgebiete wäre allerdings nicht möglich gewesen, wenn nicht gleichzeitig zu der Produkt- und Verfahrensentwicklung die Entwicklung von geeigneten Verarbeitungstechnologien mittels rationell arbeitender Maschinen vorangetrieben worden wäre.

2

Synthesemethoden und Herstellverfahren für Kunststoffe

Kunststoffe bestehen aus Makromolekülen, deren Molmasse¹ zwischen mehreren Tausend und einigen Millionen liegen kann. Je nachdem, ob diese Makromoleküle aus einem oder aus verschiedenen Monomeren aufgebaut sind, spricht man von Homopolymeren oder von Copolymeren. Bei den Copolymeren unterscheidet man je nach der Anordnung der Monomerbausteine zwischen statistischen Copolymeren, alternierenden Copolymeren, Pfropfcopolymeren und Blockcopolymeren¹.

¹ Zur Definition dieser Begriffe sei auf die Literatur [2.1, 2.2, 2.9] verwiesen.

Abgesehen von einigen in der Natur vorkommenden makromolekularen Verbindungen sind Polymere immer Gemische von Makromolekülen mit unterschiedlicher Molekülgröße. Die an einer Polymerprobe gemessene Molmasse ist also ein Mittelwert. Zu dieser molekularen Uneinheitlichkeit kommt in vielen Fällen noch eine chemische und eine sterische Uneinheitlichkeit hinzu. So besitzen z. B. nicht alle Makromoleküle einer Probe den gleichen Verzweigungsgrad und in einem statistischen Copolymeren schwankt die Bruttozusammensetzung von Makromolekül zu Makromolekül um den analytisch gefundenen Mittelwert (chemische Uneinheitlichkeit). Entsprechendes gilt für das *cis/trans*-Verhältnis in einer Polydienprobe oder für den Taktizitätsgrad einer Polypropylenprobe (sterische Uneinheitlichkeit).

Alle diese Eigenschaftsmerkmale werden durch die Synthesemethode und durch das angewandte Herstellverfahren entscheidend und meistens nachträglich nicht mehr korrigierbar beeinflusst. Die Kenntnis des Zusammenhangs zwischen Kinetik und Verfahrenstechnik und der Struktur und Morphologie der entstehenden Makromoleküle ist demnach für eine gezielte Synthese eine unbedingte Voraussetzung. Die Aussage ist nicht auf die Kunststoffe beschränkt, sondern gilt auch für die in den nachstehenden Abschnitten behandelten Polymerwerkstoffe.

2.1

Synthesemethoden

Die Synthese von Kunststoffen [2.1–2.5, 2.11] kann auf zweierlei Art und Weise erfolgen:

- Verknüpfung von geeigneten reaktiven niedermolekularen Verbindungen (Monomere) zu Makromolekülen durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition;
- chemische oder physikalische Modifizierung von natürlichen oder synthetischen Makromolekülen.

Die zum Aufbau von Makromolekülen aus Monomeren geeigneten Synthesemethoden lassen sich nach ihrem Reaktionsmechanismus in Kettenreaktionen und Stufenreaktionen einteilen.

Bei Kettenreaktionen entstehen mittels eines aktiven Initiators oder Katalysators durch eine meist sehr rasch ablaufende Wachstumsreaktion Makroradikale oder Makroionen, die beim Kettenabbruch inaktive Makromoleküle bilden. Das Reaktionsgemisch enthält also schon nach kleinen Umsätzen hochmolekulare Produkte. Zu diesem Reaktionstyp gehören die meisten Polymerisationen (englisch: chain-growth polymerization).

Bei Stufenreaktionen (englisch: step-growth polymerization) erfolgt der Aufbau der Makromoleküle dagegen durch schrittweise Verknüpfung der Monomeren, Oligomeren und Polymeren mit reaktiven Endgruppen ohne eigentliche Start- und Abbruchreaktion; die Molmasse nimmt also mit dem Umsatz zu. Hierunter fallen Polykondensationen und Polyadditionen (englisch: condensation polymerization and addition polymerization).

2.1.1

Synthese von Kunststoffen durch Polymerisation

Unter Polymerisation versteht man eine chemische Reaktion, bei der monomere Verbindungen, die reaktionsfähige Mehrfachbindungen oder ebensolche Ringe enthalten, durch fortlaufende Addition an aktive Kettenenden in Makromoleküle übergehen. Das charakteristische Merkmal einer Polymerisation ist ihr kinetischer Ablauf als Kettenreaktion. Die durch Polymerisation entstandenen hochmolekularen Produkte werden Polymerisate genannt, die relativ niedermolekularen Anfangsglieder einer polymerhomologen Reihe (Dimere, Trimere usw.) bezeichnet man als Oligomere.

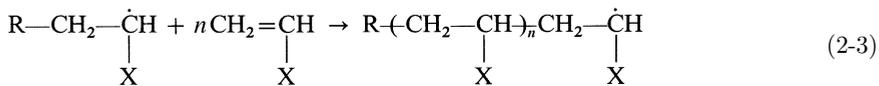
Je nach dem Mechanismus der Start- bzw. Wachstumsreaktion unterscheidet man zwischen radikalischer, kationischer, anionischer und koordinativer Polymerisation. Dabei sind folgende Teilschritte unterscheidbar: Kettenstart, Kettenwachstum, Kettenabbruch und in vielen Fällen auch Kettenübertragung.

Für die *radikalische Polymerisation* einer Vinylverbindung ergibt sich demnach folgendes allgemeines Reaktionsschema:

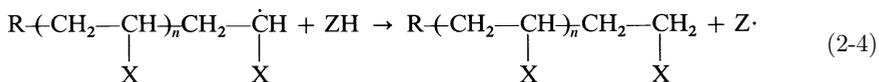
Kettenstart:



Kettenwachstum:

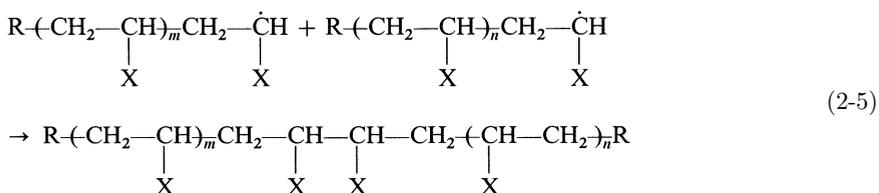


Kettenübertragung:

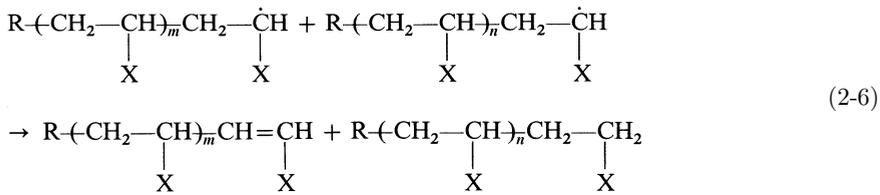


(das Radikal Z· reagiert dann wie R· weiter)

Kettenabbruch durch Kombination zweier Makroradikale:



Kettenabbruch durch Disproportionierung zweier Makroradikale:



Sieht man zunächst einmal von Kettenübertragungsreaktionen ab, dann lässt sich hieraus folgendes vereinfachtes kinetisches Schema ableiten [2.1, 2.2]:

Für die Geschwindigkeit ν_i der primären Radikalbildung (Gl. (2-1)), etwa durch Zerfall eines Initiators I, gilt:

$$\nu_i = k_i \cdot [\text{I}] \quad (2-7)$$

In der Geschwindigkeitskonstanten k_i steckt ein Faktor, der die Ausbeute an startwirksamen Radikalen angibt, denn nicht alle aus den Initiator-molekülen gebildeten Radikale lösen auch eine Polymerkette aus, sondern ein nicht unbedeutender Anteil wird durch Nebenreaktionen verbraucht.

Für die Geschwindigkeit ν_w der Wachstumsreaktion (Gl. (2-3)) gilt:

$$\nu_w = k_w \cdot [\text{M}] \cdot [\text{P}\cdot] \quad (2-8)$$

Dabei wird angenommen, dass die Wachstumskonstante k_w unabhängig von der Zahl der bereits angelagerten Monomermoleküle M ist. $[\text{P}\cdot]$ bedeutet die Radikalkonzentration im System.

Die Geschwindigkeit ν_{ab} der Abbruchreaktion gemäß Gleichungen (2-5) oder (2-6) ist dann:

$$\nu_{ab} = k_{ab} \cdot [\text{P}\cdot]^2 \quad (2-9)$$

Bei einer stationären Kettenreaktion muss die Zahl der pro Zeiteinheit gebildeten und verschwindenden Radikale gleich sein. Dieses Bodensteinsche Stationaritätsprinzip kann man für die weitaus meisten Polymerisationen anwenden. Danach gilt:

$$\nu_i = \nu_{ab} \quad (2-10)$$

und entsprechend Gleichungen (2-7) und (2-9):

$$k_i [\text{I}] = k_{ab} \cdot [\text{P}\cdot]^2 \quad (2-11)$$

Die Radikalkonzentration errechnet sich hieraus zu:

$$[\text{P}\cdot] = \left(\frac{k_i}{k_{ab}} \right)^{1/2} \cdot [\text{I}]^{1/2} \quad (2-12)$$

Setzt man diesen Wert in Gleichung (2-8) ein, dann erhält man als Geschwindigkeitsgleichung für die Wachstumsreaktion:

$$\nu_w = k_w \left(\frac{k_i}{k_{ab}} \right)^{1/2} \cdot [M] \cdot [I]^{1/2} \quad (2-13)$$

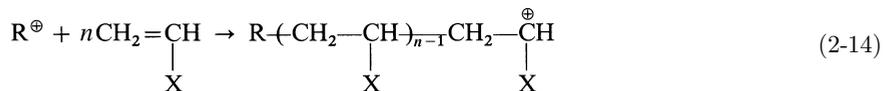
ν_w ist gleichbedeutend mit der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ν_{br} , da sie bei genügender Kettenlänge fast ausschließlich den Verbrauch des Monomeren M bestimmt. Daraus folgt, dass die Geschwindigkeit der radikalischen Polymerisation proportional ist der Monomerkonzentration und der Wurzel aus der Initiatorkonzentration. Entsprechende Beziehungen für den Polymerisationsgrad siehe [2.1, 2.2].

Aus diesen Beziehungen lässt sich auch der Temperatureinfluss auf radikalische Polymerisationen ableiten. Eine Temperaturerhöhung bewirkt demnach einen Anstieg der Bruttogeschwindigkeit, da insbesondere die Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators und damit die Zahl der je Zeiteinheit gebildeten Startradikale zunimmt. Gleichzeitig sinkt aber der mittlere Polymerisationsgrad, denn nach Gleichung (2-9) hängt die Abbruchreaktion ebenfalls von der Konzentration der vorhandenen Radikale ab. Höhere Temperaturen begünstigen außerdem Nebenreaktionen wie Übertragungen und Verzweigungen (durch Übertragungsreaktion mit dem Polymeren).

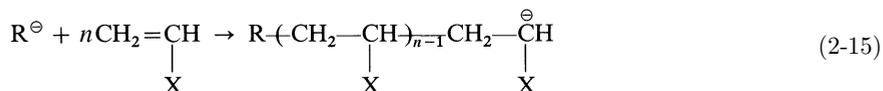
Trotz gewisser vereinfachter Annahmen geben die obigen Gleichungen die Kinetik vieler radikalischer Polymerisationen richtig wieder. Allerdings ändern sich die Verhältnisse, wenn die Polymerisation in heterogener Phase abläuft, wie dies bei Fällungs- und Emulsionspolymerisationen (vgl. Abschnitt 2.2.4) der Fall ist. Zur kinetischen Behandlung derartiger Polymerisationen sei auf die Literatur [2.1, 2.2, 2.7, 2.8] verwiesen.

Bei *ionischen Polymerisationen* [2.1, 2.2] unterscheidet man zwischen kationischen und anionischen Polymerisationen, die beide nach dem Mechanismus einer Kettenreaktion ablaufen. Allerdings sind im Gegensatz zur radikalischen Polymerisation hier die Reaktionsträger Makroionen und zwar Carboniumionen im Falle der kationischen Polymerisation und Carbanionen im Falle der anionischen Polymerisation von C=C-Verbindungen:

kationische Polymerisation:



anionische Polymerisation:



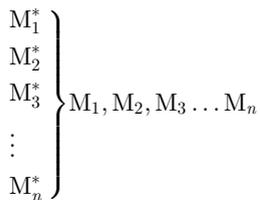
Im Gegensatz zur radikalischen Polymerisation gibt es keinen Kettenabbruch durch Kombination, weil sich die Makroionen infolge ihrer gleichen Ladung elektrostatisch abstoßen. Kettenabbruch findet daher nur durch Substanzen statt, die mit den wachsenden Ketten reagieren können. Unter bestimmten Bedingungen können ionisch wachsende Polymerketten selbst nach vollständigem Verbrauch des Mono-

meren ihre Wachstumsfähigkeit über längere Zeit beibehalten; sie werden als »lebende Polymere« bezeichnet.

Die Kinetik ionischer Polymerisationen ist meistens sehr viel komplizierter und nicht so zu verallgemeinern wie die radikalischer Polymerisationen. Dies liegt zum einen an der chemischen Verschiedenheit der einsetzbaren Monomeren (neben Verbindungen mit C=C-Bindungen lassen sich auch solche mit C=O- und N=C-Bindungen sowie eine Reihe von Heterocyclen ionisch polymerisieren), zum anderen aber auch an der dadurch erhöhten Zahl möglicher Nebenreaktionen. Schließlich spielt die Art des Initiators und des Lösemittels eine größere Rolle als bei radikalischen Polymerisationen. Es muss dazu auf die in den einzelnen Abschnitten zitierte Spezialliteratur verwiesen werden. Gleiches gilt für die koordinative Polymerisation.

Unterwirft man gleichzeitig zwei oder mehr verschiedene Monomere einer Polymerisation, dann spricht man von einer Copolymerisation. Die entstehenden Produkte werden Copolymerisate genannt, wobei man, je nachdem in welcher Reihenfolge die einzelnen Comonomeren angelagert werden, zwischen statistischen Copolymeren, alternierenden Copolymeren, Blockcopolymeren und Pfropfcopolymeren unterscheidet.

Statistische Copolymere [2.1, 2.2] entstehen bei der radikalischen Polymerisation der Monomeren $M_1, M_2, M_3 \dots M_n$, wenn keines der denkbaren, wachsenden radikalischen Kettenenden



ausschließlich mit dem gleichen, bereits das Kettenende bildenden Monomeren reagiert und wenn außerdem jedes wachsende Kettenende mit jedem der anwesenden Monomeren unter Kettenverlängerung reagieren kann. Andernfalls würden Blöcke aus nur einer Monomereinheit oder alternierend aufgebaute Copolymere entstehen.

Das Mengenverhältnis, in dem die Monomeren in statistisch aufgebaute Copolymerisate eintreten, ist abhängig von ihrer molaren Konzentration im Ansatz $[M_1], [M_2], [M_3] \dots [M_n]$ und vom Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten, mit denen die wachsenden Kettenenden jeweils mit einem gleichen oder einem anderen Monomeren weiterreagieren.

Wir beschränken uns hier auf den Fall der gemeinsamen Polymerisation von zwei Monomeren; dann sind grundsätzlich vier verschiedene Wachstumsreaktionen möglich: Das Monomere M_1 kann mit einer Polymerkette reagieren, deren wachsendes (radikalisches oder ionisches) Kettenende aus dem Monomeren M_1 oder aus dem Monomeren M_2 gebildet wird; entsprechendes gilt für das Monomere M_2 :



k_{11} , k_{12} , k_{21} , k_{22} sollen die Geschwindigkeitskonstanten dieser Wachstumsreaktionen darstellen, wobei der erste Index die Art des aktiven Kettenendes, der zweite die des anzulagernden Monomeren angibt. Sofern die kinetische Kettenlänge relativ groß ist, werden die Geschwindigkeiten der Wachstumsreaktionen bestimmend; es tritt wie bei der Homopolymerisation ein quasistationärer Zustand ein. Dann lässt sich zeigen, dass bei kleinen Umsätzen (< 10%) das Verhältnis des Verbrauchs der beiden Monomeren, also ihr (molares) Einbauverhältnis m_1/m_2 im Copolymeren, durch folgende Copolymerisationsgleichung beschrieben werden kann:

$$-\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]}, \quad (2-20)$$

$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ und $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$ bezeichnet man als Copolymerisationsparameter. $[M_1]$ und $[M_2]$ stellen die molaren Konzentrationen in der ursprünglichen Monomerenmischung dar. Die Zusammensetzung eines Copolymeren ist also abhängig vom Mischungsverhältnis der zur Polymerisation eingesetzten Monomeren. Da die Parameter r_1 und r_2 Verhältnisse von Reaktionsgeschwindigkeiten sind, drücken sie die Neigung der wachsenden Ketten, das gleiche oder das andere Monomere anzulagern, aus. Liegt ein Wert für r nahe bei 1, so folgt daraus, dass ein bestimmtes aktives Kettenende statistisch etwa gleich häufig Moleküle der Monomeren M_1 und M_2 addiert; $r > 1$ bedeutet, dass die Anlagerung eines Monomeren an das Kettenende mit dem gleichen Grundbaustein stark bevorzugt ist. Als Quotienten zweier Geschwindigkeitskonstanten sind die Copolymerisationsparameter nicht sehr stark temperaturabhängig, gelten aber natürlich streng nur für eine bestimmte Polymerisationstemperatur, die deshalb stets angegeben werden muss.

Durch Umformen kann daraus eine Beziehung gewonnen werden, die den Molenbruch Y eines Monomerbausteins im sich bildenden Copolymeren als Funktion des Molenbruchs X dieses Monomeren und der Copolymerisationsparameter wiedergibt:

$$Y = \frac{1 + r_1 \cdot \frac{X}{1-X}}{2 + r_1 \cdot \frac{X}{1-X} + r_2 \cdot \frac{1-X}{X}} \quad (2-21)$$

Daraus folgt, dass mit Ausnahme des Vorliegens gleicher Polymerisationsparameter ($r_1 = r_2$) und mit Ausnahme des Sonderfalles der Polymerisation am azeotropen Punkt (Abb. 2.1, Kurve I) die Zusammensetzung des sich bildenden Polymeren

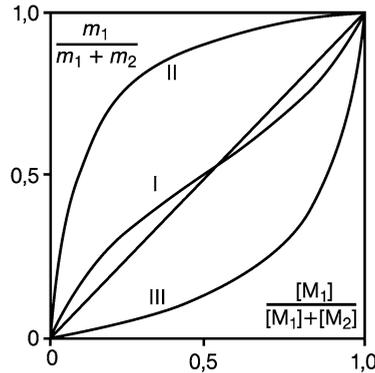


Abb. 2.1 Copolymerisationsdiagramme für das Gemisch Styrol(M_1)/Methylmethacrylat(M_2)

- I radikalisch bei 60 °C ($r_1 = 0,52$; $r_2 = 0,46$)
 II kationisch bei 25 °C mit SnBr_4 ($r_1 = 10,5$; $r_2 = 0,1$)
 III anionisch bei -50 °C mit Na in flüssigem NH_3 ($r_1 = 0,12$; $r_2 = 6,4$)

nicht mit der Zusammensetzung des Monomergemisches übereinstimmt. Für den Sonderfall der Polymerisation am azeotropen Punkt vereinfacht sich die Polymerisationsgleichung zu

$$-\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (2-22)$$

und weiter

$$-\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \quad (2-23)$$

Comonomere können demnach nur dann ein Azeotrop bilden, wenn beide Copolymerisationsparameter ≤ 1 oder ≥ 1 sind. Der Fall, dass r_1 und $r_2 > 1$ sind, wurde bisher nicht beobachtet. Monomerenpaare, bei denen ein Polymerisationsparameter > 1 , der andere dagegen < 1 ist (Abb. 2.1, Kurven II und III), bilden kein Azeotrop.

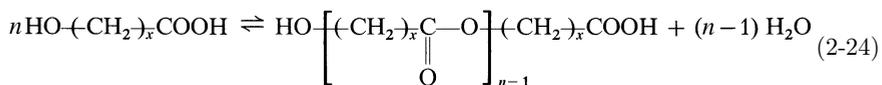
Wie man Abbildung 2.1 entnehmen kann, entspricht die Polymerenzusammensetzung in den wenigsten Fällen der Zusammensetzung des verwendeten Monomergemisches, d. h. $[M_1]/[M_2] \neq m_1/m_2$. Die Zusammensetzung des Copolymeren ändert sich also mit fortschreitendem Umsatz und führt zu einer chemischen Uneinheitlichkeit der Reaktionsprodukte, die zusätzlich zur üblichen Uneinheitlichkeit der Molmassen auftritt [2.1, 2.2]. Durch Integration der Copolymerisationsgleichung (2-20) kann man sich einen Überblick über die chemische Uneinheitlichkeit eines Copolymeren in Abhängigkeit von Monomerenzusammensetzung und Umsatz verschaffen und graphisch darstellen. Aus derartigen Auftragungen lässt sich dann auch ablesen; in welchem Maße man das reaktivere Monomere während der Polymerisation zudosieren muss, um Copolymerisate konstanter Zusammensetzung bis zu hohen Umsätzen zu erhalten.

2.1.2

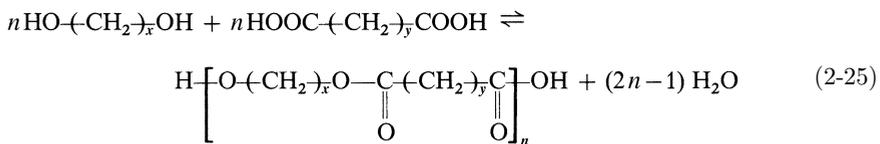
Synthese von Kunststoffen durch Polykondensation

Unter Polykondensation (condensation polymerization) versteht man eine aus einzelnen Kondensationsschritten bestehende Stufenreaktion von mindestens bifunktionellen Komponenten, wobei unter Abspaltung von einfachen Molekülen, wie Wasser oder Alkohol, makromolekulare Stoffe entstehen. Für die Darstellung von linearen Polykondensaten aus bifunktionellen Verbindungen gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten: Entweder man geht von *einem* Monomeren aus, welches zwei ungleiche, zur Polykondensation geeignete Gruppen enthält (Typ I) oder man geht von *zwei verschiedenen* Monomeren aus, die jeweils zwei gleiche reaktive Gruppen enthalten und miteinander reagieren können (Typ II).

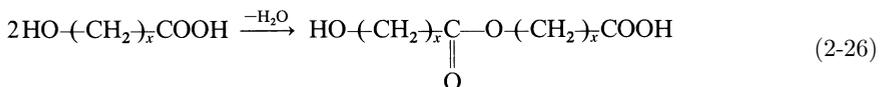
Zum Typ I gehört beispielsweise die Polykondensation von Hydroxycarbonsäuren:



Zum Typ II zählt die Polykondensation von Diolen mit Dicarbonsäuren:



Der Aufbau von Polykondensaten geht schrittweise vor sich. So entsteht bei der Polykondensation einer Hydroxycarbonsäure (Typ I) im ersten Schritt ein Dimeres, das die gleichen Endgruppen besitzt wie die monomeren Ausgangsverbindungen:



Die Endgruppen dieses Dimeren können nun im nächsten Schritt entweder mit der monomeren Verbindung oder einem anderen Dimermolekül reagieren usw. Somit steigt die Molmasse der entstehenden Makromoleküle – im Gegensatz zu den nach einem Kettenmechanismus ablaufenden Polymerisationen – während der Reaktionszeit fortlaufend an. Die in den voneinander unabhängigen Einzelreaktionen entstehenden Zwischenstufen sind oligomere bzw. polymere Moleküle mit denselben funktionellen Endgruppen, wie sie die monomeren Ausgangsstoffe besitzen. Sie lassen sich grundsätzlich isolieren und sind danach weiterhin reaktionsfähig im Sinne ihrer Bildungsreaktion.

Geht man davon aus, dass bei jedem einzelnen Reaktionsschritt immer eine Reaktion einer Endgruppe des Moleküls M_i mit einer Endgruppe des Moleküls M_j stattfindet, dass also jede Einzelreaktion in gleicher Weise zwischen funktionellen Gruppen stattfindet, dann vereinfacht sich die kinetische Behandlung der Polykon-

densation beträchtlich. Eine solche vereinfachende Annahme setzt natürlich voraus, dass die Reaktionsfähigkeit der Endgruppen unabhängig von der Molmasse des Moleküls ist, an dem sie sich befinden; dieses »Prinzip der gleichen Reaktivität« wurde sowohl bei Polykondensationen als auch bei Polyadditionen bestätigt. Aufgrund dieser Voraussetzungen wurde die Kinetik der Polykondensation schon vor vielen Jahren abgeleitet.

Das Fortschreiten einer Polykondensation kann man in einfacher Weise durch analytische Bestimmung der noch freien funktionellen Gruppen verfolgen. Bei einer Äquivalenz der miteinander reagierenden Gruppen, die man meist anstrebt, genügt die Bestimmung einer der beiden Gruppen, z. B. der Carboxylgruppe bei der Polyveresterung. Bezeichnet man deren anfangs vorhandene Zahl mit N_0 und die Zahl der nach einer bestimmten Zeit t noch vorhandenen funktionellen Gruppen mit N , so ist das Ausmaß p der Kondensation definiert als der Bruchteil aller funktionellen Gruppen, die in dem gegebenen Zeitpunkt bereits reagiert haben:

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad (2-27)$$

Multipliziert man p mit 100, so erhält man den Umsatz in %.

Der mittlere Polymerisationsgrad \bar{P}_n ist bei Polykondensationen definiert durch das Verhältnis der Zahl N_0 der ursprünglich vorhandenen monomeren Moleküle zu der Gesamtzahl N der Moleküle in dem betreffenden Stadium der Reaktion (die noch nicht umgesetzten Monomermoleküle werden dabei in die Berechnung eingeschlossen). Unter Berücksichtigung von Gleichung (2-27) erhält man:

$$\bar{P}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1 - p} \quad (2-28)$$

\bar{P}_n ist also vom Umsatz ($p \cdot 100$) abhängig; dies wird in Tabelle 2.1 an einigen Zahlenbeispielen veranschaulicht:

Tab. 2.1 Polymerisationsgrad \bar{P}_n bzw. Molmasse \bar{M}_n in Abhängigkeit vom Umsatz bei Polykondensationen und Polyadditionen^{*)}

Umsatz (%)	\bar{P}_n	\bar{M}_n
50	2	200
75	4	400
90	10	1000
95	20	2000
99	100	10000
99,5	200	20000
99,7	300	30000
99,95	2000	200000
99,97	3000	300000

^{*)} Die Molmasse eines Strukturelementes im Polymeren wurde zu 100 angenommen.

Aus Tabelle 2.1 geht hervor, dass zur Erreichung von Molmassen zwischen 20 000 und 30 000, wie sie beispielsweise bei Polyestern und Polyamiden technisch interessant sind, die Reaktion bis zu einem Umsatz von mehr als 99% getrieben werden muss.

Außer durch den Umsatz wird der Polymerisationsgrad \bar{P}_n aber auch durch das molare Verhältnis der miteinander reagierenden funktionellen Gruppen A und B beeinflusst. Sind N_A und N_B die Anzahl der ursprünglich vorhandenen funktionellen Gruppen A und B und $q = N_A/N_B$ deren Verhältnis, dann gilt für den mittleren Polymerisationsgrad \bar{P}_n :

$$\bar{P}_n = \frac{1 + q}{2q(1 - p) + 1 - q} \quad (2-29)$$

Bei Äquivalenz der beiden funktionellen Gruppen A und B, d. h. für $q = 1$, geht Gleichung (2-29) in Gleichung (2-28) über.

Haben sämtliche A-Gruppen reagiert (d. h. $p = 1$), dann vereinfacht sich Gleichung (2-29) zu:

$$\bar{P}_n = \frac{1 + q}{1 - q} \quad (2-30)$$

In Tabelle 2.2 wird der Einfluss der Nichtäquivalenz der Komponenten auf den Polymerisationsgrad (bei vollständigem Umsatz) an einigen Zahlenbeispielen dargelegt.

Tabelle 2.2 zeigt, wie wichtig es ist, bei Polykondensationen auf eine genaue Äquivalenz der funktionellen Gruppen zu achten; denn schon bei einem Überschuss von nur 1 Mol% liegt der maximal erreichbare Polymerisationsgrad \bar{P}_n unterhalb 200. Bei Polyreaktionen vom Typ I (z. B. bei Hydroxycarbonsäuren und Aminosäuren) ist diese Äquivalenz gegeben, da das Monomere beide Gruppen im Molekül enthält. Bei Polykondensationen und Polyadditionen vom Typ II (z. B. zwischen Diol und Dicarbonsäure) dagegen bewirkt schon ein geringer Überschuss der einen Komponente, dass die Reaktion nach einiger Zeit zum Stillstand kommt, weil dann nur noch die Endgruppen der im Überschuss vorhandenen Komponente vorhanden sind, die aber nicht miteinander reagieren können.

Selbst wenn zu Beginn der Reaktion beide funktionellen Gruppen in äquivalenten Mengen vorhanden waren, kann sich im Verlauf der Reaktion durch Verdamp-

Tab. 2.2 Polymerisationsgrad \bar{P}_n in Abhängigkeit von der Äquivalenz der funktionellen Gruppen A und B bei Polykondensationen (Umsatz = 100%^{*)})

Überschuss der Komponente B (Mol %)	$q = \frac{N_A}{N_B}$	\bar{P}_n
10	0,9	19
1	0,99	199
0,1	0,999	1999
0,01	0,9999	19 999

^{*)} bezogen auf die funktionellen Gruppen von A; d. h. vollständiger Umsatz der Komponente A.