

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).

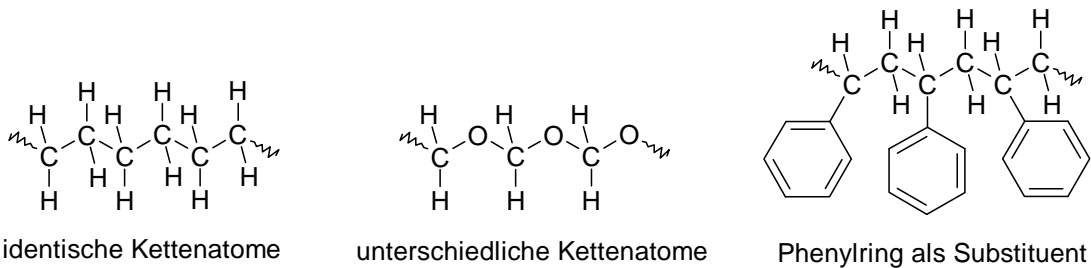


Abbildung 1: Kettensegmente aus Poly(ethylen), Poly(oxymethylen) und Poly(styrol)

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 Glasatemperatur T_G des Polymers kleiner als die Gebrauchstemperatur T , spricht man von **Elastomeren** oder Kautschuken (z. B. über Schwefelbrücken vernetzte Polybutadienketten). 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[®]), Synthesefasern (Handelsnamen: Perlon[®], Diolen[®], Trevira[®], Orlon[®]), aber auch Hochleistungsfasern wie Kevlar[®].

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).

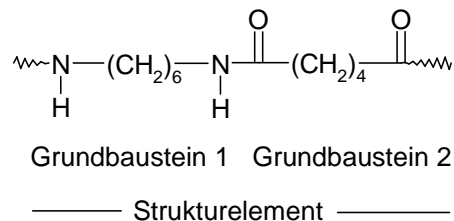


Abbildung 2: Polyamid aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure

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.

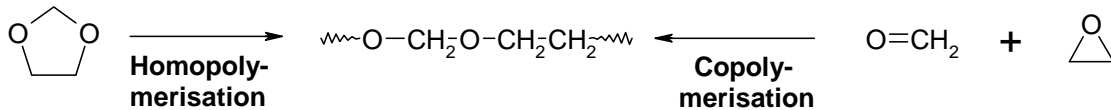


Abbildung 3: Polymer, hergestellt durch Ringöffnung bzw. durch Copolymerisation zweier Monomere

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.

Polymere können nach unterschiedlichsten Kriterien klassifiziert werden. So können Polymere nach Verwendungsgebieten in Thermoplaste (unvernetzt, schmelzbar), Elastomere (leicht vernetzt, elastisch) oder Duroplaste (hoch vernetzt, unschmelzbar) gegliedert werden. Bezogen auf die Struktur kann eine Unterteilung in Homopolymere und Copolymere erfolgen, die wiederum in statistische, alternierende und blockartige Typen unterteilt werden können (siehe Kapitel 2). Daneben sind Polymere anwendungsorientiert in amorphe (transparente) und kristalline bzw. teilkristalline (nicht transparente) Produkte unterteilbar. Eine weitere Einteilung kann über die Herkunft (synthetische, modifizierte bzw. natürliche Kunststoffe) und in Bezug auf das zugrundeliegende Polymerverfahren vorgenommen werden:

- Polymerisation: hieraus resultieren Polymerisate,
- Polykondensation führt zu Polykondensaten,
- Polyaddition ergibt Polyaddukte.

1.1.4 Grundlagen der Polyreaktion

Unter Polyreaktionen werden alle Reaktionen zusammengefasst, die zum Aufbau von Polymeren führen und somit den Polymerisationsgrad P_n erhöhen. Im Gegensatz hierzu sind polymeranaloge Reaktionen Modifikationen am Polymer ohne Änderung des Polymerisationsgrads (Abb. 5).

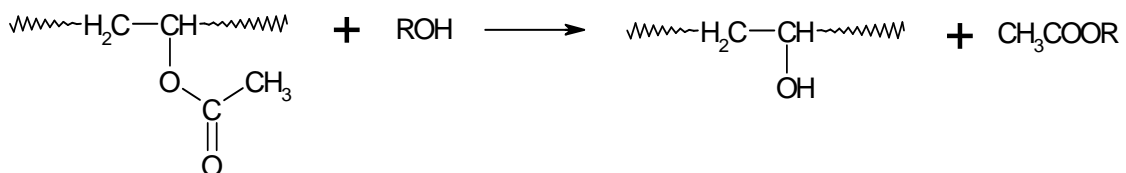


Abbildung 5: Polymeranaloge Reaktion (Herstellung von Polyvinylalkohol)

Bei den Polyreaktionen werden auf Grund des Reaktionstyps Polymerisationen und Polyinsertionen unter dem Begriff Kettenreaktionen zusammengefasst; Polykondensationen und Polyadditionen werden hingegen als Stufenreaktionen bezeichnet.

Funktionelle Voraussetzungen:

Monomere müssen mindestens bifunktionell sein, um Polymere zu erzeugen. Je nach Reaktionsbedingungen können Gruppen jedoch unterschiedliche Funktionalitäten einnehmen. Unter basischer Katalyse bei tiefen Temperaturen reagieren Isocyanate bifunktionell und polymerisieren zu Nylon-1-Verbindungen (Poly-1-amide). In Reaktionen mit Diolen (Stufenreaktion) ist eine Isocyanatgruppe monofunktionell, da jedoch die entstehende Urethangruppe ihrerseits noch einmal mit Isocyanatgruppen zum Allophanat reagieren kann, bedeutet dies gegenüber der ursprünglichen Isocyanatgruppe eine Funktionalität von $\frac{1}{2}$ (Abb. 6).

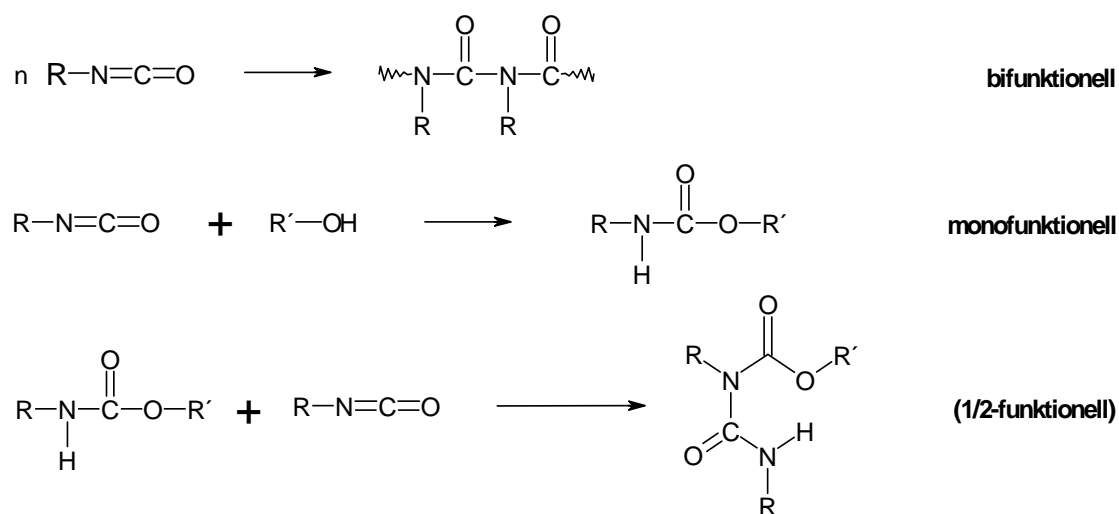


Abbildung 6: Unterschiedliche Funktionalität einer Isocyanatgruppe

Thermodynamische Voraussetzungen:

Aus thermodynamischer Sicht muss bei Polyreaktionen die Gibbs'sche Polymerisationsenergie negativ oder gleich Null sein.

$$\Delta G_{MP} = -RT \ln K = \Delta H_{MP} - T \cdot \Delta S_{MP} \leq 0$$

Bei der Polymerisation von Monomeren mit Doppelbindungen werden aus den Doppelbindungen stabilere (energieminimierte) Einfachbindungen. Die Polymerisationsenthalpie ist hierbei negativ. Ebenfalls negative Reaktionsenthalpien findet man bei der Polymerisation von Ringsystemen. Treibende Kraft ist hier der Verlust der Ringspannung, aber auch der Wegfall der Pitzerspannung oder der transannularen Hinderung der Wasserstoffatome von Ringen mit 8–12 Ringgliedern. Folgende 4 Fälle der unterschiedlichen Enthalpie bzw. Entropie können unterschieden werden:

$\Delta H_{MP} > 0$ und $\Delta S_{MP} < 0$ Polymerisation nicht möglich

$\Delta H_{MP} < 0$ und $\Delta S_{MP} > 0$ Polymerisation bei allen Temperaturen möglich, z. B. Polymerisation von kristallinem Trioxan zu Poly(oxymethylen) $\Delta H_{MP} = -4,6$ kJ/mol, $\Delta S = 18$ J/Kmol

$\Delta H_{MP} < 0$ und $\Delta S_{MP} < 0$ Polymerisation nur bis zur $T_{\text{Ceiling}} = \frac{\Delta H_{MP}}{\Delta S_{MP}}$ möglich, z. B. T_C (α -Methylstyrol) = 60 °C, d. h. Polymerisation nur unter 60 °C möglich

$\Delta H_{MP} > 0$ und $\Delta S_{MP} > 0$ Polymerisation bis zur unteren Grenztemperatur (Floor-Temperatur: T_f). Floor-Temperaturen treten

bei der Polymerisation von Ringen auf, bei deren Öffnung die Zahl der rotatorischen Freiheitsgrade zunimmt. Beispiele sind Cyclooctaschwefel, Oxacycloheptan.

Zumeist wird beim Übergang zum Polymer die Gesamtentropie durch das Verschwinden der Translationsentropie bzw. der externen Rotationsentropie der kleinen Monomermoleküle erniedrigt. Bei Ringsystemen kann jedoch die Gesamtentropie durch Erhöhung der Schwingungsentropie ansteigen.

Mechanistische Voraussetzungen:

Je nach Typ der Polyreaktion wird der Monomereinbau unterschiedlich vorgenommen. Nachfolgende Tabelle 2 verdeutlicht diesen Zusammenhang.

Tabelle 2: Unterschiedliches Verhalten des Initiators und Monomers bei Polyreaktionen

	Polymerisation	Polyinsertion	Polykondensation/addition
Initiatorotyp	Starter	Starter oder Katalysator	Katalysator
Initiatorort	Bestimmter Kettenort	Bestimmtes Kettenmolekül	Wechsel von Kette zu Kette
Verknüpfung der Monomere	Anlagerung	Einlagerung	Anlagerung

Der Initiationsort (Angriffsort) ist abhängig von der Polarisierung der Doppelbindung, von sterischen Effekten und von der Resonanzstabilisierung. Je mehr diese Effekte zusammenwirken, um so sicherer ist der Angriffsort am Monomer. Bei der anionischen Polymerisation von Styrol kann das gebildete Anion nur an dem Kohlenstoffatom stabilisiert werden, das den Phenylrest trägt. Der Ort ist somit vorgegeben, und das Styrolmonomer wird einheitlich eingebaut. Vinylacetat wird wegen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ebenfalls einheitlich in die Polymerkette eingebaut (nur ca. 1 % Kopf/Kopf-Verknüpfungen).

Im Gegensatz hierzu findet man bei der Polymerisation von Vinylfluorid mehr als 30 % Kopf/Kopf-Verknüpfungen, d. h. keine besondere Bevorzugung des Polymerisationsorts.

Eine Grundvoraussetzung zur Herstellung von Polymeren aus Monomerbausteinen ist, dass die Summe der Wachstumsgeschwindigkeiten einer Polymerkette deutlich größer ist als die Summe der Abbruchreaktionsgeschwindigkeiten ($\sum v_w \gg \sum v_{Abb}$). So kann Propen radikalisch nicht polymerisiert werden, da ein vorhandenes Polymerradikal leicht ein relativ stabiles Allylradikal abspaltet und somit die Kettenreaktion vorzeitig beendet.

Monomere mit Doppelbindungen können je nach Substituenten unterschiedlich polymerisiert werden.

Donorgruppen (z. B. Methyl- oder Alkoxygruppen) erhöhen die Elektronendichte und fördern somit einen kationischen Angriff (kationische Polymerisation). Elektronenziehende Gruppen (z. B. Cyanid, Chlorid) begünstigen den Angriff von Anionen (anionische Polymerisation). Nachfolgende Tabelle 3 gibt einen Überblick über die unterschiedliche Polymerisierbarkeit verschiedener Monomere.

Tabelle 3: Polymerisationsfähigkeit von Monomeren

Monomer	Substituent	Radikalisch	Kationisch	Anionisch	Polyinsertion
Ethylen	-	x	x		x
Propylen	Donator		x		x
Isobutylen	Donator		x		
Styrol	Donor/ Akzeptor	x	x	x	x
Vinylchlorid	Akzeptor	x		x	x
Vinylether	Donator		x		x
Formaldehyd	-		x	x	

Obwohl Styrol auf unterschiedlichste Weise polymerisierbar ist, wird Polystyrol technisch fast ausschließlich durch radikalische Polymerisation erzeugt. Dagegen nutzt man das unterschiedliche Eigenschaftsbild bei der Herstellung von Poly(ethylen) aus und polymerisiert Ethylen industriell sowohl radikalisch (LD-PE) als auch durch Polyinsertion (HD-PE). Tabelle 4 gibt einen Überblick über die technisch eingesetzten Polymerisationsmethoden von Vinylpolymeren.

Tabelle 4: Polymerisationsmethoden technisch wichtiger Vinylpolymere

Radikalisch	Kationisch	Anionisch	Polyinsertion
LD-PE	Poly(isobutylen)	Polyacetale	HD-PE
Poly(vinylchlorid)	Poly(acetal)		Poly(propylen)
Poly(vinylacetat)	Butylkautschuk		Poly(butadiene)
Poly(acrylnitril)			Poly(isopren)
Poly(methylmethacrylat)			Ethylen-Propylen- Kautschuk
Poly(acrylamid)			
Poly(chloropren)			
Poly(styrol)			
SAN, SBR, NBR, ABS			

2 Struktur und Eigenschaften von Polymeren

2.1 Struktur der Polymere

Die Kenntnis über die atomare Zusammensetzung von Makromolekülen macht noch keine Aussage über den Aufbau und damit verbunden über die Eigenschaften des Polymers. Entsprechend sind z. B. Poly(ethylen) und Poly(styrol) nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut (ähnliche Bruttozusammensetzung), zeigen aber ein deutlich unterschiedliches Eigenschaftsbild. Auch Polymere, aufgebaut aus dem selben Monomer, mit ähnlicher Molmasse und Molmassenverteilung, können sich in ihrem Verhalten deutlich unterscheiden. Beispielsweise ist radikalisch hergestelltes Poly(styrol) ein amorphes Material mit einem Erweichungspunkt (Glastemperatur) von 100 °C, wogegen durch Ziegler-Katalysatoren mittels Polyinsertion ein hochsymmetrisches (isotaktisches) Material entsteht, das kristallisiert und einen Schmelzpunkt von 230 °C aufweist.

Die Struktur der Polymere hat somit einen entscheidenden Einfluss auf das Eigenschaftsbild. Man kann diese in drei Ebenen unterteilen:

- Primärstruktur: beschreibt die gegenseitige Verknüpfung der elementaren Atombausteine (Konstitution, Konfiguration),
- Sekundärstruktur: beschreibt die räumliche Anordnung der einzelnen Makromoleküle (Konformation),
- Tertiärstruktur (Aggregatstruktur): beschreibt die Anordnung mehrerer Makromoleküle bis hin zu makroskopisch sichtbaren Aggregaten (Knäuelbildung, Sphärolithbildung).

2.1.1 Anordnung von Substituenten entlang der Polymerkette

2.1.1.1 Konstitution, Konfiguration, Konformation

Konstitution: definiert den Typ und die Anordnung von Atomen, die Art der Substituenten und Endgruppen, die Sequenz der Grundbausteine, die Größe der Molmasse und Molmassenverteilung.

Konfiguration: definiert die räumliche Anordnung von Substituenten (Abb. 41) Die Anordnung kann nur durch Lösen von σ -Bindungen (hohe Energiebarriere)

geändert werden. Im Gegensatz zu niedermolekularen Verbindungen müssen bei Makromolekülen Folgen von Konfigurationen betrachtet werden. Isotaktisches oder syndiotaktisches Poly(propylen) sind Konfigurationsisomere, ebenso 1,4-Poly(butadien)e in cis-taktischem und trans-taktischem Aufbau.

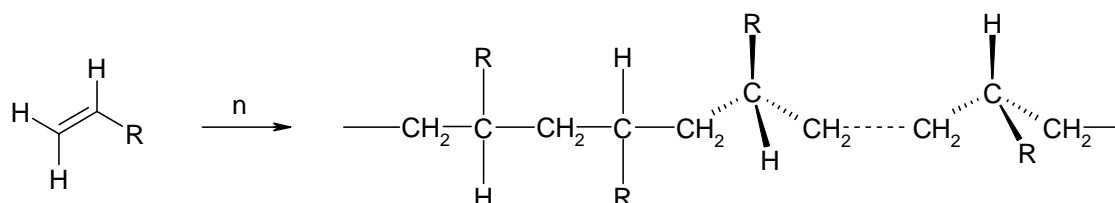


Abbildung 41: Herstellung pseudoasymmetrischer C-Atome durch prochirale Monomere

Bei Einsatz von prochiralen Monomeren (z. B. Propen) werden in der entstehenden Polymerkette chirale Zentren erzeugt. Das Polymer ist jedoch nicht optisch aktiv, da sich die Ketten nur in großen Entfernungen unterscheiden. Daher spricht man bei Polymeren von pseudoasymmetrischen Kohlenstoffatomen.

Neben der Herstellung von Polymeren mit pseudoasymmetrischen Kohlenstoffatomen können bei Einsatz geeigneter Monomere auch optisch aktive Makromoleküle erzeugt werden (Abb. 42). Ein Beispiel ist die Polymerisation von substituierten Oxiranen (z. B. Propylenoxid).

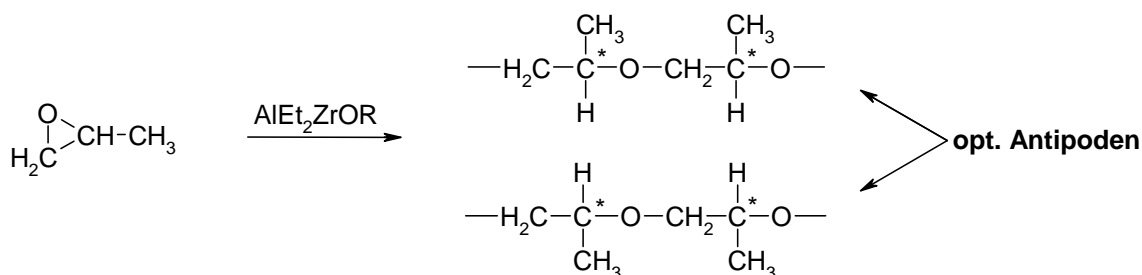


Abbildung 42: Optisch aktive Polymere

Konformation: definiert die bevorzugte Lage von Atom(grupp)en bei Drehung um eine Einfachbindung. Durch die niedrige Energiebarriere dieses Vorgangs wandeln sich Konformationsisomere schnell ineinander um.

2.1.1.2 Taktizität

Die relative Anordnung von benachbarten Asymmetriezentren wird durch die Taktizität abgebildet. Man unterscheidet hierbei zwischen (Abb. 43):

- Isotaktisch (it): gleiche Konfiguration an benachbarten Asymmetriezentren. Eine isotaktische Wiederholungseinheit besteht nur aus einer konfigurativen Wiederholungseinheit.
- Syndiotaktisch (st): unterschiedliche Konfiguration an benachbarten Asymmetriezentren. Eine syndiotaktische Wiederholungseinheit besteht aus zwei enantiomeren konfigurativen Wiederholungseinheiten.
- Heterotaktisch (ht) Wechsel von it- und st-Einheiten. Eine heterotaktische Wiederholungseinheit besteht aus vier in gleicher Folge abwechselnden Wiederholungseinheiten.
- Ataktisch (at): statistisch verteilte Konfiguration.

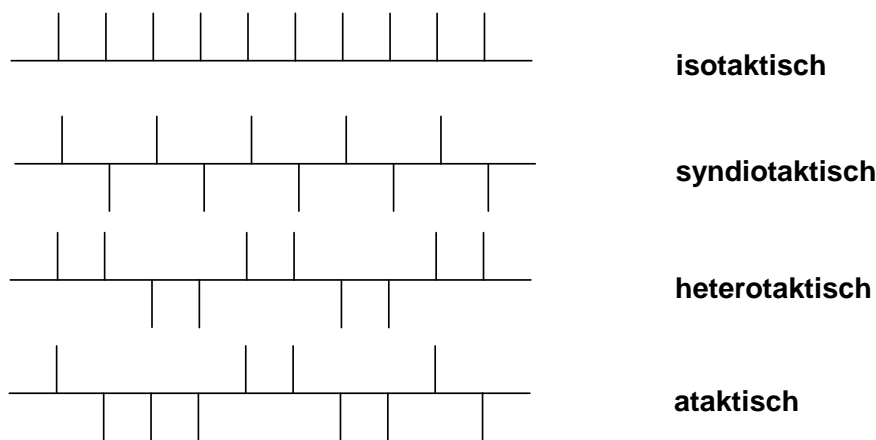


Abbildung 43: Polymerketten unterschiedlicher Taktizität

Die Unterscheidung in isotaktische, syndiotaktische und ataktische Diaden (benachbarte Zentren) ist nicht immer aussagekräftig und eindeutig, wie das folgende Beispiel zeigt:

Obwohl sich die Gesamtkonfiguration entlang der beiden unten abgebildeten Kettensegmenten deutlich unterscheidet, weisen beide Ketten eine fast gleiche Anzahl an isotaktischen und syndiotaktischen Diaden auf (Abb. 44).

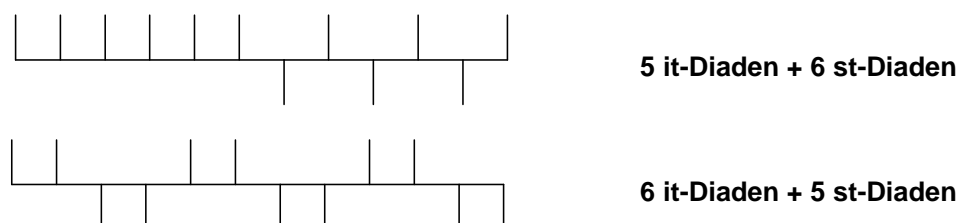


Abbildung 44: Beispiele zweier unterschiedlicher Konfigurationen

Eine genauere Differenzierung kann hier durch eine Sichtweise über drei benachbarte Symmetriezentren - sogenannte Triaden - erfolgen. In dieser Sichtweise gliedert sich das obere Kettensegment in 4 isotaktische und 5 syndiotaktische Triaden sowie eine weiter heterotaktische Triade; die untere Kette setzt sich aus 10 heterotaktischen Triaden zusammen und unterscheidet sich somit deutlich von der oberen (Abb. 45).

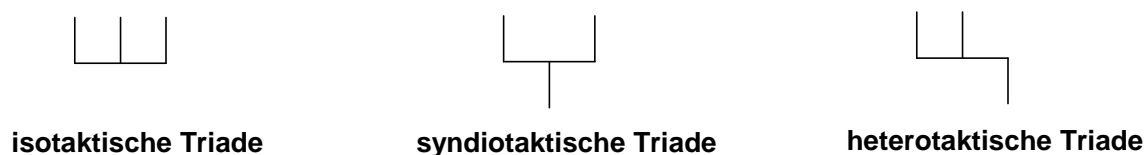


Abbildung 45: Unterschiedliche Triaden

Bei der Dienpolymerisation unterscheidet man weiterhin zwischen cis-taktischer (ct-1,4-Poly(butadien)) und trans-taktischer (tt-1,4-Poly(butadien)) Konfiguration (Abb. 46).

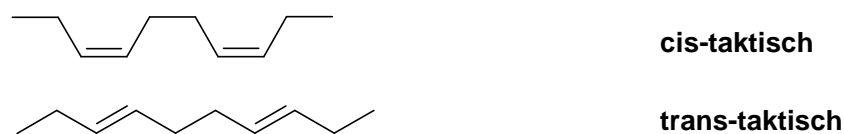


Abbildung 46: Schematische Polymerketten in cis-taktischer und trans-taktische Anordnung

Beispielsweise verläuft die Polymerisation von Butadien mit Lithiumalkylen während der Anlagerung des Monomers über einen sechsgliedrigen Zyklus mit cisoider Struktur. Die freie Drehbarkeit wird hierbei durch einen Metall- π -Allylkomplex verhindert, wodurch die cis-Struktur eingefroren wird (Abb. 47).

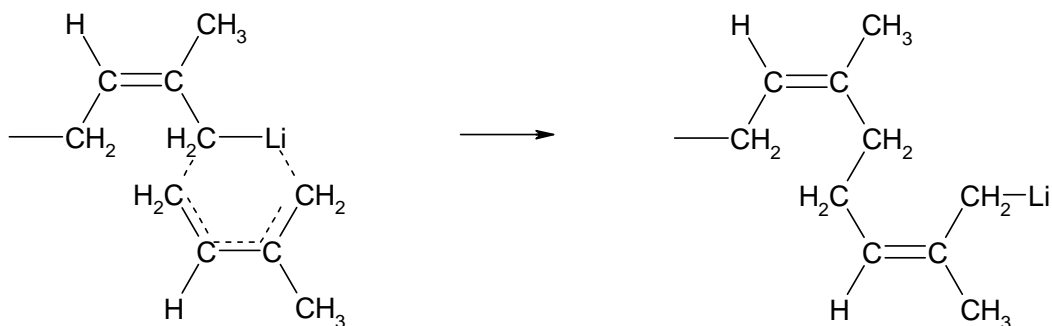


Abbildung 47: Homogene Dienpolymerisation mit Lithiumalkylen (cis-1,4-Einbau)

2.1.2 Konformationen von Polymermolekülen

2.1.2.1 Mikrokonformation

Bei Polymermolekülen mit definierter Konstitution und Konfiguration sind die Atomabfolgen, die Bindungslängen zwischen den Kettenatomen und die Bindungswinkel zwischen je drei benachbarten Kettenatomen festgelegt. Dennoch können die Kettenatome durch Rotationen unterschiedliche räumliche Lagen einnehmen. Diese Konformationsänderungen weisen zumeist nur geringe Energiebarrieren auf, was bei Raumtemperatur eine leichte Umwandlung (Rotation) ineinander ermöglicht. Die Höhe der Potentialschwelle übt hierbei einen Einfluss auf die Glastemperatur und das Kristallisationsvermögen aus.

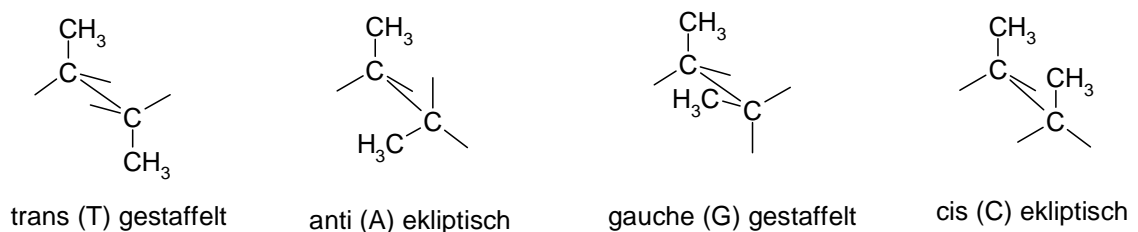


Abbildung 48: Mikrokonformationen des Butans

Die räumlich ausgezeichneten Anordnungen werden bei Makromolekülen Mikrokonformationen (lokale Konformationen) genannt und lassen sich am Beispiel von Butan in einfacher Weise erläutern (Abb. 48).

Man unterscheidet zwischen trans- (T), anti- (A), gauche- (G), und cis- (C) Konformationen, wobei T und G energetisch bevorzugt sind und zumeist ausschließlich für die Gesamtkonformation herangezogen werden. Im Gegensatz zu niedermolekularen Verbindungen müssen für die Gesamtkonformation von Polymeren Folgen von Mikrokonformationen betrachtet werden.

Schon bei Pentan sind so beispielsweise zwei unterschiedliche Kettenkonformationen bei C^2-C^3 und C^3-C^4 zu berücksichtigen. Da jede Konformation in einer T-Lage und zwei G-Lagen (G^+ oder G^-) vorliegen kann, unterscheidet man 4 Typen von konformativen Diaden (Abb. 49). Die niedrigste Energie weist die TT-Konformation auf, die höchste haben die GG-Konformationen.

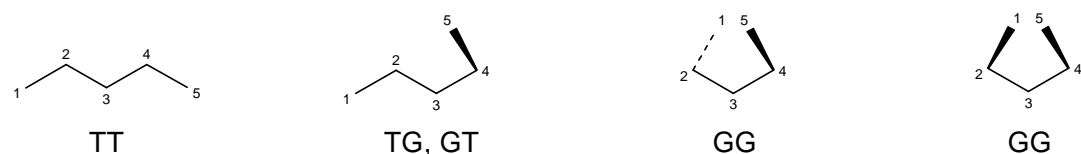


Abbildung 49: Konformative Diaden des Pentans

Bei Berechnungen werden der Einfachheit halber zumeist keine GG-Konformationen angenommen. Weisen die Kettenatome jedoch freie Elektronenpaare

oder elektronegative Substituenten auf, bevorzugen diese beim Vorhandensein einer polaren (polarisierbaren) Umgebung gauche-Stellungen (gauche-Effekt). In Kristallen von Polymeren treten daher doch häufig G-Konformationen auf. Poly(oxymethylen) (POM) kristallisiert wegen des gauche-Effekts beispielsweise in der all-gauche-Konformation (G_n).

Aus einer all-trans-Konformation eines Polymermoleküls und somit einer gestreckten Molekulanordnung kann durch wenige Konformationsstörungen ein Polymerknäuel entstehen.

Im kristallinen Zustand existieren nur Poly(ethylen) und st-Poly(vinylchlorid) in einer all-trans-Konformation mit der Bildung von Zickzack-Ketten. st-Poly(propylen) kristallisiert ebenfalls in einer Art Zickzack-Kette, jedoch mit einer TTGG-Mikrokonformation. Ansonsten kristallisieren alle Polymere in unterschiedlichen Helix-Formen, die durch die Anzahl der konstitutionellen Reptiereinheiten pro Anzahl der Schraubenwindungen charakterisiert werden können (z. B. 3_1 -Helix; 3: Zahl der Grundbausteine, 1: Windungszahl). Bei gleicher Reptiereinheit können sich je nach konstitutioneller und konfigurativer Wiederholung unterschiedlichste Typen von Helices ergeben. So liegt Poly(propylen) in einer 3_1 -Helix, it-Poly(4-methyl-1-penten) in einer 7_2 -Helix und it-Poly(3-methyl-1-buten) in einer 4_1 -Helix vor, obwohl alle die konformative Reptiereinheit TG aufweisen.

Helix-Typ	Rotationswinkel	räuml. Darstellung	Grundbaustein	Konformation	Polymer
1_1	0		$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	-TTT-	Poly(ethylen) st-Poly(vinylchlorid)
13_6	16		$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	-TTT-	Poly(tetrafluorethylen)
3_1	120		$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	-TGTG-	it-Poly(propylen)
7_2	110		$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$	-TGTG-	it-Poly(4-methylpenten)
9_4	103		$-\text{CH}_2-\text{O}-$	-GGG-	Poly(oxymethylen)
4_1	90		$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$	-TGTG-	it-Poly(3-methylbuten)

Abbildung 50: Polymerkonformationen und hieraus resultierende Helix-Typen (nach Elias 1986 [15])

Neben einfachen Helix-Arten existieren auch Doppel- (z. B. Desoxyribonucleinsäure) und Tripelhelix-Formen (z. B. Kollagen).

Die Kohlenstoffatome im Poly(ethylen) weisen eine C-C-Bindungslänge von 0,154 nm und einen Bindungswinkel drei benachbarter C-Atome von $111,5^\circ$ auf. In einer trans-Konformation ergibt sich hiermit ein maximaler Abstand zweier benachbarter H-Atome von 0,25 nm. Dieser Abstand ist in etwa gleich der Summe zweier van der Waals-Radien der H-Atome (0,26 nm). Kristallines Polyethylen liegt daher in einer all-trans-Konformation vor. Der Van-der-Waals-Radius zweier Fluor-Atome im Poly(tetrafluorethylen) liegt bei 0,31 nm und übersteigt somit den maximal möglichen Abstand von 0,25 nm bei einer all-trans-Konformation. Die Kettenatome weichen daher durch leichte Drehung mit einem Winkel von 16° der idealen T-Konformation aus und bilden somit eine 13_6 -Helix (Abb. 50).

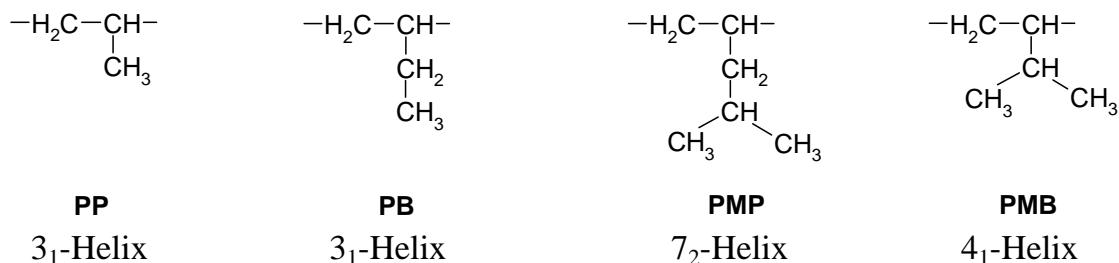


Abbildung 51: Einfluss der Aufweitung sperriger Substituenten auf die Helixstruktur

Größere Substituenten nahe an der Kettenachse weiten die Helix auf, beispielsweise von einer 3_1 -Helix für Poly(propylen) PP und Poly(butylen) PB über eine 7_2 -Helix ("3,5₁-Helix") bei it-Poly(4-methyl-1-penten) PMP zu einer 4_1 -Helix bei it-Poly(3-methyl-1-buten) PMB (Abb. 51).

Bei C-O-Bindungen in der Hauptkette ist der Bindungsabstand nur 0,144 nm gegenüber 0,154 nm bei C-C-Bindungen. Daher rücken Substituenten näher aneinander heran, wodurch bei isotaktischen Polymeren die Helix-Form ebenfalls aufgeweitet wird. Gegenüber it-PP [-CH₂-CH(CH₃)-] (3_1 -Helix) liegt deshalb it-Poly(acetaldehyd) [-O-CH(CH₃)-] in einer 4_1 -Helix vor.

Wegen elektrostatischer Effekte kann bei Polymerketten auch eine cis- (C) oder anti- (A) Konformation der energieärmste Zustand sein. Beispielsweise liegen die Ketten von Poly(dimethylsiloxan) in einer (CT)_n-Mikrokonformation vor.

2.1.2.2 Makrokonformation

Polymere können kristallin in unterschiedlichen Helix-Formen wie Einfachhelix, Doppelhelix, Tripelhelix bzw. Superstrukturen vorliegen. Des Weiteren kristallisieren Polymere, wenn sie in Zickzack-Ketten vorliegen. Daneben trifft man

jedoch auch eine Vielzahl von Polymeren in einem relativ ungeordneten amorphen Zustand an, bei dem sich die Makromoleküle in Knäuelform befinden.

Beim Lösen bleiben Doppelhelix-Strukturen zumeist erhalten, sie bilden jedoch bei hohen Molmassen (z. B. Desoxyribonucleinsäure) weitläufige Knäuel. Einfachhelix-Typen bleiben je nach Wechselwirkung mit dem Lösemittel völlig, teilweise oder gar nicht erhalten und bildet dann Knäuelstrukturen. Zickzack-Ketten und amorphe Polymere gehen beim Lösen stets in Knäuelstrukturen über. Die makroskopisch resultierenden Konformationen (Makrokonformationen = Aufeinanderfolge von Mikrokonformationen) sind nicht statische, sondern dynamische Strukturen, deren Lage der Kettenatome um das Minimum der Potentialenergie oszillieren. In einer Lösung existierende Knäuel werden daher als statistische Knäuel bezeichnet.

In Abhängigkeit von Bindungslänge l_0 , Valenzwinkel τ , Konformationswinkel (Torsionswinkels) θ und Polymerisationsgrad P_n (für genügend großes P_n) werden unterschiedliche Knäuelausdehnungen erhalten.

Bei stäbchenförmiger Anordnung kann die Polymerkette unter Berücksichtigung von Valenzwinkeln maximal eine Konturlänge L von $L = l_{\text{eff}} \cdot P_K$ (P_K : Kettengliederzahl) aufweisen, wobei sich die Effektivlänge l_{eff} aus der Bindungslänge l_0 wie folgt ergibt: $l_{\text{eff}} = l_0 \cdot \sin(\tau/2)$ (Abb. 52). Der Abstand der beiden Kettenenden (Fadenendabstand, Endpunktsabstand) ist hierbei mit der Konturlänge identisch. Bei der Bildung eines Knäuels wird der Endpunktsabstand – als ein Maß für die Größe des Knäuels – kleiner.

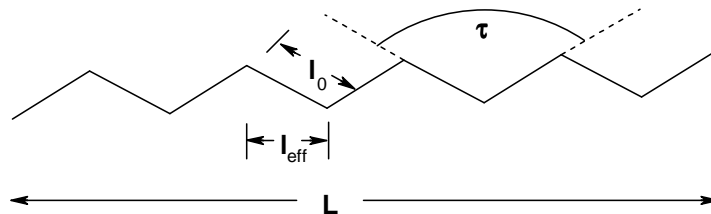


Abbildung 52: Zusammenhang zwischen Konturlänge (L), Bindungslänge (l_0) und Valenzwinkel (τ)

Bei einer linearen Kette aus unendlich dünnen und flexiblen Segmenten kann nach dem Irrflug-Prinzip der Endpunktsabstand h des idealen Knäuels mit $h = l_0^2 \cdot n$ (l_0 entspricht hierbei der Bindungslänge, n der Anzahl der Kettenglieder) berechnet werden. Starre Valenzwinkel (z. B. bei einer C-C-Kette $\tau = 109,5^\circ$), aber auch die Einstellung bevorzugter diskreter Konformationswinkel θ weiten den Endpunktsabstand des idealen Knäuels auf und führen zu einem realen Abstand h_r :

$$h_r = l_0^2 \cdot n \cdot \frac{1 - \cos \tau}{1 + \cos \tau} \cdot \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta}$$

Beispielsweise führt der starre Valenzwinkel bei Polyethylenmolekülen mit $\cos(109,5^\circ) \approx -0,33$ mit $h = l_0^2 \cdot n \cdot 2$ zu einer Aufweitung auf den doppelten Endpunktsabstand.

Bei starr aufgebauten Monomeren bzw. bei der Betrachtung des Monomers als starre Einheit kann die Anzahl der Kettenglieder durch die Anzahl der Monomereinheiten, d. h. den Polymerisationsgrad ersetzt werden: $h = l_0^2 \cdot P_n$. Die Länge l_0 repräsentiert dann die Gesamtlänge des Monomers.

Anstelle von Bindungslänge, Polymerisationsgrad, Valenz- und Torsionswinkel kann durch Definition von längeren Segmentabschnitten A bei geringerer Anzahl N ebenfalls der Endpunktsabstand ermittelt werden (wird als Kuhn'sches Ersatzknäuel bezeichnet). Das Produkt aus $A \cdot N$ ist gleich der Konturlänge L und kann somit aus $L = l_{eff} \cdot P_K$ berechnet werden. Der Segmentabschnitt A stellt ein Maß für die Verknäuelung bzw. der Steifigkeit des Polymerfadens dar. Gute Lösemittel weiten das Knäuel auf und führen zu einer Vergrößerung des Segmentabschnitts (Abb. 53).

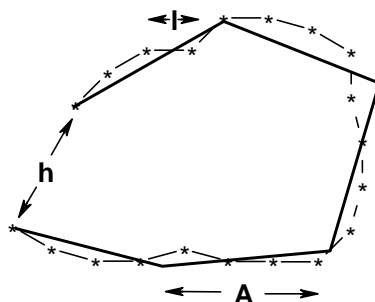


Abbildung 53: Schematisches Knäuel -*- überlagert mit Kuhn'schem Ersatzknäuel —

Der Fadenendabstand ist theoretisch wichtig, aber nur in speziellen Fällen (z. B. mit fluoreszierenden Endgruppen) physikalisch ermittelbar. Außerdem macht die Definition nur bei linearen Ketten Sinn. Im Gegensatz hierzu ist der Trägheitsradius einer beliebigen Teilchenform direkt messbar. Der Trägheitsradius leitet sich aus den Massenelementen m_i mit dem Abstand r_i zum Schwerpunkt ab und ist als Quadratwurzel aus dem Massenmittel von r_i^2 für alle Massenelemente definiert. Experimentell bestimmt wird zumeist das zeitliche Mittel über alle Trägheitsradien und über die gesamte Polymerverteilung.

Bei einem ungestörten Knäuel (im Theta-Zustand) ist der mittlere Fadenendabstand h bei hohem Polymerisationsgrad proportional zum mittleren Trägheitsradius s und entspricht:

$$\sqrt{\langle s^2 \rangle} = \frac{1}{6} \sqrt{\langle h^2 \rangle}$$

Ringförmige Moleküle sind im völlig gestreckten Zustand nur halb so lang wie Ketten. Dies sollte im Mittel ebenso bei allen anderen Makrokonformationen gelten. Daher sollte der Trägheitsradius ringförmiger Polymere im ungestörten Zustand somit um den Faktor $0,5^{0,5} = 0,707$ kleiner sein als derjenige linearer Polymere.

Die im ungestörten Zustand vorherrschenden kurzreichenden Kräfte hängen von der lokalen Struktur und somit von Taktizitätsunterschieden ab. Bei gleicher Konstitution und Molmasse unterscheiden sich daher die Trägheitsradien von iso- und syndiotaktischen Polymeren um bis zu 20 %.

Da der Endpunktsabstand von der Molmasse des Kettenglieds und vom Polymerisationsgrad abhängt, kann die mittlere Molmasse des Polymers aus den Trägheitsradien des ungestörten Knäuels bestimmt werden.

$$\sqrt{\langle s^2 \rangle} = K_S \cdot M^{0,5}$$

Die Stoffkonstante K_S ist experimentell durch Messung in sog. Theta-Lösemitteln ermittelbar. In Theta-Lösemitteln kompensieren sich bei einer bestimmten Temperatur die Wechselwirkungen zwischen Polymer- und Lösemittelmolekülen (es bildet sich ein ideales Knäuel). Thermodynamisch sind Theta-Lösemittel schlechte Lösemittel kurz vor der Fällung des Polymers (z. B. at-Polystyrol in Cyclohexan bei 34,5 °C; $\Delta H_{\text{exz.}} - T \Delta S_{\text{exz.}} = 0$).

Gute Lösemittel weiten ein Knäuel auf. Dies kann durch einen Aufweitungsfaktor α berücksichtigt werden, um den der Trägheitsradius bzw. der Fadenendabstand vergrößert wird ($\alpha \geq 1$). Der Exponent der Molmasse von 0,5 nimmt dann einen Wert von 0,59 an. Da in guten Lösemitteln langreichende Kräfte dominieren, werden die Trägheitsradien kaum von lokalen Effekten, d. h. auch Taktizitätsunterschieden beeinflusst. Daher besitzen sonst gleiche Polymere mit unterschiedlicher Taktizität in guten Lösemitteln in etwa gleiche Trägheitsradien.

2.2 Eigenschaften von Polymerverbindungen in flüssiger und fester Phase

2.2.1 Flüssiger bzw. gelöster Zustand von Polymeren

Mischungen zweier Komponenten, z. B. zweier Lösemittel bzw. Lösemittel und Polymer, können in ideale und nicht ideale (z. B. reguläre, irreguläre) Mischun-

3 Technische Herstellung von Polymeren

Prinzipiell kann fast jede in der niedermolekularen Chemie übliche Reaktion, die Moleküle miteinander kovalent verknüpft, zum Aufbau von Polymeren eingesetzt werden. Durch die Verwendung unterschiedlicher Monomere, die wiederum eine Vielzahl unterschiedlicher funktioneller Gruppen enthalten und somit polymeranalog weiterreagieren können, ergibt sich eine fast unüberschaubare Anzahl prinzipiell herstellbarer Polymerverbindungen. Molmasse, Molmassenverteilung und Taktizität beeinflussen zusätzlich in starkem Maße die Eigenschaften des Polymers und tragen zu weiteren Variationen bei.

Insgesamt erreichte die Weltproduktion im Jahre 2014 ein Niveau von ca. $311 \cdot 10^6$ t an Kunststoffprodukten [23]. Aus dieser großen Zahl an Möglichkeiten zur Herstellung unterschiedlicher Polymere werden in diesem Abschnitt nur die von großtechnischer Relevanz vorgestellt. Massenkunststoffe werden einzeln diskutiert; im Teil 3.8 Reaktivsysteme wird auf Verbindungen und Vorprodukte mit speziellen reaktiven Gruppen eingegangen.

3.1 Kohlenwasserstoffe

3.1.1 Poly(ethylen) PE

Polyethylen wurde 1933 mehr oder weniger zufällig bei der Fa. ICI entdeckt. Die Monomersynthese des zugrunde liegenden Ethylens (Ethens) erfolgte ursprünglich durch partielle Hydrierung von Carbidacetylen, durch Dehydratisierung von Ethanol oder durch Isolierung aus Koksofengas. Heute wird Ethen durch thermische Spaltung (Cracken) gesättigter Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Erdöl, Erdgas hergestellt. Hieraus wird Polyethylen im Wesentlichen nach zwei grundsätzlich verschiedenen Verfahren erzeugt:

1. Hochdruckpolymerisationsverfahren, das bei Drücken von 1400 bis 3500 bar arbeitet und sogenanntes Weichpolyethylen (Low Density Polyethylen, LDPE) liefert (Jahresverbrauch in Europa 2014: $8,0 \cdot 10^6$ t [23]) und
2. Niederdruckpolymerisationsverfahren, das bei Drücken von < 75 bar arbeitet und Hartpolyethylen (High Density Polyethylen, HD-PE) sowie andere lineare Typen bildet (Jahresverbrauch in Europa 2014: $6,0 \cdot 10^6$ t [23]).

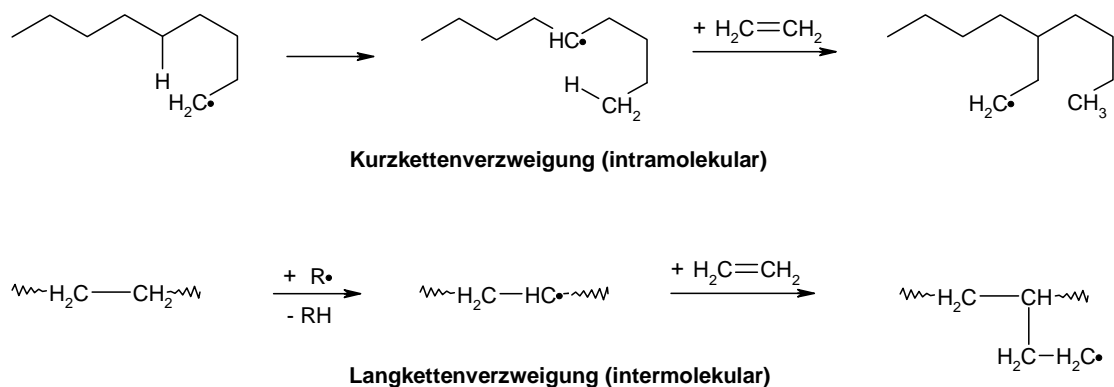


Abbildung 62: Entstehung von Verzweigungen des Poly(ethylen)s

Art und Anzahl von Verzweigungen führen verfahrensbedingt zu unterschiedlicher Dichte und unterschiedlichem Eigenschaftsprofil (Tab. 16). Langkettenverzweigungen entstehen durch intermolekulare Übertragung, Kurzkettenverzweigung durch intramolekulare Übertragungsreaktion (Abb. 62).

Tabelle 16: Kenngrößenvergleich verschiedener PE-Typen (nach [13])

Eigenschaften	LD-PE	LLD-PE	HD-PE
Molekulargewicht g/mol	30000–50000	Bis > 1000000	Bis > 1000000
Dichte in g/cm ³	0,91–0,924	0,925–0,94	0,94–0,96
Erweichungspunkt in °C	105–115	123	127–135
Gebrauchstemperatur in °C	70	70–90	80
Härte	Weich	Weich	Hart
Molekularer Aufbau	Verzweigt	Linear	Linear
Verzweigungsart	Kurz- u. Langketten	Kurzketten	Wenig Kurz- u. Langketten
Kristallinität	Wenig kristallin (> 50 % amorph)	Wenig kristallin	Stark kristallin

3.1.1.1 Hochdruckpolyethylen LD-PE

Die radikalisch verlaufende Hochdruckpolymerisation wird sowohl diskontinuierlich in Rührkesseln (ca. 3 m³-Autoklaven mit bis 22 % Umsatz/Umlauf) als auch kontinuierlich in Rohrreaktoren (Länge ca. 1500 m; bis 36 % Umsatz/Umlauf) ausgeführt. Bei Temperaturen von 275 °C und Drücken von 280 MPa wird durch Initiatoren wie Sauerstoff oder Peroxide, vermutlich über die Ethylenhydroperoxid-Bildung und dessen Zerfall zu Hydroxylradikalen (OH·), die Polymerisation gestartet. Druck, Temperatur, Art des Initiators und Verweilzeit bestimmen das Ausmaß und Art an Verzweigungen und damit das Eigen-

schaftsprofil. LD-PE ist mit 40–150 kurzen Alkylseitenketten/1000 Einheiten durch viele Verzweigungen charakterisiert.

3.1.1.2 Niederdruckpolyethylen HD-PE und Copolymerisate

Die Polymerisation von Ethen an Übergangsmetallkatalysatoren bei niedrigen Drücken erzeugt Poly(ethylen)e hoher Dichte und breiter Molmassenverteilung. Die mittlere Kettenlänge liegt bei ca. 2000 Einheiten wobei nur 1–6 kurze Alkylseitenketten/1000 Einheiten entstehen. Spezial-Poly(ethylen)e wie das UHMW-PE (ultra high molecular weight PE) weisen über 100.000 Einheiten auf, während UL-PE (ultra linear PE) kaum noch Seitenketten besitzt und eine niedrige Molekulargewichtsverteilung hat.

Beim Ziegler-Verfahren wird bei niedrigem Druck mit den Katalysatorbestandteilen (z. B. $\text{TiCl}_4 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, aus dem sich in situ $\gamma\text{-TiCl}_3$ bildet) in Suspension polymerisiert (Fällungspolymerisation) und anschließend mit Ethanol und Wasser das entstandene Polymer von Katalysatorresten befreit.

Das Phillips-Verfahren arbeitet bei 200 °C ebenfalls in Suspension bei etwas höherem Druck (70 bar) mit Chromkatalysatoren (0,06 % CrO_3 auf SiO_2). Durch Zusatz von Wasserstoff kann die mittlere Molmasse eingestellt werden. Das erhaltene Polymer wird im Anschluss filtriert und steht nach Trocknung zur Verfügung (Kapazität von Produktionsanlagen: 400.000 t/a).

Werden bei der Polymerisation von Ethen z. B. in der Gasphase oder im Wirbelbett (Unipol-Verfahren) noch geringe Anteile an 1-Olefinen (Buten, Hexen, Octen) mit copolymerisiert, erhält man lineare Polyethylene (LLD-PE) niedriger Dichte. Die Copolymerisation von Ethen mit Propen liefert EPR-Kautschuke, die keine Doppelbindungen enthalten und daher eine besondere Licht- und Oxidationsstabilität aufweisen. Die Vulkanisation muss jedoch durch Übertragungsreaktionen mit speziellen Peroxiden vorgenommen werden.

Bei zusätzlichem Einsatz von Dienen entstehen EPDM-Kautschuke (z. B. Ethen, Propen, Butadien; s. a. Kap. 3.2.2.4 Kautschuke). Durch die unterschiedlichen Copolymerisationsparameter ($r_{\text{Ethen}} = 10$ $r_{\text{Propen}} = 0,025$) muss hierbei die Copolymerisation immer in einem Überschuss Propen ausgeführt werden.

Metallocen-Katalysatoren liefern ebenfalls Poly(ethylen)e niedriger Dichte, sogenannte lineare Metallocen-Poly(ethylen)e (mLLD-PE).

Durch Verschaltung von 2 Schleifenreaktoren oder Schleifenreaktor und Gasphasenreaktoren hintereinander können bei Einsatz von Ziegler-Katalysatoren Poly(ethylen)e mit sehr breiter bimodaler Molmassenverteilung mit erhöhter mechanischer Festigkeit erzeugt werden (Handelsnamen: Hostalen, Basell).

Die Verarbeitung als thermoplastischer Werkstoff erfolgt durch Spritzguss, Extrusion, Extrusionsblasen und bei Beschichtungen durch Flammsspritzen,

Wirbelsintern oder elektrostatisches Spritzen von Pulvern. Zur Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit kann Poly(ethylen) durch γ -Strahlen vernetzt (vernetztes PE, X-PE) werden.

Standard-Poly(ethylen) ist bei Raumtemperatur in praktisch allen Lösemitteln unlöslich und weist eine sehr gute Chemikalienbeständigkeit, sehr geringe Wasserdampfdurchlässigkeit, jedoch eine relativ hohe Durchlässigkeit für Gase und Aromastoffe auf. Bei höheren Temperaturen wird es von Aromaten und bestimmten Chlorkohlenwasserstoffen angegriffen bzw. gequollen. Hochmolekulare Poly(ethylen)e ($M > 10^6$ g/mol) zeigen bei hohem Orientierungsgrad z. B. nach Verstreckung extrem hohe Reißfestigkeiten.

Durch den teilkristallinen Polymeraufbau sind die Produkte nicht transparent, jedoch schlagzäh und weisen daher keinen Splitterbruch auf.

LD-PE findet als preiswerter Alltagskunststoff in vielen Bereichen Anwendung, so z. B. für Folien, Leitungen und Behälter aller Art (Eimer bis Öltanks). Die gute Chemikalienbeständigkeit und geringe Wasserdampfdurchlässigkeit macht PE (besonders HD-PE) als Material für Lager- und Transportbehälter – sei es für Wasser oder auch für flüssige organische und anorganische Chemikalien – besonders interessant (z. B. Flaschen, 1 m³-Container mit Stahlrohrrahmen, Tanks). LLD-PE findet ebenfalls Anwendung für Kabelummantelungen, Filme, Flaschen und Rohre. Niedrigmolekulares HD-PE wird in Form von Beschichtungssprays oder Druckfarben vermarktet. Allgemein begrenzt der geringe Schmelzpunkt von PE (je nach PE-Typ < 135 °C) den Einsatz als Behälter für Warmlagerungen.

3.1.2 Poly(propylen) PP

Propen als Monomer wird gemeinsam mit Ethen durch thermisches Spalten gesättigter Kohlenwasserstoffe erhalten. Die Produktion an Poly(propylen) belief sich in Deutschland 2011 auf $1,8 \cdot 10^6$ t [24]. Hierbei wurden ca. 30 % durch Gasphasenverfahren, 20 % im Slurryprozess und 50 % in Substanz hergestellt. Je nach eingesetztem Katalysator und Herstellungsbedingungen unterscheidet man eine Vielzahl von Poly(propylen)typen. Die radikalische Polymerisation von Propylen ist aufgrund der hohen Stabilität entstehender Allylradikale nur bis zu sehr niedrigen Molmassen möglich.

Die Polymerisation mit Ziegler-Katalysatoren (auf $MgCl_2$ -Träger fixiertes $TiCl_4$ in Kombination mit Trialkylaluminium), die zusätzlich Komplexmierungsmittel wie Ether, Ester oder Amine enthalten, liefert isotaktisches PP mit nur geringen Anteilen an ataktischem Material. Die Ausbeute ist so hoch, dass der geringe Anteil an Katalysator nach der Reaktion nicht abgetrennt werden muss. Katalysatoren neuerer Generationen werden aus $TiCl_4$ und Elektronendonatoren auf speziell vorbehandelten Kieselsäurepartikeln erzeugt. Durch Auswahl spezieller

Metallocenkatalysatoren auf Zirkoniumbasis sind sowohl it-Poly(propylen)e als auch st-Poly(propylen)e herstellbar (Abb. 63).

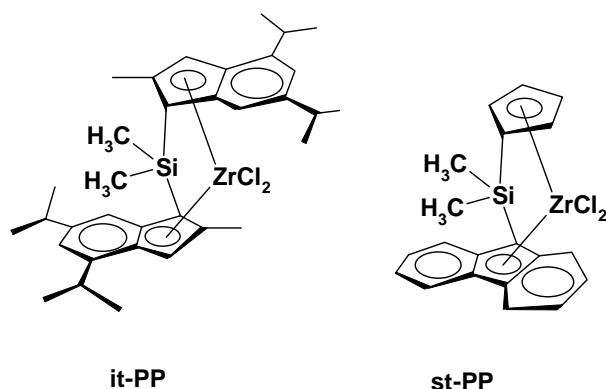


Abbildung 63: Metallocenkatalysatoren zur Herstellung von Poly(propylen) mit isotaktischer- bzw. syndiotaktischer Konfiguration

Isotaktisches PP (it-PP) – als wichtigster Poly(propylen)typ – kristallisiert als 3_1 -Helix (Kristallisationsgrad: 70–80 %), weist einen Schmelzpunkt von 176 °C und eine größere Zugfestigkeit auf, als das in Zickzackform kristallisierende Poly(ethylen).

Ataktisches PP (at-PP) ist hochverzweigt mit vielen Kopf-Kopf-Verkürpungen und damit nicht kristallisierend. Einsatz findet dieses Material als Bitumenzusatz und als Kleber.

Syndiotaktisches PP (st-PP) entsteht bei tiefen Temperaturen mit Katalysatoren auf Vanadiumbasis (VCl_4/Et_2AlCl) oder Metallocenverbindungen (Ausbeute: bis 60 t PP/kg Metallocen). Die Produkte sind hochtransparent, elastischer als it-PP und zeigen eine gute Wärmebeständigkeit mit einer Schmelztemperatur von ca. 160 °C.

Thermoplastische Elastomere sind durch Erzeugung blockartiger Strukturen aus ataktischem und isotaktischem Poly(propylen) mit Hilfe von Metallocenkatalysatoren herstellbar.

Die Glasstemperatur aller Poly(propylen)e liegt bei ca. – 8 °C. Durch die tertiären Kohlenstoffatome der Kette weist Poly(propylen) gegenüber Poly(ethylen) eine erhöhte Oxidationsempfindlichkeit auf.

Anwendungsgebiete von PP entsprechen denen von HD-PE. Die Glasstemperatur begrenzt jedoch die Anwendungen zu tieferen Temperaturen hin. Durch den etwas höheren Schmelzpunkt zeigen die Produkte eine verbesserte Wärmebeständigkeit. Der hydrophobe Charakter und die schlechte Benetzbarkeit machen PP (wie auch PE) für spezielle Anwendungen interessant, so z. B. für die Sportbekleidung mit Baumwolle (trockene Haut) oder Küchenartikel (Schüsseln, Becher, Tupperware®). Die Hauptanwendungsgebiete liegen jedoch im Bereich Verpackungen, Automobilbau, Haushaltsgeräte und Faserproduktion (Teppiche).

3.1.3 Poly(1-buten), Poly(isobutylen) und höhere Poly(1-olefin)e

1-Buten fällt beim Cracken von Erdöl als Nebenprodukt an und gibt bei der Polymerisation mit Ziegler-Katalysatoren neben ataktischem Material isotaktisches Poly(butylen). Wegen seiner hohen Reißfestigkeit findet es Verwendung als Rohre und Folienmaterial. Höhere Poly(1-olefine) sind wegen ungenügendem Eigenschaftsprofil technisch weniger interessant.

Isobuten ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$) wird überwiegend aus Crackgasen gewonnen, daneben kann es auch durch Dehydratisierung von t-Butanol erzeugt werden. Polymere werden durch kationische Polymerisation mit Bortrifluorid ($\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$) bei Temperaturen von $-80\text{ }^\circ\text{C}$ oder mit HCl/AlCl_3 ($\text{H}^+\text{AlCl}_4^-$) als Katalysator hergestellt. Poly(isobutylen) (PIB) kristallisiert erst unter Zugspannung in 3_1 -Helix. Niedrige zwischenmolekulare Kräfte und eine niedrige Glas temperatur von $-70\text{ }^\circ\text{C}$ führen bei vernetztem Poly(isobutylen) zu einem Kautschuk-artigen elastomeren Verhalten. Butylkautschuke (IIR) sind Copolymere mit geringen Anteilen an Isopren, die aufgrund vorhandener Doppelbindungen mit Schwefel vulkanisiert werden können. Einsatzgebiete der Poly(isobutylen)e sind Folien, Kitte, Motoröl, Klebstoffe und Kaugummi.

3.1.4 Poly(acetylen)

Durch Polymerisation von Ethin (Acetylen) entsteht je nach Temperatur Poly(acetylen) mit an der verbleibenden Doppelbindung unterschiedlichen Gehalten an cis- bzw. trans-ständiger Kette. Bei hohen Temperaturen ist die Bildung von trans-Polymeren bevorzugt. Alle Polyacetylen-Typen sind hochkristallin, unlöslich und unschmelzbar und können spontan intermolekular quervernetzen. Trans-Polymere liefern schwarz-metallisch glänzende Filme, bei denen durch Dotierung mit J_2 , BF_3 oder AsF_5 die Leitfähigkeit von 10^{-9} auf $> 10^3$ S/cm gesteigert werden kann. Aufgrund der unzureichenden Stabilität gegen Luft ist Poly(acetylen) nicht ohne weiteres als elektrischer Leiter/Halbleiter einsetzbar. Auf metallische Substrate aufgebraachte dünne Primärschichten bewirken eine gute Haftung für nachfolgende Beschichtungsmaterialien.

3.2 Polyvinylverbindungen

3.2.1 Poly(styrol) (PS)

Styrol wird zum größten Teil durch katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol gewonnen. Der Verbrauch in Europa betrug 2014 ca. $2 \cdot 10^6$ t [23]. Styrol kann radikalisch, ionisch, sowie mit Ziegler- oder Metallocenkatalysatoren polymerisiert werden. Ca. 40 % des Styrols werden zu Homopolymerisaten und 60 % zu Co

polymeren mit Vinylverbindungen wie Acrylnitril (SAN), Butadien (SBR) oder Acrylnitril/Butadien (ABS) verarbeitet.

Bei der Homopolymerisation spielt die radikalische Polymerisation zu ataktischem Poly(styrol) die größte Rolle, wobei hier zwischen der thermisch induzierten Substanzpolymerisation und der Suspensionspolymerisation unterschieden wird.

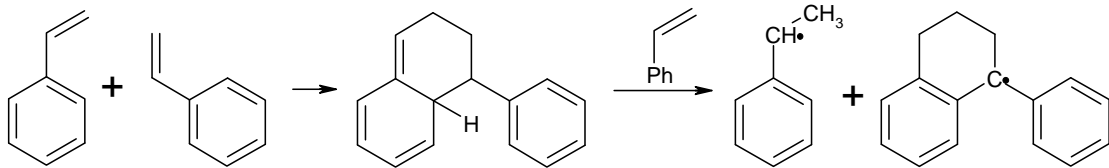


Abbildung 64: Thermisch induzierte radikalische Polymerisation von Styrol

Die thermisch induzierte Substanzpolymerisation wird kontinuierlich in Türmen durchgeführt, in denen die Temperatur von oben nach unten von ca. 100 °C auf 220 °C zunimmt. Die Verweilzeit beträgt ca. 24 Stunden. Hierbei bilden sich durch Diels-Alder-Addition geringe Anteile an 1-Phenyltetralin, dessen dibenzylischer Wasserstoff leicht Radikale bilden kann und durch Addition an Styrol eine Kettenpolymerisation auslöst (Abb. 64). Bis zu hohen Umsätzen lässt sich die thermische Polymerisation durch eine Reaktion 1. Ordnung beschreiben. Die Reaktionsenthalpie beträgt hierbei 700 kJ/kg.

Neben Turmreaktoren haben sich zur Polymerisation auch Rohreaktoren und kontinuierlich durchflossene Rührkessel durchgesetzt. Die Suspensionspolymerisation erfolgt diskontinuierlich, z. B. mit Initiator-Systemen aus Dibenzoylperoxid und t-Butylperbenzoat.

Isotaktisches PS kann durch Insertionspolymerisation mit Ziegler-Katalysatoren hergestellt werden und besitzt einen hohen Schmelzpunkt von 230 °C. Syndiotaktisches PS erhält man mit stereospezifischen Metallocenkatalysatoren aus Cyclopentadienyltitan (Ti(III)), aktiviert mit Methylaluminoxan (vgl. Kap. 1.4.3). Es zeigt bei sehr geringer Wasseraufnahme ähnliche Eigenschaften wie Polyamid 6.6, ist teilkristallin, hat einen Kristallitschmelzpunkt von ca. 270 °C und wurde erst 1998 auf den Markt gebracht. Die anionische Polymerisation von Styrol wird bei der Herstellung von Blockcopolymeren eingesetzt.

Poly(styrol) aus radikalischer Polymerisation ist durch den ungeordneten taktischen Einbau nicht kristallisierbar und daher glasklar; es hat eine Glas-temperatur von 100 °C und wird als Massenkunststoff z. B. zur Herstellung von Einwegverpackungen, Einweggeschirr, CD-Hüllen und Spielzeug eingesetzt.

Industriell nutzt man expandiertes Poly(styrol) (EPS) als Verpackungs- und Isoliermaterial, wobei die niedrige Erweichungstemperatur den Einsatz bei höherer Temperatur verhindert (keine Dämmung von Sonnenkollektoren). Die Herstellung erfolgt durch Suspensionspolymerisation mit Pentan als Treibmittel. Hierbei erhält man feine Granulate, die bei 105 °C über ein Vorschäumverfahren und anschließenden Pentan/Luftaustausch zu Platten verarbeitet werden. Die zugrunde liegende Kugelstruktur ist in den Platten nach wie vor sichtbar. Im Gegensatz hierzu liefert das Styroform-Verfahren mit Spezialextrudern und Treibmittelzusatz (FCCl_3) bei Verarbeitungstemperaturen von 120 °C homogene Styroporplatten mit Rohdichten von 20–30 kg/m³. Entsprechend hergestellte Platten sind einheitlich ohne Kugelstruktur.

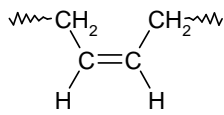
3.2.2 Dienpolymerisate aus Butadien, Isopren und Chloropren

3.2.2.1 Poly(butadien)

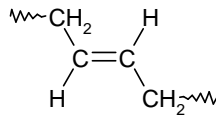
Butadien wird technisch durch Cracken von Naphtha/Erdöl/Gasöl bzw. durch oxidatives Dehydrieren von Butan/Buten bei Temperaturen von 620 °C an Magnesium/Eisenoxid-Katalysatoren gewonnen. Die Produktionskapazität liegt weltweit bei ca. $8,5 \cdot 10^6$ t/a [3]. Poly(butadien) lässt sich anionisch, radikalisch, durch Ziegler-Natta-Polymerisation in Substanz oder in Emulsion herstellen. Je nach Verfahrensbedingungen verläuft die Polymerisation über beide Doppelbindungen zu 1,4-Polydienen oder über nur eine Doppelbindung zu 1,2-Polydienen mit unterschiedlicher Taktizität (Tab. 17). Die Glasübergangstemperatur des Butadienkautschuks variiert mit dem Gehalt an 1,2- bzw. 1,4-Strukturen. Je höher der 1,2-Gehalt, desto höher ist die T_G (Abb. 65). Dieser Zusammenhang ist weitgehend linear ($T_G = -106 + 71 \cdot \text{Molenbruch Vinylseitenketten}$).

Tabelle 17: Einfluss der Herstellbedingungen auf die Konstitution von Poly(butadien)

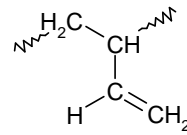
Initiator	1,4-Verknüpfung	1,2-Verknüpfung	Anwendung / Besonderheiten
Natrium in KW (anionisch)	30 % 1,4-cis	70 %	Buna, bis 1939
Cobalt/Neodym (anionisch)	96 % 1,4-cis	Gering	BR-Kautschuke
Na-isopropylat/Allylnatrium (anionisch)	65-85 % 1,4-trans	< 1 %	Alfin (von Alkohol und Olefin-Initiator)
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ / Fettsäuren / Mercaptan	62 % 1,4-trans	19 %	Emulsionspolymerisation
p-Menthanhydroperoxid + FeSO_4 + Natriumformaldehydsulfoxylat	70 % 1,4-trans	16 %	Emulsion bei 5 °C mit Styrol als Comonomer
$\text{VCl}_3/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ Ziegler-Natta-Polymerisation	> 95 % 1,4-trans	< 1 %	Hochwertige Produkte, Reifen
Cobaltverbindungen/ R_2AlCl	99 % 1,4-cis	< 1 %	Vernetzen mit Luft- O_2 wie Alkydharze



1,4-cis-Verknüpfung



1,4-trans-Verknüpfung



1,2-it, st-Verknüpfung

Abbildung 65: Konstitution von Poly(butadien)

Entscheidenden Einfluss auf die Konstitution hat neben dem Katalysatorsystem auch die Polymerisationstemperatur. Bei höheren Temperaturen werden z. B. bei der radikalischen Emulsionspolymerisation auf Kosten der trans-1,4- vermehrt cis-1,4-Strukturen gebildet (ca. 21 % bei 70 °C gegenüber 5 % bei – 33 °C).

Neben Homopolymeren wird Butadien zumeist mit 20 bis 40 % Styrol copolymerisiert. Entsprechende Butadien-Styrol-Copolymere (SBR) werden in großen Mengen als Elastomere eingesetzt. Polymerisationsgrade werden mit Kettenüberträgern wie Dodecylmercaptan auf ca. 10^5 g/mol eingestellt.

Wird die Copolymerisation in Emulsion durchgeführt ($r_S = 0,78$, $r_B = 1,39$), entstehen Copolymere mit fast statistischem Einbau. Das erhaltene Copolymer weist nur eine Glasübergangstemperatur T_G von ca. – 30 bis 50 °C auf. Erfolgt die Copolymerisation in Lösung ($r_S = 0,004$, $r_B = 12,5$), werden zunächst nur Butadien-homopolymerketten gebildet, die zum Schluss der Reaktion nach einer Mischphase in fast reine Styrolblöcke übergehen. Derartige Blockstrukturen weisen 2 Glasübergangstemperaturen von T_G : – 90 °C und T_G : 90 °C auf.

Die entstandenen Polymere werden für die Endprodukthanwendung noch durch Vulkanisation mit Schwefel bei Temperaturen von > 150 °C vernetzt.

Eine typische Rezeptur zur Produktion von Laufflächen von Autoreifen sieht wie folgt aus (Tabelle 18):

Tabelle 18: Typische Rezeptur für die Vulkanisation eines Autoreifen

100 Teile	SBR (Elastomer)
3 Teile	Schwefel (Vernetzer)
0,3 Teile	Diphenylguanidin $\text{HN}=\text{C}(\text{NH-Ph})_2$ (Beschleuniger)
40 Teile	Ruß (Füllmaterial billig, hebt die Eigenschaften an)
10 Teile	Mineralöl (Weichmacher)
10 Teile	Zinkoxid (Aktivator)
1 Teil	Phenyl-naphthylamin (Sauerstoffabfänger)

Chemisch erfolgt die Vernetzung durch ionische Reaktion von Schwefel an allylständigen Methylengruppen (Heißvulkanisation). Daneben kann auch mit

Schwefeldichlorid ohne Temperaturzufuhr über die Doppelbindungen vernetzt werden (Kaltvulkanisation) (Abb. 66).

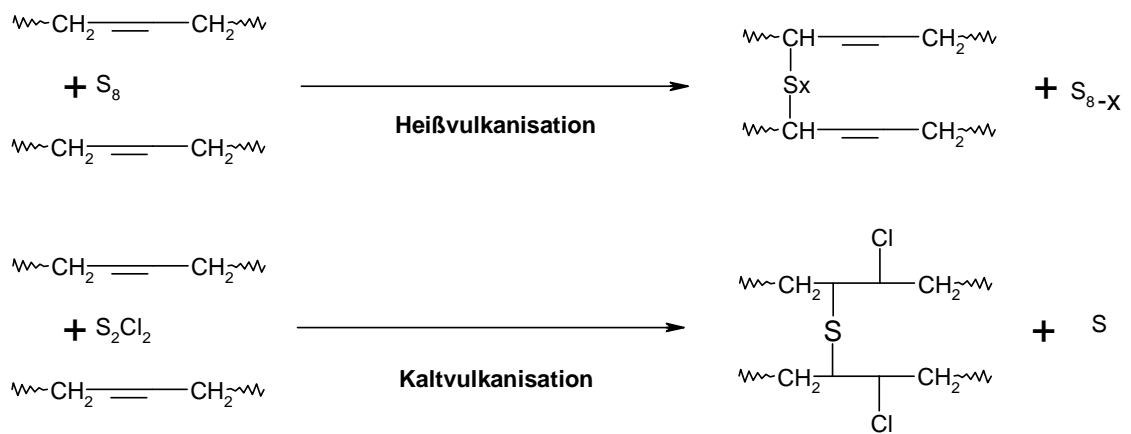


Abbildung 66: Heiß- und Kaltvulkanisation

Auch Copolymere mit Acrylnitril, sogenannte Nitrilkautschuke (NBR), haben großtechnische Bedeutung. Hierbei lässt sich eine Mischung von 37 % Acrylnitril und 63 % Butadien azeotrop polymerisieren, d. h. dass die Zusammensetzung der Monomere sich während der Polymerisation nicht ändert, also nicht an einer Monomersorte verarmt. Allgemein gilt: je höher der Gehalt an Acrylnitril im NBR, desto bessere Ölbeständigkeit, jedoch verschlechterte Kälteelastizität weisen die Copolymere auf.

3.2.2.2 Poly(isopren)

Rohstoff zur Herstellung synthetischer Poly(isopren)e ist das aus der Naphtha-Crackung oder durch Dehydrierung von C₅-Isoalkanen/Isoalkenen erhältliche Isopren (CH₂=CCH₃-CH=CH₂). Entsprechend der Polymerisation von Butadien ist die Struktur der Poly(isopren)e durch das eingesetzte Polymerisationsverfahren bestimmt. So ist das Verhältnis an 1,4-trans- zu 1,4-cis-Anteilen stark temperaturabhängig und nimmt bei der radikalischen Polymerisation mit fallender Temperatur stark zu.

Natürlich vorkommendes 1,4-cis-Poly(isopren) (T_G: -73 °C) ist als Naturkautschuk bekannt, das 1,4-trans-Polymer (T_G: -58 °C) als Guttapercha. Fast der gesamte Naturkautschuk wird aus Latexsaft des Hevea-brasilienensis-Baums gewonnen (mittleres Molekulargewicht: 3 · 10⁵), Guttapercha kommt aus dem Latex von Palaquium gutta oder Mimusops balata (deutlich niedrigere Molekulargewichte). Die Weltjahresproduktion 1999 betrug ca. 10⁷ t [3]. Wie synthetisches Poly(isopren) wird auch Naturkautschuk zur Reifenproduktion eingesetzt und in der Regel klassisch mit Schwefel vulkanisiert.

Durch Erhitzen von Naturkautschuk auf Temperaturen über 250 °C erfolgt bei Protonenzusatz Molekulargewichtsabbau auf 2.000–10.000 g/mol und gleichzei-

tige Cyclisierung. Anwendungen findet derartiger Cyclokauschuk als Bindemittel für Lacke und Klebstoffe.

3.2.2.3 Poly(chloropren)

Chloropren ($\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$) wird beispielsweise durch Chlorierung von Butadien und anschließende Abspaltung von Chlorwasserstoff erhalten. Die Redox-Polymerisation beispielsweise mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ erfolgt in Emulsion und ist im Vergleich zur Isoprenpolymerisation um Größenordnungen schneller. Der 1,4-trans-Anteil liegt bei 70–90 %, wobei bis 15 % Kopf-Kopf-Verknüpfungen auftreten. Beim Abkühlen oder Verstrecken tritt Kristallisation auf, wodurch sich hohe Zugfestigkeiten einstellen.

3.2.2.4 Kautschuke

Kautschuke sind hochmolekulare plastische Stoffe, die durch Vernetzung (Vulkanisation) in den elastischen Zustand übergehen, ihre Löslichkeit in Lösemittel verloren haben, jedoch immer noch deutlich angequollen werden können. Im Allgemeinen versteht man unter Kautschuk das unvulkanisierte Rohprodukt, während Gummi das ausvulkanisierte Produkt bezeichnet.

Tabelle 19: Kautschuke im Überblick

Kautschuk	Symbol	Handelsnamen	Einsatzgebiete
Acrylkautschuk	ACM	Hytemp [®]	Öl- und oxidationsbeständige Dichtungen, Membranen
Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (Nitrilkautschuk)	NBR	Perbunan NT [®] , Baymod N [®]	O-Ringdichtung, Kraftstoffschläuche, Membranen, Puffer
Brombutylkautschuk	BIIR	Bayer Brombutyl [®]	Auskleidungen, Schläuche
Butadienkautschuk	BR	Buna CB [®] , Take-nate [®]	Reifen (Seitenflächen), Keilriemen, dickwandige Artikel
Butylkautschuk	IIR	Bayer Butyl [®]	Reifenschläuche, Schutzkleidung.
Chloroprenkautschuk	CR	Baypren [®]	Scheibenwischer, Elek.-Kabel
Chlorbutylkautschuk	CIIR	Bayer Chlorbutyl [®]	Schläuche für Klimaanlage
Ethylen-Propylen-Kautschuk	EPDM	Buna EP [®]	Autoscheibenprofile, Moosgummi, Fensterdichtungen
Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk	EVM	Levapren [®] , Levamelt [®]	Wetter- und ozonbeständige Dichtungen, Kabelisolierung
Fluorkautschuk	FKM	Kalrez [®] , Viton [®]	Spezialdichtungen
Hydrierter Nitrilkautschuk	HNBR	Therban [®]	Zahnriemen, O-Ringe
Naturkautschuk	NR	SMR [®]	Reifen
Styrol-Butadien-Kautschuk	SBR	Buna BL [®] , Krylene [®]	Autoreifen (Lauffläche), Förderbänder, Sohlen, Riemen
Silikonkautschuk	MVO	Silopren [®]	Für hohe Kältebeständigkeit, Spielzeug: „bouncing putty“

Man unterscheidet zwischen Naturkautschuken (Verbrauch 2011: ca. $11 \cdot 10^6$ t) und Synthetikautschuken (Verbrauch 2011: $14 \cdot 10^6$ t [26]) bzw. zwischen Allzweckkautschuken (Anteil: 85 %) wie NB, SBR, BR, Spezialkautschuken (Anteil: 13 %) wie NBR, EPDM, IIR, CR und Spezialitäten (Anteil: 2 %) wie ACM, HNBR, FKM. Eine Übersicht wichtiger Kautschuktypen und Anwendungen gibt Tabelle 19.

Kautschuke wie SBR, NBR, CR und NR werden bei Temperaturen von $5\text{ }^\circ\text{C}$ über 8–10 Stunden bei Latexgehalten von 25 % in Emulsion hergestellt. BR, IIR und EPDM werden aus Substanz bez. Lösung erhalten.

3.2.3 Poly(vinylacetat) und Folgeprodukte (Poly(vinylalkohol), Polyvinylacetale)

3.2.3.1 Poly(vinylacetat)

Vinylacetat, als Ausgangsstoff zur Herstellung von Poly(vinylacetat), wird heute ausschließlich durch oxidative Kondensation von Ethen an Essigsäure hergestellt. Frühere Verfahren verwendeten Acetaldehyd und Acetanhydrid bzw. Ethin und Essigsäure als Rohstoffe. 1996 wurden ca. $2,5 \cdot 10^6$ t Poly(vinylacetat) hergestellt [3]. Vinylacetat kann sowohl in Substanz als auch in Emulsion polymerisiert werden. Die Massepolymerisation erfolgt radikalisch bei Siedetemperatur des Monomers ($72,5\text{ }^\circ\text{C}$) und liefert wegen der Kettenübertragung zu den Estergruppen stark verzweigte Polymere mit Molmassen zwischen 35.000 und 200.000 g/mol.

Emulsions- und Suspensionspolymerisate liefern Poly(vinylacetat)e mit Molmassen über 300.000 g/mol und einer niedrigen Glastemperatur von ca. $28\text{ }^\circ\text{C}$. So erhaltene Dispersionen dienen als Kleb- und Lackrohstoffe, Holzleime sowie in sprühtrockneter Form als Betonzusatz. Copolymere mit Ethen dienen zur Kabelisolierung und als Verpackungsmittel für Tiefkühlkost.

3.2.3.2 Poly(vinylalkohol)

Vinylalkohol liegt als Enol in kleinen Mengen im Tautomeren-Gleichgewicht mit Acetaldehyd vor und kann so im Labor unter stetiger Verschiebung des Gleichgewichts durch Alkalialkoholat-Katalyse zu Polyvinylalkohol polymerisiert werden.

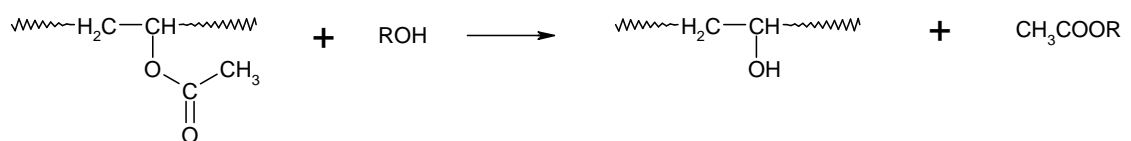


Abbildung 67: Umesterungsreaktion von Polyvinylacetat zu Poly(vinylalkohol)

4 Verfahren zur Herstellung und Wiederverwertung von Polymeren

4.1 Herstellung von Polymerverbindungen

Im Gegensatz zur technischen Herstellung von niedermolekularen organischen Verbindungen bedarf es bei der Fertigung von Polymeren aufgrund ihrer zum Teil ungewöhnlichen Eigenschaften einer besonderen Verfahrenstechnik.

Die Herstellung von Polymeren setzt besonders hohe Anforderungen an die Reinheit der Ausgangsstoffe (Verhinderung von Übertragungs- und Nebenreaktionen). Bei Stufenreaktionen ist die exakte Einhaltung der Stöchiometrie der Reaktionskomponenten Voraussetzung zur Erzielung hoher Molekulargewichte. Polymerisationsreaktionen verlaufen zumeist stark exotherm. Die Abfuhr der Wärme bei immer viskoser werdendem Reaktionsmedium ist hierbei zum Teil problematisch. Da je nach Reaktionsablauf, Medium und Reaktortyp unterschiedliche Polymere mit stark differierender Molekulargewichtsverteilung und unterschiedlichem Eigenschaftsniveau entstehen, muss bei den Herstellungsverfahren ein besonders Augenmerk auf eine gute Reproduzierbarkeit gelegt werden.

Im Gegensatz zu niedermolekularen Verbindungen sind die hergestellten Polymere zumeist hochviskos oder fest und lassen sich, bedingt durch die hohe Molmasse, nicht durch destillative Verfahren abtrennen oder reinigen.

Zum Erreichen des gewünschten Eigenschaftsniveaus von Polymeren haben sich daher viele spezielle Polymerisationsverfahren etabliert.

4.1.1 Lösungspolymerisation

In einem Lösemittel (Wasser oder organische Lösemittel) wird ein lösliches Monomer bzw. eine Monomerenmischung in ein lösliches Polymer überführt. Das Initiatorsystem ist zumeist ebenfalls löslich. Die Reaktionswärme kann aufgrund der niedrigen Viskosität der Lösung gut abgeführt werden. Da es umständlich ist, das Lösemittel nach der Herstellung abzutrennen, kommt dieses Verfahren zumeist dort zum Einsatz, wo die Polymerlösung direkt auch die Verkaufsform darstellt, so z. B. bei der Herstellung von Lack- und Klebstoffrohstoffen bzw. bei Produkten für die Imprägnierbranche.

4.1.2 Fällungspolymerisation

Im Gegensatz zur Lösungspolymerisation ist bei der Fällungspolymerisation das entstehende Polymer im Medium unlöslich. Es fällt während der Polymerisation aus und wird nach Reaktionsende durch Filtration abgetrennt. Die Trocknung der Polymere ist zumeist unkritisch, da die Verdünnungsmittel schlechte Löser darstellen und daher auch wenig am Polymer haften. Beispiele für die technische Herstellung von Polymeren durch Fällungspolymerisation sind die Acrylnitrilpolymerisation in Wasser, die radikalische Copolymerisation von Styrol mit Acrylnitril in Alkoholen und die kationische Polymerisation von Isobutylen in Methylchlorid.

4.1.3 Substanzpolymerisation (Massepolymerisation)

Die Polymerisation des Monomers wird bei der Substanzpolymerisation ohne Löse- oder Verdünnungsmittel durchgeführt. Das Monomer kann hierbei selbst als Löse- oder Fällungsmittel für das sich bildende Polymer dienen. Zur Substanzpolymerisation zählen auch lösemittelfreie Verfahren, in denen das Monomer in der Gasphase vorliegt (Gasphasenpolymerisation). Der Vorteil all dieser Verfahren ist, dass das Polymer in reiner Form entsteht und nicht von Lösemitteln/Fällungsmitteln befreit werden muss.

Probleme bereitet allerdings bei hochviskosen Reaktionsmedien die Wärmeabfuhr und die sich stark ändernde Reaktionskinetik (z. B. Geleffekt). Beispiele für Substanzpolymerisationen, bei denen das entstehende Polymer nicht im Monomer ausfällt, sind die Styrolpolymerisation (Turmverfahren), die radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat zur Herstellung von organischem Glas und die Herstellung von Poly(ethylen-terephthalat) durch Ethylenglykolabspaltung, d. h. Umesterung im Vakuum. Ethylen und Propylen lassen sich in der sogenannten Gasphasenpolymerisation polymerisieren, wobei die festen Polymerpartikel den Polymerisationsort bilden und nur das Monomer gasförmig vorliegt.

4.1.4 Suspensionspolymerisation (Perlpolymerisation)

Bei der Suspensionspolymerisation wird das Monomer mit einem hierin löslichen Initiator in einem nichtmischbaren Trägermedium (Wasser) dispergiert zur Polymerisation gebracht. Der Polymerisationsort ist das jeweilige Monomertröpfchen. Die Größe der Monomertröpfchen bestimmt die Dimension der Polymerpartikel. Durch Zugabe von Dispergatoren, aber auch durch die eingestellten Reaktionsbedingungen, kann die Teilchengrößenverteilung eingestellt werden. Die Kinetik der Polymerisation ist mit der der Substanzpolymerisation identisch (einschließlich Geleffekt). Beispiele für Suspensionspolymerisate sind Poly(styrol), Copolymere auf der Basis von Styrol und Acrylnitril sowie Poly(isopren).

4.1.5 Emulsionspolymerisation

Bei der Emulsionspolymerisation werden nahezu wasserunlösliche Monomere mit Hilfe von Emulgatoren und wasserlöslichen Initiatoren in Wasser als Medium polymerisiert. Das Monomer liegt zunächst in Tröpfchenform vor, ist jedoch auch in geringem Maße molekular im Wasser gelöst. Der Emulgator lagert sich ab einer bestimmten Konzentration (kritische Micellenkonzentration) zu Micellen zusammen, die nachfolgend langsam durch Monomerwanderung von den Monomertröpfchen über die Wasserphase in die Micellen mit Monomer gefüllt werden. Der wasserlösliche Initiator (meist ein Redoxsystem) startet in den Micellen bzw. mit den in der wässrigen Phase vorliegenden Monomeren die Polymerisation. Die Konzentration an Micellen ist um viele Größenordnungen (10^8) höher als die der Tröpfchen, wodurch eine Polymerisation in den Tröpfchen unwahrscheinlich ist. Mit fortschreitender Reaktion wachsen die Micellen (es bilden sich Latexteilchen) auf Kosten der Tröpfchen an. Die Tröpfchen werden durch das Abwandern der Monomermoleküle immer kleiner und verbrauchen sich (Abb. 115).

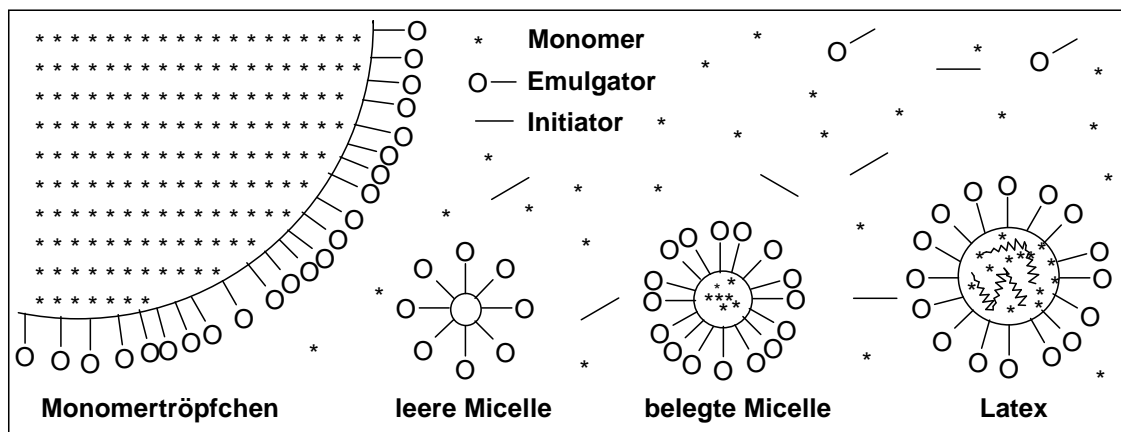


Abbildung 115: Auftretende Spezies bei der Emulsionspolymerisation

Zeitlicher Ablauf der Emulsionspolymerisation (Abb. 116):

Zu Beginn der Polymerisation (1. Phase) wächst die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit stetig an, da in immer mehr Micellen, die Monomere enthalten, die Kettenreaktion gestartet wird.

In der 2. Phase sind alle Emulgatormoleküle und ungefüllten Micellen zur Stabilisierung der vorhandenen wachsenden und mit Monomer gefüllten Micellen verbraucht. Es bilden sich keine neuen Monomeren enthaltenden Micellen mehr, da in dieser Phase die kritische Micellenkonzentration wieder unterschritten ist. Die Zahl der Reaktionsorte bleibt in dieser Phase konstant. Die geringe Größe der Micellen erlaubt nur jeweils das Wachstum eines Polymerradikals. Beim Eintritt eines weiteren Initiators bzw. eines Monomerradikals wird die in

der Micelle schon vorhandene wachsende Kette durch Kombination abgebrochen. So ist im zeitlichen Mittel nur die Hälfte der Latexteilchen mit einer wachsenden Kette besetzt, die andere Hälfte enthält kein Radikal. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ist somit in erster Linie abhängig von der Zahl der Micellen, d. h. von der Emulgatorkonzentration.

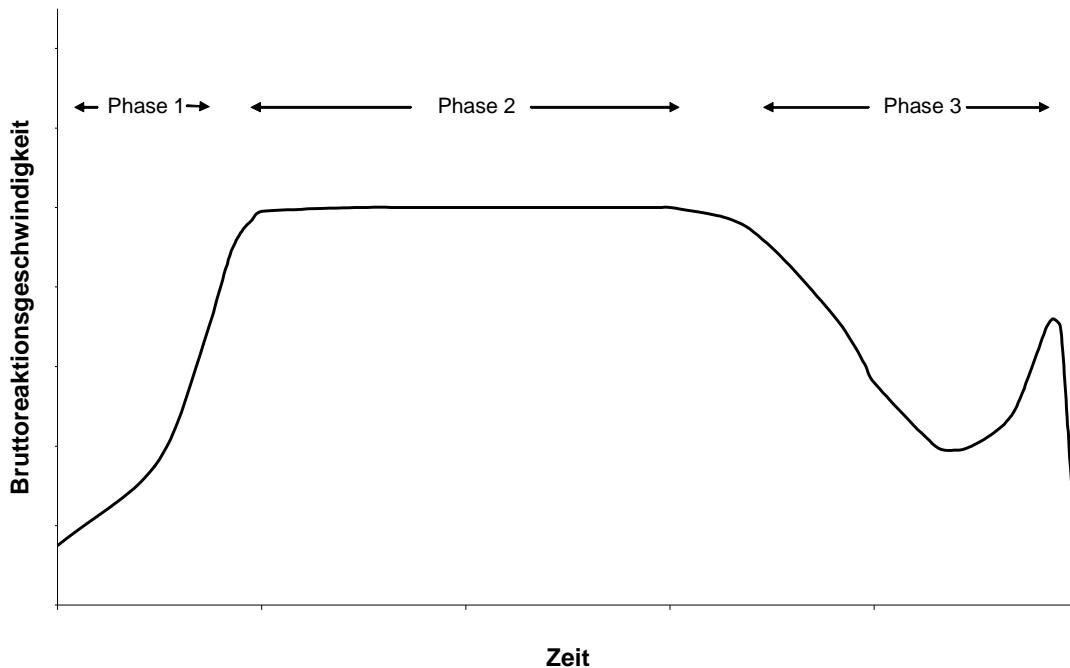


Abbildung 116: Verlauf der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit bei der Emulsionspolymerisation

Während der 3. Phase werden die Monomertröpfchen und zuletzt die in den entstehenden Latexteilchen vorhandenen Monomere verbraucht. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit nimmt linear ab. Sondereffekte, wie z. B. der Geleffekt erhöhen in dieser Phase kurzfristig die Geschwindigkeit.

Obige Ausführungen setzen eine Konzentration an Emulgatoren oberhalb der kritischen Emulgatorkonzentration voraus. Es sind jedoch auch Emulsionspolymerisationen unterhalb dieser Konzentration durchgeführt worden. Im Gegensatz zur Suspensionspolymerisation werden bei der Emulsionspolymerisation relativ kleine Polymerteilchen erzeugt.

Durch die niedrige Viskosität der Emulsion lässt sich die Reaktionswärme gut abführen. Die Konzentration der emulgierten Masse (zuerst Monomer, dann Polymer) kann bis zu 60 % betragen. Nachteilig ist, dass sich Inhaltsstoffe wie Emulgatoren und Initiatorreste in den hergestellten Polymeren wiederfinden. Das Verfahren wird vielfältig eingesetzt, so beispielsweise zur Herstellung von

Styrol/Butadien- und Acrylnitril/Butadien-Copolymeren, Poly(chloropren), Poly(vinylchlorid), Poly(vinylacetat) sowie Poly(methylmethacrylat).

4.1.6 Reaktortypen zur Herstellung von Polymeren

Besonders in batch-Fahrweise ist der Rührkessel aufgrund seiner hohen Flexibilität der bevorzugte Reaktortyp (Tabelle 20). Hiermit können unterschiedlichste Volumina, Drücke und Verweilzeiten verwirklicht werden. Die Durchmischung kann jedoch bei großen Rührkesseln und hohen Viskositäten der Reaktionsmischung trotz Einsatz spezieller Rührer ein Problem darstellen.

Als Kontreaktor weist der Rührkessel ein sehr breites Verweilzeitspektrum (Kurzschluss des Zu- und Ablaufs) auf, wodurch beispielsweise bei Stufenreaktionen Polymere mit sehr breiter Molekulargewichtsverteilung resultieren. Engere Verteilungen sind mit Rührkesselkaskaden (z. B. 3 bis 6 hintereinandergeschaltete Rührkessel) erreichbar, wobei Rohrreaktoren mit turbulenter Pfropfenströmung die engste Verweilzeitverteilung aufweisen. Mit diesem Reaktortyp können Reaktionen unter sehr hohem Druckniveau durchgeführt werden. Die Gesamtverweilzeit ist jedoch durch die Rohrlänge begrenzt. Durch die große Oberfläche kann gut entstandene Reaktionswärme abgeführt werden, was im Gegensatz hierzu bei großen Rührkesseln aufgrund des ungünstigen Oberflächen/Volumenverhältnisses ein Problem darstellt. Die Modifikation des Rohrreaktors als Schleifentyp erhöht die mögliche Reaktionszeit, verbreitert jedoch auch das Verweilzeitspektrum (Verhältnis Durchsatz/Umlaufstrom = 1 : 20–40).

Beim Einsatz von Rührkessel/Rohrreaktorkombinationen können zunächst im Rührkessel durch Wahl von Verweilzeit und Initiatormenge mittlere Umsätze mit moderaten Viskositäten eingestellt werden, die dann im nachgeschalteten Rohrreaktor bis zu sehr hohen Umsätzen fortgeführt werden können.

Wirbelschichtreaktoren werden für Gasphasenreaktionen bei der Polyolefinsynthese eingesetzt. Hierbei strömt das gasförmige Monomer ggf. gemischt mit Inertgasen von unten in ein vertikales Rohr, in dem die Polymerpartikel mit Katalysator in einem fluidisierten Zustand gehalten werden. Zumeist werden nur wenige Prozent an Monomerumsatz pro Umlauf erreicht. Der Gasstrom wird am Kopf verlangsamt und nach Aufbereitung in den Reaktor zurückgeführt. Die in der Wirbelschicht auf dem Katalysator wachsenden Polymerpartikel werden kontinuierlich entnommen. Entstandene Reaktionswärme wird über den Gasstrom abgeführt.

Knetreaktoren sind für die Herstellung von Polymeren sehr hoher Viskosität ausgelegt. Neben der Reaktion können mit Knetreaktoren auch gleichzeitig Entgasungen und Compoundierungen durchgeführt werden.

Blasenreaktoren werden zur Herstellung von Polymerkügelchen (Perlpolymerisation) eingesetzt. Zunächst werden in der homogenen Phase (Wasser) durch feine Düsen Monomertröpfchen erzeugt, die dann mit Katalysator versetzt zu Polymeren reagieren. Die erzeugte Wärme kann gut über die wässrige Phase abgeführt werden.

Beim Gießformen (z. B. für hochmolekulare Acrylgläser oder bei der Herstellung von Polyurethanformkörper) erfolgt die Reaktion in der Form. Probleme bereiten hier die Wärmeabfuhr und Schrumpfvorgänge.

Tabelle 20: Polymerisationsreaktoren (nach Keim 2006 [20])

Reaktor-typ	Phase	Fahr-weise	Verteil-ung	Volumen [m ³]	Druck [< bar]	Visko-sität	Anwendung
Rührkessel	Lösung Emulsion	Batch konti	Eng - breit	1–50	2500	Nied- rig	PVC, PMMA, PS, ABS, PTFE, PC
Rührkessel- kaskade	Lösung Emulsion	Konti	Mittel	1–16	16	Nied- rig	ABS, SBR, SAN, NBR, EPDM
Rohr- reaktor	Lösung Emulsion	Konti	Eng	> 0	3500	Hoch	PS, PMMA, HD-PE, LD- PE, PA
Rohrreak- torschleife	Lösung Emulsion				100		
Rührkessel- Rohr-Kom- bination	Lösung Emulsion	Konti	Eng - breit	1–50		Hoch	PS, PMMA, PC
Wirbel- schicht	Gasphase	Konti	Breit	< 500	100	Fest	PP, HDPE, LLDPE
Knetreaktor	Lösung	Batch konti	Breit	< 1	10	Hoch	PA
Blasensäu- len/Slurry- Reaktor	Emulsion	Konti	Eng	< 120	30	Nied- rig	PVC
Gieß- formen	Lösung	Batch		< 1	1	Fest	PMMA, PUR

4.2 Wiederverwertung von Kunststoffergezeugnissen

Polymerwerkstoffe haben sich durch ihr hervorragendes Eigenschaftsniveau eine unüberschaubare Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten erobert (Bau-, Landwirtschaft- und Automobilsektor, Elektro-, Möbel- und Spielwarenindustrie, Haushaltswaren und Verpackungen). 2011 betrug der Verbrauch an Kunststoffen in Deutschland über $11,8 \cdot 10^6$ t [24]. Die unterschiedlichsten Anwen-

dungsfelder führen zwangsläufig zu einer stark differierenden Lebensdauer (Nutzungsdauer) der Kunststoffprodukte. Ca. 25 % haben eine Lebensdauer unter einem Jahr, 60 % von mehr als 8 Jahren und spezielle Erzeugnisse im Baubereich werden länger als 50 Jahre eingesetzt.

Nach ihrem Gebrauchseinsatz stehen für die Altkunststoffe prinzipiell drei unterschiedliche Verwertungswege zur Verfügung [22]:

1. Werkstoffrecycling,
2. Rohstoffrecycling,
3. Energetische Verwertung.

Der genutzte Verwertungsweg hängt in erster Linie von der Reinheit und Art des Altkunststoffs ab. Zumeist verhindern ökonomische, aber auch ökologische Aspekte eine direkte Verwertung des Werkstoffs. Zur Nutzung der Kunststoffabfälle müssen diese durch manuelle und mechanische (Sieben, Windsichten, elektrostatische und magnetische Methoden) Verfahren vorsortiert und getrennt werden. Detektionsverfahren wie Infrarotspektroskopie, Röntgenabsorptionsverfahren und optische Bilderkennung unterstützen den Sortierprozess bzw. machen ihn erst wirtschaftlich. Nach der Vorsortierung, Zerkleinerung und Reinigung der Kunststoffabfälle erfolgt beim Wertstoffrecycling eine weitere Auftrennung in die Einzelkunststoffe. Verfahren wie Dichtentrennung, Lösemittel-trennung, elektrostatische Trennung und Flotation haben sich hier bewährt. Ziel ist die Bereitstellung sortenreiner Kunststofffraktionen.

4.2.1 Wertstoffrecycling

Beim Wertstoffrecycling wird der Altkunststoff direkt durch Umschmelzen zu neuen Produkten verarbeitet. Nur für sortenreine und saubere Kunststoffabfälle in großer Menge ist das Wertstoffrecycling wirtschaftlich und der unvermeidliche Eigenschaftsverlust der entstehenden Recyclisatprodukte vertretbar. Zumeist werden deshalb nur die Kunststoffabfälle der Industrie direkt dieser Verwertung zugeführt.

Für einige Kunststoffe und Polymerprodukte haben sich spezielle Aufbereitungsverfahren etabliert. Fenster, Fußböden oder Dachbahnen aus PVC können selektiv wiederverwertet werden. Weich-PVC (z. B. aus Kabelummantelungen) kann in Methylethylketon gelöst und so von Farb- und Füllstoffen, Stabilisatoren, Katalysatorresten sowie Verunreinigungen befreit werden. Nach Ausfällen und Trocknen steht das gewonnene PVC in (gegenüber einfachen Sortierverfahren) guter Qualität zur Wiederverwendung zur Verfügung.

Saubere Polyurethanabfälle, z. B. direkt aus der Verarbeitung (Herstellung von Dämmmaterialien bzw. Integralschäumen), können zerkleinert dem Produktionsprozess zurückgeführt und wiederverwertet werden. Ebenfalls möglich ist

ein Klebpressen von derartigen Abfällen mit Klebzusätzen zu holzähnlichen Pressplatten.

Insgesamt lassen sich jedoch nur geringe Mengen (< 20 %) an Altkunststoff direkt einer Wertstoffverwertung zuführen.

4.2.2 Rohstoffrecycling

Beim Rohstoffrecycling werden Altkunststoffe in ihre Ausgangssubstanzen oder in chemische bzw. petrochemische Rohstoffe gespalten und können als solche zur Herstellung neuer Polymere genutzt werden.

Fertigprodukte auf der Basis von Polykondensaten lassen sich mit Wasser, Methanol, Ethylenglykol oder Ethanolamin bei relativ milden Bedingungen spalten und in ihre Ausgangsverbindungen zerlegen. Polyurethane werden so mit Wasser in Ausgangspolyole, Kohlendioxid und den Isocyanaten zugrunde liegende Amine aufgespalten. Polyamide lassen sich ebenfalls durch Hydrolyse oder Alkoholyse in die Ausgangsstoffe umwandeln. Bei der Verwertung gebrauchter Teppichfasern auf Basis von Polyamid 6 wird technisch durch basisch katalysierte Hydrolyse bei höherer Temperatur und Druck Caprolactam erhalten, das nach Reinigung erneut zur Polymerbildung eingesetzt wird. Die Methanolyse (Retro-Polykondensation) von Poly(ethylenterephthalat) liefert nahezu quantitativ Terephthalsäuredimethylester und Ethylenglykol (Recycling von PET-Getränkeflaschen). Poly(oxymethylen) lässt sich großtechnisch thermisch in saurer Umgebung zu Formaldehyd (bzw. Trioxan) depolymerisieren und erneut zur Polymerisation nutzen.

Bei der Wiederverwertung teilverschmutzter Altkunststoffe und Verpackungsmaterialien aus dem Hausmüll bzw. bei Mischungen unterschiedlichster Polymerprodukte sind Aufarbeitungsverfahren wie Pyrolyse, Thermolyse, Hydrierung sowie die Synthesegaserzeugung ggf. im Hochofenprozess entwickelt worden.

Pyrolyse und Thermolyse arbeiten unter Luftausschluss bei Temperaturen von 350 bis 900 °C. Es entstehen Pyrolyseöle (40–70 %), Prozessgase (20–50 %), mineralische Rückstände und Koks (bis 10 %). Beim Thermolyseverfahren wird das Chlor aus PVC-Produkten als HCl abgetrennt und zur Salzsäureherstellung genutzt. Nach weiterer Spaltung der Gase in Steamcrackern kann das erzeugte Ethylen oder Propylen als Rohstoff wiederverwertet werden. Die anfallende Aromatenfraktion kann weiter in ihre Bestandteile getrennt werden, hochsiedende Öle lassen sich zu Koks umsetzen oder zu Synthesegas aufarbeiten.

Bei der Hydrierung werden bei Temperaturen von ca. 450 °C zuvor erzeugte Polymerabbauprodukte bei einem Druck bis 300 bar hydriert. Es entstehen überwiegend gesättigte Kohlenwasserstoffe, HCl (aus PVC) und NH₃ (aus Polyamiden bzw. Polyurethanen).

Bei der Synthesegaserzeugung wird der Kunststoffabfall mit unterschüssigen Mengen an Sauerstoff zu Wasserstoff, CO und Kohlenwasserstoffe zersetzt und in einer Methanolanlage zu Methanol umgesetzt. Die Synthesegaserzeugung aus Kunststoffabfällen kann auch direkt in einem Hochofen ablaufen und zur Verhüttung von Eisen genutzt werden.

4.2.3 Energetische Verwertung

Die in Kunststoffen enthaltene Energie ist mit der von reinem Erdöl vergleichbar. Daher liegt es nahe, diese zur Schonung der fossilen Brennstoffressourcen als Energielieferant zu nutzen. Hierbei eignen sich sowohl die direkte Verwertung durch Coverbrennung, z. B. in Zementöfen, die Verbrennung in Monoanlagen als auch eine vorgeschaltete Synthesegaserzeugung beispielsweise mit Sauerstoff. Hierbei werden keine großen Anforderungen an die Reinheit und Zusammensetzung des Verbrennungsguts gestellt. Problematisch können jedoch hohe Gehalte an Schwermetallen und PVC (entstehendes HCl) sein, die nachfolgend in einer Abgasreinigung eliminiert werden müssen.

Gegenüber dem Wertstoff- bietet das Rohstoffrecycling durch thermische Spaltverfahren eine Reihe von Vorteilen. Es können vermischte und verschmutzte Kunststoffe aus allen Anwendungsbereichen eingesetzt werden. Sortierung und Reinigung sind weniger aufwendig und kostengünstiger. Die entstehenden Wertstoffe sind universeller einsetzbar (Synthesegaserzeugung). Stößt das Rohstoffrecycling an seine Grenzen (zu starke Verschmutzung, Mischprodukte der Elektroindustrie, Sortierrückstände) ist die energetische Verwertung zur Entsorgung das Mittel der Wahl, da es zur Schonung der fossilen Brennstoffe beiträgt. Altkunststoffe stellen letztlich nur "recyclisierte fossile Brennstoffe" (schon einmal "gebrauchtes Erdöl") dar, die über einen Umweg zur Energieerzeugung genutzt werden.