

1

Grundlagen

1.1 Geschichte

Gummi, aus dem Reifen oder Schuhe hergestellt werden, ist keineswegs ein Produkt der Neuzeit. In Mittelamerika konnten die Olmeken¹⁾ schon vor den Mayas den Milchsaft des Gummibaums *Hevea brasiliensis*²⁾ zu einer elastischen Masse formen. Den Milchsaft, der nach indianischen Worten *cao* (Baum) und *ochu* (Träne oder fließen) als **Kautschuk**³⁾ bezeichnet wird, erhielten die Olmeken durch Anritzen der Baumrinde – eine Technik, die noch heute angewendet wird. Dieser Kautschuk besteht aus einem heterogenen Gemisch kleiner Polymerpartikel in Wasser, die nach Eintrocknen eine feste Masse ergeben. Dieses wasserundurchlässige Material wurde schon durch die Olmeken zum Imprägnieren der Kleidung und des Schuhwerks verwendet. Weiterhin konnten sie den Milchsaft durch Pflanzenenzyme und Hitze zu festen aber elastischen „Gummi“-Bällen formen, die nach der Eroberung Amerikas als Kuriosität nach Europa gelangten [1].

In der westlichen Welt wurde Kautschuk zuerst als reiner Nässeschutz z. B. zur Abdichtung von Regenkleidung verwendet. Der Tragekomfort dieser Mäntel muss eher schlecht als recht gewesen sein, im Sommer war das Material klebrig-weich, während es im Winter hart und brüchig wurde – trotzdem war deren Verwendung so allgegenwärtig, dass der Name des Herstellers im britischen Englisch noch heute als Synonym für einen leichten Regenmantel verwendet wird.⁴⁾ Im großen Maßstab wurde Kautschuk erst nach der Erfindung der **Vulkanisation** mit Schwefel verwendet. In diesem von Hayward erstmalig beschriebenen [2] und Goodyear im Jahre 1844 verbesserten Verfahren [3] wird der Kautschuk durch Erhitzen in Gegenwart von Schwefel in ein elastisches, nicht klebriges, gummiartiges Material umgewandelt, das heute noch als Naturkautschuk (NR, im Deutschen meist **Gummi**, engl. „natural rubber“) bezeichnet wird.

1) Träger einer an der südlichen Golfküste von Mexiko ansässigen Kultur, die ihre Blütezeit im ersten vorchristlichen Jahrtausend hatte; das Wort „Olmek“ hat im Deutschen die Bedeutung „Volk aus dem Kautschukland“.

2) Nicht zu verwechseln mit dem Gummibaum der Wohnzimmer *Ficus elastica*.

3) Streng genommen handelt es sich um einen *Latex*, d. h. eine kolloidal stabile Dispersion von Polymermikropartikeln in Wasser.

4) Die Bezeichnung „Mackintosh“ oder auch „Macintosh“ für einen gummierten Regenmantel leitet sich aus dem Firmennamen „Chas Macintosh & Co“ her – die Bezeichnung der Computerserie leitet sich allerdings von einer Apfelsorte ab.

2 | 1 Grundlagen

Auch wenn für Goodyear das Patent kommerziell kein Erfolg war (er starb 1860 verarmt),⁵⁾ war der Bedarf an Gummiwaren immens – als Regenschutz, für Reifen und Schläuche oder für mechanische Dämpfer. Dies schlägt sich noch heute in der angelsächsischen Sprache nieder: Im britischen Englisch bedeutet „rubber“ neben Radiergummi auch Galosche (Überschuhe aus Gummi zum Schutz des eigentlichen Schuhwerks), während im Amerikanischen „rubber“ meist ein Kondom bezeichnet.

In den letzten beiden Jahrzehnten des 19. Jahrhunderts setzte ein regelrechter Kautschukboom ein, von dem das brasilianische Amazonasgebiet besonders stark profitierte. Das für 700 Zuhörer ausgelegte und im Stile der Renaissance erbaute Opernhaus der Stadt Manaus lässt heute noch erahnen, welche Einnahmen sich aus dem Handel mit Kautschuk ergeben haben. Um die führende Marktposition für Kautschuk zu halten, stellte der brasilianische Staat die Ausfuhr der *Helvea-brasiliensis*-Pflanzen unter Strafe, was allerdings den Briten Henry Wickham im Jahre 1876 nicht davon abhielt, etwa 7000 Samen (manche Quellen sprechen sogar von 70 000) [4] nach Europa zu bringen. Von diesen keimten etwa 2800 in England und knapp 2000 junge Setzlinge konnten schließlich in Südostasien (Ceylon, Malaysia, Singapur, Indien und Java) verpflanzt werden und bilden die Grundlage der noch heute dort ansässigen Kautschukindustrie [1, 5].⁶⁾

Parallel zur Verwendung vulkanisierten NR begann in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts die Suche nach einem Ersatz für Materialien tierischen Ursprungs wie z. B. Schellack oder Elfenbein. Grund hierfür war ein Aufstreben des Bürgertums mit einem erhöhten Bedarf an Luxusgütern, die bis dahin ausschließlich aus diesen Materialien gefertigt wurden. Auf der Suche nach „künstlichen“ Imitaten gelang es mit der Herstellung von **Zelluloid**, die Eigenschaften von Schildpatt und Perlmutter nachzuahmen. Da die zur Herstellung benötigten Ausgangsstoffe (Cellulose, Salpetersäure und Campher als Weichmacher) leicht zugänglich waren und Zelluloid durch Wärme leicht verformbar ist, stand einer preiswerten, teilsynthetischen Kunststoffproduktion nichts im Wege.⁷⁾ Mit **Bakelit** wurde ab 1910 der erste vollsynthetische Kunststoff aus Phenol und Formaldehyd produziert. Bakelit verändert trotz Wärme seine Form nicht und wird wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegenüber mechanischen und chemischen Einwirkungen noch heute hergestellt [6].

Dem Deutschen Reich fehlte zu Beginn des 20. Jahrhunderts der Zugang zu natürlichen Kautschukressourcen, sodass intensiv nach einem Weg gesucht wurde, ein dem NR ebenbürtiges Material synthetisch herzustellen. Diese Forschungen basierten zuerst mehr auf Versuch und Irrtum, da zunächst angenommen wurde, Kautschuk bestehe aus einer Zusammenrottung (Agglomerat) *vieler* einzelner *kleiner* Moleküle. Die Vorstellung, dass *ein* sehr *großes*, aus vielen verknüpften Einheiten aufgebautes Riesenmolekül (Makromolekül) vorliegen könnte, wi-

5) Das noch heute existierende gleichnamige Unternehmen wurde erst 1898 von Frank A. Seiberling gegründet.

6) Die Kautschukproduktion in Afrika, die sich speziell im sogenannten Kongo-Freistaat auf die weniger ertragreichen Pflanzen *Manihot glaziovii* und *Futunia elastica* stützte, war in

der Zeit von 1890 bis zu Beginn des Ersten Weltkriegs von Bedeutung.

7) Nach der heutigen Definition wäre Zelluloid ein Biopolymer, da Cellulose biologischen Ursprungs ist. Zelluloid wird wegen seiner hohen Brennbarkeit heute nur noch für Tischtennisbälle verwendet.

dersprach der herrschenden Meinung und wurde erst durch die Arbeiten von **Staudinger** allgemein akzeptiert [7, 8]. Dies erleichterte zwar die systematische Suche nach Synthesestrategien, welche die Herstellung von Synthetikgummi (Isopren-Rubber, IR) aus Erdöl oder Kohle erlaubten, doch auch diese Versuche waren lange Zeit nicht erfolgreich.

Erst die Reaktion eines Gemischs aus Butadien und Styrol in Gegenwart von Natrium führte zu einem Material, das in seinen Eigenschaften dem Naturkautschuk vergleichbar war.⁸⁾ Unter der Bezeichnung **Buna-S (Butadien – Natrium – Styrol)** wurde das Material weiterentwickelt und bereits 1936 übertraf die Laufleistung eines Buna-S-Reifens die eines aus NR. Auch viele Kunststoffe wie **Styropor, Plexiglas, Neopren, Nylon** oder **Teflon**, deren ursprüngliche Handelsnamen meist mit dem Material gleichgesetzt werden, wurden in dieser Zeit entwickelt.

Mit Beginn des Zweiten Weltkriegs in Europa befanden sich die USA in der misslichen Lage, von sämtlichen Gummiquellen abgeschnitten zu sein. Etwa 90 % des NR wurden im japanischen Einflussgebiet gewonnen; der IR fast ausschließlich in Europa produziert. In einem Memorandum an Präsident Roosevelt beschrieben die Mitglieder des „Rubber Committee“, dass sowohl das Militär als auch die Zivilgesellschaft zusammenbrechen werde, wenn nicht möglichst kurzfristig neue Quellen an Kautschuk aufgetan werden könnten.⁹⁾ Kautschuk wurde damit zu einem strategischen Material und ein nationales Forschungsprogramm zu dessen Synthese gestartet. Dieses Programm war so erfolgreich, dass nach Kriegseintritt der USA der Wegfall beider Quellen durch die Produktion des sogenannten Government Rubbers ausgeglichen werden konnte [9–11]. Auch die ersten Anwendungen von Nylon und Teflon während des Zweiten Weltkriegs waren rein militärischer Natur: Die Nylonfaser ersetzte die Naturseide bei der Produktion von Fallschirmen und Teflon war das einzige Material, das widerstandsfähig genug war, um bei der Anreicherung von Uran als Beschichtung für Rohrleitungen verwendet zu werden.

Ein weiterer Meilenstein gelang Ziegler im Jahre 1953 mit der Herstellung von **kristallinem Polyethylen** durch Niederdrucksynthese. Während die Polymerisation von Ethylen unter Drücken von bis zu 2800 hPa (also dem 2800-fachen des Atmosphärendrucks!) zu einem amorphen Material führt, ergibt die Umsetzung des gleichen Monomers bei Normaldruck ein Polymer mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften.¹⁰⁾ Besteht amorphes Polyethylen (PE) aus Makromolekülen mit Seitenketten, führt die Synthese bei Normaldruck zu weitgehend unverzweigtem, kristallinem Material – ein Beispiel, wie durch die Struktur der Makromoleküle die physikalischen Eigenschaften des Materials gesteuert werden können [12].

8) Dieser Syntheseweg wurde ab 1927 von der IG Farben (einem Zusammenschluss der bedeutendsten Chemieunternehmen in Deutschland) etabliert.

9) Neben der Verwendung von Kautschuk zu Transportzwecken (Reifen) wird auch darauf hingewiesen, dass dieses

Material unter anderem im Bereich der medizinischen Versorgung und Produktion (z. B. Förderbänder, Dichtungen) notwendig ist.

10) Die Synthese bei Normaldruck konnte Ziegler sogar in einem Einmachglas durchführen.

4 | 1 Grundlagen

Neben dem Massenmarkt werden heute polymere Materialien häufig maßgeschneidert und in Spezialanwendungen eingesetzt. Neben Luft- und Raumfahrt, wo zum Beispiel hochtemperaturbeständige Kunststoffe verwendet werden, ist die Medizintechnik zu einem der wichtigsten Abnehmer geworden. Neben Implantaten und Medikamenten auf polymerer Basis basieren auch z. B. Babywindeln, Nahtmaterial oder auch Katheter auf Makromolekülen. Bei der Verwendung im menschlichen Körper ist eine lange Lebensdauer – wie die von Polymeren – meist erforderlich, doch führt die Beständigkeit der Materialien zu Herausforderungen in der Entsorgung. Ob diese durch eine verstärkte Einführung biologisch abbaubarer Materialien angegangen werden können, wird sich in der Zukunft herausstellen.

1.2 Einleitung

1.2.1 Begriffe

Dämmmaterial, Joghurtbecher, elektrische Gehäuseteile, Einweggeschirr oder Smartcards – all diese unterschiedlichen Dinge bestehen aus dem gleichen Stoff? Alles aus *Plastik*? Irgendwo ist solch ein Plastikteil mit dem Recyclingcode 6 und dem Kurzzeichen PS versehen. Eine kurze Internet-Recherche, was sich hinter dem Kürzel PS verbergen mag, führt beispielsweise bei Wikipedia zu ungefähr 60 verschiedenen Einträgen [13]. Hinter einem Eintrag verbirgt sich die Bezeichnung (PS) mit der Erklärung, es handelt sich um einen thermoplastischen Kunststoff. Doch was bedeutet Kunststoff? Steckt da mehr dahinter als Plastik?

Es gilt daher, Begriffe einzuführen, um sowohl die Physik als auch die Chemie dieser Substanzen beschreiben zu können. Wie in Abb. 1.1 skizziert, bestehen alle Materialien, die in der Umgangssprache als Kunststoff bezeichnet werden, aus einem Gemisch sehr großer Moleküle, die ihrerseits aus kleineren

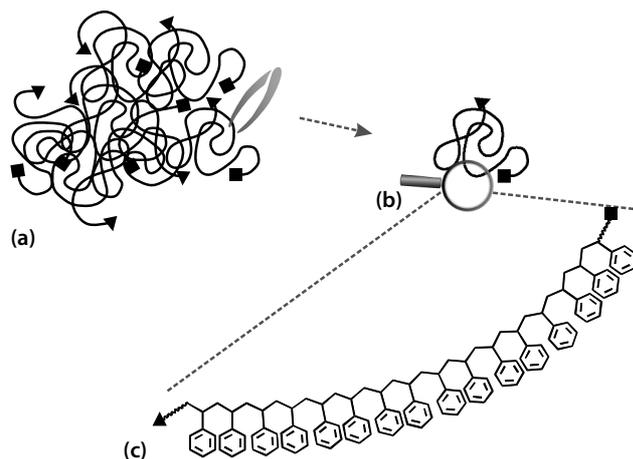


Abb. 1.1 (a) Polymer; (b) Makromolekül; (c) Wiederholungseinheiten.
 ▲ Anfangsgruppe; ■ Endgruppe; ~~~~ Fortsetzung des Makromoleküls.

immer wiederkehrenden Einheiten aufgebaut sind. In der Fachsprache¹¹⁾ werden diese wiederkehrenden Einheiten als **Wiederholungseinheiten** bezeichnet, die daraus zusammengesetzten Riesenmoleküle als Makromoleküle und deren Gemisch als Polymer [14–16]. In der Verarbeitung zum Endprodukt werden Polymere mit weiteren Stoffen wie Weichmacher, Farbstoffe, Stabilisatoren modifiziert. Ein verarbeitetes Polymer stellt keinen Reinstoff mehr dar; für dieses Gemisch werden im Deutschen die Worte „Kunststoff“ oder „Plastik“ gebraucht.

Diese Begriffe können am besten mit dem Beispiel eines Spaghetti-Gerichts verdeutlicht werden: Ein einzelnes Spaghetti entspricht einem Makromolekül, die Mischung der vielen Spaghetti auf dem Teller dem Polymer, das erst durch das Hinzufügen einer Soße und ggf. von Käse zur gesamten Mahlzeit – dem Kunststoff – wird.

Wichtig

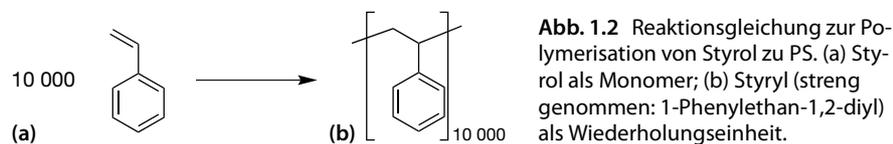
- Das Verknüpfen *vieler Wiederholungseinheiten* ergibt ein **Makromolekül**.
- Das Mischen *vieler Makromoleküle* ergibt ein **Polymer**.
- Das Zusammenbringen von *Polymer* und *Hilfsstoffen* ergibt den **Kunststoff** oder das **Plastik**.

1.2.2 Der Polymerisationsgrad

Zum Verständnis, wie groß ein Makromolekül tatsächlich ist, sei ein Gedankenexperiment durchgeführt. Hierbei soll nach Abb. 1.2 ausgehend von den Atomen Wasserstoff und Kohlenstoff ein PS-Makromolekül aufgebaut werden. Dieses PS-Makromolekül bestehe aus 10 000 Wiederholungseinheiten, die durch eines der in Kap. 2 aufgeführten Verfahren kovalent miteinander verknüpft werden. Die *Anzahl der Wiederholungseinheiten* eines Makromoleküls wird als **Polymerisationsgrad** i bezeichnet;¹²⁾ in diesem Gedankenexperiment beträgt somit der Polymerisationsgrad $i = 10^4$.

Wie jedes andere Molekül auch, hat ein Makromolekül eine **molare Masse** M , die aus der Summe über die Atommassen aller im Makromolekül vorhandenen Atome berechnet werden kann. Da wie bereits erwähnt das Makromolekül aus $i = 10^4$ identischen Wiederholungseinheiten aufgebaut ist, tut es nicht not, alle Atome des Makromoleküls einzeln zu berücksichtigen. Stattdessen reicht es zur Berechnung der molaren Masse des Makromoleküls aus, die molare Masse der Wiederholungseinheit M_{WDH} zu ermitteln und diese nach Gl. (1.1) mit dem Polymerisationsgrad i zu multiplizieren

$$M = i \cdot M_{\text{WDH}} \quad (1.1)$$



11) Die Begriffe „Makromolekül“ und „Polymer“ werden manchmal in der Fachsprache als synonym verwendet.

12) Im Englischen auch als „degree of polymerization“ bezeichnet und mit DP abgekürzt.

6 | 1 Grundlagen

Um das Makromolekül des Gedankenexperiments herzustellen, gilt es wie in Abb. 1.2 gezeigt, 10 000 Bausteine durch eine chemische Reaktion miteinander zu verbinden.

Diese Bausteine werden allgemein als **Monomere** bezeichnet, die in einer Abfolge chemischer identischer Reaktionen verknüpft werden. Bei dieser Polymerisation werden die Monomere zu **Wiederholungseinheiten** des Makromoleküls umgewandelt; dies darf aber keinesfalls den Schluss nahelegen, dass ein Makromolekül aus einer Abfolge von Monomeren aufgebaut sei. Wie in Abb. 1.2 zu sehen, sind in diesem Gedankenexperiment das Styrol-Monomer und die Styryl-Wiederholungseinheit im Polymer isomer zueinander – aber auch diese Aussage gilt nicht für alle Reaktionen, durch die ein Makromolekül aufgebaut werden kann. Hier sei nochmals angemerkt, dass die IUPAC-Bezeichnung der Wiederholungseinheit 1-Phenylethan-1,2-diyl lauten sollte (vgl. Tab. 1.1), doch sei im Folgenden die gängige Bezeichnung Styryl der besseren Verständlichkeit wegen für die Wiederholungseinheiten des Styrols verwendet.

Wichtig

Die chemische Verknüpfung von Monomeren erzeugt die Wiederholungseinheiten des Makromoleküls.

Bei dem geplanten Reaktionsverlauf können selbstverständlich nicht alle der 10 000 Wiederholungseinheiten einzeln aufgeführt werden. Um dennoch auf beiden Seiten des Reaktionspfeils die gleiche Anzahl von Atomen zu berücksichtigen, wird vom Makromolekül nur eine Wiederholungseinheit dargestellt. Hierbei symbolisiert die in eckige Klammern gesetzte Wiederholungseinheit mit dem Index 10 000, dass das Makromolekül tatsächlich aus 10 000 dieser Einheiten aufgebaut ist.

Beispiel

Das PS-Makromolekül des Gedankenexperiments weist einen Polymerisationsgrad von $i = 10\,000$ auf. Sowohl das Styrol-Monomer als auch die durch Verknüpfung des Monomers erzeugte 1-Phenylethan-1,2-diyl-Wiederholungseinheit besteht jeweils aus acht Kohlenstoff- und acht Wasserstoffatomen.¹³⁾ Die molare Masse des Monomers entspricht somit der molaren Masse der Wiederholungseinheit und beträgt $M_{\text{STYROL}} = M_{\text{WDH}} = 104,15 \text{ g mol}^{-1}$. Ein Mol an Styrol hat eine Masse von etwa 104 g, sodass ein 250 mL-Kolben ausreicht, um 1 mol flüssiges Styrol zu handhaben.

Nach Gl. (1.1) ergibt sich die molare Masse des Makromoleküls aus dem Produkt aus dem Polymerisationsgrad und der molaren Masse der Wiederholungseinheit. Somit beträgt die molare Masse des PS-Makromoleküls im Gedankenexperiment

$$M = 10\,000 \cdot 104,15 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1\,041\,500 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Damit entspricht 1 mol dieses PS mehr als einer Tonne, sodass hier ein Lkw ein geeignetes Transportmittel darstellt.

Bei solch großen Dimensionen kann der Einfluss des Anfangs und des Endes des Makromoleküls auf die Eigenschaften des gesamten Moleküls vernachlässigt werden. Dieser Effekt tritt typischerweise bei Polymerisationsgraden $i \geq 100$ auf und grenzt die Polymere phänomenologisch von anderen Verbindungen ab. Aus diesem Grund werden häufig die Anfangs- und Endgruppen eines Makromoleküls wie in Abb. 1.2 gezeigt nicht explizit aufgeführt bzw. die Fortsetzung des Makromoleküls – wie in Abb. 1.1 dargestellt – einfach als Wellenlinie angedeutet.

Bei abnehmendem Polymerisationsgrad nimmt der Einfluss der Anfangs- und Endgruppen so stark zu, dass er nicht mehr vernachlässigt werden kann. Ein Gemisch von Makromolekülen, bei denen dieser Effekt aufgrund des geringen Polymerisationsgrads auftritt, wird daher nicht mehr als Polymer, sondern als **Oligomer** bezeichnet.

Wichtig

Unterschiede zwischen Polymer und Oligomer

- Polymer bezeichnet die Mischung von Makromolekülen,
 - deren Anfangs- und Endgruppen *keinen Einfluss* auf die Eigenschaften haben,
 - für deren Polymerisationsgrade typischerweise $i > 100$ gilt.
- Oligomer bezeichnet die Mischung von Makromolekülen,
 - deren Anfangs- und Endgruppen die Eigenschaften *beeinflussen*,
 - für deren Polymerisationsgrade typischerweise $i \leq 100$ gilt.

1.2.3 Nomenklatur

Die Namensgebung von Makromolekülen und Polymeren orientiert sich entweder an den zugrunde liegenden Monomeren oder an den Wiederholungseinheiten, wobei in beiden Fällen der Bezeichnung der Präfix „Poly“ vorangestellt wird.

Häufig wird ein **traditioneller Name** verwendet, der sich an den zugrunde liegenden Monomeren orientiert. Nach der Reaktionsgleichung in Abb. 1.2 wird das Makromolekül des Gedankenexperiments aus Styrol als Monomer synthetisiert, sodass das Produkt als Polystyrol (PS) bezeichnet wird. In manchen Fällen muss hierbei allerdings auf hypothetische Wiederholungseinheiten zurückgegriffen werden: Beispielsweise kann der in Abb. 1.3 dargestellte Polyvinylalkohol nicht durch die Polymerisation von Vinylalkohol synthetisiert werden, da der Alkohol aufgrund der Keto-Enol-Tautomerie nicht existiert. Zur Synthese wird daher im ersten Schritt Vinylacetat polymerisiert und anschließend das erhaltene Polyvinylacetat zum Alkohol verseift.

13) Atomare Masse Wasserstoff: $M_H = 1,01 \text{ g mol}^{-1}$; atomare Masse Kohlenstoff: $M_C = 12,01 \text{ g mol}^{-1}$.

8 | 1 Grundlagen

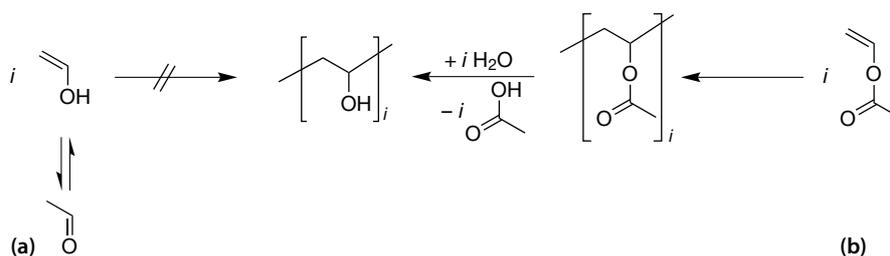


Abb. 1.3 Nomenklatur von Polyvinylalkohol. (a) Hypothetische Polymerisation aus Vinylalkohol (IUPAC-Name: Ethenol); (b) tatsächliche Polymerisation aus Vinylacetat (IUPAC-Name: Ethenylethanoat) und anschließender Verseifung.

Beispiel

Eine Gegenüberstellung traditioneller und strukturbasierter Namen findet sich in Tab. 1.1.

Tab. 1.1 Gegenüberstellung traditioneller und strukturbasierter Namen wichtiger Polymere.

Strukturformel	Traditioneller Name	Strukturbasierter Name
	Polyethylen oder Polyethen	Polymethylen
	Polyvinylchlorid	Poly(1-chlorethan-1,2-diyl)
	Polyethylenoxid	Poly(oxyethan-1,2-diyl)
	Polypropylenoxid	Poly[oxy(1-methylethan-1,2-diyl)]
	Polymethylmethacrylat	Poly[1-(methoxycarbonyl)-1-methylethan-1,2-diyl]
	Polystyrol	Poly(1-phenylethan-1,2-diyl)

Demgegenüber basiert der **strukturbasierte Name** auf den tatsächlichen Wiederholungseinheiten, die nach den Regeln niedermolekularer organischer Verbindungen benannt werden [16, 17]. Leider geht meist der Vorteil einer eindeutigen Bezeichnung durch hieraus resultierenden wenig intuitiven Namen verloren, sodass meist der traditionelle Name bevorzugt wird; beispielsweise wäre das in Abb. 1.2 dargestellte PS als Poly(1-phenylethan-1,2-diyl) zu bezeichnen.

Darüber hinaus haben sich im technischen Bereich und in der Umgangssprache verschiedene Trivialnamen, Markennamen und Kurzzeichen etabliert [18, 19]. So existiert für Polystyrol die Kurzbezeichnung PS und Markennamen wie unter anderem Styropor, Styrodur und Styrofoam. Ähnlich verhält es sich mit dem Trivialnamen „Nylon“, der wie in Abschn. 5.2.2.2 gezeigt als Gattungsbezeichnung für eine ganze Gruppe unterschiedlicher Materialien dient.

1.3 Aufbau von Makromolekülen

1.3.1 Abfolge der Wiederholungseinheiten

Im einfachsten Fall setzt sich ein Makromolekül aus einer Abfolge identischer Wiederholungseinheiten zusammen, bei der jede dieser Einheiten mit genau zwei Nachbarn verkettet ist. Eine recht begreifbare Analogie eines solchen Makromoleküls stellt die Verknüpfung von Büroklammern dar.

Die Polymerchemie bietet allerdings weitaus mehr Variationen, die Wiederholungseinheiten zu kombinieren, wobei diese Möglichkeiten anhand der folgenden Leitfragen gegliedert werden:

- 1) Wie ist die *räumliche Verknüpfung* der Wiederholungseinheiten?
- 2) Welche *Art* von Wiederholungseinheiten wird verwendet?
- 3) Wie ist die *Anordnung der Atome* innerhalb einer Wiederholungseinheit?

1.3.2 Topologie

Die Topologie beschreibt die räumliche Anordnung aller in einem Makromolekül auftretenden Wiederholungseinheiten. Im einfachsten Fall des linearen Makromoleküls ist jeder der Wiederholungseinheiten von zwei identischen Nachbarn umgeben. Dies muss nicht immer so sein – Wiederholungseinheiten können auch mit drei Einheiten verknüpft sein, sodass aus einem linearen Makromolekül eine Struktur mit drei Armen wird. Der Treffpunkt der Arme wird als **Verzweigungspunkt** bezeichnet; da jeder dieser Arme genau ein Ende hat, führt eine Verzweigung zu einer neuen Endgruppe im Makromolekül. Unterscheidet sich die Länge der Arme, wird der kürzere Teil **Zweig** und der längere Teil **Rückgrat** genannt.

Wichtig

N Verzweigungen führen immer zu $N + 1$ Endgruppen.

Wie in Abb. 1.4a skizziert, ähnelt ein lineares Makromolekül einem Faden oder einem Spaghetti, während eine dreiarmlige Topologie mehr dem in Abb. 1.4b dargestellten Stern entspricht. Tritt in einem Makromolekül mehr als eine Verzweigung auf, so können die Verzweigungspunkte verschieden angeordnet sein. Im einfachsten Fall sind alle Verzweigungen in einem Zentrum¹⁴⁾ lokalisiert, wo

14) Häufig auch mit dem englischen Begriff „core“ bezeichnet.

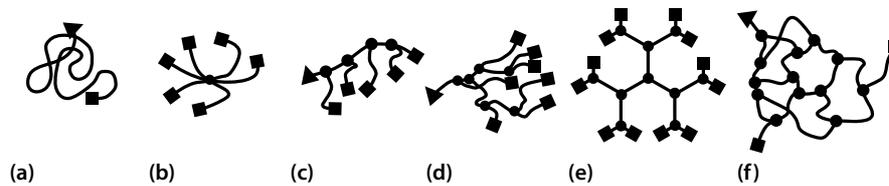


Abb. 1.4 Schematische Darstellung der Topologie von Makromolekülen. (a) Linear; (b) sternförmig; (c) kammartig; (d) hyperverzweigt; (e) dendritisch; (f) vernetzt; ▲ Anfangsgruppe; ■ Endgruppe; ● Verzweigungspunkt.

sich alle Arme einer sternförmigen Topologie treffen. Werden die Verzweigungspunkte entlang des Moleküls verteilt, wird dies als Pfcropfpolymer¹⁵⁾ bezeichnet. Für den Fall, dass in einem Pfcropfcopolymer alle Seitenzweige eine gleiche Länge aufweisen, handelt es sich um ein Kammpolymer, dessen Topologie in Abb. 1.4c angedeutet ist. Verteilen sich die Verzweigungen über das ganze Makromolekül, so wird dies als verzweigt bezeichnet. Hierbei gilt es weiterhin zu unterscheiden, wie groß der Anteil der verzweigten Wiederholungseinheiten ist. Beträgt der Anteil von Verzweigungspunkten bezogen auf die Gesamtzahl aller Wiederholungseinheiten mehr als 5 %, handelt es sich um ein *hyperverzweigtes Polymer* (vgl. Abb. 1.4d); besteht das Makromolekül wie in Abb. 1.4e nur aus Verzweigungen oder Endgruppen, wird dies ein dendritisches Makromolekül genannt – diese Dendrimere werden in Kap. 6 detailliert diskutiert.

Insgesamt ähnelt die Topologie verzweigter Makromoleküle der eines Baums, der sich ausgehend vom Stamm in eine Vielzahl von Zweigen verästelt; hier gilt es allerdings zu beachten, dass bei einem Makromolekül alle „Äste“ den gleichen Durchmesser haben.

Sind die Zweige eines Makromoleküls an mehr als einer Stelle untereinander verbunden, so liegt ein *Netzwerk* vor. In einem Netzwerk übersteigt die Anzahl der Verzweigungen die Anzahl der Endgruppen; in der Praxis wird die Entscheidung, ob ein verzweigtes oder vernetztes Polymer vorliegt, nicht durch das Abzählen der Endgruppen und Verzweigungspunkte, sondern anhand des unterschiedlichen Lösungsverhaltens getroffen.¹⁶⁾

1.3.3 Homo- oder Copolymere

Sehr viele Makromoleküle liegen nicht in der in Abb. 1.5a skizzierten Form als **Homopolymere** vor, bei der alle Wiederholungseinheiten identisch sind. Ist ein Makromolekül stattdessen aus einer Abfolge chemisch unterschiedlicher Wiederholungseinheiten aufgebaut, wird es als **Copolymer** bezeichnet; hierbei wird üblicherweise ein Typ von Wiederholungseinheiten als a und der andere Typ als b abgekürzt. Auch Copolymere können sich voneinander unterscheiden, die wichtigsten Untergruppen sind in Abb. 1.5 zusammengefasst.

15) Häufig auch mit dem englischen Begriff „graft polymer“ bezeichnet.

16) Makromoleküle mit linearer oder verzweigter Topologie können in Lösung überführt werden; Netzwerke sind nach Überschreiten eines Grads der Vernetzung unlöslich.

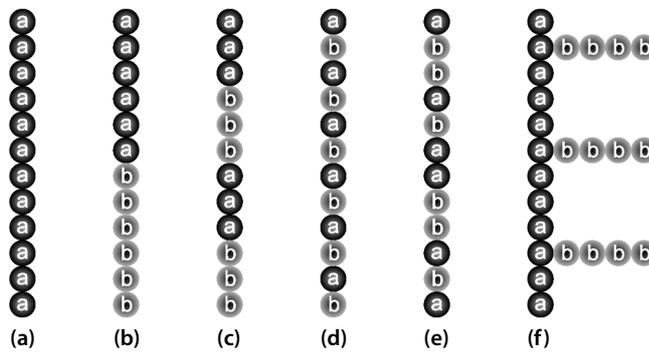


Abb. 1.5 Schematische Darstellung von Homopolymer und Copolymeren. (a) Homopolymer; (b) Diblockcopolymer; (c) Multiblockcopolymer; (d) alternierendes Copolymer; (e) random copolymer; (f) Pfropfcopolymer.

Bei der in Abb. 1.5b gezeigten Abfolge sind an genau einer Stelle zwei chemisch unterschiedliche Wiederholungseinheiten untereinander verknüpft. Solche „Homopolymer-Teile“ werden als Blöcke bezeichnet, das in Abb. 1.5b skizzierte Makromolekül stellt daher ein Diblockcopolymer dar. Ein chemisch identischer mittlerer Block, der von zwei weiteren Blöcken flankiert ist, wird als Triblockcopolymer bezeichnet; bei mehrfachem Wechsel der Blöcke wie in Abb. 1.5c liegt ein Multiblockcopolymer vor. Weiterhin kann die Abfolge der Wiederholungseinheiten wie Abb. 1.5d skizziert ständig wechseln; in diesem alternierenden Copolymer unterscheiden sich alle benachbarten Wiederholungseinheiten chemisch voneinander.

Sowohl ein Blockcopolymer als auch ein alternierendes Copolymer beschreiben Grenzfälle, die wegen der hohen Ordnung selten als Ergebnis einer der in Kap. 2 beschriebenen Synthesen hergestellt werden können. Viel häufiger wird demgegenüber eine Abfolge ähnlich der in Abb. 1.5e gefunden, bei der unterschiedliche Wiederholungseinheiten zufällig miteinander verkettet sind. In einem solchen statistischen Copolymer ist die Wahrscheinlichkeit, eine Wiederholungseinheit im Polymer zu finden, von beiden Nachbarn unabhängig; so hat sich auch im Deutschen der englische Begriff „random copolymer“ durchgesetzt. Darüber hinaus kann eine Copolymerisation weiterhin mit Verzweigungen einhergehen – so wird die in Abb. 1.5f aufgezeigte kammartige Topologie, bei der sich die Zinken chemisch vom Rückgrat unterscheiden, als *Propfcopolymer* bezeichnet.

Wichtig

Homopolymere sind aus *identischen* Wiederholungseinheiten aufgebaut, bei **Copolymeren** unterscheidet sich der chemische Aufbau der Wiederholungseinheiten; deren Abfolge kann alternierend, statistisch oder in Form von Blöcken sein.

1.3.4 Isomerie

Wie in der organischen Chemie beschreibt die Isomerie das Auftreten unterschiedlicher Strukturformeln bei gleicher Summenformel, wobei sich Isomere sowohl in ihren chemischen als auch physikalischen Eigenschaften voneinander unterscheiden. Speziell bei Polymeren gilt es, Konstitutionsisomere, geometrische Isomere, Regioisomere und Stereoisomere gemäß Abb. 1.6 voneinander abzugrenzen.

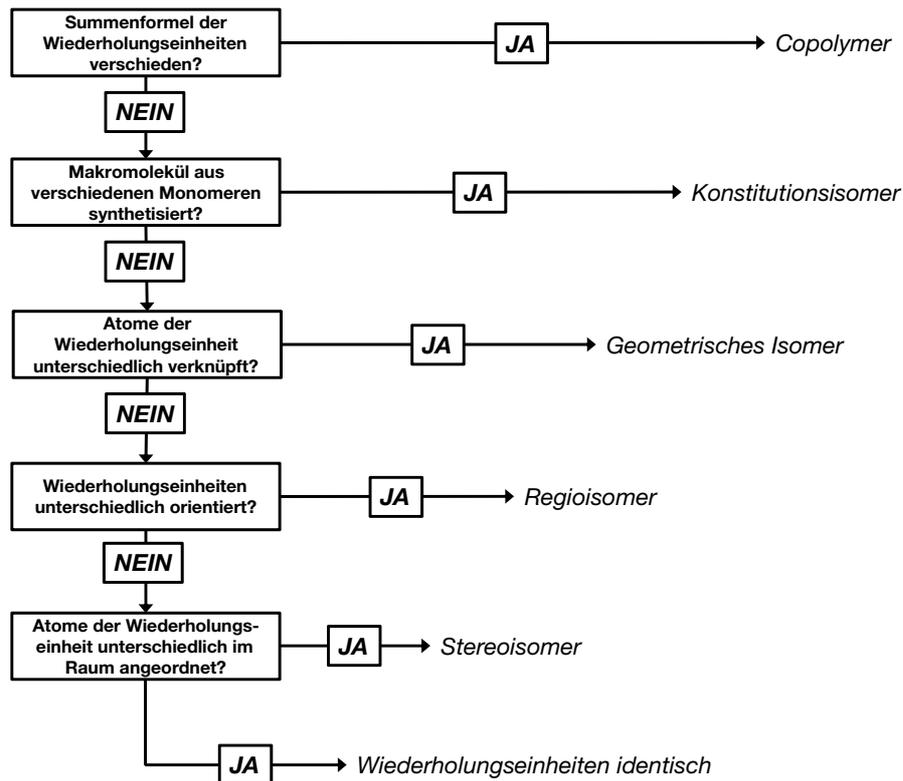


Abb. 1.6 Isomerie bei Polymeren.

1.3.4.1 Konstitutionsisomerie

Bei Konstitutionsisomeren unterscheidet sich die Verknüpfung der Atome innerhalb einer Wiederholungseinheit. Diese Art der Isomerie tritt bei Polymeren häufig auf; wie in Abb. 1.7 dargestellt kann die Summenformel $\sim (C_2H_4O)_i \sim$ die Wiederholungseinheit von sowohl Polyacetaldehyd als auch Polyethylenoxid bzw. Polyvinylalkohol repräsentieren. Diese drei Polymere werden aus chemisch unterschiedlichen Monomeren synthetisiert; auch diese Monomere müssen nicht notwendigerweise isomer zueinander sein. Wie aus Abb. 1.7 zu entnehmen, sind Ethylenoxid und Acetaldehyd Isomere; die Synthese des Polyvinylalkohols geht allerdings aufgrund der in Abb. 1.3 dargestellten Syntheseroute von Vinylacetat der Summenformel $C_4H_6O_2$ aus, das zu den beiden anderen Monomeren nicht isomer ist.

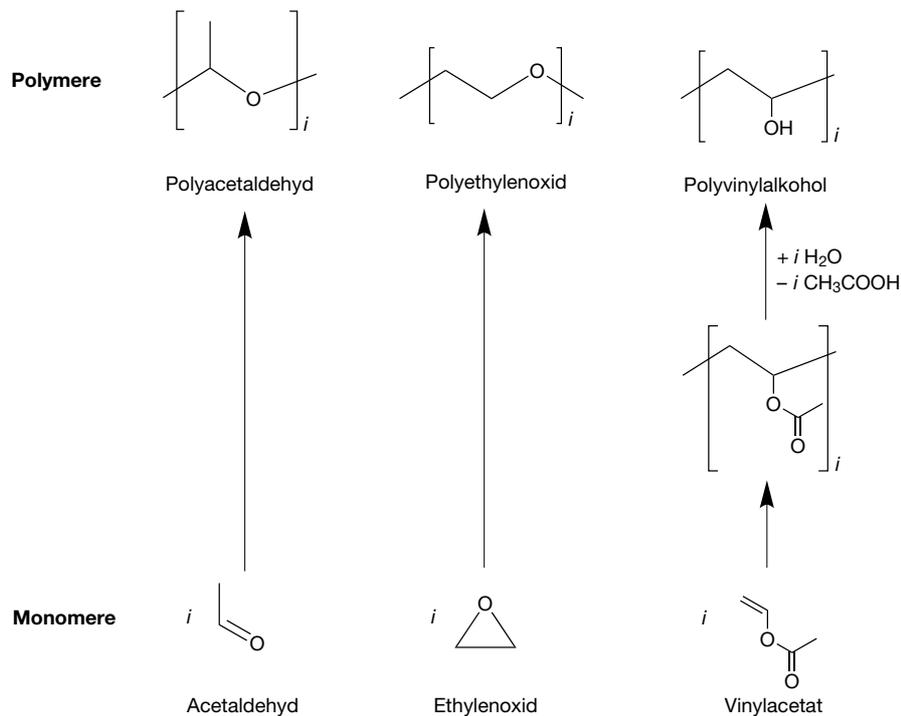


Abb. 1.7 Konstitutionsisomerie am Beispiel der Wiederholungseinheit $\sim(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_i\sim$.
 unten: Monomere Acetaldehyd, Ethylenoxid (beide mit Summenformel $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) und Vinylacetat (Summenformel $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$); oben: Polymere Polyacetaldehyd, Polyethylenoxid und Polyvinylalkohol (alle mit Summenformel $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$).

1.3.4.2 Geometrische Isomere

Wird bei einer Polymerisation das gleiche Monomer eingesetzt, aber Makromoleküle erhalten, deren Wiederholungseinheiten nicht identisch sind, liegt eine geometrische Isomerie vor. Diese Isomerie tritt immer dann auf, falls das Monomer mehr als eine polymerisierbare Gruppe enthält. Wie in Abschn. 2.3.1.3 und 5.4.1 noch eingehender diskutiert wird, ist dies beispielsweise bei 1,3-Dienen der Fall und soll nachfolgend am Beispiel des Isoprens in Abb. 1.8 verdeutlicht werden.

Isopren weist als 1,3-Dien zwei Doppelbindungen auf. Je nachdem, welche Bindung der Doppelbindungen zu Verknüpfung herangezogen wird, können mit 3,4-, 1,2- und 1,4-Polyisopren (3,4-PI, 1,2-PI und 1,4-PI) drei geometrische Isomere entstehen. Die Nummern geben die in das Rückgrat eingebauten C-Atome an; weiterhin gilt es zu beachten, dass im Falle des 1,4-PI zwischen zwei möglichen Stereoisomeren unterschieden werden muss.

Das 3,4-PI hat eine dem PS ähnliche Struktur; anstelle des Phenylrests trägt das Rückgrat einen $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ -Rest. Im 1,2-PI werden die Wiederholungseinheiten über ein quartäres C-Atom miteinander verknüpft, das wiederum mit einem ungesättigten Rest substituiert ist. Beim 1,4-PI werden beide Doppelbindungen in die Polymerisationsreaktion einbezogen. Diese führt zu einem ungesättigten Rückgrat, bei dem weiterhin zwischen *cis*- und *trans*-Stereoisomeren unterschieden werden muss.

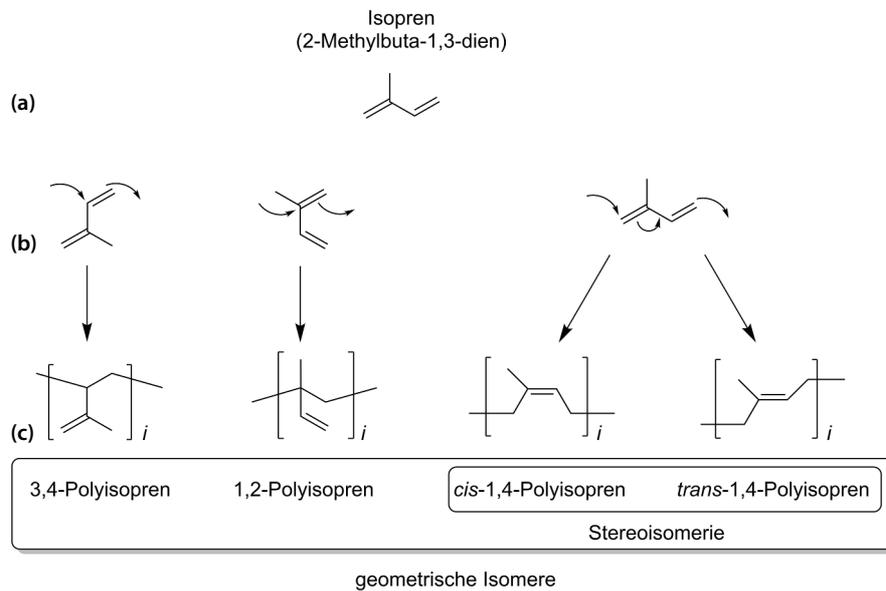


Abb. 1.8 Geometrische Isomerie am Beispiel PI. (a) Strukturformel des Monomers Isopren (IUPAC-Name: 2-Methylbuta-1,3-dien); (b) Orientierung des Isopren-Monomers bei der Polymerisation, Bindungsverschiebung durch gekrümmte Pfeile angedeutet; (c) geometrische Isomere des PI.

1.3.4.3 Regioisomerie

Im Falle der Regioisomerie unterscheidet sich die Abfolge der Wiederholungseinheiten voneinander, obwohl diese für sich genommen identisch aufgebaut sind. Diese Art der Isomerie tritt speziell bei Polymeren auf, die aus asymmetrischen Wiederholungseinheiten bestehen. So kann die Wiederholungseinheit des PS wie in Abb. 1.9 dargestellt sowohl mit dem phenylsubstituierten Kohlenstoffatom als auch mit der Methylengruppe voran eingebaut werden. Zur Beschreibung dieser Isomerie wird das höher substituierte Kohlenstoffatom als „Kopf“ und das niedriger substituierte C-Atom als „Schwanz“ bezeichnet. Bei einer Kopf-Schwanz-Verknüpfung werden die Wiederholungseinheiten immer auf gleiche Weise miteinander verbunden, während eine Kopf-Kopf-Verknüpfung den entgegengesetzten Einbau von Wiederholungseinheiten bezeichnet¹⁷⁾.

1.3.4.4 Stereoisomerie

Stereoisomere unterscheiden sich voneinander durch die Anordnung der Atome im dreidimensionalen Raum. Wie in der organischen Chemie werden Stereoisomere weiterhin in Diastereomere und Enantiomere unterteilt – dieses Ordnungsprinzip findet auch bei Polymeren Anwendung.

Als **Diastereomere** werden Verbindungen bezeichnet, die eine identische Konstitution besitzen und deren Atome sich in der Anordnung unterscheiden, aber nicht durch eine Geradenspiegelung ineinander überführt werden können.

17) Auch die Verknüpfung zweier „Schwänze“ wird als Kopf-Kopf-Verknüpfung bezeichnet.

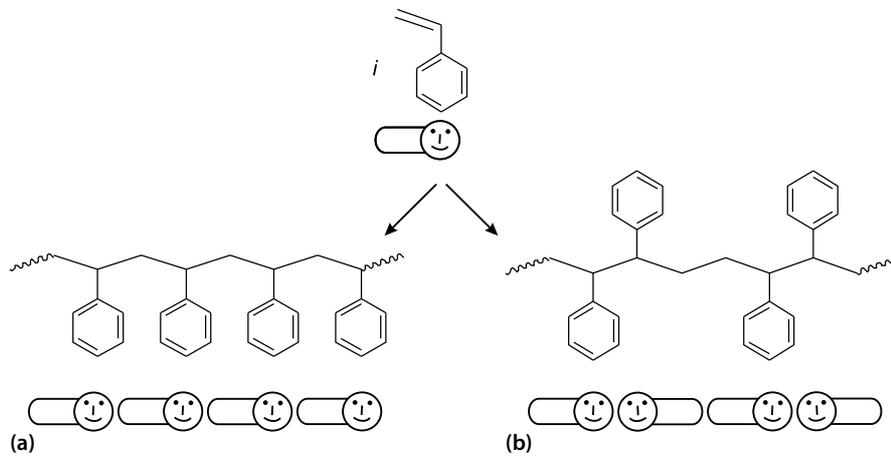


Abb. 1.9 Kopf-Schwanz- und Kopf-Kopf-Verknüpfung am Beispiel des PS. Oben: Styrol-Monomer mit symbolisierter Kennzeichnung von Schwanz und Kopf; Unten: PS mit symbolisierter Kennzeichnung von Schwanz und Kopf; (a) Kopf-Schwanz-Verknüpfung; (b) Kopf-Kopf-Verknüpfung; ~~~ Fortsetzung des Makromoleküls.

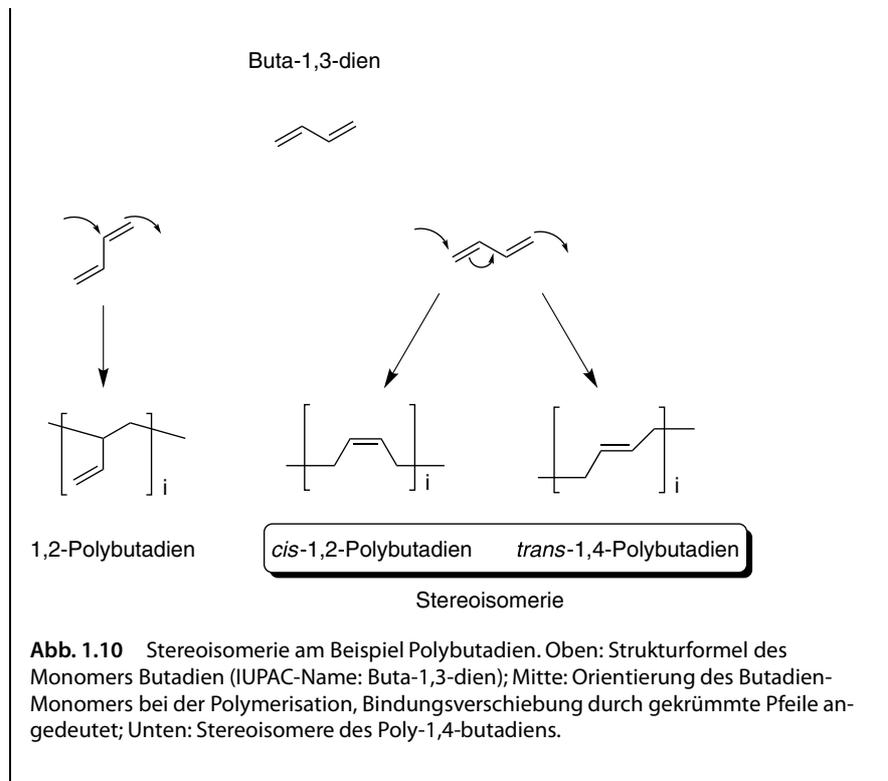
Diastereomerie tritt unter anderem bei Doppelbindungen als *cis-trans*-Isomerie auf, sodass diese Stereoisomerie bei allen Makromolekülen mit Doppelbindung im Rückgrat berücksichtigt werden muss. Wie bereits in Abschn. 1.3.4.2 und in Abb. 1.8 erwähnt, tritt dies im Speziellen bei der Polymerisation von 1,3-Dienen auf, deren 1,4-Isomere sowohl eine *cis*- als auch eine *trans*-Konfiguration aufweisen können.

Wichtig

Bei Makromolekülen mit Doppelbindungen im Rückgrat tritt *cis-trans*-Isomerie auf.

Beispiel

Buta-1,3-dien gehört zur Gruppe der 1,3-Diene und kann auf verschiedene Art und Weise polymerisiert werden. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen (vgl. Abschn. 1.3.4.2) werden wie in Abb. 1.10 gezeigt unterschiedliche Anteile der geometrischen Isomere Poly-1,2-butadien und Poly-1,4-butadien erhalten: Im Falle des Poly-1,4-butadien befindet sich eine Doppelbindung im Rückgrat, sodass hier weiterhin zwischen dem *trans*- und dem *cis*-Diastereomeren differenziert werden muss.



Auch **Enantiomere** haben die gleiche Konstitution, jedoch sind die Atome so angeordnet, dass eine Deckungsgleichheit durch eine Geradenspiegelung erreicht werden kann. Dies ist nur möglich, falls das Makromolekül mindestens ein chirales Zentrum aufweist. Dieses kann beispielsweise in Form eines Kohlenstoffatoms mit vier unterschiedlichen Substituenten auftreten – eine Geometrie, die z. B. in Makromolekülen durch Polymerisation von Vinylverbindungen entsteht. Zur Verdeutlichung sei das PS-Makromolekül des Gedankenexperiments von Abb. 1.2 herangezogen und hierbei willkürlich die 6234. Wiederholungseinheit ausgewählt. Wie in Abb. 1.11 zu erkennen, sind von der Anfangsgruppe bis zu dieser Einheit bereits 6233 1-Phenylethan-1,2-diyl-Wiederholungseinheiten verknüpft, sodass bis zur Endgruppe noch 3766 Wiederholungseinheiten folgen werden.

Da auch beide Fortsetzungen des Rückgrats im Makromolekül als Substituenten aufgefasst werden können, weist diese in Abb. 1.11 ausgezeichnete Wiederholungseinheit ein asymmetrisches Kohlenstoffatom auf. Sofern nicht die unwahrscheinliche Situation vorliegt, dass sich das Rückgrat in beiden Richtungen

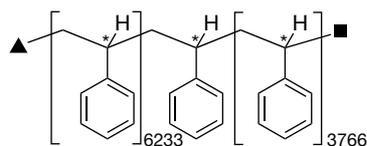


Abb. 1.11 Chiralität der 1-Phenylethan-1,2-diyl-Wiederholungseinheit. ▲ Anfangsgruppe; ■ Endgruppe; * chirales Zentrum.

identisch fortsetzt, wird *ein chirales Zentrum* in *jeder Wiederholungseinheit* vorhanden sein – das PS-Makromolekül des Gedankenexperiments besteht somit nicht nur aus 10 000 Wiederholungseinheiten, sondern besitzt auch die gleiche Anzahl chiraler Zentren.

Da wegen der hohen Anzahl von Wiederholungseinheiten eine absolute Konfiguration jedes einzelnen Zentrums nicht mehr zugeordnet werden kann, gilt es stattdessen, durch Vergleich festzustellen, ob sich *zwei benachbarte* chirale Zentren in ihrer Konfiguration *unterscheiden* oder nicht. Dies ermöglicht die Abfolge der chiralen Zentren zu bestimmen, die als **Taktizität** bezeichnet wird. Sofern die Abfolge der chiralen Zentren einem Ordnungsprinzip gehorcht, wird das Polymer als taktisch bezeichnet; fehlt diese Regelmäßigkeit, so liegt ein ataktisches Polymer vor.

Die unterschiedlichen Arten der Abfolge der Stereozentren sei anhand der Abb. 1.12 und 1.13 verdeutlicht. In beiden Darstellungen wird vom Rückgrat des Makromoleküls ausgegangen und die unterschiedlichen Substituenten durch verschiedene Symbole repräsentiert. Abb. 1.12a zeigt hierbei eine Situation, bei der alle Substituenten eine identische Orientierung aufweisen, während in Abb. 1.12b die Ausrichtung der Substituenten von Wiederholungseinheit zu Wiederholungseinheit kontinuierlich wechselt. Unter der Annahme, der zur Anfangsgruppe hin gerichtete Teil des Rückgrats habe immer die höchste Priorität, gefolgt von dem zur Endgruppe orientierten Teil und den Substituenten des Typs \circ und \star kann jedem einzelnen chiralen Zentrum in Abb. 1.12 eine absolute Konfiguration zugewiesen werden.

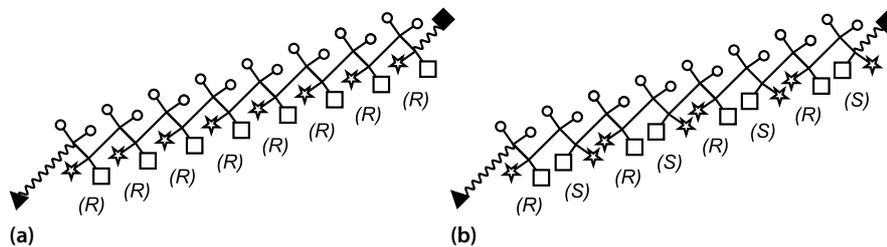


Abb. 1.12 Taktizität eines Vinyl-Makromoleküls. (a) Isotaktisches Makromolekül; (b) syndiotaktisches Makromolekül; ~~~~ Fortsetzung des Makromoleküls; \blacktriangle Anfangsgruppe; \blacksquare Endgruppe; \square , \star , \circ Substituenten der Wiederholungseinheit; zur Bestimmung der absoluten Konfiguration wird folgende Priorisierung angenommen: $\blacktriangle \sim \sim \sim > \sim \sim \sim \blacksquare > \square > \star > \circ$.

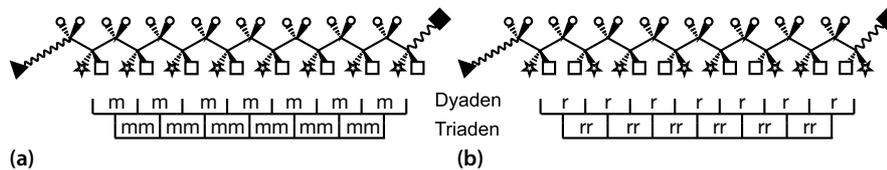


Abb. 1.13 Natta-Projektion der in Abb. 1.12 dargestellten Makromoleküle. (a) Isotaktisches Makromolekül; (b) syndiotaktisches Makromolekül; ~~~~ Fortsetzung des Makromoleküls; \blacktriangle Anfangsgruppe; \blacksquare Endgruppe; \square , \star , \circ : Substituenten der Wiederholungseinheit; Dyaden: m: meso, r: racemo; Triaden: mm: isotaktisch, rr: syndiotaktisch.

Wie bereits erwähnt, gilt es bei einem Makromolekül, nicht die absolute Konfiguration jedes einzelnen chiralen Zentrums zu ermitteln, sondern festzustellen, ob benachbarte Stereozentren eine identische Konfiguration aufweisen oder nicht. Hierzu kann die in Abb. 1.13 dargestellte Natta-Projektion angewendet werden, bei der tetraedrisch verknüpfte Atome des Rückgrats als Zickzacklinie in der Papierebene wiedergegeben werden, sodass die Substituenten entweder in die Papierebene hinein oder aus der Papierebene heraus ragen. Die Natta-Projektion der in Abb. 1.12 abgebildeten Stereoisomere zeigt Abb. 1.13; auch hier wird deutlich, dass die Orientierung der Substituenten in Abb. 1.13a gleich bleibt, während in Abb. 1.13b ein ständiger Wechsel der Orientierung stattfindet.¹⁸⁾

Zur Ermittlung der Taktizität gilt es nun, die in Abb. 1.12 bzw. 1.13 weiter auszuwerten. Im ersten Schritt wird die Konfiguration zweier benachbarter chiraler Zentren verglichen. Zwei benachbarte Zentren können entweder die gleiche oder eine unterschiedliche Konfiguration aufweisen, sodass die Kenntnis der absoluten Konfiguration unerheblich ist. Bleibt die Konfiguration zweier benachbarter Zentren wie in Abb. 1.13a gezeigt gleich, so wird diese Dyade als *meso* bezeichnet und mit *m* abgekürzt, während bei einem Wechsel der Konfiguration wie in Abb. 1.13b eine *racemo*-Dyade vorliegt, die durch den Buchstaben *r* repräsentiert wird.

Wichtig

Dyaden beschreiben die Abfolge der Konfiguration zweier benachbarter *Chiralitätszentren*.

- Eine *gleichbleibende* Konfiguration, also
 - (S)-(S) oder
 - (R)-(R)
 wird als *meso*-Dyade – abgekürzt mit dem Buchstaben *m* – bezeichnet.
- Ein *Wechsel* der Konfiguration, also
 - (R)-(S) oder
 - (S)-(R)
 wird als *racemo*-Dyade – abgekürzt mit dem Buchstaben *r* – bezeichnet.

Wie in Abb. 1.14a und b am Beispiel eines willkürlich gewählten Ausschnitts eines PS-Makromoleküls gezeigt, setzt sich ein isotaktisches Makromolekül aus *meso*-Dyaden zusammen, während ein syndiotaktisches Makromolekül aus *racemo*-Dyaden besteht – allerdings gilt es hierbei zu beachten, dass sowohl ein reines isotaktisches Polymer als auch ein syndiotaktisches Polymer als Grenzfälle aufgefasst werden müssen.

Tatsächlich sind Makromoleküle meist aus kürzeren Abschnitten von *meso*- und *racemo*-Dyaden aufgebaut. Sofern sich diese Abschnitte wie in Abb. 1.14c angedeutet statistisch über das gesamte Makromolekül verteilen, ist dieses ataktisch. Diese Feststellung kann nicht mehr durch Bestimmung der Häufigkeit der

18) Viele Veröffentlichungen geben die Abfolge der Stereozentren in Form einer um 90° gedrehten Fischer-Projektion wieder. Hierbei wird das Rückgrat als horizontale Linie dargestellt, sodass dessen Zickzackkonfiguration nicht direkt ersichtlich ist. Aus diesem Grund wird diese Art der Darstellung von der IUPAC nicht mehr empfohlen [16].

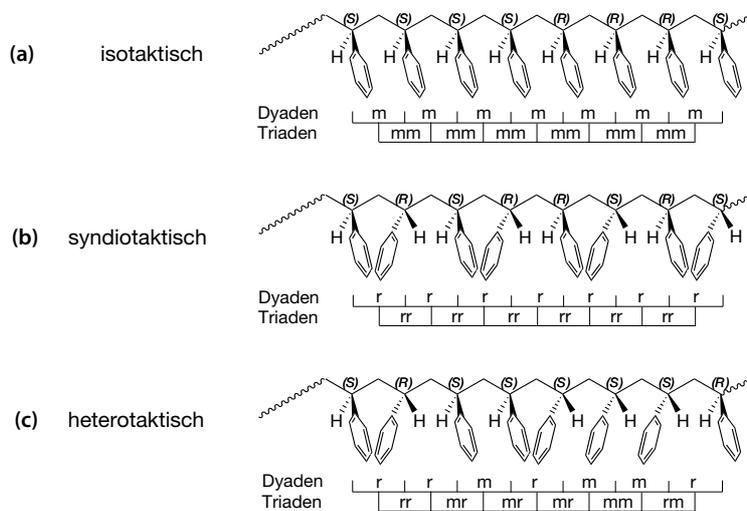


Abb. 1.14 Taktizitäten eines PS-Makromoleküls. (a) Isotaktisch; (b) syndiotaktisch; (c) heterotaktisch; ~~~ Fortsetzung des Makromoleküls; Dyaden: m: *meso*, r: *racemo*; Triaden: mm: isotaktisch, rr: syndiotaktisch, mr: heterotaktisch.

Abfolge der Dyaden getroffen werden,¹⁹⁾ vielmehr gilt es, zwei benachbarte Dyaden miteinander zu vergleichen. Hierzu werden wie in Abb. 1.14 gezeigt zwei aufeinanderfolgende Dyaden zu einer Triade zusammengefasst und deren Konfiguration verglichen. Folgen zwei *meso*-Dyaden aufeinander, so wird die Triade als isotaktisch bezeichnet, die Abfolge zweier *racemo*-Dyaden ergibt eine syndiotaktische Triade, während die Verknüpfung einer *meso*- mit einer *racemo*-Dyade eine heterotaktische Triade ergibt.²⁰⁾

Wichtig

Triaden beschreiben die Abfolge der Konfiguration zweier benachbarter *Dyaden*.

- Die Abfolge zweier *meso*-Dyaden, also mm, wird als *isotaktische* Triade bezeichnet.
- Die Abfolge zweier *racemo*-Dyaden, also rr, wird als *syndiotaktische* Triade bezeichnet.
- Die Abfolge einer *meso*- und einer *racemo*-Dyade, also mr, wird als *heterotaktische* Triade bezeichnet.

Die Bestimmung der Anteile unterschiedlicher Triaden erlaubt schließlich die Bestimmung der Taktizität (vgl. Tab. 1.2). Übersteigt der Anteil von isotaktischen Triaden 25 %, so wird das Polymer als isotaktisch bezeichnet; für den Fall, dass mehr als 25 % aller Triaden heterotaktisch sind, liegt ein heterotaktisches Polymer vor, während in allen Fällen das Polymer als ataktisch anzusehen ist.

19) Hiernach wäre der in Abb. 1.14c gezeigte Ausschnitt mit einem Anteil von $4/7 \approx 58\%$ an *meso*-Dyaden als syndiotaktisch anzusehen.

20) Zwischen den Abfolgen rm und mr wird nicht unterschieden, sodass eine heterotaktische Triade immer als mr wiedergegen wird.

Wichtig

Die Taktizität eines Polymers wird durch die Bestimmung des Triadenanteils nach Tab. 1.2 ermittelt.

Tab. 1.2 Triadenanteile und Taktizität.

Taktizität	Triaden Bezeichnung	Anteil
Isotaktisch	mm	mm > 25 %
Syndiotaktisch	rr	rr > 25 %
Heterotaktisch	mr	mr ≥ 50 %

Beispiel

Der in Abb. 1.14c dargestellte Ausschnitt des PS-Makromoleküls zeigt acht Wiederholungseinheiten und somit

- acht chirale Zentren, die zu
- sieben Dyaden zusammengefasst werden und so
- sechs Triaden ergeben.

Diese sechs Triaden setzen sich aus einer isotaktischen, einer syndiotaktischen und vier heterotaktischen Triaden zusammen. Somit betragen die Anteile der

- isotaktischen Triade $1/6 \approx 17\%$,
- syndiotaktischen Triade $1/6 \approx 17\%$,
- heterotaktischen Triade $4/6 \approx 66\%$

und der abgebildete Ausschnitt des Makromoleküls ist nach Tab. 1.2 als heterotaktisch anzusehen.

Die Darstellung des Rückgrats in der Zickzackform erleichtert die Bestimmung der Taktizitäten bei Vinylpolymeren ungemein; bei Makromolekülen, deren chirale Zentren im Rückgrat durch eine gerade Anzahl von Atomen getrennt sind, gilt es allerdings, die in den Abb. 1.15 und 1.16 dargestellten Gesetzmäßigkeiten

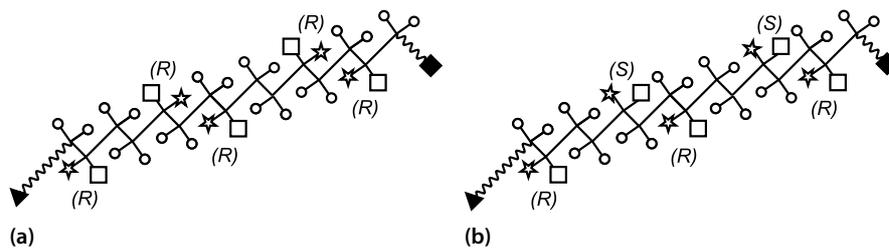


Abb. 1.15 Taktizität eines Makromoleküls, dessen chirale Zentren im Rückgrat durch eine gerade Anzahl von Atomen getrennt sind. (a) Isotaktisches Makromolekül; (b) syndiotaktisches Makromolekül; ~~~~ Fortsetzung des Makromoleküls; ▲ Anfangsgruppe; ■ Endgruppe; □, ☆, ○ Substituenten der Wiederholungseinheit; zur Bestimmung der absoluten Konfiguration wird folgende Priorisierung angenommen: ▲ ~~~~ > ~~~~ ■ > □ > ☆ > ○.

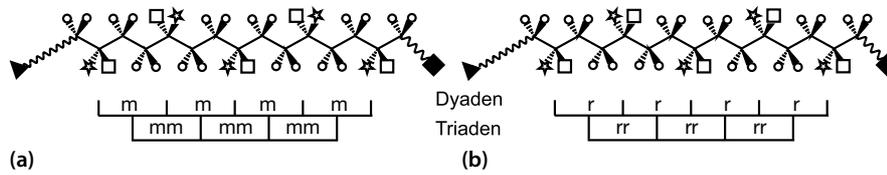


Abb. 1.16 Natta-Projektion der in Abb. 1.15 dargestellten Makromoleküle. (a) Isotaktisches Makromolekül; (b) syndiotaktisches Makromolekül; ~~~ Fortsetzung des Makromoleküls; ▲ Anfangsgruppe; ■ Endgruppe; □, ☆, ○ Substituenten der Wiederholungseinheit; Dyaden: m: *meso*, r: *racemo*; Triaden: mm: isotaktisch, rr: syndiotaktisch.

zu beachten. Obwohl in Abb. 1.15a die Orientierung der Substituenten von Wiederholungseinheit zu Wiederholungseinheit wechselt, weisen alle Stereozentren die gleiche absolute Konfiguration auf, sodass die in Abb. 1.15a skizzierte Sequenz nach Abb. 1.16a aus isotaktischen Triaden besteht.

Entsprechend sind in Abb. 1.15b alle Substituenten in die gleiche Richtung orientiert; hier führt die Zickzackstruktur des Rückgrats zu einem ständigen Wechsel der Konfiguration, sodass diese Sequenz nach der in Abb. 1.16b dargestellten Auswertung aus syndiotaktischen Triaden aufgebaut ist.

Als Beispiel eines solchen Polymers sei das Polypropylenoxid angeführt, dessen Rückgrat aus Poly[oxy(1-methylethan-1,2-diyl)]-Wiederholungseinheiten (vgl. Tab. 1.1) aufgebaut ist. Wie in Abb. 1.17a zu erkennen, ragen beim isotaktischen Stereoisomer die Methylgruppen abwechselnd in die Papierebene hinein und aus der Papierebene heraus, während bei der in Abb. 1.17b dargestellten syndiotaktischen Variante alle Methylgruppen in eine Richtung weisen. Aus der Kombination dieser Zuordnungen ergibt sich für die in Abb. 1.17c dargestellten Isomere ein Anteil von $mr = 2/3 = 67\%$ an heterotaktischen Triaden, sodass dieser Ausschnitt als ataktisch anzusehen ist.

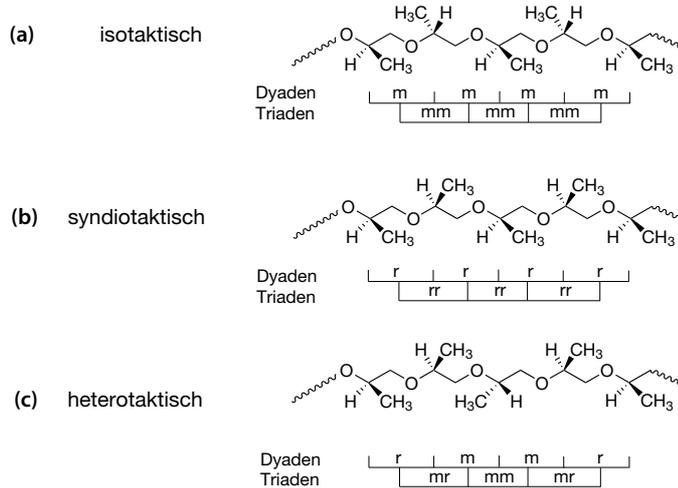


Abb. 1.17 Taktizitäten eines Polypropylenoxid-Makromoleküls. (a) Isotaktisch; (b) syndiotaktisch; (c) heterotaktisch; ~~~ Fortsetzung des Makromoleküls; Dyaden: m: *meso*, r: *racemo*; Triaden: mm: isotaktisch, rr: syndiotaktisch, mr: heterotaktisch.

Beispiel

Die experimentelle Bestimmung der Taktizität erfolgt meist unter Verwendung spektroskopischer Methoden. Hierbei wird meist quantitative ^{13}C -Kernspinresonanz-Spektroskopie (C-NMR-Spektroskopie) eingesetzt [20, 21], jedoch kann im Falle des Polymethylmethacrylats (PMMA) die Taktizität auch aus dem ^1H -NMR ermittelt werden. So zeigt Abb. 1.18 das ^1H -NMR-Spektrum eines PMMA-Polymeren in Deuteriochloroform, wobei im rechten Teil des Ausschnitts die Resonanzsignale der α -Methylgruppen vergrößert dargestellt sind.

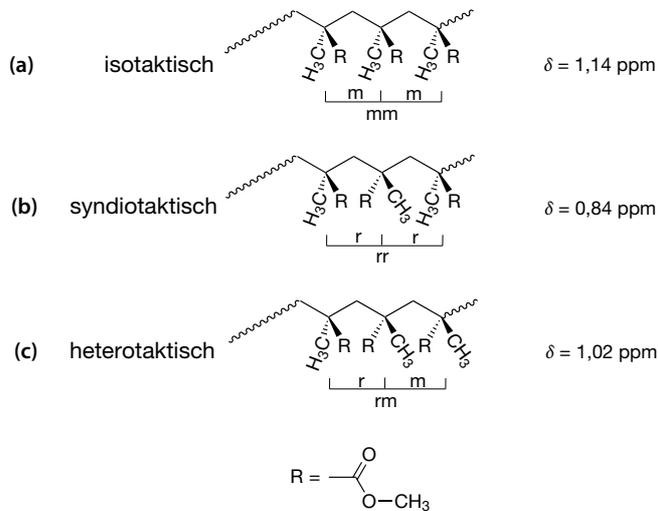
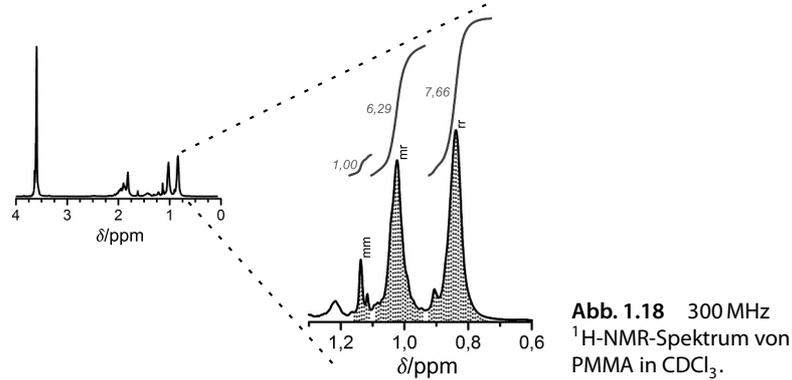


Abb. 1.19 Strukturformeln und chemische Verschiebung im ^1H -NMR der unterschiedlichen Triaden des PMMA. Zuordnung der Resonanzsignale nach Bovey und Tiers [20, 22] bzw. White und Filisko [23]; Triaden: mm: isotaktisch (a), rr: syndiotaktisch (b), mr: heterotaktisch (c).

Die sich aus den unterschiedlichen Triaden ergebenden Strukturformeln eines PMMA-Makromoleküls sind in Abb. 1.19 skizziert, wobei der Übersicht halber die Methylenprotonen nicht dargestellt und der Methoxycarbonyl-Rest mit R abge-

kürzt wird. Wie aus den Formeln zu erkennen, unterscheidet sich die lokale Umgebung der α -Methylgruppen in allen drei Triaden voneinander, sodass die Resonanzsignale bei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen auftreten. Nach Bovey und Tiers [20, 22] bzw. White und Filisko [23] kann das Resonanzsignal der syndiotaktischen Triade dem Signal bei $\delta = 0,84$ ppm zugeordnet werden, hieran schließt sich bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1,02$ ppm das Signal der heterotaktischen Triade an, während die isotaktische Triade das Signal bei $\delta = 1,14$ ppm hervorruft.

Aus der Integration der Signalfächen in Abb. 1.18 ergibt sich eine Gesamtfläche von

$$A = 1,00 + 6,29 + 7,66 = 14,95$$

sodass die Anteile der unterschiedlichen Triaden sich wie folgt errechnen

$$rr = \frac{7,66}{14,95} = 0,51$$

$$mr = \frac{6,29}{14,95} = 0,42$$

$$mm = \frac{1,00}{14,95} = 0,07$$

Der Vergleich mit Tab. 1.2 zeigt, dass dieses Polymer mit einem Anteil von mehr als 51 % an syndiotaktischen Triaden als syndiotaktisch anzusehen ist.

1.4 Molare Massen

Die molare Masse M stellt den wichtigsten Parameter zur Charakterisierung eines Stoffes dar und wird allgemein aus der Summenformel des Stoffes und den entsprechenden atomaren Massen errechnet. *Molare Masse* und *Molekulargewicht* dürfen nach IUPAC synonym gebraucht werden; allerdings bezeichnet das Molekulargewicht ein Vielfaches von $1/12$ der Masse eines ^{12}C -Atoms und ist damit dimensionslos, während die molare Masse M als Verhältnis aus Masse und Menge einer Substanz definiert ist und in der Einheit g/mol angegeben wird [17].

Wie in Abb. 1.1 skizziert, setzt sich ein Polymer aus einer Vielzahl chemisch identischer Makromoleküle zusammen. Jedes dieser Makromoleküle besitzt eine individuelle molare Masse, die von Makromolekül zu Makromolekül unterschiedlich ist. Um auch für ein Polymer eine molare Masse zu erhalten, gilt es, diese Verteilung in aussagekräftige Mittelwerte zusammenzufassen. Die Mittelwertbildung kann entweder über die Anzahl der Makromoleküle oder über deren Masse vorgenommen werden.

Der mathematische Hintergrund wird in Abschn. 3.3 genauer behandelt, sodass hier direkt zur Berechnung der Mittelwerte übergegangen wird. Setzt sich das in Abb. 1.1 dargestellte Polymer aus n PS-Makromolekülen zusammen, kann der Mittelwert mit folgender Vorgehensweise bestimmt werden: Zuerst werden alle Makromoleküle nach ihrem Polymerisationsgrad i sortiert, sodass im zwei-

ten Schritt durch Abzählen ermittelt werden kann, in welcher Anzahl n_i jeder Polymerisationsgrad i vorhanden ist. Da diese Zählung für jeden Polymerisationsgrad durchgeführt wird, ergibt sich nach Gl. (1.2) ein arithmetisches Mittel, das als **Zahlenmittel** des Polymerisationsgrads P_n bezeichnet wird. Durch Verknüpfung mit der molaren Masse der Wiederholungseinheit M_{WDH} kann dieses Zahlenmittel in die molare Masse des Polymers überführt werden; diese Größe wird als das Zahlenmittel der molaren Masse M_n bezeichnet.

$$P_n = \frac{\sum n_i \cdot i}{\sum n_i} \quad \text{bzw.} \quad M_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i} = P_n \cdot M_{\text{WDH}} \quad (1.2)$$

Wird nach dem Sortieren der Makromoleküle stattdessen die Masse m_i bestimmt, die jeder Polymerisationsgrad jeweils „auf die Waage bringt“, ergibt sich das Massenmittel des Polymerisationsgrads M_w nach Gl. (1.3). Analog zur Vorgehensweise beim Zahlenmittel kann dieser Mittelwert durch Multiplikation mit der molaren Masse der Wiederholungseinheit M_{WDH} in das Massenmittel der molaren Masse M_w überführt werden.

$$P_w = \frac{\sum m_i \cdot i}{\sum m_i} \quad \text{bzw.} \quad M_w = \frac{\sum m_i \cdot M_i}{\sum m_i} = P_w \cdot M_{\text{WDH}} \quad (1.3)$$

Da die Masse eines einzelnen Makromoleküls als Produkt des Polymerisationsgrads i mit der molaren Masse der Wiederholungseinheit M_{WDH} berechnet werden kann, gilt für die Masse der Makromoleküle eines bestimmten Polymerisationsgrads auch

$$m_i = n_i \cdot M_{\text{WDH}} \cdot i \quad (1.4)$$

sodass unter Berücksichtigung von Gl. (1.4) eine Umrechnung des Zahlen- in das Massenmittel vorgenommen werden kann.

Die Verteilungsfunktion, die den Häufigkeit- bzw. Massenanteil als Funktion des Polymerisationsgrads darstellt (vgl. Abschn. 3.3.2), erlaubt eine grafische Darstellung des Anteils der auftretenden Polymerisationsgrade. Streng genommen handelt es sich hierbei um eine diskrete Verteilung; doch kann speziell bei hohen Polymerisationsgraden zu einer kontinuierlichen Verteilung übergegangen werden – da die relativen Unterschiede zweier aufeinanderfolgender Polymerisationsgrade sehr gering werden. Die Breite dieser Verteilung wird durch die Polydispersität D beschrieben, die als Quotient aus Zahlen- und Massenmittel definiert ist.²¹⁾

$$D = \frac{P_w}{P_n} = \frac{M_w}{M_n} \quad (1.5)$$

Wichtig

Die Polydispersität ist immer größer oder gleich eins!

²¹⁾ In der älteren deutschsprachigen Literatur wird anstelle der Polydispersität die Uneinheitlichkeit U verwendet, es gilt $U = D - 1$.

Synthetisch hergestellte Polymere zeigen in Abhängigkeit vom Syntheseverfahren Polydispersitäten bis etwa $D < 30$ – theoretisch kann die Polydispersität sogar das Zahlenmittel des Polymerisationsgrads erreichen [24]. Für molekulareinheitliche Substanzen wie Proteine und Dendrimere, die in Kap. 6 noch eingehender behandelt werden, gilt $P_w = P_n$ gleichbedeutend mit $D = 1$.

Beispiel

Die unterschiedlichen Arten der Mittelwertbildung können anschaulich mithilfe von Büroklammern begriffen werden. So führt die Verknüpfung von i Büroklammern miteinander zu einem „Büroklammern-Makromolekül“ des Polymerisationsgrads i , wobei ein Gemisch verschiedener Makromoleküle ein „Büroklammern-Polymer“ ergibt. Zur Berechnung des Mittelwerts nach den Gln. (1.2) und (1.3) sei angenommen, die Zusammensetzung des Polymers ergebe sich nach Tab. 1.3, wobei in dieser Tabelle n_i die Anzahl der Makromoleküle des Polymerisationsgrads i angibt.

Tab. 1.3 Zusammensetzung des „Büroklammern-Polymers“.

i	5	6	7	8	9	10
n_i (Stück)	3	8	11	17	9	1

Zur Berechnung des Nenners in Gl. (1.2) wird eine weitere Zeile in Tab. 1.3 eingefügt, in der das Produkt aus dem Polymerisationsgrad und der Anzahl berechnet wird. Weiterhin werden in einer Zeile alle Werte addiert und das Ergebnis der Summation in der letzten Spalte aufgeführt.

Tab. 1.4 Tabelle zur Berechnung des Zahlenmittels des „Büroklammern-Polymers“.

i	5	6	7	8	9	10	Summe
n_i (Stück)	3	8	11	17	9	1	49
$n_i \cdot i$ (Stück)	15	48	77	136	81	10	367

Einsetzen der Ergebnisse der Spaltensumme von Tab. 1.4 in Gl. (1.2) ergibt als Zahlenmittel des Polymerisationsgrads

$$P_n = \frac{\sum N_i \cdot i}{\sum N_i} = \frac{367 \text{ Stück}}{49 \text{ Stück}} = 7,5$$

Zur Berechnung des Massenmittels gilt es, im ersten Schritt die Masse m_i aller Makromoleküle eines gegebenen Polymerisationsgrads zu bestimmen. Hierzu müssen alle Makromoleküle eines Polymerisationsgrads gewogen werden; alternativ ist die Berechnung dieser Masse nach Gl. (1.4) möglich. Angenommen, jede der verwendeten Büroklammern habe eine Masse von 0,35 g, gilt

$M_{\text{WDH}} = 0,35 \text{ g/Stück}$, sodass nach Gl. (1.4) die Informationen von Tab. 1.3 in die Masse m_i umgerechnet werden können (Tab. 1.5).

Tab. 1.5 Berechnung der Massen m_i des „Büroklammern-Polymers“ aus Tab. 1.3 unter der Annahme $M_{\text{WDH}} = 0,35 \text{ g/Stück}$.

i	5	6	7	8	9	10
n_i (Stück)	3	8	11	17	9	1
$m_i = n_i \cdot M_{\text{WDH}} \cdot i$ (g)	5,25	16,80	26,95	47,60	28,35	3,5

Gleichgültig ob die Massen m_i durch Wägung oder durch Berechnung bestimmt wurden, ist nun bekannt, welche Masse alle Makromoleküle eines bestimmten Polymerisationsgrads aufweisen. Wie bei der vorangegangenen Berechnung gilt es nun, zur Anwendung von Gl. (1.3) den Wert des Nenners durch entsprechende Addition zu bestimmen. Hierzu wird eine weitere Tab. 1.6 erstellt, die sowohl das Produkt aus dem Polymerisationsgrad und der Masse als auch das Ergebnis der Summation berücksichtigt.

Tab. 1.6 Tabelle zur Berechnung des Massenmittels des „Büroklammern-Polymers“.

i	5	6	7	8	9	10	Summe
m_i (g)	5,25	16,80	26,95	47,60	28,35	3,50	128,45
$m_i \cdot P_i$ (g)	26,25	100,80	188,65	380,80	255,15	35,00	986,65

Einsetzen der Ergebnisse der Spaltensumme von Tab. 1.6 in Gl. (1.3) ergibt als Massenmittel des Polymerisationsgrads

$$P_w = \frac{\sum m_i \cdot i}{\sum m_i} = \frac{986,65 \text{ g}}{128,45 \text{ g}} = 7,7$$

Die Polydispersität des Ensembles wird nach Gl. (1.5) errechnet

$$D = \frac{P_w}{P_n} = \frac{M_w}{M_n} = \frac{7,7}{7,5} = \frac{2,70 \frac{\text{g}}{\text{Stück}}}{2,63 \frac{\text{g}}{\text{Stück}}} = 1,03$$

Die Polydispersität in unserem Beispiel ist gering – das „Büroklammern-Polymer“ ist eng verteilt.

Zur Darstellung der Verteilungsfunktion ist es sinnvoller, anstelle der Anzahl n_i oder Masse m_i den nach Gl. (1.6) definierten Zahlen- bzw. Massenanteil x_i bzw. w_i als relative Größe zu verwenden.

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad \text{bzw.} \quad w_i = \frac{m_i}{\sum m_i} \quad (1.6)$$

Werden diese nach Tab. 1.7 errechneten Anteile als Funktion des Polymerisationsgrads in Form von Balkendiagrammen dargestellt, ergibt sich die in Abb. 1.20 wie-

dergegebene diskrete Verteilung, in der auch die Lage der Mittelwerte P_n und P_w markiert ist.

Tab. 1.7 Tabelle zur Berechnung der Verteilungsfunktion des „Büroklammern-Polymers“.

	Summe						
P_i	5	6	7	8	9	10	45
n_i (Stück)	3	8	11	17	9	1	49
x_i	0,06	0,16	0,23	0,35	0,18	0,02	1,00
m_i (g)	5,25	16,80	26,95	47,60	28,35	3,50	128,45
w_i	0,04	0,13	0,21	0,37	0,22	0,03	1,00

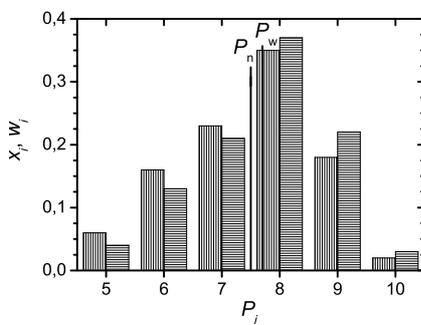


Abb. 1.20 Diskrete Verteilungsfunktion des „Büroklammern-Polymers“.
Längsstreifen: Zahlenverteilung x_i ;
Querstreifen: Massenverteilung w_i .

Werden die Wertepaare des obigen Balkendiagramms durch eine geeignete Ausgleichsfunktion verbunden, so ergibt sich schließlich die in Abb. 1.21 wiedergegebene kontinuierliche Verteilungsfunktion des „Büroklammern-Polymers“.

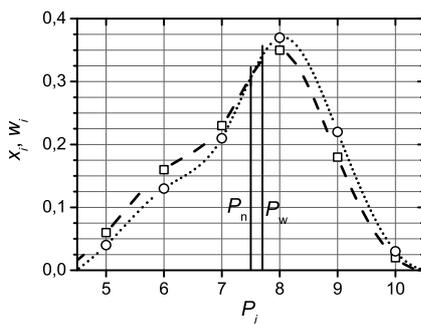


Abb. 1.21 Kontinuierliche Verteilungsfunktion des „Büroklammern-Polymers“.
– □ – Zahlenverteilung x_i ;
···○··· Massenverteilung w_i .

1.5 Eigenschaften von Polymeren als Festkörper

Polymere liegen entweder im festen oder flüssigen Zustand vor. Aufgrund der hohen molaren Massen können Polymere nicht in die gasförmige Phase übergehen; auch ist deren Dampfdruck zu gering, als dass dieser in guter Näherung vernachlässigt werden kann. Ein typischer „Kunststoffgeruch“ wird daher nicht von den Polymeren an sich, sondern durch zugesetzte niedermolekulare Weichmacher verursacht, die über die Zeit aus dem Polymer heraus verdampfen [25].

Im Gegensatz zu Metallen oder niedermolekularen Festkörpern, die sich im festen Zustand durch eine regelmäßige Anordnung aller Bausteine auszeichnen, unterdrückt die Uneinheitlichkeit von Polymeren eine regelmäßige dreidimensionale Anordnung über weite Bereiche. Ein solcher Zustand ohne Fernordnung wird als **amorph** bezeichnet, die Vorstellung einer Portion Spaghetti oder eines Eimers mit Würmern oder Schlangen²²⁾ mag vielleicht die Deutung des amorphen Zustands veranschaulichen.

In fester Form liegen Polymere als Glas vor, je nach Typ des Polymeren können sich auch Teile als Kristall organisieren. Während Kristalle durch ihren regelmäßigen Aufbau theoretisch einfach zu beschreiben sind und durch ihre Schönheit faszinieren, wird die Bedeutung des glasartigen Zustands meist unterschätzt. Nicht nur organische Polymere können ein Glas bilden, sondern auch anorganische Materialien wie Keramik oder das Material „Glas“ liegen in diesem Zustand vor, der in erster Näherung als unterkühlte Flüssigkeit gedeutet werden kann.

Wichtig

Kristalline Materialien weisen *Nah- und Fernordnung* auf.

Amorphe Materialien weisen *nur Nah- aber keine Fernordnung* auf.

Eine teilweise Kristallisation kann bei einigen Polymeren auftreten – wird aber nicht bei allen Polymeren gefunden. Grund hierfür ist die hohe molare Masse und deren Uneinheitlichkeit, die den Kristallisationsprozess bei Polymeren wesentlich anspruchsvoller ablaufen lässt als bei niedermolekularen Verbindungen.

Im Gegensatz zu einem Ionenkristall, dessen Aufbau als Abfolge kugelförmiger Anionen und Kationen visualisiert werden kann, gilt es, bei einem kristallisierten Polymer drei unterschiedliche Bereiche zu beachten: Auf molekularer Ebene liegen die einzelnen Makromoleküle in Helixform vor und organisieren sich mit ihren direkten Nachbarn zu einer Einheitszelle. Eine Einheitszelle, die in Abb. 1.22a am Beispiel des Polyethylens (PE) dargestellt ist, umfasst nur wenige Wiederholungseinheiten,²³⁾ sodass die Abmessungen eines Makromoleküls die der Einheitszelle um Größenordnungen übersteigen. Ein Makromolekül muss

22) Diese sehr gelungene Entsprechung ist dem Lehrbuch von Rodriguez et al. entnommen; die Autoren weisen darin noch zusätzlich darauf hin, dass die Länge der Spaghetti, Würmer oder Schlangen deren Durchmesser um drei bis vier Größenordnungen übersteigen muss, um ein maßstäbliches Modell zu haben [26].

23) Fakirov [27] gibt einen guten Überblick über die Anzahl der Wiederholungseinheiten pro Einheitszelle; so enthält die Einheitszelle im Falle von Polyethylenterephthalat (PET) oder Nylon 6,6 nur eine Wiederholungseinheit; im Falle des Poly-4-methylpentens sind es 28.

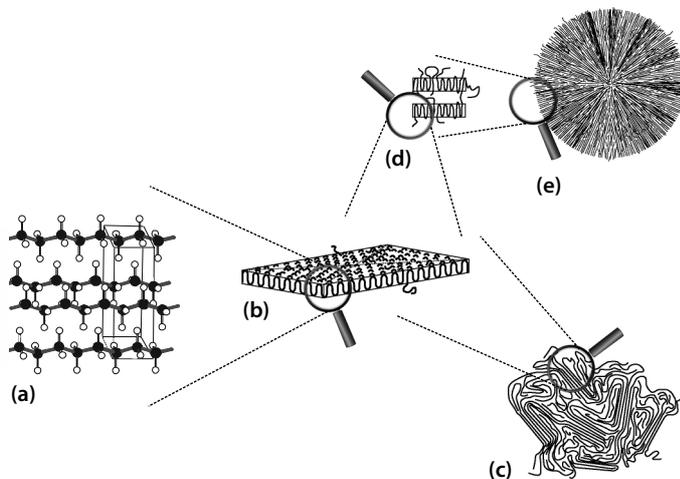


Abb. 1.22 Überstrukturen kristalliner Polymere nach Halary et al. [28]. (a) Einheitszelle mit vier PE-Makromolekülen, ● C-Atom, ○ H-Atome; (b) Lamelle; (c) Fransenmizelle; (d) Anordnung der Lamellen in einem Sphärolith; (e) Sphärolith.

daher in einer Vielzahl unterschiedlicher Einheitszellen eingebunden sein; dies geschieht durch die Packung der Einheitszellen in dünnen Plättchen, ein Aufbau, der in Abb. 1.22b schematisch dargestellt ist. Diese auch als Lamellen bezeichneten Strukturen haben typischerweise Dicken im Bereich von 5 bis 20 nm, während deren Breiten- und Längenausdehnung einige Mikrometer betragen kann. Hierbei nimmt das Rückgrat des Makromoleküls einen festen Winkel zur Flächennormalen ein, wobei nach dem Austritt aus der Lamelle häufig eine Faltung um 180° stattfindet, sodass das Makromolekül wieder in die Lamelle eintreten kann.

In Substanz organisieren sich die Lamellen wiederum zu größeren Aggregaten, die als Fransenmizellen oder Sphärolithe bezeichnet werden. Fransenmizellen, die in Abb. 1.22c skizziert sind, werden von Polymeren gebildet, die wegen ihres unregelmäßigen Aufbaus nur eine geringe Neigung zur Kristallisation haben. Sie bestehen aus Stapeln kleiner Lamellen. Sphärolithe, deren Aufbau in Abb. 1.22e wiedergegeben ist, sind sphärische Strukturen, die aus strahlenförmig angeordneten Lamellen bestehen. Diese Sphärolithe haben Abmessungen im Bereich von einigen Mikrometern, sodass sie mithilfe optischer Mikroskopie beobachtet werden können.

Sofern Polymere kristallisieren, ist dieser Vorgang nie vollständig, sodass neben den kristallinen Domänen wie am Beispiel der in Abb. 1.22c dargestellten Fransenmizelle angedeutet auch amorphe Bereiche auftreten. Da hier geordnete kristalline und ungeordnete amorphe Bereiche nebeneinander vorliegen, wird das Polymer als *teilkristallin* oder *semikristallin* bezeichnet. Die gegenwärtige Vorstellung dieses 2-Phasenmodells ist in Abb. 1.23 wiedergegeben. Hierbei sind Fransenmizellen bzw. Spherulite als schwarze Rechtecke angedeutet; im amorphen Bereich gilt es zu beachten, dass ein Makromolekül an mehreren kristallinen Domänen teilnehmen wird.

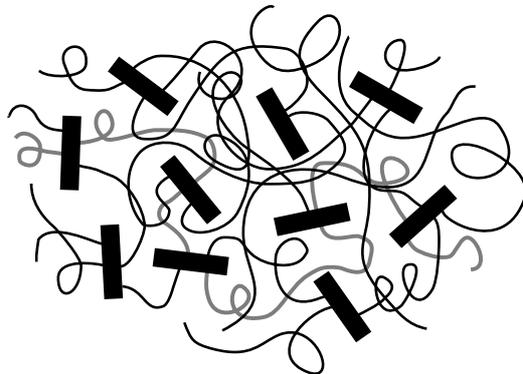


Abb. 1.23 2-Phasenmodell eines teilkristallinen Polymers. Schwarzes Rechteck: kristalline Bereiche; Linien: amorpher Bereich, zur Verdeutlichung des Verlaufs ist ein willkürliches Makromolekül in hellerem Grauton herausgehoben.

Wichtig

In *teilkristallinen* (semikristallinen) Materialien liegen sowohl *kristalline* als auch *amorphe* Bereiche nebeneinander.

Ein teilkristallines Polymer besitzt somit Strukturmerkmale einer Flüssigkeit als auch eines Kristalls, die sich beide wiederum in den makroskopischen Eigenschaften niederschlagen: So kombinieren teilkristalline Materialien eine durch die kristallinen Domänen verursachte Härte mit einer durch die amorphen Bereiche hervorgerufene Flexibilität, sodass diese Klasse von Materialien in vielen Anwendungen eingesetzt wird und etwa die Hälfte der Weltjahresproduktion von Polymeren ausmacht.

Literatur

- 1 Loadman, J. (2014). *Tears of the Tree: The Story of Rubber – A Modern Marvel*. Oxford University Press.
- 2 Hayward, N. (1839). Improvement in the mode of preparing Courchouc with Sulfur for the manufacture of various articles, United States-Patent US 1090, 21. Februar 1839.
- 3 Goodyear, C. (1844). Improvement in India-Rubber Fabrics, United States-Patent US 3633, 15. Juni 1844.
- 4 Kurian, T. und Mathew, N.M. (2011) *Natural Rubber: Production. Properties and Applications*. Scrivener Publishing: Salem.
- 5 Harms, R. (1975). The end of red rubber: A reassessment. *The Journal of African History* 16 (01): 73–88.
- 6 Braun, D. und Collin, G. (2010). 100 Jahre Bakelit. *Chemie in unserer Zeit* 44 (3): 190–197.
- 7 Staudinger, H. (1920). Über Polymerisation. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* 53 (6): 1073–1085.

- 8 Staudinger, H. (1924). Über die Konstitution des Kautschuks (6. Mitteilung). *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* 57 (7): 1203–1208.
- 9 Morton, M. (1981). History of synthetic rubber. *Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry* 15 (7): 1289–1302.
- 10 Hurley, P.E. (1981). History of natural rubber. *Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry* 15 (7): 1279–1287.
- 11 Kloppenburg, H., Groß, T., Mezger, M. und Wrana, C. (2009). Das elastische Jahrhundert. Synthesekautschuke. *Chemie in unserer Zeit* 43 (6): 392–406.
- 12 Ziegler, K., Holzkamp, E., Breil, H. und Martin, H. (1955). Das Mülheimer Normaldruck-Polyäthylen-Verfahren. *Angewandte Chemie* 67 (19–20): 541–547.
- 13 Wikipedia, Die freie Enzyklopädie: Begriffsklärungsseite PS. <https://de.wikipedia.org/wiki/PS> (aufgerufen am 22.12.2018).
- 14 Jenkins, A.D., Kratochvíl, P., Stepto, R.F.T. und Suter, U.W. (1996). Glossary of basic terms in polymer science. *Pure and Applied Chemistry* 68 (12): 2287–2311.
- 15 Nic, M., Jirat, J., Kosata, B. und Jenkins, A. (2014) *IUPAC Compendium of Chemical Terminology (the „Gold Book“) Version 2.3.3*. International Union of Pure and Applied Chemistry.
- 16 Jones, R.G., Kahovec, J., Stepto, R., Wilks, E.S., Hess, M., Kitayama, T. und Val Metanomski, W. (2009). *Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature: IUPAC Recommendations, 2008 (the „Purple Book“)*. Cambridge: RSC Publishing.
- 17 Hiorns, R.C., Boucher, R.J., Duhlev, R., Hellwich, K.H., Hodge, P., Jenkins, A.D., Jones, R.G., Kahovec, J., Moad, G., Ober, C.K., Smith, D.W., Stepto, R.F.T., Vairon, J.P. und Vohlídal, J. (2013). A brief guide to polymer nomenclature. *Polymer* 54 (1): 3–4.
- 18 DIN EN ISO 1043-1:2012-03 (2012). Kunststoffe – Kennbuchstaben und Kurzzeichen – Teil 1: Basis-Polymere und ihre besonderen Eigenschaften. Berlin: Beuth-Verlag.
- 19 DIN ISO 1629:2004-11 (2004). Kautschuk und Latices – Einteilung, Kurzzeichen. Berlin: Beuth-Verlag.
- 20 Bovey, F.A. (1989). Structure of chains by solution NMR spectroscopy, In *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, 1. Aufl. (Hrsg. G. Allen, J.C. Bevington, G.C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo und P. Sigwalt), Bd. 1: Polymer Characterization, 339–375. Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto: Pergamon Press.
- 21 Shapiro, Z.E. (1985). Analysis of chain microstructure by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. *Bulletin of Magnetic Resonance* 7 (1): 27–58.
- 22 Bovey, F.A. und Tiers, G.V.D. (1960). Polymer NSR-spectroscopy. II. The high resolution spectra of methyl methacrylate polymers prepared with free radical and anionic initiators. *Journal of Polymer Science* 44: 173.
- 23 White, A.J. und Filisko, F.E. (1982). Tacticity determination of poly(methyl methacrylate) (PMMA) by high-resolution NMR. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* 20 (10): 525–529.
- 24 Müller, A.H.E., Yan, D. und Wulkow, M. (1997). Molecular parameters of hyperbranched polymers made by self-condensing vinyl polymerization, 1. MWD. *Macromolecules* 30: 7015.

32 | 1 Grundlagen

- 25 Legrum, W. (2011). *Riechstoffe, zwischen Gestank und Duft*, 1. Aufl. Wiesbaden: Vieweg + Teubner.
- 26 Rodriguez, F., Cohen, C., Ober, C.K. und Archer, L. (2014). Kapitel 3: Physical states and transitions. In *Principles of Polymer Systems*, 6. Aufl. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group.
- 27 Fakirov, S. (2017). *Fundamentals of Polymer Science for Engineers*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- 28 Halary, J.L., Lauprêtre, J.J. und Monnerie, M. (2011). *Polymer Materials – Macroscopic Properties and Molecular Interpretations*. Hoboken, New York: John Wiley & Sons.

