

## 1

## Grundlegende Bemerkungen und Definitionen

### 1.1 Historisches

Über eine sehr lange Zeit gab sich der Mensch mit den Materialien zufrieden, die ihm die Natur zur Verfügung stellte. Zu den organischen und polymeren Materialien gehörten Holz, Naturfasern, Felle, Horn, Pech, Proteine und Kohlehydrate.

Erst im 19. Jahrhundert begann die Makromolekulare Chemie. Zunächst wurden Naturprodukte chemisch modifiziert. Wichtige Daten sind:

1839	Charles Goodyear	Vulkanisation von Kautschuk mit Schwefel
1841	Thomas Hancock	Hartgummi (Ebonit)
1845	Christian F. Schönbein	Schießbaumwolle durch Behandeln von Baumwolle mit Salpetersäure
1855	Alexander Parkes	Parkesine, erster Thermoplast durch Erhitzen von Schießbaumwolle, Alkohol und Kampfer
1868	John W. Hyatt	Celluloid, ähnlich hergestellt wie Parkesine
1887	W. Krische, A. Spitteler	Galalith durch Behandeln von Casein mit Formaldehyd
1889	H. Graf von Chardonnet	Kunstseide (Rayon)-Spinnverfahren auf Basis von denitrierter Cellulose
1897	M. Fremery, J. Urban	Kupferseide (Cupro) durch Lösen von Cellulose in Kupferoxid/Ammoniak und Verspinnen in warmes Wasser

Das erste vollsynthetische Polymer war Bakelit. Leo H. Baekeland wurde 1907 das Patent für ein Verfahren zur Herstellung eines Polykondensats aus Phenol und Formaldehyd erteilt. Ab 1910 wurde Bakelit vermarktet. In den Folgejahren kamen zahlreiche weitere synthetische Polymere hinzu. Einige sind in der folgenden

Zeittafel aufgelistet, die zeitlichen Angaben zu einigen der Polymere sind in der Literatur nicht einheitlich:

1910	Bakelit (Phenol-Formaldehyd-Harz)
1915	Erster Synthesekautschuk aus Dimethylbutadien
1918/1924	Aminoplaste (Harnstoff-Formaldehyd-Harze)
1928	Polyvinylchlorid (erstes Patent bereits 1912 durch F. Klatte)
1931	Polystyrol (IG Farben, Ludwigshafen)
1932	Polymethylmethacrylat (Röhm und Haas)
1933	Hochdruckpolyethylen (ICI)
1935	Polyamid 6.6 (W.H. Carothers, Dupont)
1937	Polyurethan (O. Bayer)
1938	Polyamid 6, Polytetrafluorethylen
1949	Styropor
1950	Polyacrylnitrilfasern
1957	Niederdruckpolyethylen, Polypropylen
1958	Polyoxymethylen

In der Folgezeit wurden zunehmend Polymere für Spezialanwendungen (Funktionspolymere, maßgeschneiderte Polymere) entwickelt wie z.B. hochtemperaturstabile Polymere, faserverstärkte Polymere, flüssigkristalline Polymere, Polymermembranen, Polyelektrolyte (Superabsorber), Polymere für die Medizintechnik, elektrisch leitfähige Polymere. Ferner wurden die Verarbeitungstechniken verbessert und weiterentwickelt. Die wissenschaftlichen Fortschritte auf dem Gebiet der Makromolekularen Chemie wurden mit mehreren Chemie-Nobelpreisen gewürdigt:

1953	Hermann Staudinger	Entdeckungen auf dem Gebiet der Makromolekularen Chemie
1963	Karl Ziegler, Giulio Natta	Entdeckungen auf dem Gebiet der Chemie und Technologie der Hochpolymere
1974	Paul J. Flory	Grundlegende Leistungen sowohl theoretisch als auch experimentell in der Physikalischen Chemie der Makromoleküle
2000	Alan J. Heeger Alan G. MacDiarmid Hideki Shirakawa	Entdeckung und Entwicklung leitfähiger Polymere

Weitere Nobelpreise in Physik und Chemie wurden für wissenschaftliche Leistungen vergeben, die die Makromolekulare Chemie tangieren:

1991	Pierre-G. de Gennes	Arbeiten über Ordnungsprozesse in Flüssigkristallen und Polymerlösungen, vor allem die Anwendung mathematischer Modelle beim Übergang vom geordneten in den ungeordneten Zustand
2005	Y. Chaussin, R. Grubbs, R. Schrock	Entwicklung der Metathese-Methode in der organischen Synthese
2010	R. F. Heck, E.-I. Negishi, A. Suzuki	Palladium-katalysierte Kreuz-Kupplungen in organischer Synthese
2022	C. Bertozzi, M.P. Meldal, B. Sharpless	Entwicklung der Click-Chemie und der bio-orthogonalen Chemie

## 1.2 Begriffsdefinitionen

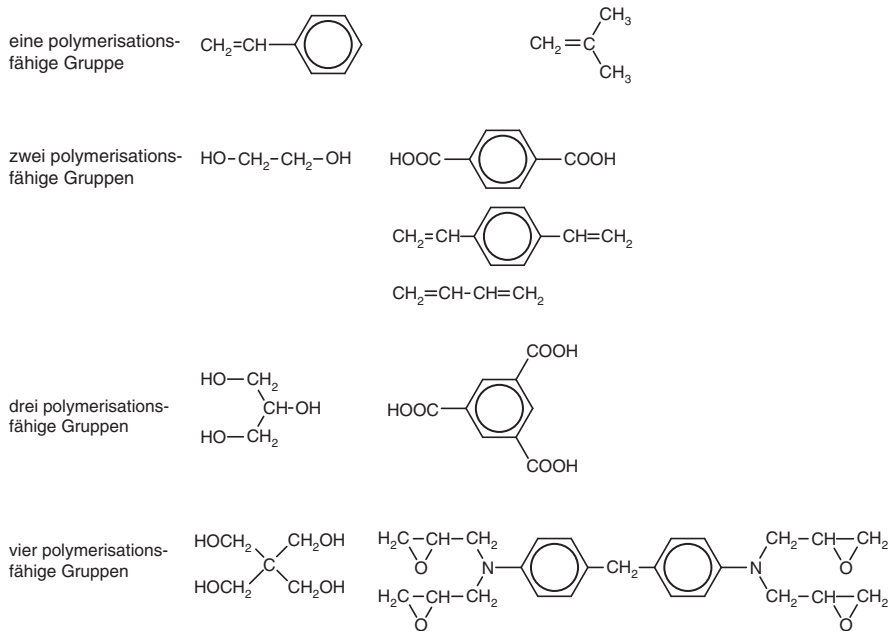
Ein **Makromolekül** ist ein großes Molekül, das kovalent aus vielen Atomen aufgebaut ist. Es existiert keine strenge Begrenzung für die Zahl der Atome. Es kann linear, verzweigt oder dreidimensional vernetzt aufgebaut sein. Beispiele für Makromoleküle sind Proteine, Nukleinsäuren, Cellulose, Lignin, aber auch Dendrimere, Phenol-Formaldehyd-Addukte und Polyethylenmoleküle.

Etwas enger gefasst ist der Begriff „**Polymer**“. Ein Polymer ist das  $n$ -Mere des Monomers, wobei die Monomereinheiten über **kovalente** Bindungen verknüpft sind. Polymermoleküle mit nur wenigen Wiederholungseinheiten  $n$  haben in aller Regel noch nicht jene typischen Eigenschaften, die Polymermoleküle aus vielen Einheiten  $n$  besitzen. Man unterscheidet daher zwischen Monomer ( $n = 1$ ), Oligomer ( $n > 1$ , ohne scharfe Grenze nach oben), und Polymer ( $n \gg 1$ ). Polymere sind nur aus einer oder wenigen Monomerarten aufgebaut. Beispiele für Polymere sind Polystyrol, Polyamid, Polyethylen, aber auch ein vernetztes Polyurethan oder ein Epoxidharz.

Der Begriff **Kunststoff** wird synonym für Polymer verwendet, bezieht sich aber häufig auf Gebrauchspolymere, die für technische und alltägliche Anwendungen aufbereitet (d.h. mit Additiven versehen) sind.

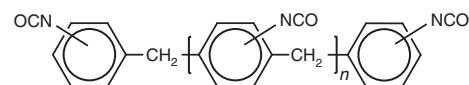
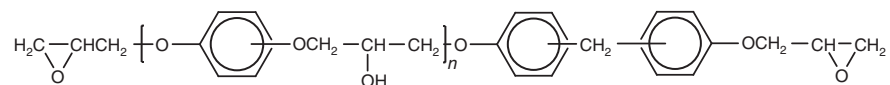
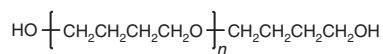
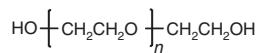
Ein **Monomer** ist ein Molekül, das eine oder mehrere polymerisationsfähige Gruppen trägt. Nachfolgend sind einige Beispiele aufgelistet:

4 | 1 Grundlegende Bemerkungen und Definitionen

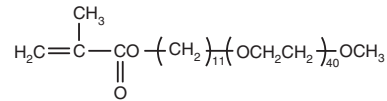


Neben den Monomeren sind auch **Präpolymere**, **Telechele** und **Makromonomere** in der Lage, zu polymerisieren. Präpolymere sind Oligomere oder kurzkettige Polymere, die zwei oder mehrere zur Polymerisation befähigende Gruppen tragen. Befinden sich die Gruppen ausschließlich an den Kettenenden, spricht man von Telechelen. Polymerisationsfähige Gruppen können beispielsweise  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $\text{CCl}_3$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$  oder  $-\text{NCO}$  sein.

Einige Beispiele für **Telechele** und Präpolymere sind nachfolgend aufgelistet. Es sind (von oben nach unten) OH-endfunktionalisiertes Polyethylenglykol und Polytetrahydrofuran, ein Epoxidharz (Bisphenol-*F*-diglycidylether) mit Oxiran-Endgruppen und ein Polyisocyanat mit mehreren reaktiven Isocyanatgruppen:



Als **Makromonomere** werden Oligomer- und kurzkettenige Polymermoleküle bezeichnet, die an einem Ende eine polymerisationsfähige Gruppe tragen, wie zum Beispiel  $\alpha$ -Methacryloylundecyl- $\omega$ -methyl-polyethylenglykol:



Als **Funktionalität** eines Monomers wird häufig die Anzahl der chemischen Bindungen bezeichnet, die es bei der Polymerisation mit anderen Monomeren ausbilden kann. Monomere, die mit zwei anderen Monomeren reagieren und lineare Polymerketten bilden, sind **bifunktionell**. Bildet ein Monomer drei Bindungen zu Nachbarmonomeren aus, ist es **trifunktionell** und stellt eine Verzweigungseinheit dar. Der Begriff der Funktionalität ist vom Reaktionstyp abhängig. Bei der Bildung linearer Polyamide wird ein Diamin mit zwei Disäuremolekülen verknüpft und ist daher bifunktionell. Dasselbe Diamin kann aber mit vier Epoxidgruppen unter Bildung von Epoxid-Amin-Polymernetzwerken reagieren und ist dann **tetrafunktionell**.

IUPAC-Empfehlungen zu Begriffen und Bezeichnungen der Makromolekularen Chemie finden sich in der Literatur [1].

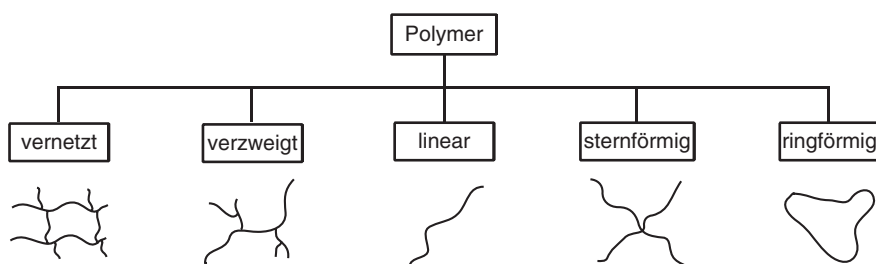
### 1.3 Klassifizierungen

Polymere werden auf verschiedene Weise klassifiziert. Gebräuchlich sind Klassifizierungen nach

- dem strukturellen Aufbau,
- der Anzahl und Anordnung verschiedener Monomerbausteine,
- Herkunft, thermischem und mechanischem Verhalten.

Wie in Abbildung 1.1 gezeigt, können Polymere eine lineare, verzweigte, vernetzte, sternförmige oder ringförmige Struktur aufweisen.

Hinzu kommen kammförmige Polymere, regelmäßige verzweigte Polymere (Dendrimere) und Leiterpolymere (Abb. 1.2).



**Abb. 1.1** Klassifizierung von Polymeren nach ihrem strukturellen Aufbau.

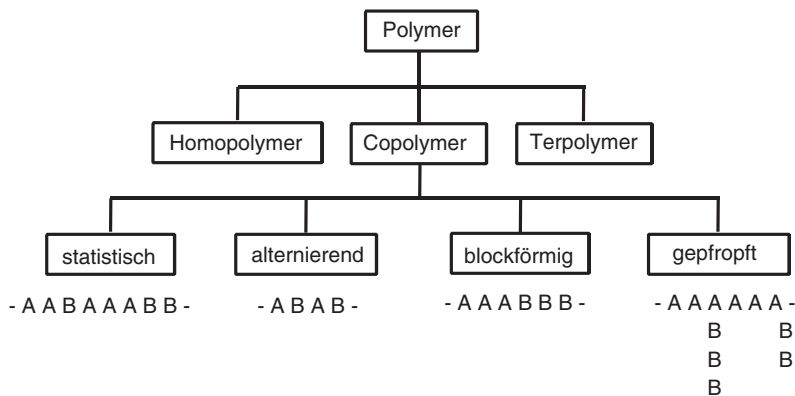


**Abb. 1.2** Struktureller Aufbau eines kammförmigen Polymers (links), Dendrimers (Mitte) und Leiterpolymers (rechts).

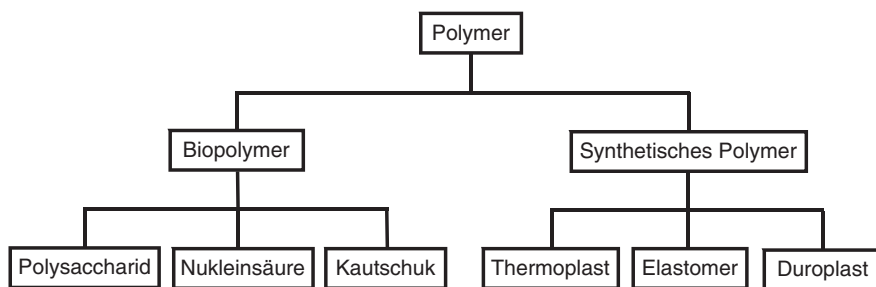
Einer anderen Klassifizierung zufolge werden Polymere nach der Anzahl und Anordnung verschiedener Monomerbausteine bezeichnet (Abb. 1.3). Es werden Homopolymere, Co- und Terpolymere unterschieden, deren Ketten aus einer, zwei oder drei verschiedenen Arten von Monomerbausteinen aufgebaut sind. Je nach Anordnung der Bausteine in der Kette wird zwischen statistischen, alternierenden, blockförmigen und gefropften Copolymeren (oder Terpolymeren) unterschieden.

Eine weitere Klassifizierung unterscheidet Polymere nach ihrer Herkunft (Abb. 1.4). Aus der Natur stammende Polymere werden als Biopolymere bezeichnet. Zu ihnen gehören Polysaccharide, Nukleinsäuren und Kautschuk. Sie werden zu den synthetischen Polymeren abgegrenzt.

Die synthetischen Polymere wiederum lassen sich nach ihrem thermischen und mechanischen Verhalten unterscheiden. Lineare Polymere, die in der Wärme plastisch verformbar sind, werden als Thermoplaste bezeichnet. Engmaschig vernetzte Polymere, die hart und spröde sind und selbst in der Wärme ihre Form nicht verändern, werden als Duroplaste oder Duromere (im Englischen „Thermosets“) bezeichnet. Sie werden durch Polymerisation der Monomere in einer Form hergestellt. Polymere, die schwach vernetzt und thermisch nicht verformbar sind, aber bei mechanischer Beanspruchung elastische Eigenschaften aufweisen, werden als Elastomere bezeichnet (Abb. 1.4).



**Abb. 1.3** Klassifizierung von Polymeren nach der Anzahl und Anordnung verschiedener Monomerbausteine.






**Abb. 1.4** Klassifizierung von Polymeren nach Herkunft, thermischem und mechanischem Verhalten.

## 1.4 Nomenklatur

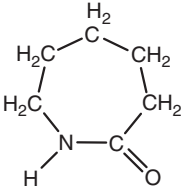
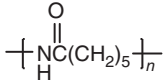
Für die Bezeichnung eines Polymers gibt es drei Möglichkeiten:

- (1) die Bezeichnung nach dem Ausgangsmonomer, das mit dem Zusatz „Poly“ versehen wird,
- (2) die offizielle Bezeichnung nach IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), nach der die Wiederholungseinheit als kleines organisches Molekül bezeichnet wird und – in Klammern gesetzt – mit dem Zusatz „Poly“ versehen wird,
- (3) die Bezeichnung durch einen Trivialnamen oder ein Kürzel.

### Beispiele:

Monomer	Polymer	Bezeichnung nach		
		(1)	(2)	(3)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-}$	Polyethylen	Poly(methylen)	PE <sup>a)</sup>
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-}$ 	Polystyrol	Poly(1-phenylethylen)	PS
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$   Cl	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-}$   Cl	Polyvinylchlorid	Poly(1-chlorethylen)	PVC
$\text{H}_2\text{C}$ —  — $\text{CH}_2$	$\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_n\text{-}$	Polyethylenoxid	Poly(oxyethylen)	PEO

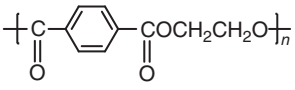
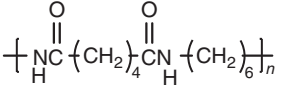
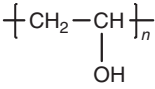
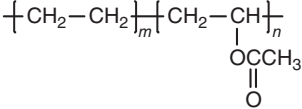
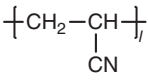
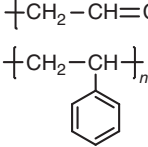
(Fortsetzung)

Monomer	Polymer	Bezeichnung nach		
		(1)	(2)	(3)
		Poly-ε-caprolactam	Poly[imino(1-oxo-1,6-hexandiyl)]	Nylon6 PA6

a) auch LDPE (low density PE), HDPE (high density PE), LLDPE (linear low density PE), UHMWPE (ultrahigh molecular weight PE)

Ausnahmen von der Regel gelten für Polymere, die durch Stufenwachstum, Polymermodifizierung oder Copolymerisation entstehen. Bei diesen sind statt der Bezeichnung nach den Ausgangsmonomeren andere Bezeichnungen üblich.

### Beispiele:

Polymer/Copolymer	Häufigste Bezeichnung	Bezeichnung nach	
		(2)	(3)
	Polyethylenterephthalat	Poly(ethyl benzol-1,4-dicarboxylat)	PET
	Polyhexamethylenadipamid	Poly[imino(1,6-dioxohexamethylen)iminohexamethylen]	Nylon 66 PA 66
	Polyvinylalkohol	Poly(1-hydroxyethylen)	PVA
	Ethylen-Vinylacetat-Copolymer	Poly(ethylen-co-1-acetoxyethylen)	EVA, EVAC
	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer	Poly(1-cyanoethylen-co-buten-2-co-1-phenylethylen)	ABS
			



## 1.5 Molmasse und Polymerisationsgrad

Mit Ausnahme von Dendrimeren weisen Polymere keine exakte Molmasse auf, sondern eine Molmassenverteilung (Abb. 1.5). Die Verteilung erlaubt verschiedene Mittelwertbildungen, die unter (a) bis (c) näher erläutert sind. Weitere Begriffe, die aus der Molmassenverteilung resultieren, sind die Polydispersität eines Polymers sowie der mittlere Polymerisationsgrad. Sie werden unter (d) diskutiert.

### (a) Zahlenmittel der Molmasse $\bar{M}_n$

Das Zahlenmittel  $\bar{M}_n$  ist gegeben durch

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i.$$

In dieser Beziehung bezeichnet  $x_i$  den Molenbruch der Polymermoleküle, die aus  $i$  Monomereinheiten bestehen. Die Molmasse dieser Polymermoleküle ist  $M_i$ . Der Molenbruch  $x_i$  lässt sich beschreiben als das Verhältnis der Anzahl  $N_i$  der Polymermoleküle, die aus  $i$  Monomereinheiten bestehen, zur Gesamtzahl  $N = \sum N_i$  aller Polymermoleküle:

$$x_i = \frac{N_i}{\sum N_i} = \frac{N_i}{N}.$$

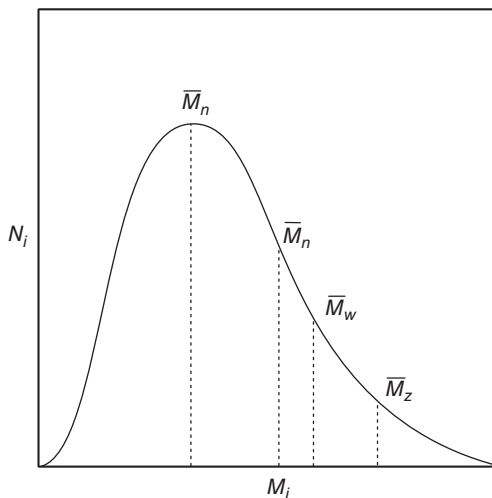
Mit der Definition für  $x_i$  folgt

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i = \sum M_i \frac{N_i}{N} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}.$$

### (b) Gewichtsmittel der Molmasse $\bar{M}_w$

Das Gewichtsmittel  $\bar{M}_w$  ist gegeben durch

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i.$$



**Abb. 1.5** Typische Molmassenverteilung eines synthetischen Polymers.

In dieser Beziehung steht  $w_i$  für den Gewichtsbruch der Polymermoleküle, die aus  $i$  Monomereinheiten bestehen.  $w_i$  beschreibt das Verhältnis der Masse  $N_i M_i$  der Polymermoleküle zur gesamten Masse aller Polymermoleküle,  $\sum N_i M_i$ :

$$w_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i}.$$

Mit diesem Ausdruck für  $w_i$  folgt

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}.$$

### (c) Weitere Mittelwerte

Das **Zentrifugemittel**  $\bar{M}_z$  wird durch Messung des Sedimentationsgleichgewichts in der Ultrazentrifuge bestimmt. Es hat keine anschauliche Bedeutung. Es ist definiert als

$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i}.$$

Das **Viskositätsmittel**  $\bar{M}_\eta$  wird durch Messung der Grenzviskositätszahl  $[\eta]$  einer Polymerlösung bestimmt. Es hat ebenfalls keine anschauliche Bedeutung. Es ist definiert als

$$\bar{M}_\eta = \left( \frac{\sum w_i M_i^a}{\sum w_i} \right)^{1/a},$$

wobei  $a$  eine Zahl zwischen 0 und 1 ist. Aufgrund der unterschiedlichen Definitionen ergibt sich für die Reihe der Mittelwerte

$$\bar{M}_n < \bar{M}_\eta < \bar{M}_w < \bar{M}_z$$

Die Berechnung der Mittelwerte wird durch das folgende Beispiel erläutert. Ein Polymer A bestehe aus zehn Mol Polymermolekülen.

Ein Mol habe die Molmasse	1000 gmol <sup>-1</sup> ,
fünf Mole haben die Molmasse	2000 gmol <sup>-1</sup> ,
drei Mole haben die Molmasse	5000 gmol <sup>-1</sup> ,
und ein Mol habe die Molmasse	10 000 gmol <sup>-1</sup> .

$\bar{M}_n$  und  $\bar{M}_w$  lassen sich dann wie folgt berechnen:

$$\bar{M}_n = \frac{(1 \cdot 10^3) + (5 \cdot 2 \cdot 10^3) + (3 \cdot 5 \cdot 10^3) + (1 \cdot 10^4)}{1 + 5 + 3 + 1} = 3600 \text{ gmol}^{-1}$$

$$\bar{M}_w = \frac{[1 \cdot (10^3)^2] + [5 \cdot (2 \cdot 10^3)^2] + [3 \cdot (5 \cdot 10^3)^2] + [1 \cdot (10^4)^2]}{(1 \cdot 10^3) + (5 \cdot 2 \cdot 10^3) + (3 \cdot 5 \cdot 10^3) + (1 \cdot 10^4)},$$

$$\bar{M}_w = 5450 \text{ gmol}^{-1}.$$

**(d) Polydispersität und Polymerisationsgrad**

Die Breite einer Molmassenverteilung wird durch den Quotienten  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ , die sogenannte **Polydispersität**, angegeben. Gelegentlich wird auch die **Uneinheitlichkeit**  $U$  verwendet:

$$U = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1.$$

Bei vielen Polymerisationsreaktionen werden Polydispersitäten von ungefähr 2 erhalten. Monodisperse Polymere mit  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1$  werden nur annähernd erhalten, z.B. bei der lebenden anionischen Polymerisation bei sehr hohen Molmassen (vgl. Abschnitt 2.2.2.1.4) oder bei der Herstellung von Dendrimeren (vgl. Abschnitt 2.4.7.1).

Der mittlere Polymerisationsgrad  $\bar{X}$  ist gegeben durch das Verhältnis der mittleren Molmasse  $\bar{M}$  des Polymers zur Molmasse  $M_0$  des Ausgangsmonomers:

$$\bar{X} = \frac{\bar{M}}{M_0}.$$

Mit  $\bar{M}_n$  und  $\bar{M}_w$  lassen sich Zahlen- und Gewichtsmittel des Polymerisationsgrades definieren:

$$\bar{X}_n = \frac{\bar{M}_n}{M_0},$$

$$\bar{X}_w = \frac{\bar{M}_w}{M_0}.$$

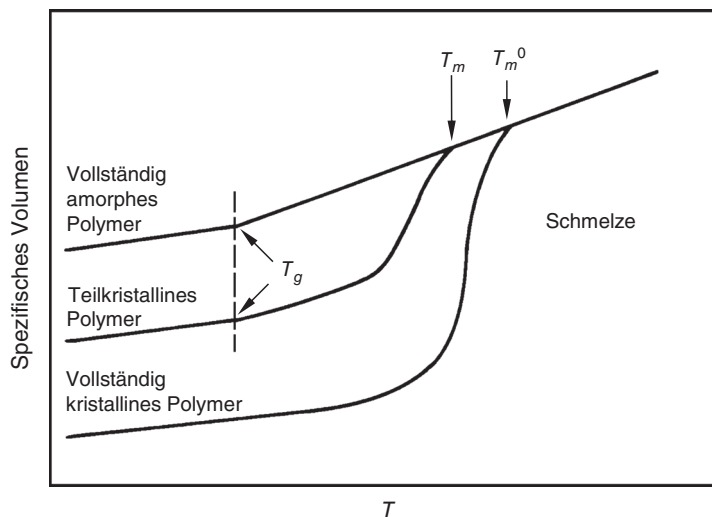
Am gebräuchlichsten ist das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades  $\bar{X}_n$ .

**1.6 Thermisches Verhalten:  $T_g$  und  $T_m$** 

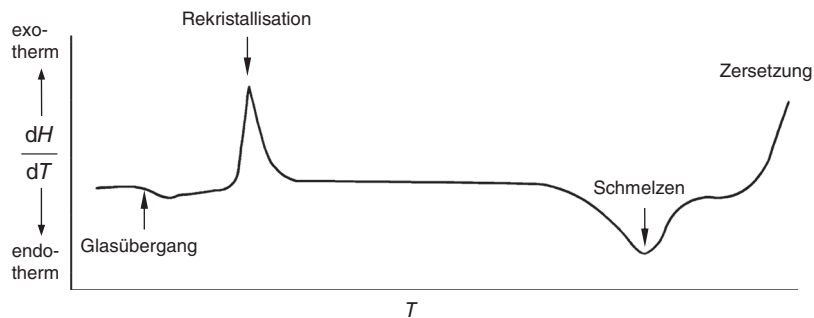
Bei tiefen Temperaturen sind Polymere fest. In fester Phase können sie entweder kristallin oder amorph vorliegen. Meistens treten beide Zustände auf, das heißt, es koexistieren kristalline und amorphe Bereiche. Die Polymere werden dann als „teilkristallin“ bezeichnet. Langsames Abkühlen fördert die Kristallisation, während rasches Abkühlen („Abschrecken“) die Bildung amorpher Bereiche begünstigt. Beim Aufwärmen teilkristalliner Proben treten zwei charakteristische Umwandlungstemperaturen auf:

- die Glastemperatur  $T_g$  (Umwandlung Glaszustand gummiähnlicher Zustand),
- die Schmelztemperatur  $T_m$  (Umwandlung kristalline Phase isotrope Schmelze).

$T_m$  tritt in der Regel nicht als scharfer Schmelzpunkt, sondern als mehr oder weniger breiter Schmelzbereich auf, weil das Polymer verschieden große Kristallite enthält, die verschieden rasch aufschmelzen. Auch bewirkt die Teilkristallinität eine Absenkung von  $T_m$ . Der Schmelzpunkt  $T_m$  eines teilkristallinen Polymers liegt immer niedriger als der ideale Schmelzpunkt eines perfekt kristallinen Polymers,  $T_m^0$ . Beim Überschreiten von  $T_g$  erweichen glasförmig erstarrte, amorphe Bereiche und gehen



**Abb. 1.6** Schematische Darstellung der Änderung des spezifischen Volumens eines Polymers mit der Temperatur  $T$  für eine vollständig amorphe Probe, eine teilkristalline Probe und ein vollständig kristallines Material [2, S. 13] (mit freundlicher Genehmigung von Blackie Academic & Professiona).

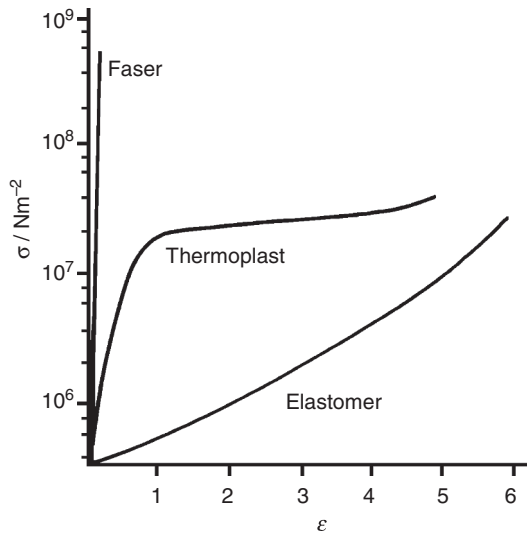


**Abb. 1.7** Schematische DSC-Aufheizkurve eines teilkristallinen Polymers mit Glasübergang, exothermer Rekristallisation, endothermem Schmelzen und exothermer Zersetzung.

in einen Zustand erhöhter Flexibilität („Gummizustand“) über. Solange  $T_m$  noch nicht erreicht ist, kann Rekristallisation eintreten.  $T_g$  und  $T_m$  lassen sich zum Beispiel über Änderungen des spezifischen Volumens (Abb. 1.6) oder mit der Differentialthermoanalyse (DTA, DSC) bestimmen (Abb. 1.7) (siehe auch Abschnitt 4.2.3).

## 1.7 Mechanisches Verhalten

Kunststoffe werden auch nach ihrem mechanischen Verhalten eingeteilt. Ein einfaches Experiment zur Bestimmung des mechanischen Verhaltens ist der Zugversuch, der die Dehnung  $\epsilon$  eines Probenkörpers als Funktion der angelegten Zugspannung  $\sigma$  misst. Die Form des Spannungs-Dehnungs-Diagramms (Abb. 1.8) erlaubt es, zwischen



**Abb. 1.8** Typische Spannungs-Dehnungs-Diagramme verschiedener Polymere.

steifen (energieelastischen) Polymeren, plastisch verformbaren (viskoelastischen) Polymeren und gummielastischen, elastomeren (entropieelastischen) Polymeren zu unterscheiden. Aus der Anfangssteigung lässt sich mit dem Hooke'schen Gesetz

$$\sigma = E \epsilon$$

der  $E$ -Modul des Polymers bestimmen. Wie Abbildung 1.8 zeigt, haben Elastomere (Gummis) den niedrigsten  $E$ -Modul, während energieelastische Polymere (Hartplastik, Fasern) die höchsten Modulwerte besitzen.

Einige Beispiele für thermoplastische, duroplastische und faserbildende Kunststoffe sind am Ende des Buches zusammengestellt.

## 1.8 Verarbeitung

Die Verarbeitung von Polymeren hängt von ihrem thermischen und mechanischen Verhalten ab.

**Thermoplaste** sind lineare Polymere, die oberhalb  $T_g$  oder  $T_m$  fließfähig werden und durch Extrusion und Spritzgießen verarbeitet werden (Beispiele am Ende des Buches).

**Duroplaste** (auch Duromere oder Thermosets genannt) sind stark vernetzte Polymere, die durch Gießen der Monomere (oder Oligomere) in eine Form und anschließende (oder simultane) thermische Vernetzung in der Form hergestellt werden. Beispiele für Duroplaste sind Epoxidharze, Polyesterharze, Phenolharze und Aminoharze.

**Elastomere** sind schwach vernetzte Polymere. Sie werden entweder wie die Duroplaste durch simultane Verformung und thermische Härtung von Monomeren und Präpolymeren oder durch nachträgliche Vernetzung („Vulkanisation“)

linearer Polymerer hergestellt. Beispiele für Elastomere sind Gummis auf Polyisopren- und Polybutadienbasis, schwach vernetzte Polyurethane und Silikone (Beispiele am Ende des Buches).

## 1.9 Das Wichtigste im Überblick

1. Die Makromolekulare Chemie begann mit der Vulkanisation von Kautschuk. Das erste vollsynthetische Polymer war Bakelit, ein Phenol-Formaldehyd-Harz.
2. Polymere sind  $n$ -Mere der Monomere, die kovalent miteinander verbunden sind.
3. Polymere werden bezeichnet (a) nach dem Ausgangsmonomer mit dem Zusatz „Poly“, (b) nach IUPAC-Regeln und (c) durch Trivialnamen oder Kürzel.
4. Polymere haben keine exakte Molmasse, sondern eine Molmassenverteilung. Man unterscheidet das Zahlenmittel, Gewichtsmittel, Viskositätsmittel und Zentrifugemittel der Molmasse.
5. Der Polymerisationsgrad ist der Quotient aus dem Molmassenmittelwert des Polymers und der Molmasse der Monomereinheit. Die Polydispersität ist das Verhältnis von Gewichtsmittel zu Zahlenmittel des Polymerisationsgrads.
6. Das thermische Verhalten von Polymeren wird durch Glas- und Schmelztemperatur beschrieben. Der Schmelzpunkt ist unscharf und hängt von der Probenvorgeschichte ab.
7. Polymere zeigen unterschiedliche mechanische Verhaltensweisen: Energieelastisches, viskoelastisches und entropieelastisches Verhalten.

## 1.10 Übungsfragen

1. Welches war das erste vollsynthetische Polymer, und ab wann wurde es vermarktet?
2. Wie ist der Begriff „Polymer“ definiert?
3. Wie viele polymerisationsfähige Gruppen tragen Butadien und Divinylbenzol?
4. Was ist ein Telechel?
5. Worin unterscheiden sich ein Homo-, Co- und Terpolymer?
6. Worin unterscheiden sich ein Blockcopolymer und ein alternierendes Copolymer?
7. Welche Mittelwerte der Molmasse sind für Polymere definiert?
8. Wie ist  $\bar{M}_w$  definiert?
9. Berechne  $\bar{M}_z$  für das im Text angegebene Polymer A bestehend aus zehn Molekülen.
10. Welche charakteristischen Umwandlungstemperaturen zeigen Polymere?
11. Welche Polymere haben den höheren  $E$ -Modul, Gummis oder Fasern?
12. Wie bestimmt man den  $E$ -Modul eines Polymers?
13. Worin unterscheidet sich die Verarbeitung von Duroplasten und Thermoplasten?