minærva

CL 6

SKRIPT

Kunststoffe

Erklärskript

Die Aufgaben 273–320 zu diesem Skript stehen im Aufgabenskript, die Lösungen im Lösungsskript. Verweise auf Aufgaben sind Links.

Chemie – Leistungsfach Kursstufe

Pirmin Gohn

Nutzungshinweis: Dieses Skript darf nur im Rahmen des Unterrichts verwendet werden; insbesondere ist die eigenständige Weitergabe untersagt.

Lernen mit minærva

Dieses Skript ist ein Teil von minærva. Alles gehört zusammen: Jedes Thema führt von der Erklärung zum Üben, zum Ausprobieren und ins große Bild.

minaerva.de

Skripte Verstehen
Der Stoff zum Nachlesen: Erklärungen, Herleitungen, Beispiele und typische Fehler.
minaerva.de

noctua Üben
Fragen zu jedem Abschnitt, mit sofortiger Rückmeldung.
noctua.minaerva.de

fabrica Ausprobieren
Versuche und Anschauungen zum Selbermessen und Anfassen, ohne Konto, auch auf dem iPad.
fabrica.minaerva.de

tela Vernetzen
Das Wissensnetz: worauf ein Thema aufbaut und wohin es führt.
tela.minaerva.de

So greifen die Skripte ineinander

Erklärskripte	Chemie-Leistungsfach: CL0 mit den Grundlagen aus der Mittelstufe und acht Themenskripte CL1–CL8 nach den Themenbereichen des Bildungsplans, mit dem Stoff, aber ohne Aufgaben. Unter jeder Abschnittsüberschrift steht, zu welcher Teilkompetenz des Bildungsplans er gehört.
Aufgabenskript	Ein gemeinsames Aufgabenskript für alle Themen. Die Erklärskripte verweisen darauf; jede Aufgaben-, Abbildungs- und Tabellennummer gibt es in der Reihe nur einmal.
Lösungsskript	Die Lösungen zu allen Aufgaben, mit denselben Nummern.
Kompakt	CL-K: alle Formeln, Reaktionen und wichtigen Abbildungen auf wenigen Seiten, zum schnellen Wiederholen.

Am Ende vieler Abschnitte stehen Links zur passenden Übung, zum Versuch und ins Wissensnetz. In der PDF-Datei lassen sie sich direkt antippen.

Inhaltsverzeichnis

Worum es geht ... 5
1 Makromoleküle: Struktur und Eigenschaften ... 6
1.1 Monomer, Polymer, Makromolekül ... 6
1.2 Zwischenmolekulare Kräfte und Verschlaufungen ... 6
1.3 Thermoplaste, Elastomere, Duromere ... 7
1.4 Warum ein Gummiband zurückschnellt ... 7
1.5 Amorphe und kristalline Bereiche ... 8
1.6 Glasübergang und Schmelzen ... 9
2 Drei Wege zum Makromolekül ... 10
2.1 Polymerisation ... 10
2.2 Polykondensation ... 10
2.3 Polyaddition ... 10
2.4 Kettenwachstum und Stufenwachstum ... 11
3 Mechanismus der radikalischen Polymerisation ... 13
3.1 Radikale und Fischhaken-Pfeile ... 13
3.2 Schritt 1: Radikalbildung ... 13
3.3 Schritt 2: Kettenstart ... 13
3.4 Schritt 3: Kettenwachstum ... 13
3.5 Schritt 4: Kettenabbruch ... 14
3.6 Kettenübertragung und Kettenlänge ... 14
4 Polymerisate: PE, PP, PVC und PS ... 16
4.1 Monomere und Strukturformelausschnitte ... 16
4.2 Polyethen: PE-LD und PE-HD ... 16
4.3 Polypropen und die Taktizität ... 17
4.4 Polyvinylchlorid ... 17
4.5 Polystyrol ... 18
4.6 Weitere Polymerisate ... 18
4.7 Die Massenkunststoffe im Überblick ... 18
4.8 Versuch: Herstellung eines Polymerisats ... 18
5 Polykondensate und Polyaddukte ... 20
5.1 Polyethylenterephthalat (PET) ... 20
5.2 Polymilchsäure (PLA) ... 20
5.3 Polyamide ... 21
5.4 Polyurethane: das Prinzip der Polyaddition ... 22
5.5 Duromere aus Polykondensation und Polyaddition ... 22
5.6 Versuch: Herstellung eines Polykondensats ... 22
6 Eigenschaften gezielt beeinflussen ... 24
6.1 Wahl der Monomere ... 24
6.2 Weichmacher ... 24
6.3 Reaktionsbedingungen ... 25
6.4 Zusatzstoffe ... 25
7 Verarbeitung von Kunststoffen ... 27
7.1 Extrudieren ... 27
7.2 Spritzgießen ... 27
7.3 Tiefziehen ... 28
7.4 Kalandrieren ... 28
7.5 Verarbeitung von Duromeren und Elastomeren ... 28
8 Verwertung von Kunststoffabfällen ... 30
8.1 Zahlen: Wie viel Kunststoff, wie viel Abfall? ... 30
8.2 Werkstoffliches Recycling ... 30
8.3 Rohstoffliches Recycling ... 31
8.4 Energetische Verwertung ... 32

8.5 Kompostierung 32
8.6 Bewertung der Verwertungswege 32
9 Nachwachsende Rohstoffe und Biokunststoffe 34
9.1 Biobasiert oder biologisch abbaubar? 34
9.2 Wege vom Rohstoff zum Kunststoff 34
9.3 Marktlage 35
9.4 Bewertung: Sind Biokunststoffe besser? 35

Worum es geht

Eine Getränkeflasche wiegt rund 25 Gramm, hält einem Innendruck von mehreren bar stand, ist glasklar und fällt ohne zu zerbrechen vom Tisch. Die Dichtung im Deckel ist weich und federt zurück, der Deckel selbst ist steif und lässt sich trotzdem biegen. Alle drei Teile bestehen aus Kunststoff, aber aus drei verschiedenen. Und alle drei bestehen aus fast denselben Atomsorten: Kohlenstoff, Wasserstoff, ein wenig Sauerstoff. Wie kann aus so wenigen Elementen eine solche Vielfalt an Eigenschaften entstehen?

Die Antwort liegt in der Größe und Gestalt der Teilchen. Kunststoffe bestehen aus Riesenmolekülen, den Makromolekülen, die aus Tausenden gleicher Bausteine aufgebaut sind. Ob diese Ketten lose verknäuelt, zum Teil geordnet oder zu einem Netz verknüpft sind, entscheidet darüber, ob ein Kunststoff schmilzt oder verkohlt, ob er hart oder gummielastisch ist. Chemiker können diese Struktur gezielt planen: durch die Wahl der Bausteine, durch die Art der Verknüpfung und durch die Bedingungen der Synthese.

Weltweit werden heute über 400 Millionen Tonnen Kunststoff im Jahr hergestellt. Ihr Erfolg ist zugleich ihr Problem: Kunststoffe sind langlebig, und genau deshalb bleiben sie als Abfall lange erhalten. Am Ende dieses Skripts steht deshalb die Frage, wie man Kunststoffe sinnvoll verwertet und ob Kunststoffe aus nachwachsenden Rohstoffen eine Lösung sind.

> **Kunststoffe im Lehrplan.** Bildungsplan Chemie (Fassung 2022), Leistungsfach: 3.4.6 (1)–(9). Die Marken unter den Überschriften sagen genau, welcher Abschnitt zu welcher Teilkompetenz gehört.

Lehrplan-Marken. Unter jeder Abschnittsüberschrift steht, zu welcher Teilkompetenz des Bildungsplans Chemie (Baden-Württemberg, Fassung 2022, Leistungsfach, Abschnitt 3.4) der Abschnitt gehört, z. B. `BP 3.4.3 (5)`. In Chemie gibt es 2027 keine Schwerpunktthemen: Schriftlich geprüft wird der ganze Plan (Marke `Abi 2027`), nur Themenbereich 3.4.8 kommt allein in der mündlichen Prüfung dran (Marke `2027 nur mündlich`). Hilfsmittel im Abitur sind die Formelsammlung des IQB und der Taschenrechner. Ihr Anhang enthält ein Periodensystem, Tabellen mit pK_S-Werten, Indikatoren und Standardpotenzialen; Bildungsenthalpien und Standardentropien stehen nicht darin – diese Daten liefert die Aufgabe.

Die Aufgaben zu diesem Skript stehen im Aufgabenskript der Reihe, die Lösungen im Lösungsskript. Jedes Kapitel endet mit einem Kasten der Fachbegriffe und einem Verweis auf passende Übungen in **noctua**. Vorausgesetzt werden die Bindungsarten und zwischenmolekularen Kräfte (CL0), die Veresterung mit ihrem Mechanismus und das Estergleichgewicht (CL2), die Peptidbindung (CL4) und der Begriff des Radikals aus der radikalischen Substitution (CL0, CL5).

1 Makromoleküle: Struktur und Eigenschaften

BP 3.4.6 (1) Abi 2027

Ein Gummiband lässt sich auf das Doppelte dehnen und schnellt zurück. Eine Polystyrol-Joghurtbecherwand bricht, wenn man sie knickt, wird aber im heißen Wasser weich. Eine Steckdose aus Duroplast bleibt auch neben einem heißen Lötkolben hart und verkohlt eher, als dass sie schmilzt. Um diese Unterschiede zu verstehen, muss man zuerst wissen, woraus ein Kunststoff auf der Teilchenebene besteht.

1.1 Monomer, Polymer, Makromolekül

Definition

Ein **Kunststoff** ist ein Werkstoff, der im Wesentlichen aus synthetisch oder halbsynthetisch hergestellten **Makromolekülen** besteht. Makromoleküle (Polymere) sind Moleküle aus sehr vielen, meist Tausenden, kleinen Bausteinen, die durch Atombindungen verknüpft sind. Die Ausgangsstoffe heißen **Monomere** der Baustein, der sich in der Kette immer wiederholt, heißt **Wiederholungseinheit** (Struktureinheit). Die Zahl der Monomerbausteine in einem Makromolekül heißt **Polymerisationsgrad** n.

Die Formel eines Polymers schreibt man als Wiederholungseinheit in eckigen Klammern mit dem Index n. Die Striche, die durch die Klammern laufen, zeigen, dass die Kette dort weitergeht. Für Polyethen, das Polymer aus Ethen, sieht das so aus:

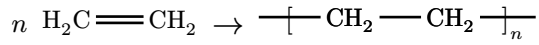


Abbildung 129: Aus n Ethen-Molekülen entsteht ein Polyethen-Makromolekül. Die Doppelbindung wird dabei zur Einfachbindung.

Beispiel 1

Wie groß ist ein Makromolekül? Ein Polyethen für Folien hat eine mittlere molare Masse von etwa $M = 280\ 000\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}$. Mit $M(\text{C}_2\text{H}_4) = 28\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ist der Polymerisationsgrad

$$n = \frac{M(\text{Polymer})}{M(\text{Monomer})} = \frac{280\ 000\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{28\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 10\ 000.$$

Die Kette enthält also 20 000 Kohlenstoffatome. In der gestreckten Zickzackkette rückt jedes C-Atom in Kettenrichtung um etwa 0,126 nm weiter. Voll gestreckt wäre das Molekül also $20\ 000 \cdot 0{,}126\ \text{nm} \approx 2500\ \text{nm} = 2{,}5\ \mu\text{m}$ lang, aber nur etwa 0,4 nm dick. Das Verhältnis von Länge zu Dicke entspricht dem eines 6 m langen Fadens von 1 mm Durchmesser. Solche Fäden liegen nicht gestreckt vor, sondern verknäuelt wie gekochte Spaghetti.

Eine Kunststoffprobe enthält nie lauter gleich lange Ketten. Bei jeder Synthese entsteht eine **Molmassenverteilung**, und man gibt eine mittlere molare Masse an. Für die Eigenschaften ist die Kettenlänge sehr wichtig: Kurze Ketten ergeben wachsartige, brüchige Stoffe (Paraffin, $n \approx 30$), erst ab einigen Tausend Bausteinen entsteht ein zäher Werkstoff.

1.2 Zwischenmolekulare Kräfte und Verschlaufungen

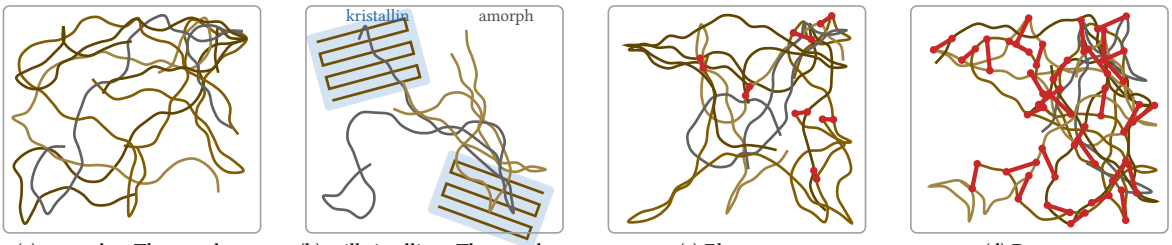
Zwischen den Ketten wirken dieselben Kräfte wie zwischen kleinen Molekülen (CL0):

- **Van-der-Waals-Kräfte** (London-Kräfte) wirken zwischen allen Ketten. Jede einzelne Wechselwirkung ist schwach, aber weil eine Kette Tausende Kontaktstellen hat, summieren sie sich zu einem großen Zusammenhalt. Sie sind umso stärker, je enger die Ketten aneinander liegen.
- **Dipol-Dipol-Kräfte** wirken zwischen Ketten mit polaren Bindungen, etwa C–Cl im Polyvinylchlorid oder C=O in Polyestern.
- **Wasserstoffbrücken** bilden sich zwischen N–H- und C=O-Gruppen der Polyamide (Abbildung 149) oder zwischen O–H-Gruppen. Sie sind die stärksten zwischenmolekularen Kräfte.

Dazu kommt etwas, das es bei kleinen Molekülen nicht gibt: Die langen Ketten sind miteinander **verschlauft** und verhakt. Auch ohne chemische Bindung lassen sie sich deshalb nicht beliebig leicht aneinander vorbeiziehen. Wird der Kunststoff erwärmt, bewegen sich die Kettenabschnitte stärker, die zwischenmolekularen Kräfte werden überwunden und die Ketten können aneinander abgleiten.

1.3 Thermoplaste, Elastomere, Duromere

Nach ihrem Verhalten beim Erwärmen und nach ihrer Struktur teilt man Kunststoffe in drei Gruppen ein (Abbildung 130).



(a) amorpher Thermoplast: verknäuelte, unvernetzte Ketten

(b) teilkristalliner Thermoplast: geordnete und ungeordnete Bereiche

(c) Elastomer: weitmaschig vernetzt

(d) Duromer: engmaschig vernetzt

Abbildung 130: Struktur der Kunststoffklassen im Teilchenmodell (schematisch). Rote Striche: Vernetzungsstellen, also Atombindungen zwischen den Ketten. Blau hinterlegt: kristalline Bereiche.

Definition

- **Thermoplaste** bestehen aus linearen oder wenig verzweigten, **nicht vernetzten** Makromolekülen, die nur durch zwischenmolekulare Kräfte und Verschlaufungen zusammengehalten werden. Beim Erwärmen werden sie weich und schmelzen schließlich; beim Abkühlen werden sie wieder fest. Der Vorgang ist wiederholbar. Beispiele: Polyethen, Polypropen, Polystyrol, PVC, PET, Polyamide.
- **Elastomere** bestehen aus Makromolekülen, die **weitmaschig vernetzt** sind: Zwischen den Ketten gibt es wenige Atombindungen, die Kettenabschnitte dazwischen sind lang und beweglich. Elastomere sind bei Gebrauchstemperatur gummielastisch. Beim Erwärmen schmelzen sie nicht, sondern zersetzen sich. Beispiele: vulkanisierter Naturkautschuk (Gummi), Silikonkautschuk, Polyurethan-Elastomere.
- **Duromere** (Duroplaste) bestehen aus **engmaschig vernetzten** Makromolekülen, einem dichten, dreidimensionalen Netz aus Atombindungen. Sie sind hart, spröde und formstabil, schmelzen nicht und sind unlöslich. Beim starken Erhitzen zersetzen sie sich. Beispiele: Phenolharze (Bakelit), Epoxidharze, Melaminharze, ungesättigte Polyesterharze.

Der Unterschied liegt im **Vernetzungsgrad**, dem Anteil der Kettenbausteine, die über Atombindungen mit anderen Ketten verknüpft sind. Ohne Vernetzung entsteht ein Thermoplast, bei geringer Vernetzung ein Elastomer, bei starker Vernetzung ein Duromer. Ein schönes Beispiel ist der Naturkautschuk: Roh ist er klebrig und fließt langsam, mit wenigen Prozent Schwefel vulkanisiert wird er zum elastischen Gummi (Schwefelbrücken zwischen den Ketten), mit 30 bis 40 % Schwefel entsteht der harte, spröde Hartgummi (Ebonit), ein Duromer.

Typischer Fehler

Falsch: Duromere schmelzen bei sehr hoher Temperatur.

Richtig: Duromere schmelzen überhaupt nicht. Beim Erhitzen werden irgendwann Atombindungen gespalten: Der Stoff zersetzt sich (verkohlt).

Schmelzen heißt, dass sich Teilchen gegeneinander verschieben, ohne dass Atombindungen brechen. In einem Duromer gehört die ganze Probe zu einem einzigen vernetzten Riesenmolekül. Die Ketten können sich nicht gegeneinander verschieben, ohne dass Atombindungen brechen. Dasselbe gilt für Elastomere.

1.4 Warum ein Gummiband zurückschnellt

In einem Elastomer liegen die Kettenabschnitte zwischen den Vernetzungsstellen als Knäuel vor. Zieht man am Material, werden die Knäuel gestreckt (Abbildung 131). Die Vernetzungsstellen verhindern, dass die Ketten aneinander abgleiten; sie halten das Netz zusammen. Lässt man los, nehmen die Ketten wieder ihre Knäuelform an, das Band zieht sich zusammen.

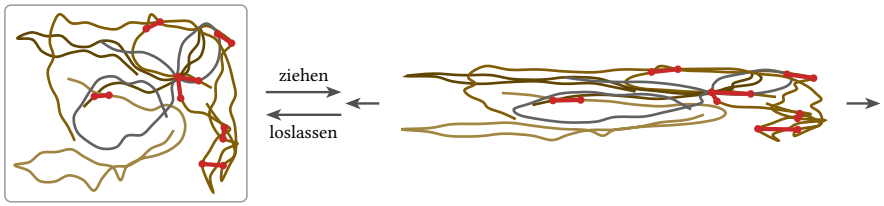


Abbildung 131: Ein Elastomer im Teilchenmodell, ungedehnt und gedehnt. Die Vernetzungsstellen (rot) bleiben erhalten; deshalb kehrt das Material in die Ausgangsform zurück.

Warum kehren die Ketten zurück? Ein Knäuel kann auf ungeheuer viele Arten gewunden sein, eine gestreckte Kette nur auf wenige. Der verknäuelte Zustand ist der wahrscheinlichere, er hat die größere Entropie (CL1). Die Rückstellkraft eines Gummibands ist deshalb vor allem eine **Entropie-Elastizität**: Das System strebt in den Zustand größter Unordnung zurück. Daraus folgt eine überraschende Vorhersage: Ein gespanntes Gummiband zieht sich beim Erwärmen zusammen, denn bei höherer Temperatur wird der Entropiebeitrag $T \cdot \Delta S$ in der freien Enthalpie größer. Man kann das mit einem Föhn und einem Gewicht an einem Gummiband zeigen.

Ein unvernetzter Thermoplast verhält sich anders: Zieht man ihn langsam, gleiten die Ketten aneinander ab, und er bleibt verformt (er fließt). Erst die Vernetzung macht die Verformung umkehrbar.

1.5 Amorphe und kristalline Bereiche

Thermoplaste können ihre Ketten auf zwei Arten anordnen (Abbildung 130, a und b):

- In **amorphen Bereichen** liegen die Ketten ungeordnet verknäuelt wie in einer erstarrten Flüssigkeit.
- In **kristallinen Bereichen** liegen Kettenabschnitte parallel und dicht gepackt nebeneinander; oft faltet sich eine Kette dabei mehrfach hin und her. Diese geordneten Bereiche heißen Kristallite.

Ein Thermoplast ist nie vollständig kristallin, weil die langen, verschlauften Ketten sich nicht vollständig ordnen können. Man unterscheidet **amorphe Thermoplaste** (Kristallinität praktisch null, z. B. Polystyrol, PMMA, PVC) und **teilkristalline Thermoplaste** (z. B. Polyethen, Polypropen, Polyamide, PET). Eine Kette kann dabei durch mehrere Kristallite und die amorphen Bereiche dazwischen laufen; sie verbindet die Bereiche wie Fäden.

Wann kristallisiert ein Polymer gut? Die Ketten müssen sich dicht aneinanderlegen können:

a) **Regelmäßiger Aufbau:** Lineare, unverzweigte Ketten mit kleinen oder regelmäßig angeordneten Seitengruppen kristallisieren gut (Polyethen hoher Dichte, isotaktisches Polypropen, Kapitel 4). Seitenketten und unregelmäßig angeordnete Seitengruppen stören die Packung.
b) **Starke zwischenmolekulare Kräfte** zwischen benachbarten Ketten stabilisieren die geordnete Lage (Wasserstoffbrücken der Polyamide).
c) **Langsames Abkühlen** der Schmelze lässt den Ketten Zeit, sich zu ordnen. Schnell abgeschrecktes PET bleibt amorph und glasklar, langsam abgekühltes oder verstrecktes PET wird teilkristallin und trüb bis weiß.

Die Kristallinität beeinflusst viele Eigenschaften:

Eigenschaft	amorpher Thermoplast	teilkristalliner Thermoplast
Ordnung der Ketten	ungeordnet, Knäuel	geordnete Kristallite in amorpher Umgebung
Durchsichtigkeit	glasklar möglich (PS, PMMA)	trüb bis milchig (Licht wird an den Grenzen gestreut)
Dichte	kleiner	größer (dichtere Packung)
Verhalten beim Erwärmen	erweicht über einen Temperaturbereich oberhalb T_g	bleibt bis zur Schmelztemperatur T_m formstabil, schmilzt dann recht scharf
mechanisch	hart und spröde unterhalb T_g	zäh und fest, chemikalienbeständiger

Tabelle 29: Amorphe und teilkristalline Thermoplaste im Vergleich.

1.6 Glasübergang und Schmelzen

Kühlt man einen amorphen Thermoplast ab, wird er nicht bei einer bestimmten Temperatur fest, sondern erstarrt allmählich. Unterhalb der **Glasübergangstemperatur** T_g sind die Kettenabschnitte eingefroren: Sie können nur noch um ihre Lage schwingen. Der Kunststoff ist hart und spröde wie Glas (glasartiger Zustand). Oberhalb von T_g können sich Kettenabschnitte von etwa 20 bis 50 Bausteinen gegeneinander drehen; der Kunststoff wird weich, lederartig bis gummiartig (thermoelastischer Zustand). Bei noch höherer Temperatur gleiten ganze Ketten aneinander ab, und er fließt (thermoplastischer Zustand). In diesem Zustand wird er verarbeitet (Kapitel 7).

In teilkristallinen Thermoplasten erweichen beim Überschreiten von T_g nur die amorphen Bereiche. Die Kristallite halten das Material zusammen wie ein Gerüst, bis sie bei der **Schmelztemperatur** T_m aufschmelzen. Teilkristalline Thermoplaste sind deshalb zwischen T_g und T_m zäh und formstabil. Polyethen hat ein T_g weit unter 0 °C, deshalb ist es bei Raumtemperatur nicht spröde, sondern zäh-flexibel.

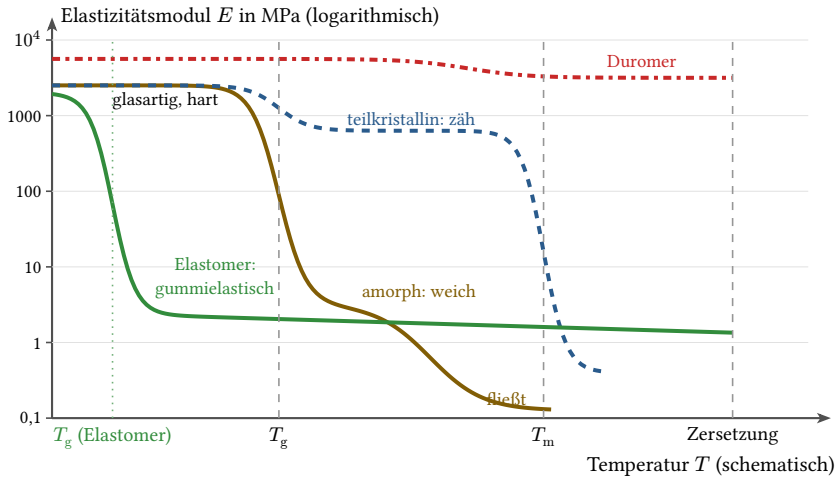


Abbildung 132: Steifigkeit (Elastizitätsmodul) der vier Kunststofftypen in Abhängigkeit von der Temperatur (schematisch, logarithmische Hochachse). T_g: Glasübergangstemperatur, T_m: Schmelztemperatur der Kristallite.

Abbildung 132 fasst zusammen: Ein Kunststoff wird in dem Temperaturbereich eingesetzt, in dem er die gewünschte Steifigkeit hat. Amorphe Thermoplaste verwendet man unterhalb von T_g (Polystyrol bis etwa 80 °C), Elastomere oberhalb ihres T_g, das weit unter der Raumtemperatur liegt (Naturkautschuk etwa −70 °C), teilkristalline Thermoplaste zwischen T_g und T_m, Duromere bis kurz vor ihrer Zersetzung.

Merksatz

Die Eigenschaften eines Kunststoffs folgen aus seiner Struktur: aus der Kettenlänge, der Stärke der zwischenmolekularen Kräfte, der Ordnung der Ketten (amorph oder teilkristallin) und dem Vernetzungsgrad. Unvernetzte Ketten ergeben Thermoplaste, die beim Erwärmen erweichen und schmelzen; weitmaschig vernetzte Ketten ergeben gummielastische Elastomere, engmaschig vernetzte Ketten harte Duromere. Elastomere und Duromere schmelzen nicht, sondern zersetzen sich.

Fachbegriffe

Monomer, Polymer: kleiner Baustein bzw. das daraus aufgebaute Makromolekül.
Polymerisationsgrad: Zahl der Monomerbausteine in einem Makromolekül.
Thermoplaste: unvernetzte, lineare oder verzweigte Makromoleküle; schmelzbar, wiederholt formbar.
Elastomere: weitmaschig vernetzt; gummielastisch, nicht schmelzbar.
Duromere: engmaschig vernetzt; hart, nicht schmelzbar, unlöslich.
Vernetzungsgrad: Anteil der Bausteine, die über Atombindungen mit anderen Ketten verknüpft sind.
kristalline und amorphe Bereiche: geordnete, dicht gepackte bzw. ungeordnet verknäuelte Kettenabschnitte.
Glasübergangstemperatur T_g: oberhalb davon werden Kettenabschnitte beweglich, der amorphe Kunststoff erweicht.

Üben: **noctua** ↗ Ausprobieren: **Ketten wachsen lassen** ↗

2 Drei Wege zum Makromolekül

BP 3.4.6 (2) Abi 2027

Damit aus kleinen Molekülen lange Ketten werden, muss jedes Monomer mindestens zwei Stellen haben, an denen es sich mit Nachbarn verbinden kann. Man nennt es **bifunktionell**. Ein Monomer mit drei oder mehr solchen Stellen kann Verzweigungen und Netze bilden. Es gibt drei Wege, die sich danach unterscheiden, welche funktionellen Gruppen reagieren und ob dabei ein Nebenprodukt entsteht.

2.1 Polymerisation

Definition

Bei der **Polymerisation** verbinden sich Monomere mit einer C=C-Doppelbindung zu Makromolekülen, indem die Doppelbindungen aufgespalten werden. Es entsteht **kein Nebenprodukt**. Das Produkt heißt **Polymerisat**.

Die Doppelbindung ist hier die „doppelte Funktion“: Aus ihr werden zwei Einfachbindungen, je eine zu jedem Nachbarn. Alle Atome des Monomers finden sich im Polymer wieder. Die meisten Massenkunststoffe sind Polymerisate von Ethen-Abkömmlingen $H_2C{=}CHX$, die man auch **Vinylverbindungen** nennt (Kapitel 4). Die Polymerisation kann radikalisch (Kapitel 3), ionisch oder mithilfe von Metallkatalysatoren ablaufen.

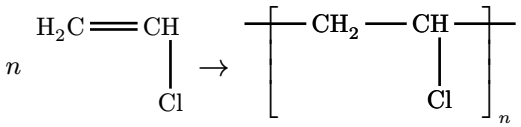


Abbildung 133: Polymerisation von Vinylchlorid (Chlorethen) zu Polyvinylchlorid (PVC).

2.2 Polykondensation

Definition

Bei der **Polykondensation** reagieren Monomere mit je zwei (oder mehr) funktionellen Gruppen miteinander, wobei jedes Mal ein **kleines Molekül abgespalten** wird, meist Wasser, manchmal Chlorwasserstoff oder Methanol. Das Produkt heißt **Polykondensat**.

Typische Paare sind eine Dicarbonsäure und ein Diol, die über Esterbindungen zu einem **Polyester** reagieren, oder eine Dicarbonsäure und ein Diamin, die über Amidbindungen (Peptidbindungen, CL4) ein **Polyamid** ergeben. Jede neue Bindung entsteht in einer Kondensationsreaktion, wie bei der Veresterung (CL2). Da jedes Monomer zwei Gruppen trägt, bleibt nach jeder Reaktion an beiden Enden eine reaktionsfähige Gruppe übrig, und die Kette kann weiterwachsen.

$$n\ \mathrm{HOOC{-}R{-}COOH} + n\ \mathrm{HO{-}R'{-}OH} \rightleftharpoons [\mathrm{{-}OC{-}R{-}COO{-}R'{-}O{-}}]_n + (2n-1)\ \mathrm{H_2O}$$

Abbildung 134: Bauprinzip eines Polyesters aus Dicarbonsäure und Diol (R, R’: Kohlenwasserstoff-Reste).

2.3 Polyaddition

Definition

Bei der **Polyaddition** reagieren Monomere mit zwei (oder mehr) funktionellen Gruppen, ohne dass ein Nebenprodukt entsteht. Dabei wandert ein Wasserstoffatom von einem Monomer zum anderen. Das Produkt heißt **Polyaddukt**. Wichtigstes Beispiel sind die Polyurethane aus Diisocyanaten und Diolen.

Die Isocyanatgruppe –N=C=O hat ein stark positiv polarisiertes C-Atom. Das O-Atom einer Hydroxygruppe greift es mit einem freien Elektronenpaar an, das H-Atom der Hydroxygruppe wandert zum N-Atom. So entsteht die **Urethangruppe** –NH–CO–O–:

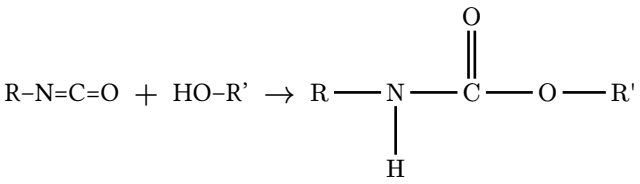


Abbildung 135: Bildung einer Urethangruppe aus einer Isocyanat- und einer Hydroxygruppe.

	Polymerisation	Polykondensation	Polyaddition
Monomere	C=C-Doppelbindung	zwei funktionelle Gruppen (–COOH, –OH, $–NH_2$, –COCl)	zwei funktionelle Gruppen (–NCO und –OH, Epoxid und $–NH_2$)
Nebenprodukt	keines	kleines Molekül (H_2O, HCl)	keines
Hauptkette	nur C-Atome	enthält Heteroatome (Ester-, Amidgruppen)	enthält Heteroatome (Urethangruppen)
Kettenwachstum	Kettenwachstum: ein aktives Kettenende addiert schnell Monomer um Monomer	Stufenwachstum: beliebige Kettenstücke verknüpfen sich	Stufenwachstum
Beispiele	PE, PP, PVC, PS, PMMA	PET, PLA, PA 66, PA 610, Phenolharze	Polyurethane, Epoxidharze

Tabelle 30: Die drei Reaktionstypen der Kunststoffsynthese.

2.4 Kettenwachstum und Stufenwachstum

Die drei Reaktionstypen unterscheiden sich auch im zeitlichen Ablauf. Bei der radikalischen Polymerisation entstehen wenige aktive Kettenenden, an die in Sekundenbruchteilen Tausende Monomere angelagert werden (**Kettenwachstum**). Schon nach kurzer Zeit liegen fertige lange Ketten neben unverbrauchtem Monomer vor. Bei der Polykondensation reagieren dagegen alle Moleküle gleichzeitig miteinander: Zuerst entstehen Dimere, dann Tetramere, die sich wieder verbinden (**Stufenwachstum**). Lange Ketten gibt es erst, wenn fast alle funktionellen Gruppen umgesetzt sind (Abbildung 136).

Das lässt sich berechnen. Zu Beginn liegen N_0 Monomere vor, jedes mit zwei funktionellen Gruppen, und beide Gruppensorten sind gleich häufig. Jede Reaktion verknüpft zwei Teilchen zu einem, die Teilchenzahl sinkt um eins. Ist der Anteil p der Gruppen umgesetzt (Umsatz), sind $p \cdot N_0$ Bindungen geknüpft worden, und es liegen noch $N = N_0 - pN_0 = N_0(1-p)$ Teilchen vor. Die mittlere Kettenlänge ist dann

$$\overline{X}_\mathrm{n} = \frac{N_0}{N} = \frac{N_0}{N_0(1-p)} = \frac{1}{1-p}.$$

Diese Gleichung heißt nach dem Erfinder des Nylons **Carothers-Gleichung**.

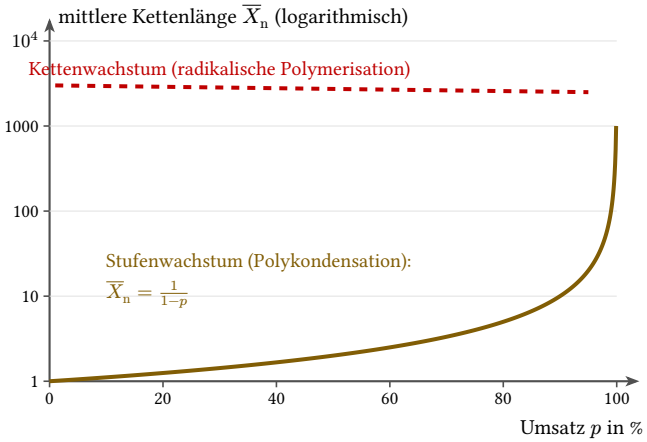


Abbildung 136: Mittlere Kettenlänge $\overline{X}_\mathrm{n}$ (Zahl der Monomerbausteine) in Abhängigkeit vom Umsatz, berechnet mit der Carothers-Gleichung für das Stufenwachstum; Kettenwachstum schematisch.

Beispiel 2

Welchen Umsatz braucht ein brauchbares PET? PET für Flaschen hat eine mittlere molare Masse von etwa 20 000 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$. Die Wiederholungseinheit $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ ($M = 192\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) enthält zwei Monomerbausteine, im Mittel also 96 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ je Baustein.

$$\overline{X}_\text{n} = \frac{20\,000\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{96\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \approx 208 \quad \Longrightarrow \quad 1 - p = \frac{1}{208} \approx 0{,}0048 \quad \Longrightarrow \quad p \approx 0{,}995.$$

Es müssen also 99,5 % aller funktionellen Gruppen reagiert haben. Bei 95 % Umsatz, der für eine organische Synthese schon sehr gut wäre, entstünden nur Ketten aus 20 Bausteinen, ein brüchiges Wachs. Deshalb braucht die Polykondensation sehr reine Monomere im genauen Stoffmengenverhältnis 1 : 1 und muss das Nebenprodukt laufend entfernen, damit das Gleichgewicht auf die Seite des Polyesters verschoben wird (Prinzip von Le Chatelier, CL2).

Typischer Fehler

Falsch: Bei der Polykondensation von n Dicarbonsäure- und n Diol-Molekülen entstehen n Wassermoleküle.

Richtig: Es entstehen $2n - 1$ Wassermoleküle, je eines pro geknüpfter Esterbindung; an den Kettenenden bleiben eine Carboxy- und eine Hydroxygruppe übrig.

Merksatz

Polymerisation (C=C-Doppelbindung, kein Nebenprodukt, Kettenwachstum), Polykondensation (zwei funktionelle Gruppen, Abspaltung eines kleinen Moleküls, Stufenwachstum) und Polyaddition (zwei funktionelle Gruppen, Wanderung eines H-Atoms, kein Nebenprodukt, Stufenwachstum) sind die drei Wege der Kunststoffsynthese. Beim Stufenwachstum entstehen lange Ketten erst bei nahezu vollständigem Umsatz: $\overline{X}_\text{n} = \frac{1}{1-p}$.

Fachbegriffe

Polymerisation: Verknüpfung von Monomeren mit C=C-Doppelbindung ohne Nebenprodukt; Produkt: Polymerisat.
Polykondensation: Verknüpfung bifunktioneller Monomere unter Abspaltung kleiner Moleküle; Produkt: Polykondensat.
Polyaddition: Verknüpfung bifunktioneller Monomere unter Wanderung eines H-Atoms, ohne Nebenprodukt; Produkt: Polyaddukt.
bifunktionell: Monomer mit zwei Verknüpfungsstellen (zwei funktionelle Gruppen oder eine C=C-Doppelbindung).
Kettenwachstum, Stufenwachstum: Polymeraufbau durch Anlagerung an aktive Kettenenden bzw. durch Verknüpfung beliebiger Kettenstücke.

Üben: **noctua** ↗

3 Mechanismus der radikalischen Polymerisation

BP 3.4.6 (4) Abi 2027

Die meisten Polymerisate des Alltags, etwa Polyethen niedriger Dichte, Polystyrol, PVC und Plexiglas (PMMA), werden radikalisch hergestellt. Der Mechanismus erklärt, warum ein Initiator nötig ist, warum die Reaktion so schnell und heftig verläuft und wovon die Kettenlänge abhängt. Er verläuft wie die radikalische Substitution (CL0, CL5) als **Kettenreaktion** in vier Schritten.

3.1 Radikale und Fischhaken-Pfeile

Ein **Radikal** ist ein Teilchen mit einem ungepaarten Elektron, geschrieben als Punkt am Atom: R ·. Radikale sind sehr reaktionsfreudig, weil das ungepaarte Elektron ein Elektronenpaar bilden will. Bei der homolytischen Spaltung einer Bindung erhält jedes Bindungspartner-Atom eines der beiden Bindungselektronen. Die Bewegung **eines einzelnen Elektrons** zeichnet man mit einem Pfeil mit halber Spitze („Fischhaken-Pfeil“), die Bewegung eines Elektronenpaars mit einem Pfeil mit voller Spitze.

3.2 Schritt 1: Radikalbildung

Ein **Initiator** (Starter) ist ein Stoff mit einer schwachen Bindung, die schon bei mäßiger Wärme oder durch Licht homolytisch zerfällt. Häufig verwendet man organische Peroxide mit ihrer schwachen O–O-Bindung (Bindungsenthalpie nur etwa 140 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ gegenüber 348 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ für C–C), zum Beispiel Dibenzoylperoxid, oder Azoverbindungen wie AIBN, die Stickstoff abspalten.

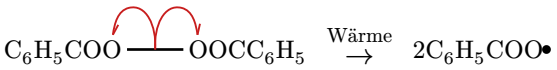


Abbildung 137: **Radikalbildung**: Dibenzoylperoxid zerfällt bei etwa 60 bis 90 °C homolytisch in zwei Benzoyloxyl-Radikale. Diese können zusätzlich CO_2 abspalten und Phenylradikale C_6H_5 · bilden. Beide starten Ketten; im Folgenden steht R · für das Startradikal.

3.3 Schritt 2: Kettenstart

Das Startradikal greift die elektronenreiche C=C-Doppelbindung eines Monomers an. Von den zwei Elektronen der π-Bindung bildet eines mit dem Radikalelektron die neue Bindung zwischen R und dem C-Atom; das andere bleibt am zweiten C-Atom zurück. Es entsteht ein neues, größeres Radikal.

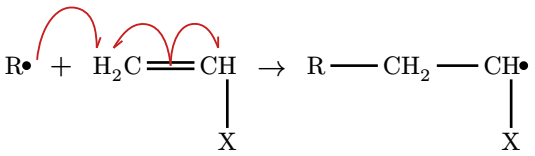


Abbildung 138: **Kettenstart**: Das Startradikal addiert an die Doppelbindung des Monomers $H_2C{=}CHX$. Drei Fischhaken-Pfeile zeigen, wohin die drei beteiligten Elektronen wandern.

Das Radikal greift das unsubstituierte CH_2-Ende an, sodass das ungepaarte Elektron am C-Atom mit dem Substituenten X landet. Dieses Radikal ist stabiler: Substituenten wie ein Phenylring (Mesomerie, CL5) oder Alkylgruppen stabilisieren ein benachbartes Radikalzentrum, und das CH_2-Ende ist sterisch besser zugänglich. Deshalb wachsen die Ketten regelmäßig „Kopf-Schwanz“: Die Substituenten sitzen an jedem zweiten C-Atom.

3.4 Schritt 3: Kettenwachstum

Das Radikal am Kettenende addiert in gleicher Weise das nächste Monomer, das neue Kettenende das übernächste und so weiter. Jeder Schritt erzeugt ein neues Radikal, das die Reaktion weiterträgt.

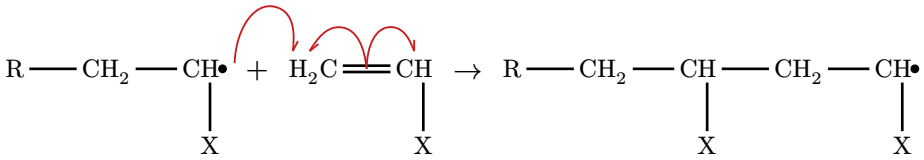


Abbildung 139: **Kettenwachstum**: Das wachsende Kettenradikal addiert Monomer um Monomer. Dieser Schritt wiederholt sich Tausende Male in Sekundenbruchteilen.

Jeder Wachstumsschritt wandelt eine π-Bindung in eine σ-Bindung um und setzt Energie frei. Eine Abschätzung mit mittleren Bindungsenthalpien zeigt, wie viel:

Beispiel 3

Polymerisationsenthalpie von Ethen aus Bindungsenthalpien. Je eingebautem Monomer wird eine C=C-Doppelbindung gespalten und es entstehen zwei C–C-Einfachbindungen (eine im Baustein, eine zum Nachbarn). Mit den mittleren Bindungsenthalpien $E(\mathrm{C{=}C}) = 614\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$ und $E(\mathrm{C{-}C}) = 348\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$:

$$\Delta_\mathrm{r}H \approx \sum E(\text{gespalten}) - \sum E(\text{gebildet}) = 614\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} - 2 \cdot 348\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} = -82\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}.$$

Gemessen werden für Ethen rund $-93\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$ (flüssiges Monomer zum Polymer). Die Abschätzung trifft die Größenordnung; mittlere Bindungsenthalpien gelten nur für die Gasphase und für „durchschnittliche“ Moleküle. Für eine Tonne Ethen ($n = 3{,}57 \cdot 10^4$ mol) werden rund $3{,}3 \cdot 10^6$ kJ frei, genug, um etwa 10 Tonnen Wasser von 20 °C zum Sieden zu bringen. Technisch muss die Wärme deshalb sorgfältig abgeführt werden, sonst geht die Reaktion durch.

Die Polymerisation ist exotherm, aber sie verringert auch die Entropie: Aus vielen frei beweglichen Monomeren wird eine Kette, $\Delta_\mathrm{r}S < 0$. Nach Gibbs-Helmholtz $\Delta_\mathrm{r}G = \Delta_\mathrm{r}H - T\Delta_\mathrm{r}S$ wird $\Delta_\mathrm{r}G$ bei hoher Temperatur positiv. Oberhalb der sogenannten **Ceiling-Temperatur** $T_\mathrm{c} = \Delta_\mathrm{r}\frac{H}{\Delta_\mathrm{r}}S$ zerfällt das Polymer bevorzugt in seine Monomere. Für Methylmethacrylat ($\Delta_\mathrm{r}H \approx -56\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$, $\Delta_\mathrm{r}S \approx -117\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}}$) ergibt sich $T_\mathrm{c} \approx 480$ K, also rund 200 °C. Das nutzt man beim Recycling: Plexiglas (PMMA) lässt sich durch Erhitzen in sein Monomer zurückverwandeln (Kapitel 8).

3.5 Schritt 4: Kettenabbruch

Die Kette wächst, bis das Radikal am Kettenende auf ein anderes Radikal trifft. Weil Radikale nur in winziger Konzentration vorliegen, ist das selten, aber es geschieht. Zwei Wege sind wichtig:

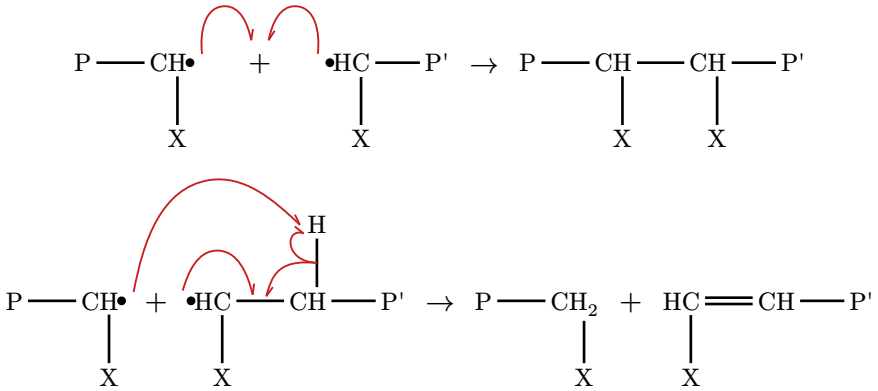


Abbildung 140: **Kettenabbruch**. Oben: **Rekombination**, zwei Kettenradikale verbinden sich zu einem Molekül. Unten: **Disproportionierung**, ein Radikal entreißt dem anderen ein H-Atom; es entstehen eine gesättigte Kette und eine Kette mit C=C-Doppelbindung am Ende. P, P′: Reste der Ketten.

Auch ein Startradikal kann mit einem Kettenradikal rekombinieren. Stoffe, die Radikale abfangen, heißen Inhibitoren (zum Beispiel Sauerstoff, Hydrochinon). Man setzt sie Monomeren zu, damit diese bei der Lagerung nicht von selbst polymerisieren; vor der Synthese müssen sie entfernt oder durch mehr Initiator überspielt werden.

3.6 Kettenübertragung und Kettenlänge

Ein Kettenradikal kann auch einer schon fertigen Kette ein H-Atom entreißen. Die eigene Kette ist dann beendet, aber in der Mitte der anderen Kette sitzt nun ein Radikal, von dem aus eine Seitenkette wächst (Abbildung 141). Diese

Kettenübertragung ist der Grund, warum radikalisch hergestelltes Polyethen stark verzweigt ist (Kapitel 4). Geschieht die Übertragung innerhalb derselben Kette, über fünf oder sechs Atome zurück, entstehen kurze Seitenketten.

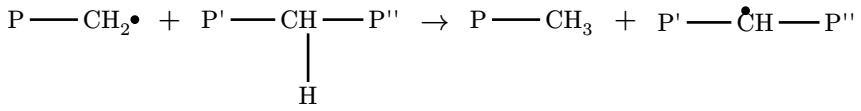


Abbildung 141: Kettenübertragung: Ein Kettenradikal entreißt einer anderen Kette ein H-Atom. An der Stelle des neuen Radikals wächst eine Seitenkette. P, P′, P″: Kettenreste.

Die mittlere Kettenlänge hängt vom Verhältnis zwischen Wachstum und Abbruch ab. Viel Initiator erzeugt viele Radikale gleichzeitig, die sich oft treffen: Es entstehen viele kurze Ketten. Wenig Initiator ergibt wenige, aber lange Ketten, dafür eine langsamere Reaktion. Hohe Temperatur beschleunigt den Initiatorzerfall und damit den Abbruch; die Ketten werden kürzer. Über Initiatormenge, Temperatur und Zusatz von Übertragungsreagenzien (Reglern) steuert man so die molare Masse (Kapitel 6).

Typischer Fehler

Falsch: Der Initiator ist ein Katalysator.

Richtig: Der Initiator wird verbraucht: Seine Bruchstücke werden als Endgruppen in die Ketten eingebaut.

Ein Katalysator geht unverändert aus der Reaktion hervor. Ein Startradikal dagegen sitzt danach am Anfang einer Kette. Weil eine Kette Tausende Monomere enthält, braucht man vom Initiator aber nur wenig, meist unter 1 %.

Vergleich mit der radikalischen Substitution

Beide Reaktionen sind radikalische Kettenreaktionen mit Start, Fortpflanzung und Abbruch. Bei der Substitution (CL5) entsteht in jedem Fortpflanzungsschritt ein **kleines** neues Radikal (etwa Cl · oder CH_3 ·), das Produkt ist ein kleines Molekül, und ein H-Atom wird ersetzt. Bei der Polymerisation bleibt das Radikal immer am **Ende derselben, wachsenden Kette**, und an die Doppelbindung wird addiert. Die radikalische Polymerisation ist also eine radikalische Addition, die sich tausendfach wiederholt.

Merksatz

Radikalische Polymerisation: (1) **Radikalbildung**: Der Initiator zerfällt homolytisch in Radikale. (2) **Kettenstart**: Das Startradikal addiert an die C=C-Doppelbindung eines Monomers; ein neues Radikal entsteht. (3) **Kettenwachstum**: Das Kettenradikal addiert Monomer um Monomer. (4) **Kettenabbruch**: Zwei Radikale rekombinieren oder disproportionieren. Kettenübertragung führt zu Verzweigungen. Die Reaktion ist stark exotherm.

Fachbegriffe

Radikalbildung: homolytischer Zerfall des Initiators (z. B. eines Peroxids) in Radikale.
Kettenstart: Addition des Startradikals an die Doppelbindung eines Monomers.
Kettenwachstum: wiederholte Addition von Monomeren an das Radikal am Kettenende.
Kettenabbruch: Vernichtung der Radikale durch Rekombination oder Disproportionierung.
Initiator: Stoff, der leicht in Radikale zerfällt und die Kettenreaktion auslöst; wird eingebaut.
Kettenübertragung: Radikalfunktion geht auf eine andere Kette über; Ursache von Verzweigungen.

Üben: **noctua** ↗ Ausprobieren: **Ketten wachsen lassen** ↗

4 Polymerisate: PE, PP, PVC und PS

BP 3.4.6 (3), 3.4.6 (5) Abi 2027

Vier Polymerisate stellen zusammen etwa die Hälfte aller Kunststoffe: Polyethen (PE), Polypropen (PP), Polyvinylchlorid (PVC) und Polystyrol (PS). Alle vier sind Polymere von Ethen oder einem Ethen-Abkömmling $H_2C{=}CHX$; sie unterscheiden sich nur im Substituenten X. Wie stark dieser eine Unterschied die Eigenschaften verändert, zeigt dieses Kapitel.

4.1 Monomere und Strukturformelausschnitte

Ein **Strukturformelausschnitt** zeigt einen Teil der Kette, meist zwei bis drei Wiederholungseinheiten, und deutet durch offene Bindungsstriche an, dass die Kette weitergeht. Beim Zeichnen gilt: Die Hauptkette besteht nur aus C-Atomen, die Doppelbindung des Monomers ist verschwunden, die Substituenten hängen an jedem zweiten C-Atom.

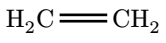
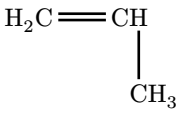
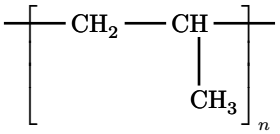
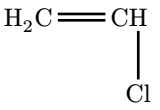
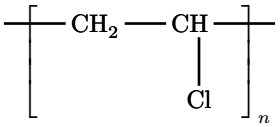
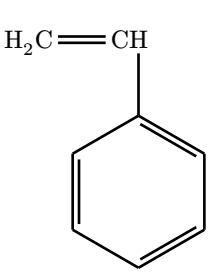
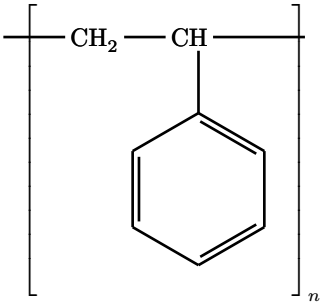
Polymer	Monomer	Wiederholungseinheit	X
Polyethen (PE)			H
Polypropen (PP) (Polypropylen)			CH_3 (Methylgruppe)
Polyvinylchlorid (PVC)			Cl
Polystyrol (PS)			C_6H_5 (Phenylgruppe)

Tabelle 31: Die vier großen Polymerisate. Monomere: Ethen, Propen, Chlorethen (Vinylchlorid), Phenylethen (Styrol).

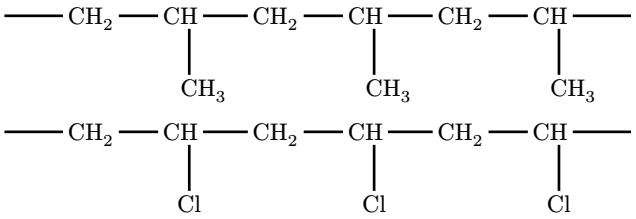


Abbildung 142: Strukturformelausschnitte mit drei Wiederholungseinheiten: Polypropen (oben) und PVC (unten).

Typischer Fehler

Falsch: Im Polypropen-Ausschnitt hängt an jedem C-Atom der Hauptkette eine Methylgruppe, oder die Kette enthält noch Doppelbindungen.

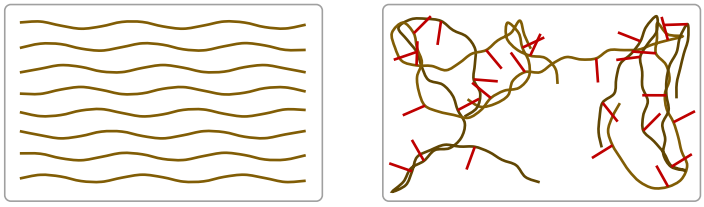
Richtig: Nur jedes zweite C-Atom trägt den Substituenten; alle Bindungen der Hauptkette sind Einfachbindungen.

Zurück zum Monomer kommt man, indem man die Kette in Stücke aus zwei C-Atomen zerlegt und zwischen diesen beiden C-Atomen wieder eine Doppelbindung einsetzt.

4.2 Polyethen: PE-LD und PE-HD

Polyethen ist der meistproduzierte Kunststoff der Welt. Es gibt ihn in zwei Hauptformen, die sich aus demselben Monomer, aber unter ganz verschiedenen Bedingungen bilden (Abbildung 143):

- **PE-LD** (low density, niedrige Dichte) entsteht radikalisch im Hochdruckverfahren (seit 1933, ICI), bei etwa 1500 bis 3000 bar und 150 bis 300 °C mit Sauerstoff oder Peroxiden als Initiator. Durch Kettenübertragung (Kapitel 3) bildet es viele kurze und lange Seitenketten. Die Ketten packen sich schlecht, die Kristallinität ist gering (etwa 40 bis 50 %), die Dichte niedrig (etwa 0,92 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$). PE-LD ist weich, biegsam und durchscheinend: Folien, Tragetaschen, Quetschflaschen.
- **PE-HD** (high density, hohe Dichte) entsteht bei niedrigem Druck und Temperaturen unter 100 °C an metallorganischen Katalysatoren (Ziegler-Katalysatoren, seit 1953; Karl Ziegler und Giulio Natta erhielten dafür 1963 den Nobelpreis). Die Ketten wachsen am Katalysator ohne Kettenübertragung, sie sind fast unverzweigt, packen sich dicht und kristallisieren zu 60 bis 80 %. PE-HD ist steifer, fester, dichter (etwa 0,95 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$), milchig-trüb und erweicht erst bei höherer Temperatur: Getränkekästen, Rohre, Kanister, Mülltonnen.



PE-HD: kaum verzweigt, dicht gepackt PE-LD: viele Seitenketten (rot), locker gepackt

Abbildung 143: PE-HD und PE-LD im Teilchenmodell (schematisch). Seitenketten verhindern eine dichte Packung der Ketten.

PE besteht nur aus C–C- und C–H-Bindungen. Die Ketten sind unpolar, zwischen ihnen wirken nur Van-der-Waals-Kräfte. PE ist deshalb beständig gegen Säuren, Laugen und Salzlösungen, quillt aber in unpolaren Lösemitteln wie Benzin. Es nimmt kein Wasser auf und lässt sich kaum bedrucken oder kleben.

4.3 Polypropen und die Taktizität

Im Polypropen trägt jedes zweite C-Atom eine Methylgruppe. Dieses C-Atom hat vier verschiedene Bindungspartner und ist ein Stereozentrum (CL4). Entlang der gestreckten Zickzackkette kann die Methylgruppe nach vorn oder nach hinten zeigen (Abbildung 144). Die räumliche Regelmäßigkeit heißt **Taktizität**:

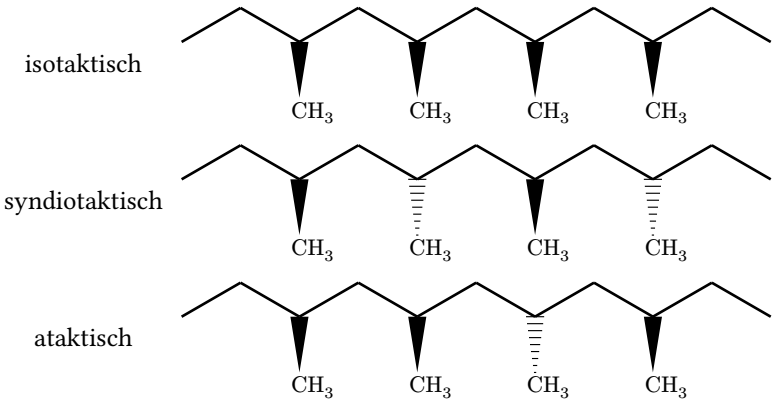


Abbildung 144: Taktizität von Polypropen in der Skelettformel. Keil: Methylgruppe zeigt zum Betrachter, gestrichelter Keil: vom Betrachter weg.

- **isotaktisch**: alle Methylgruppen auf derselben Seite;
- **syndiotaktisch**: abwechselnd auf beiden Seiten;
- **ataktisch**: regellos verteilt.

Nur regelmäßig gebaute Ketten können sich dicht packen und kristallisieren. Radikalisch hergestelltes, ataktisches PP ist eine klebrige, weiche Masse ohne technischen Nutzen. Erst Natta gelang 1954 mit Ziegler-Katalysatoren isotaktisches PP. Es kristallisiert, schmilzt bei etwa 165 °C, ist steif und hält kochendes Wasser aus. Mit der geringsten Dichte aller Massenkunststoffe (etwa 0,90 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$) ist PP der Werkstoff für Verschlusskappen, Lebensmitteldosen, Autoteile, Teppichfasern und Filmscharniere, die man tausendfach biegen kann.

4.4 Polyvinylchlorid

PVC ist der Kunststoff mit dem größten Anteil an Heteroatomen: Mit $M(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}) = 62{,}5\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und $M(\text{Cl}) = 35{,}5\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ist der Massenanteil des Chlors

$$w(\mathrm{Cl}) = \frac{35{,}5\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}}{62{,}5\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}} \approx 0{,}57 = 57\,\%.$$

Mehr als die Hälfte der Masse stammt also aus Kochsalz (über die Chloralkali-Elektrolyse, CL7), weniger als die Hälfte aus Erdöl. Die polaren C–Cl-Bindungen bewirken Dipol-Dipol-Kräfte zwischen den Ketten. PVC ist überwiegend ataktisch und amorph ($T_\mathrm{g} \approx 80$ °C). Ohne Zusätze ist es hart und spröde (**Hart-PVC**: Fensterprofile, Abwasserrohre). Mit Weichmachern entsteht weiches, flexibles **Weich-PVC** (Kabelisolierungen, Bodenbeläge, Schläuche; Kapitel 6).

PVC ist schwer entflammbar, denn die Zersetzung setzt Chlorwasserstoff frei, der die Flamme hemmt. Genau das ist bei einem Brand und bei der Verbrennung gefährlich: Es entsteht ätzende Salzsäure, und bei schlechter Verbrennung können giftige chlorierte Verbindungen (Dioxine) gebildet werden. Müllverbrennungsanlagen brauchen deshalb eine aufwendige Rauchgasreinigung (Kapitel 8). Beim Erhitzen über etwa 160 °C spaltet PVC HCl ab; Stabilisatoren verzögern das.

4.5 Polystyrol

Die großen, starren Phenylgruppen des Polystyrols sitzen regellos an der Kette (ataktisch). Sie behindern die Drehung um die Kettenbindungen und verhindern jede Kristallisation: PS ist amorph, glasklar und hart, aber spröde. Seine Glasübergangstemperatur liegt bei etwa 100 °C; deshalb wird ein Becher aus PS in kochendem Wasser weich. Verwendung: Joghurtbecher, CD-Hüllen, Einweggeschirr (in der EU seit 2021 verboten), Gehäuse.

Wichtiger noch ist **expandiertes Polystyrol** (EPS, Handelsname Styropor). Dazu wird Styrol in Wassertropfen polymerisiert, denen man Pentan zusetzt. Die entstehenden PS-Perlen enthalten einige Prozent Pentan. Mit Wasserdampf über T_g erhitzt, erweichen sie, das Pentan verdampft und bläht sie auf das 20- bis 50-Fache auf. Der Schaum besteht zu etwa 98 % aus Luft; er dämmt Wärme und federt Stöße ab (Dämmplatten, Verpackungen).

Das reine PS ist für viele Anwendungen zu spröde. Man polymerisiert Styrol deshalb mit anderen Monomeren zusammen (Copolymere, Kapitel 6): schlagzähes PS (mit Butadienkautschuk), SAN (mit Acrylnitril) oder ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol, Legosteine, Gehäuse).

4.6 Weitere Polymerisate

Polymethylmethacrylat (PMMA, Plexiglas) aus Methylmethacrylat $\mathrm{H_2C{=}C(CH_3)COOCH_3}$ ist amorph, glasklar und witterungsbeständig (Leuchten, Brillengläser, Sichtscheiben). **Polytetrafluorethen** (PTFE, Teflon) aus $\mathrm{F_2C{=}CF_2}$ ist extrem beständig und hat eine Oberfläche, an der fast nichts haftet (Pfannenbeschichtung, Dichtungen). Die starke C–F-Bindung macht es aber auch in der Umwelt praktisch unzerstörbar; es gehört zu den per- und polyfluorierten Stoffen (PFAS), deren Herstellung und Entsorgung Probleme bereiten.

4.7 Die Massenkunststoffe im Überblick

Kunststoff	Struktur	ρ in $\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm^3}}$	T_g in °C	T_m in °C	typische Verwendung
PE-LD	teilkr., verzweigt	0,915–0,935	≈ -120	105–115	Folien, Tragetaschen
PE-HD	teilkr., linear	0,94–0,97	≈ -120	130–137	Flaschen, Rohre, Kästen
PP (isotaktisch)	teilkristallin	0,90–0,91	-10 bis 0	160–165	Deckel, Dosen, Autoteile
PVC (hart)	amorph	1,38–1,40	≈ 80	–	Fensterprofile, Rohre
PS	amorph	1,04–1,05	95–100	–	Becher, Dämmstoff (EPS)
PMMA	amorph	1,18–1,19	≈ 105	–	Sichtscheiben, Leuchten
PET	teilkr. oder amorph	1,33–1,40	70–80	250–260	Flaschen, Fasern, Folien
PA 66	teilkristallin	1,14	50–70 (trocken)	etwa 260	Fasern, Zahnräder
PLA	teilkr. oder amorph	1,24–1,25	55–60	150–180	Becher, Folien, 3D-Druck

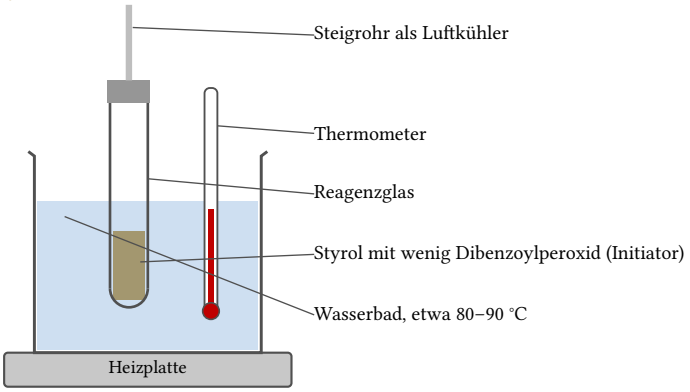
Tabelle 32: Stoffdaten wichtiger Thermoplaste (gerundete Richtwerte, je nach Sorte verschieden). Quellen: Lehrbuch- und Herstellerangaben, abgeglichen 2026; T_g von PE ist in der Literatur umstritten.

4.8 Versuch: Herstellung eines Polymerisats

Der Plan verlangt, dass ein Polymerisat im Versuch hergestellt wird. Das klassische Beispiel ist die Polymerisation von Styrol mit Dibenzoylperoxid als Initiator. Da Styrol entzündbar, gesundheitsschädlich und möglicherweise

fruchtschädigend ist, wird der Versuch im Abzug und meist als Lehrerversuch durchgeführt; eine Ersatzstoffprüfung ist vorgeschrieben. Eine Alternative mit ähnlichem Ablauf ist die Polymerisation von Methylmethacrylat zu Plexiglas.

Versuch: Polystyrol aus Styrol



Durchführung: In ein Reagenzglas gibt man 5 mL Styrol und eine Spatelspitze (etwa 0,1 g) phlegmatisiertes Dibenzoylperoxid. Das Glas wird mit einem Steigrohr als Luftkühler versehen und im Abzug in ein Wasserbad von 80 bis 90 °C gestellt. Nach 30 bis 60 Minuten prüft man die Zähigkeit, indem man das Glas neigt. Danach lässt man die Probe noch einige Stunden (oder über Nacht) im warmen Wasserbad und kühlt sie dann ab.
Beobachtung: Die farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit wird zunehmend zähflüssig wie Sirup. Am Ende ist sie zu einem glasklaren, harten Feststoff erstarrt, der sich als Stab aus dem Glas lösen lässt (gegebenenfalls Glas zerbrechen, Schutzhandschuhe). Ein Tropfen des Produkts auf einem Uhrglas wird beim Erwärmen weich, ohne zu verkohlen.
Deutung: Das Peroxid zerfällt in der Wärme in Radikale, die eine radikalische Kettenreaktion starten. Aus den Styrolmolekülen ($M = 104\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}$) entstehen Polystyrol-Makromoleküle. Mit wachsender Kettenlänge steigt die Viskosität; das Produkt ist ein amorpher Thermoplast (glasklar, erweicht beim Erwärmen). Der Anstieg der Viskosität beschleunigt die Reaktion zusätzlich (Geleffekt): In der zähen Masse treffen sich die großen Kettenradikale seltener, Abbrüche werden selten, die Reaktion wird schneller und wärmer.
Sicherheit: Styrol: GHS02 (entzündbar), GHS07 und GHS08 (gesundheitsschädlich, Verdacht auf Fruchtschädigung), Signalwort Gefahr. Dibenzoylperoxid: als Reinstoff organisches Peroxid Typ B mit GHS01 (explosionsgefährlich) und GHS02, deshalb nur phlegmatisiert (etwa 75 % mit Wasser) verwenden: GHS02, GHS07, GHS09, Signalwort Gefahr; nie mit Metallspatel zerreiben. Abzug, Schutzbrille, Handschuhe; Reste als organischen Abfall entsorgen.

Merksatz

PE, PP, PVC und PS sind Polymerisate von $H_2C{=}CHX$ mit X = H, CH_3, Cl und C_6H_5. Kleine, regelmäßig angeordnete Substituenten ergeben teilkristalline Thermoplaste (PE-HD, isotaktisches PP); Verzweigungen (PE-LD) oder große, regellos angeordnete Substituenten (PS, ataktisch) senken die Kristallinität oder verhindern sie ganz. Polare Substituenten (Cl) verstärken die zwischenmolekularen Kräfte.

Fachbegriffe

Polyethen (PE): Polymerisat des Ethens; PE-LD verzweigt (Hochdruck, radikalisch), PE-HD linear (Ziegler-Katalysator).
Polypropen (PP): Polymerisat des Propens; technisch isotaktisch und teilkristallin.
Polyvinylchlorid (PVC): Polymerisat des Vinylchlorids; amorph, 57 % Chlor, hart oder mit Weichmacher weich.
Polystyrol (PS): Polymerisat des Styrols; ataktisch, amorph, glasklar und spröde; geschäumt als EPS.
Taktizität: räumliche Regelmäßigkeit der Substituenten entlang der Kette (iso-, syndio-, ataktisch).
Strukturformelausschnitt: Teil einer Polymerkette mit einigen Wiederholungseinheiten und offenen Enden.

Üben: **noctua** ↗

5 Polykondensate und Polyaddukte

BP 3.4.6 (3), 3.4.6 (2), 3.4.6 (5) Abi 2027

Polyester und Polyamide sind die Kunststoffe, deren Bindungen man aus der Biochemie kennt: Fette sind Ester, Proteine sind Polyamide (CL4). Synthetische Fasern aus Polyester und Polyamid haben seit den 1940er-Jahren Seide, Wolle und Baumwolle zum Teil ersetzt. Wer ihre Synthese verstehen will, braucht nur die Veresterung (CL2) und die Bildung der Peptidbindung, zweimal angewendet.

5.1 Polyethylenterephthalat (PET)

Polyethylenterephthalat (PET) ist ein Polyester aus **Terephthalsäure** (Benzol-1,4-dicarbonsäure) und **Ethandiol** (Ethylenglykol). Jede Carboxygruppe reagiert mit einer Hydroxygruppe zu einer Estergruppe, dabei wird Wasser abgespalten.

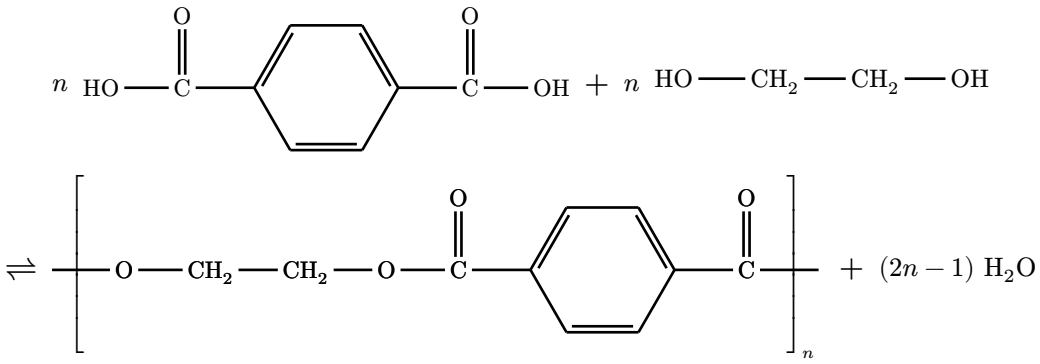


Abbildung 145: Polykondensation von Terephthalsäure und Ethandiol zu PET. Die Estergruppen entstehen wie bei der Veresterung (CL2).

Technisch verestert man zunächst bei etwa 250 °C, dann kondensiert man bei etwa 280 °C unter Vakuum weiter. Das Vakuum entfernt Wasser und überschüssiges Ethandiol laufend aus der Schmelze und verschiebt das Gleichgewicht der Veresterung auf die Produktseite (CL2). Als Katalysator dienen meist Antimon- oder Titanverbindungen. Weil sehr hohe Umsätze nötig sind (Carothers, Kapitel 2), wird für Getränkeflaschen das Granulat anschließend noch einige Stunden bei etwa 200 °C im festen Zustand nachkondensiert, bis die Ketten lang genug sind.

Die starren Benzolringe in der Kette machen PET steif und fest und heben die Schmelztemperatur auf etwa 255 °C. Das T_g liegt bei etwa 75 °C. Schnell abgekühltes PET ist amorph und glasklar; beim Verstrecken richten sich die Ketten aus und kristallisieren zum Teil. So entsteht die feste, gasdichte Getränkeflasche. Als Faser heißt PET schlicht „Polyester“; Fleecejacken bestehen oft aus recycelten Flaschen.

Typischer Fehler

Falsch: Die Esterbindung im PET entsteht, indem das O-Atom der Säure mit dem H-Atom des Alkohols als Wasser abgeht.

Richtig: Die Hydroxygruppe der **Carbonsäure** und das H-Atom der **Alkohol**-Hydroxygruppe bilden das Wasser; das O-Atom des Alkohols wird Teil der Esterbindung.

Das zeigt der Mechanismus der säurekatalysierten Veresterung (CL2): Das Alkohol-O-Atom greift als Nucleophil das Carbonyl-C-Atom an. Markierungsversuche mit ^{18}O im Alkohol bestätigen es: Das schwere O-Atom findet sich im Ester, nicht im Wasser.

5.2 Polymilchsäure (PLA)

Milchsäure (2-Hydroxypropansäure) trägt beide funktionellen Gruppen in einem Molekül: eine Carboxy- und eine Hydroxygruppe. Sie kann deshalb mit sich selbst zu einem Polyester kondensieren, der **Polymilchsäure** (Polylactid, PLA):

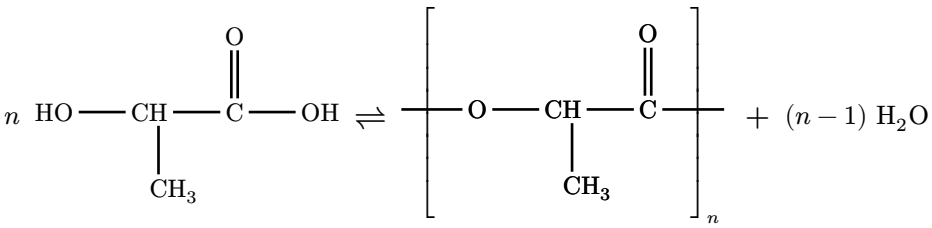


Abbildung 146: Polykondensation von Milchsäure zu Polymilchsäure (Prinzip).

Bei der direkten Kondensation entstehen allerdings nur kurze Ketten, weil sich das Wasser aus der zähen Schmelze schwer entfernen lässt. Technisch kondensiert man deshalb erst zu kurzen Ketten, spaltet daraus den cyclischen Diester zweier Milchsäuremoleküle ab, das **Lactid**, und öffnet dessen Ring mit einem Zinnkatalysator. Diese **Ringöffnungspolymerisation** läuft ohne Nebenprodukt ab und ergibt sehr lange Ketten. Milchsäure ist chiral (CL4); aus reiner L-Milchsäure entsteht teilkristallines PLA, aus Gemischen der Enantiomere amorphes. PLA wird aus Zucker oder Stärke gewonnen und ist unter bestimmten Bedingungen kompostierbar (Kapitel 8 und 9).

5.3 Polyamide

Polyamide (PA) enthalten in der Hauptkette die Amidgruppe –CO–NH–, dieselbe Gruppe wie die Peptidbindung der Proteine (CL4). Wallace Carothers entwickelte 1935 bei DuPont das erste vollsynthetische Polyamid, das **Nylon** (PA 66), aus Hexandisäure (Adipinsäure) und Hexan-1,6-diamin. Die beiden Zahlen geben an, wie viele C-Atome das Diamin und die Dicarbonsäure haben.

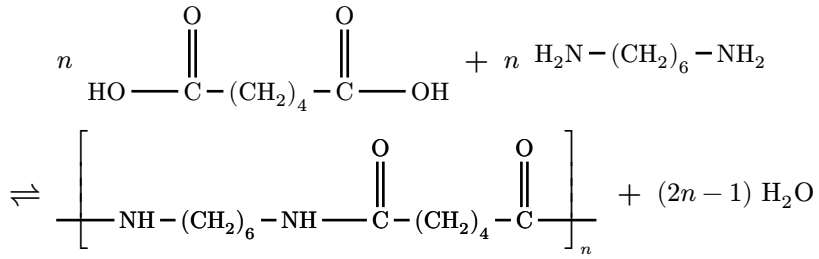


Abbildung 147: Polykondensation von Hexandisäure und Hexan-1,6-diamin zu Polyamid 66 (Nylon).

Technisch neutralisiert man Säure und Amin zuerst zum „Nylonsalz“, einem Salz aus Diammonium- und Dicarboxylat-Ionen. So liegen beide Monomere genau im Verhältnis 1 : 1 vor, was für hohe Kettenlängen nötig ist. Beim Erhitzen auf etwa 270 °C kondensiert das Salz unter Wasserabspaltung.

Fast gleichzeitig entwickelte Paul Schlack 1938 in Berlin **Polyamid 6** (Perlon). Es entsteht aus nur einem Monomer, dem cyclischen Amid **Caprolactam**, durch Ringöffnung. Die Wiederholungseinheit enthält sechs C-Atome:

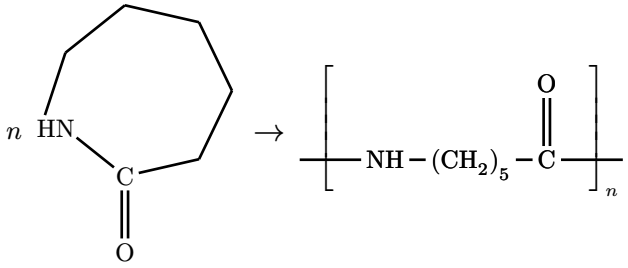
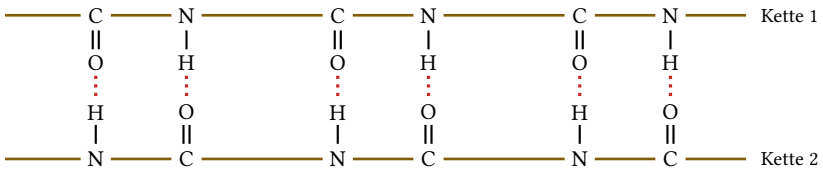


Abbildung 148: Ringöffnungspolymerisation von Caprolactam zu Polyamid 6 (Perlon).

Zwischen den Amidgruppen benachbarter Ketten bilden sich Wasserstoffbrücken (Abbildung 149). Sie halten die Ketten fest zusammen und begünstigen die Kristallisation. Polyamide sind deshalb fest, zäh, abriebfest und schmelzen erst bei 220 bis 260 °C. Sie werden zu Fasern (Strumpfhosen, Seile, Angelschnur) und zu technischen Teilen (Zahnräder, Dübel) verarbeitet. Die Amidgruppen sind polar: Polyamide nehmen etwas Wasser auf, das sich zwischen die Ketten schiebt und die Wasserstoffbrücken zum Teil ersetzt. Feuchtes PA ist weicher und zäher als trockenes; Wasser wirkt als Weichmacher. Sind die Bausteine aromatisch, entstehen **Aramide** (z. B. Kevlar), deren starre, gestreckte Ketten so fest sind, dass man daraus schusssichere Westen herstellt.



Wasserstoffbrücken zwischen N–H und O=C (gepunktet)

Abbildung 149: Wasserstoffbrücken zwischen den Amidgruppen zweier Polyamid-Ketten (schematisch, die CH_2-Abschnitte sind als Linien gezeichnet).

5.4 Polyurethane: das Prinzip der Polyaddition

Ein **Polyurethan** (PUR) entsteht durch Polyaddition aus einem Diisocyanat und einem Diol (Otto Bayer, 1937). Jede Hydroxygruppe addiert an eine Isocyanatgruppe; es entsteht eine Urethangruppe, ohne dass etwas abgespalten wird (Kapitel 2).

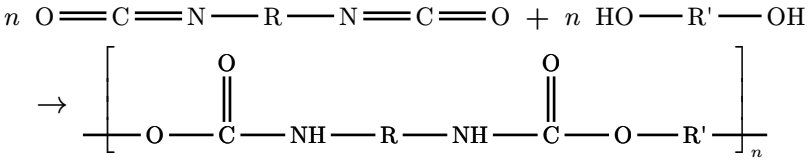


Abbildung 150: Polyaddition eines Diisocyanats und eines Diols zum Polyurethan. R, R': Kohlenwasserstoff-Reste.

Polyurethane sind wandelbar wie kein anderer Kunststoff. Mit Diolen entstehen lineare Ketten (thermoplastisches PUR, elastische Fasern wie Elastan). Mit Triolen (drei Hydroxygruppen) entstehen Netze: weitmaschige ergeben Elastomere, engmaschige ergeben Duromere (Lacke, Hartschaum). Setzt man etwas Wasser zu, reagiert es mit Isocyanatgruppen zu einem Amin und Kohlenstoffdioxid:

$$\mathrm{R{-}NCO + H_2O \rightarrow R{-}NH_2 + CO_2}$$

Das Gas bläht die entstehende Masse zu einem **Schaumstoff** auf. So entstehen Weichschaum für Matratzen und Polster und Hartschaum für Dämmplatten und Bauschaum. Isocyanate sind giftig und können Atemwegsallergien auslösen; im fertigen, ausgehärteten Polyurethan sind sie gebunden.

5.5 Duromere aus Polykondensation und Polyaddition

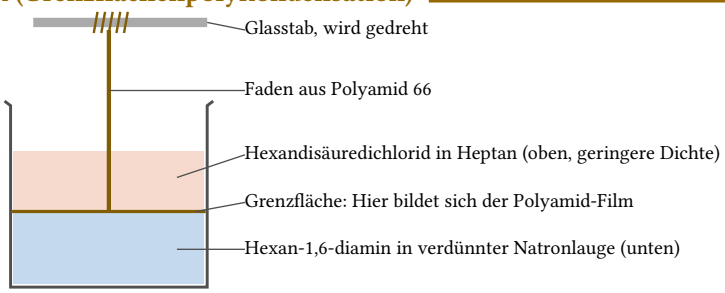
Aus bifunktionellen Monomeren entstehen Ketten. Ist ein Monomer **trifunktionell**, kann sich an jedem Baustein eine Verzweigung bilden; die Verzweigungen verknüpfen sich zu einem Netz. Beispiele:

- **Phenolharze** (Bakelit, 1907 der erste vollsynthetische Kunststoff) entstehen durch Polykondensation von Phenol mit Methanal (Formaldehyd). Phenol kann an drei Stellen des Rings reagieren, es entsteht ein dichtes Netz.
- **Epoxidharze** härten durch Polyaddition eines Harzes mit Epoxidgruppen mit einem Härter aus Di- oder Triaminen (Zwei-Komponenten-Kleber, Faserverbundwerkstoffe).
- **Polyester aus Glycerin und Citronensäure**: Glycerin hat drei Hydroxygruppen, Citronensäure drei Carboxygruppen (und eine Hydroxygruppe). Beim Erhitzen entsteht ein vernetzter Polyester (Versuch unten).

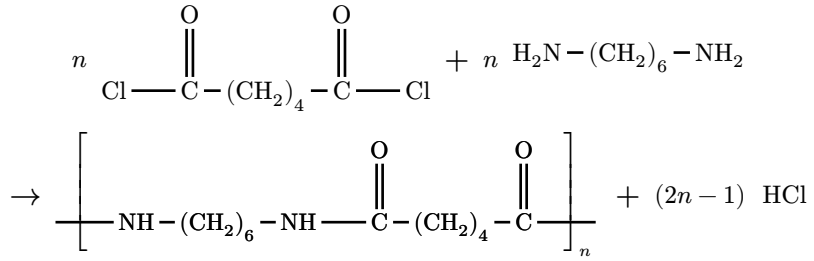
Duromere werden in ihrer endgültigen Form vernetzt (gehärtet), denn danach lassen sie sich nicht mehr schmelzen und formen (Kapitel 7).

5.6 Versuch: Herstellung eines Polykondensats

Versuch: Nylon-Seiltrick (Grenzflächenpolykondensation)



Durchführung: In einem kleinen Becherglas löst man 1 g Hexan-1,6-diamin und 0,5 g Natriumhydroxid in 25 mL Wasser. Darüber schichtet man vorsichtig, an einem Glasstab herablaufend, eine Lösung von 1 mL Hexandisäuredichlorid (Adipoylchlorid) in 25 mL Heptan. Mit einer Pinzette fasst man den Film an der Grenzfläche, zieht ihn langsam nach oben und wickelt den Faden auf einen Glasstab. Der Faden wird mit Wasser und Ethanol gewaschen und getrocknet.
Beobachtung: An der Grenzfläche bildet sich sofort ein weißer Film. Er lässt sich als langer Faden („Seil“) herausziehen; an der Grenzfläche bildet sich laufend neuer Film nach, bis eine der Lösungen erschöpft ist. Der getrocknete Faden ist reißfest und schmilzt in der Flamme.
Deutung: Die Diamin-Moleküle aus der wässrigen Phase und die Säurechlorid-Moleküle aus der Heptan-Phase treffen sich nur an der Grenzfläche und reagieren dort zu Polyamid 66 (Nylon); dabei wird Chlorwasserstoff abgespalten:



Die Natronlauge neutralisiert den Chlorwasserstoff. Sonst würde er die Aminogruppen zu Ammonium-Ionen protonieren, die nicht mehr nucleophil angreifen können. Säurechloride reagieren viel schneller als Carbonsäuren (das Chlorid-Ion ist eine gute Abgangsgruppe), deshalb läuft die Reaktion schon bei Raumtemperatur ohne Katalysator ab. Ein Thermoplast entsteht, weil beide Monomere bifunktionell sind.
Sicherheit: Hexandisäuredichlorid: GHS05 (ätzend), Hexan-1,6-diamin: GHS05 und GHS07, jeweils Signalwort Gefahr. Heptan: GHS02, GHS07, GHS08, GHS09. Natronlauge: GHS05. Das oft verwendete Decandisäuredichlorid (ergibt PA 610) wird von einigen Herstellern zusätzlich als hautresorptiv giftig (GHS06) eingestuft und ist deshalb weniger geeignet. Schutzbrille, Handschuhe, Abzug; den Faden nicht mit bloßen Händen anfassen, bevor er gewaschen ist.

Versuch: Polyester aus Citronensäure und Glycerin

Durchführung: In einem Reagenzglas mischt man 3 g Citronensäure und 2 mL Glycerin und erhitzt vorsichtig über kleiner Flamme oder im Ölbad auf etwa 150 bis 180 °C, bis keine Dampfblasen mehr entstehen. An die Öffnung hält man ein Stück Watesmo- bzw. Cobaltchloridpapier.
Beobachtung: Die Mischung schmilzt, schäumt und wird zähflüssig, an der Glaswand kondensiert eine farblose Flüssigkeit, die das Testpapier verfärbt (Wasser). Nach dem Abkühlen bleibt ein gelblicher, harter, spröder Stoff, der sich beim erneuten Erhitzen nicht mehr verflüssigt.
Deutung: Carboxy- und Hydroxygruppen reagieren unter Wasserabspaltung zu Estergruppen (Polykondensation). Da beide Monomere drei funktionelle Gruppen haben, entsteht ein räumlich vernetzter Polyester, ein Duromer. Er schmilzt nicht mehr.
Sicherheit: Citronensäure: GHS07 (augenreizend), Glycerin: nicht als gefährlich eingestuft. Schutzbrille; Reagenzglas nicht auf Personen richten, heiße Schmelze spritzt.

Merksatz

Polyester (PET, PLA) und Polyamide (PA 66, PA 6, PA 610) entstehen durch Polykondensation von Dicarbonsäuren (oder Säurechloriden) mit Diolen bzw. Diaminen oder aus Hydroxy- bzw. Aminosäuren; PLA und PA 6 technisch auch durch Ringöffnung. Die Ester- und Amidgruppen in der Kette bewirken Dipol-Dipol-Kräfte bzw. Wasserstoffbrücken, aromatische Ringe machen die Kette steif. Polyurethane entstehen durch Polyaddition von Diisocyanaten und Diolen. Trifunktionelle Monomere ergeben Netze (Duromere, Elastomere).

Fachbegriffe

Polyethylenterephthalat (PET): Polyester aus Terephthalsäure und Ethandiol.
Polymilchsäure (PLA): Polyester aus Milchsäure, technisch durch Ringöffnung des Lactids.
Polyamide (PA): Polykondensate mit Amidgruppen in der Kette; PA 66 aus Hexandisäure und Hexan-1,6-diamin, PA 6 aus Caprolactam.
Polyurethane (PUR): Polyaddukte aus Diisocyanaten und Diolen bzw. Polyolen mit Urethangruppen.
Ringöffnungspolymerisation: Kettenbildung durch Öffnen cyclischer Monomere (Lactid, Caprolactam), ohne Nebenprodukt.

Üben: **noctua** ↗

6 Eigenschaften gezielt beeinflussen

BP 3.4.6 (6), 3.4.6 (1) Abi 2027

Ein Kunststoff für eine Getränkeflasche muss klar, fest und gasdicht sein, einer für einen Gartenschlauch biegsam und wetterfest, einer für einen Sturzhelm schlagzäh. Der Leitsatz des Plans spricht von „Kunststoffen mit gezielt geplanten Eigenschaften“. Chemiker haben dafür drei große Stellschrauben: die Wahl der Monomere, Zusatzstoffe wie Weichmacher und die Reaktionsbedingungen bei der Synthese.

6.1 Wahl der Monomere

Substituenten. Das erste Werkzeug ist der Substituent X am Monomer $H_2C{=}CHX$ (Kapitel 4): Seine Größe bestimmt die Beweglichkeit der Kette und die Packung, seine Polarität die zwischenmolekularen Kräfte. Große, starre Gruppen (Phenyl in PS, Methyl und Ester in PMMA) erhöhen die Glasübergangstemperatur. Polare Gruppen (Cl in PVC, Nitril in Polyacrylnitril) verstärken den Zusammenhalt.

Bausteine in der Kette. Bei Polykondensaten bestimmt die Länge der Kohlenwasserstoffabschnitte zwischen den polaren Gruppen die Eigenschaften. Je weiter die Amidgruppen eines Polyamids auseinanderliegen (PA 66 ⟶ PA 610 ⟶ PA 12), desto weniger Wasserstoffbrücken pro Kettenlänge gibt es: Schmelztemperatur und Wasseraufnahme sinken, die Flexibilität steigt. Aromatische Ringe in der Kette (PET, Aramide) machen die Kette steif und heben Schmelz- und Glasübergangstemperatur.

Copolymere. Polymerisiert man zwei oder mehr verschiedene Monomere gemeinsam, entsteht ein **Copolymer**. Je nach Anordnung der Bausteine unterscheidet man statistische, alternierende, Block- und Pfropfcopolymere. So lassen sich die Eigenschaften mehrerer Homopolymere kombinieren:

- ABS: Acrylnitril (chemikalienbeständig, fest), Butadien (schlagzäh, Kautschukphase) und Styrol (steif, gut verarbeitbar, glänzend);
- PE-LLD: Ethen mit wenig 1-Buten, 1-Hexen oder 1-Octen ergibt eine Kette mit kurzen, regelmäßig verteilten Seitenzweigen: zäher und reißfester als PE-LD, für dünne Folien;
- Ethen-Vinylacetat (EVA): weich und flexibel ohne Weichmacher (Schuhsohlen, Folien).

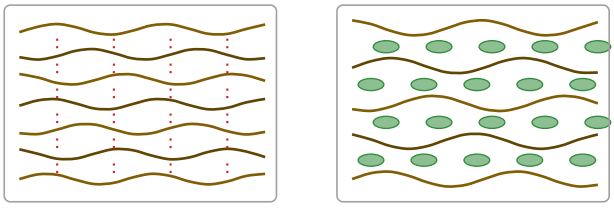
Vernetzer. Monomere mit drei funktionellen Gruppen oder zwei Doppelbindungen erzeugen Vernetzungsstellen. Über ihren Anteil stellt man den Vernetzungsgrad ein: von Thermoplast über Elastomer bis Duromer (Kapitel 1 und 5). Ein bekanntes Beispiel ist die Vulkanisation des Kautschuks mit Schwefel.

6.2 Weichmacher

Definition

Weichmacher sind schwerflüchtige Stoffe aus mittelgroßen Molekülen, die sich zwischen die Ketten eines Kunststoffs schieben. Sie vergrößern den Abstand der Ketten, schwächen dadurch die zwischenmolekularen Kräfte und machen die Kettenabschnitte beweglicher. Die Glasübergangstemperatur sinkt unter die Gebrauchstemperatur: Aus einem harten, spröden wird ein weicher, flexibler Kunststoff.

Das wichtigste Beispiel ist PVC (Abbildung 151). Hart-PVC hat ein T_g von etwa 80 °C. Mit 30 bis 40 % Weichmacher sinkt es unter 0 °C, Weich-PVC ist bei Raumtemperatur flexibel wie Leder. Klassische Weichmacher sind Ester der Phthalsäure mit langkettigen Alkoholen, etwa Bis(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP). Ihre polaren Estergruppen wechselwirken mit den C–Cl-Dipolen, die langen Alkylreste schieben die Ketten auseinander.



Hart-PVC: Ketten eng, starke Dipol-Dipol-Kräfte (rot)

Weich-PVC: Weichmacher (grün) schiebt die Ketten auseinander

Abbildung 151: Wirkung eines Weichmachers im Teilchenmodell (schematisch).

Weichmacher sind nicht an die Ketten gebunden. Sie können langsam auswandern (**migrieren**): in Lebensmittel, in den Speichel von Kleinkindern, die an Spielzeug kauen, oder einfach an die Luft. Der Kunststoff wird dabei mit der Zeit

spröde (alte PVC-Schläuche, rissige Autoarmaturen). Einige Phthalate wie DEHP schädigen die Fortpflanzungsfähigkeit und wirken hormonähnlich; ihre Verwendung ist in der EU stark eingeschränkt (REACH, Spielzeugrichtlinie). Ersatzstoffe sind zum Beispiel Ester der Cyclohexandicarbonsäure, der Citronensäure oder der Adipinsäure.

Neben dieser **äußeren** Weichmachung gibt es die **innere**: Man copolymerisiert ein Monomer mit flexiblen Seitenketten in die Hauptkette ein. Diese Weichmachung kann nicht auswandern.

Typischer Fehler

Falsch: Weichmacher spalten Bindungen in der Kette und machen sie dadurch weicher.

Richtig: Weichmacher verändern keine Atombindungen. Sie schwächen nur die Kräfte **zwischen** den Ketten, indem sie deren Abstand vergrößern.

6.3 Reaktionsbedingungen

Aus demselben Monomer entstehen je nach Bedingungen ganz verschiedene Werkstoffe:

a) **Druck, Temperatur und Katalysator** bestimmen beim Polyethen, ob verzweigtes PE-LD (Hochdruck, radikalisch) oder lineares PE-HD (Niederdruck, Ziegler-Katalysator) entsteht (Kapitel 4). Metallkatalysatoren steuern beim Polypropen auch die Taktizität, also ob ataktisches, isotaktisches oder syndiotaktisches PP entsteht.

b) **Initiatormenge und Temperatur** bestimmen bei der radikalischen Polymerisation die Kettenlänge (Kapitel 3): Viel Initiator und hohe Temperatur ergeben viele kurze Ketten, wenig Initiator und niedrige Temperatur wenige lange. Längere Ketten machen einen Kunststoff fester und zäher, seine Schmelze aber zähflüssiger und schwerer zu verarbeiten. Für Spritzgussteile wählt man kürzere Ketten als für Rohre.

c) **Umsatz und Stöchiometrie** bestimmen bei der Polykondensation die Kettenlänge (Carothers-Gleichung). Ein kleiner Überschuss einer Komponente oder ein monofunktioneller Zusatz („Kettenstopper“) begrenzt die Kettenlänge gezielt.

d) **Abkühlung und Verstreckung** bestimmen die Kristallinität (Kapitel 1): Schnelles Abschrecken hält PET amorph und klar, langsames Abkühlen und Verstrecken machen es teilkristallin und fest. Verstreckte Fasern sind entlang der Faserrichtung um ein Vielfaches fester, weil die Ketten parallel liegen.

Beispiel 4

Kettenlänge über den Initiator. Bei einer radikalischen Polymerisation von Styrol startet jedes Initiatormolekül (über zwei Radikale) im Mittel 1,2 Ketten, weil ein Teil der Radikale verloren geht. Man setzt 1,0 mol Styrol ($M = 104\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}$) mit 0,50 mmol Initiator um und erreicht 80 % Umsatz. Mittlere Kettenlänge, wenn jede Kette durch Rekombination zweier Kettenradikale endet:

- umgesetztes Styrol: $n = 0{,}80\ \mathrm{mol}$;
- gestartete Kettenradikale: $1{,}2 \cdot 0{,}50\ \mathrm{mmol} = 0{,}60\ \mathrm{mmol}$; durch Rekombination entsteht aus zwei Radikalen eine Kette, also $0{,}30\ \mathrm{mmol}$ Ketten;
- mittlere Kettenlänge: $\overline{X}_\mathrm{n} = \frac{0{,}80\ \mathrm{mol}}{0{,}30 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol}} \approx 2700$, mittlere molare Masse $M \approx 2700 \cdot 104\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}} \approx 2{,}8 \cdot 10^5\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}$.

Halbiert man die Initiatormenge, verdoppelt sich in diesem einfachen Modell die Kettenlänge.

6.4 Zusatzstoffe

Kaum ein Kunststoff wird rein verwendet. Neben Weichmachern enthalten Kunststoffe **Additive**:

- **Stabilisatoren** gegen Wärme, Licht und Sauerstoff: Sie fangen Radikale ab, die beim Abbau durch UV-Licht entstehen (Antioxidantien, UV-Absorber, Ruß in schwarzen Rohren);
- **Füll- und Verstärkungsstoffe**: Kreide, Talkum, Glasfasern oder Kohlenstofffasern (glasfaserverstärkte und kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe GFK, CFK, für Boote, Windräder, Flugzeuge);
- **Flammschutzmittel**, **Farbmittel**, **Antistatika**, **Treibmittel** für Schäume.

Additive erleichtern die Nutzung, erschweren aber das Recycling: Ein Rezyklat enthält ein Gemisch aus Farben und Zusätzen verschiedener Herkunft, darunter auch Stoffe, die heute verboten sind (Kapitel 8).

Merksatz

Die Eigenschaften eines Kunststoffs lassen sich gezielt einstellen: durch die **Wahl der Monomere** (Substituenten, Kettenbausteine, Copolymere, Vernetzer), durch **Weichmacher**, die zwischen die Ketten treten und die Glasübergangstemperatur senken, durch die **Reaktionsbedingungen** (Druck, Temperatur, Katalysator, Initiatormenge, Abkühlung), die Verzweigung, Taktizität, Kettenlänge und Kristallinität bestimmen, und durch Additive.

Fachbegriffe

Wahl der Monomere: Steuerung der Eigenschaften über Substituenten, Kettenbausteine, Copolymere und Vernetzer.
Copolymer: Polymer aus zwei oder mehr verschiedenen Monomeren.
Weichmacher: schwerflüchtige Stoffe zwischen den Ketten, die die zwischenmolekularen Kräfte schwächen und T_g senken.
Reaktionsbedingungen: Druck, Temperatur, Katalysator, Initiatormenge, Stöchiometrie; bestimmen Verzweigung, Taktizität, Kettenlänge.
Additive: Zusatzstoffe wie Stabilisatoren, Füllstoffe, Flammschutzmittel, Farbmittel.

Üben: **noctua** ↗

7 Verarbeitung von Kunststoffen

BP 3.4.6 (7) Abi 2027

Ein Kunststoff verlässt die Chemiefabrik meist als **Granulat**, als linsengroße Körner, manchmal als Pulver oder flüssiges Harz. Verarbeitungsbetriebe formen daraus Folien, Rohre, Flaschen und Bauteile. Die wichtigsten Verfahren für Thermoplaste nutzen dieselbe Eigenschaft: Oberhalb der Glasübergangs- bzw. Schmelztemperatur ist der Kunststoff formbar, beim Abkühlen behält er die neue Form.

7.1 Extrudieren

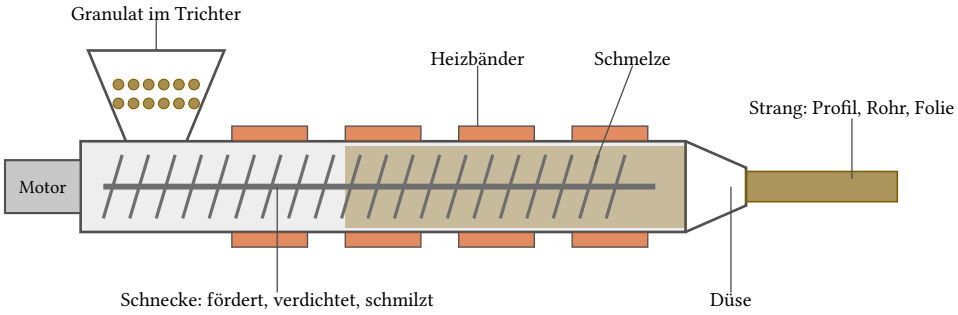


Abbildung 152: Extruder (schematisch). Die Heizbänder heizen den Zylinder je nach Kunststoff auf etwa 150 bis 280 °C.

Beim **Extrudieren** (Abbildung 152) fällt Granulat aus einem Trichter in einen beheizten Zylinder. Darin dreht sich eine Schnecke, ähnlich wie in einem Fleischwolf. Sie fördert das Material nach vorn, verdichtet es und schmilzt es auf, teils durch die Heizbänder, zum größeren Teil durch die Reibungswärme. Die Schmelze wird kontinuierlich durch eine formgebende Düse gepresst und dahinter gekühlt. So entstehen **Endlosprodukte** mit gleichbleibendem Querschnitt: Rohre, Fensterprofile, Kabelummantelungen, Platten, Fasern. Der Extruder ist außerdem das Herz fast aller anderen Verfahren: Er liefert die Schmelze für Spritzgießen, Blasformen und Kalandrieren und wird beim Recycling zum Umschmelzen verwendet.

Eine Abwandlung ist das **Folienblasen**: Der Extruder presst die Schmelze durch eine Ringdüse zu einem Schlauch, der durch Druckluft zu einer großen Blase aufgeblasen und dabei dünn gezogen wird. So entstehen Folien für Tragetaschen und Verpackungen aus PE-LD.

7.2 Spritzgießen

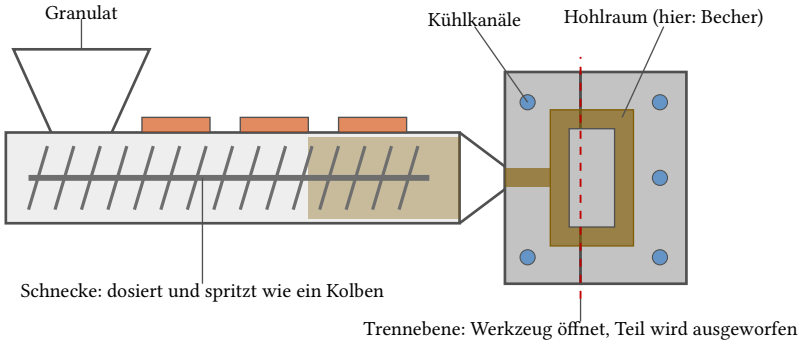


Abbildung 153: Spritzgießmaschine (schematisch). Die Schnecke wirkt beim Einspritzen wie ein Kolben.

Beim **Spritzgießen** (Abbildung 153) schmilzt eine Schnecke das Granulat auf und sammelt eine abgemessene Menge Schmelze vor ihrer Spitze. Dann schiebt sie sich wie ein Kolben nach vorn und presst die Schmelze unter hohem Druck (einige hundert bis über tausend bar) in einen Hohlraum eines zweiteiligen, gekühlten Stahlwerkzeugs. Dort erstarrt die Schmelze in wenigen Sekunden; das Werkzeug öffnet sich, und das fertige Teil wird ausgeworfen. Spritzgießen eignet sich für **Formteile** in großer Stückzahl mit komplizierter Form: Flaschendeckel, Legosteine, Gehäuse, Zahnräder, Joghurtbecher aus PP und die Rohlinge (Preforms) für PET-Flaschen. Die Werkzeuge sind teuer, das einzelne Teil ist billig.

Beim **Streckblasen** wird ein solcher PET-Rohling wieder über T_g erwärmt, in eine Hohlform gesetzt, mit einem Stab in die Länge gestreckt und mit Druckluft an die Wand der Form geblasen. Das Verstrecken richtet die Ketten aus und erhöht

die Kristallinität: Die Flasche wird fest und gasdicht. Kanister und Shampooflaschen aus PE-HD entstehen ähnlich durch **Extrusionsblasformen** aus einem extrudierten Schlauch.

7.3 Tiefziehen

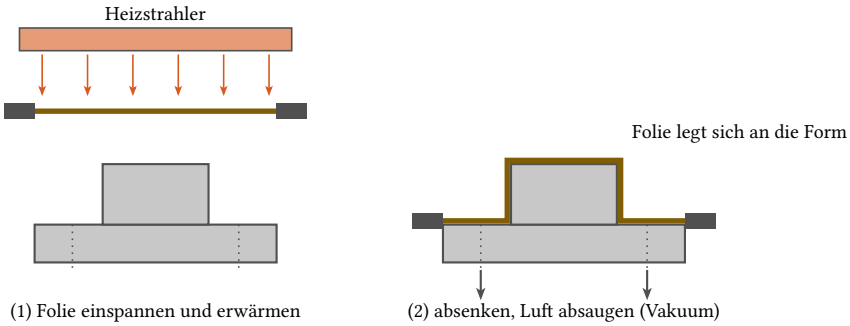


Abbildung 154: Tiefziehen (schematisch): Eine erwärmte Folie wird über eine Form gezogen und angesaugt.

Beim **Tiefziehen** (Abbildung 154) geht man von einer extrudierten Folie oder Platte aus. Sie wird eingespannt und mit Heizstrahlern über die Glasübergangstemperatur erwärmt, bis sie weich und dehnbar ist, aber noch nicht fließt. Dann wird sie über eine Form gezogen; durch kleine Löcher in der Form saugt man die Luft ab, und der Luftdruck presst die Folie an die Form. Nach dem Abkühlen ist die Form „eingefroren". Typische Produkte sind dünnwandige Verpackungen: Joghurtbecher aus PS, Blisterverpackungen für Tabletten und Batterien, Pralinen-Einsätze, Kühlschrank-Innenverkleidungen. Amorphe Thermoplaste wie PS, PET (amorph) oder PVC eignen sich besonders gut, weil sie über einen breiten Temperaturbereich oberhalb von T_g weich, aber formstabil sind (Abbildung 132).

Typischer Fehler

Falsch: Beim Tiefziehen wird der Kunststoff geschmolzen und in die Form gegossen.

Richtig: Beim Tiefziehen wird die Folie nur erweicht (thermoelastischer Zustand), nicht geschmolzen, und mit Unterdruck über die Form gezogen. Die Wanddicke nimmt dabei ab, besonders in den tiefen Ecken.

7.4 Kalandrieren

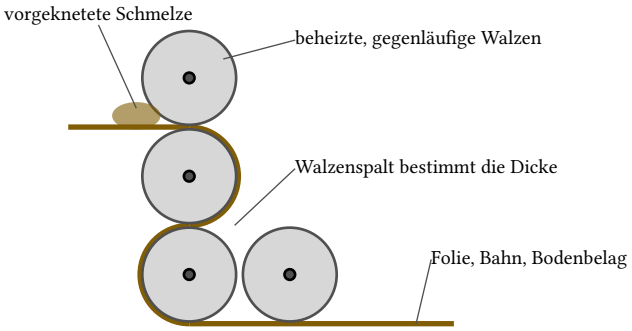


Abbildung 155: Kalander (schematisch). Die Schmelze wird zwischen gegenläufigen, beheizten Walzen zu einer Bahn ausgewalzt.

Beim **Kalandrieren** (Abbildung 155) wird eine vorgeknetete, zähe Kunststoffmasse durch die Spalte mehrerer beheizter, gegenläufig drehender Walzen geführt, ähnlich wie Teig mit einer Nudelmaschine. Jeder Spalt macht die Bahn dünner und glatter; der letzte Spalt bestimmt die Dicke. Danach wird die Bahn über Kühlwalzen abgezogen. Auf Kalandern stellt man breite Folien und Bahnen her, vor allem aus Weich- und Hart-PVC: Bodenbeläge, Planen, Kunstleder, Folien für Kreditkarten. Auch Gummimischungen und Papier werden kalandriert.

7.5 Verarbeitung von Duromeren und Elastomeren

Duromere und Elastomere kann man nach der Vernetzung nicht mehr schmelzen. Sie werden deshalb als noch unvernetzte, formbare Vorstufe in die Form gebracht und **in der Form** gehärtet bzw. vulkanisiert: durch Pressen heißer Formmassen (Steckdosen aus Phenolharz), durch Gießen von Reaktionsharzen (Epoxidharz), durch Laminieren von Glasfasermatten mit Harz (Bootsrümpfe, Rotorblätter) oder durch Vulkanisation im beheizten Werkzeug (Autoreifen). Polyurethanschaum entsteht durch Reaktionsschäumen direkt in der Form oder auf der Baustelle.

Verfahren	Prinzip	typische Produkte	Zustand
Extrudieren	Schnecke presst Schmelze kontinuierlich durch eine Düse	Rohre, Profile, Platten, Fasern, Kabelmäntel	Schmelze
Spritzgießen	Schmelze wird in ein gekühltes Werkzeug gespritzt	Deckel, Gehäuse, Becher, Preforms	Schmelze
Tiefziehen	erwärmte Folie wird über eine Form gesaugt	Becher, Blister, Schalen	thermoelastisch
Kalandrieren	Masse wird zwischen beheizten Walzen ausgewalzt	Folien, Bodenbeläge, Planen	Schmelze, zäh
Blasformen	Schlauch oder Rohling wird in einer Hohlform aufgeblasen	Flaschen, Kanister	Schmelze (Extrusionsblasen) bzw. thermoelastisch (Streckblasen)

Tabelle 33: Die wichtigsten Verarbeitungsverfahren für Thermoplaste.

Merksatz

Thermoplaste werden im erweichten oder geschmolzenen Zustand geformt und behalten die Form beim Abkühlen: Extrudieren (Endlosprodukte), Spritzgießen (Formteile), Tiefziehen (dünnwandige Teile aus Folie), Kalandrieren (Folien und Bahnen), Blasformen (Hohlkörper). Duromere und Elastomere werden in der Form vernetzt.

Fachbegriffe

Extrudieren: kontinuierliches Pressen der Schmelze durch eine Düse; Rohre, Profile, Platten.
Spritzgießen: Einspritzen der Schmelze in ein gekühltes, geteiltes Werkzeug; Formteile.
Tiefziehen: Umformen einer erwärmten Folie über eine Form mit Unterdruck; Becher, Blister.
Kalandrieren: Auswalzen einer Kunststoffmasse zwischen beheizten Walzen; Folien, Bahnen.
Granulat: körnige Lieferform der Thermoplaste.

Üben: **noctua** ↗

8 Verwertung von Kunststoffabfällen

BP 3.4.6 (8) Abi 2027

Was macht man mit einer leeren Shampooflasche, einem alten Fensterrahmen, einer Chipstüte? Kunststoffe sind gerade deshalb so erfolgreich, weil sie haltbar sind; in der Umwelt zerfallen sie über Jahrzehnte nur zu immer kleineren Stücken (Mikroplastik), statt abgebaut zu werden. Gleichzeitig steckt in jedem Kunststoffabfall Erdöl und die Energie, mit der er hergestellt wurde. Für Kunststoffabfälle gibt es vier Verwertungswege, die an verschiedenen Stellen in den Lebensweg zurückführen (Abbildung 156).

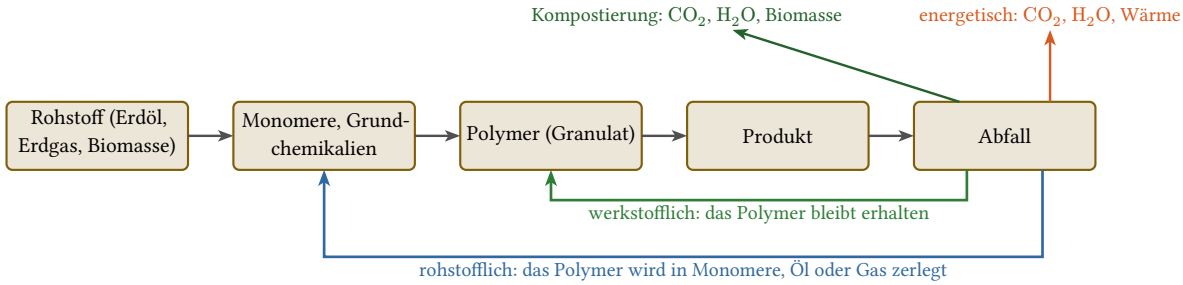


Abbildung 156: Lebensweg eines Kunststoffs und die vier Verwertungswege. Je weiter vorn im Lebensweg ein Verwertungsweg wieder ansetzt, desto mehr der in den Kunststoff gesteckten Energie und Arbeit ist verloren.

8.1 Zahlen: Wie viel Kunststoff, wie viel Abfall?

Weltweit wurden 2024 rund 431 Millionen Tonnen Kunststoff hergestellt, davon etwa 55 Millionen Tonnen in Europa (PlasticsEurope, Fast Facts 2025). Knapp 90 % der Weltproduktion beruhten auf Erdöl und Erdgas, etwa 9,5 % auf recyceltem Kunststoff und nur 0,6 % auf Biomasse. Für Kunststoffe werden etwa 6 % des geförderten Erdöls verbraucht.

In Deutschland wurden 2025 rund 12,2 Millionen Tonnen Kunststoff verarbeitet, knapp ein Drittel davon zu Verpackungen, knapp ein Viertel für den Bau. Im selben Jahr fielen rund 5,8 Millionen Tonnen Kunststoffabfälle an (Conversio, Stoffstrombild 2025). Abbildung 157 zeigt, was damit geschah.

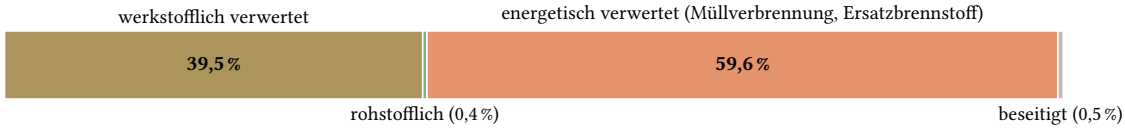


Abbildung 157: Verbleib der Kunststoffabfälle in Deutschland 2025 (5,8 Mio. t). Daten: Conversio Market & Strategy für BKV, Stoffstrombild Kunststoffe in Deutschland 2025 (2026).

Kunststoffe auf Deponien abzulagern ist in Deutschland seit 2005 verboten, weil unbehandelte Siedlungsabfälle nicht mehr deponiert werden dürfen. Der größte Teil wird verbrannt. Aus den knapp 40 % werkstofflich verwerteten Abfällen entstanden rund 2 Millionen Tonnen Rezyklat, die wieder zu Produkten verarbeitet wurden. Das sind etwa 16 % der verarbeiteten Kunststoffmenge; der Rest war neu hergestellter Kunststoff.

8.2 Werkstoffliches Recycling

Definition

Beim **Werkstoffrecycling** (werkstoffliche oder mechanische Verwertung) bleiben die Makromoleküle erhalten. Der Kunststoffabfall wird sortiert, zerkleinert, gewaschen, getrennt, umgeschmolzen und zu neuem Granulat (**Rezyklat**) verarbeitet.

Das Verfahren ist nur für Thermoplaste möglich, denn nur sie lassen sich wieder aufschmelzen. Die Schritte:

a) **Sortieren**: In Sortieranlagen erkennen Nahinfrarot-Sensoren die Kunststoffsorte an ihrem Absorptionsspektrum (die C–H-, O–H-, C=O-Schwingungen sind für jede Sorte charakteristisch); Druckluftdüsen blasen die Teile auf verschiedene Bänder. Schwarze Kunststoffe absorbieren das ganze Infrarot und lassen sich so nicht erkennen.
b) **Zerkleinern und Waschen**: Mahlen zu Flakes, Entfernen von Etiketten, Klebstoffen und Inhaltsresten.
c) **Trennen nach der Dichte** (Schwimm-Sink-Verfahren, Abbildung 158): In Wasser schwimmen PE und PP oben (Dichte unter 1 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$), PS, PET und PVC sinken. Mit Salzlösungen anderer Dichte trennt man weiter.
d) **Umschmelzen** im Extruder, Filtern der Schmelze und Granulieren.

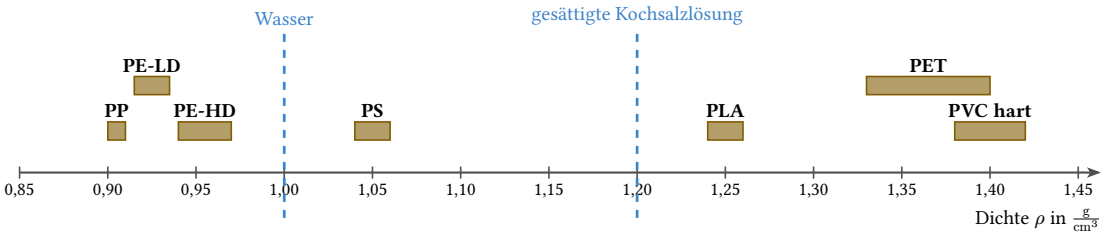


Abbildung 158: Dichten der Massenkunststoffe (Richtwerte aus Tabelle 32) und zweier Trennflüssigkeiten. Was eine geringere Dichte hat als die Flüssigkeit, schwimmt.

Werkstoffliches Recycling spart die meiste Energie und die meisten Rohstoffe, denn die aufwendig hergestellten Ketten bleiben erhalten. Es hat aber Grenzen:

- **Sortenreinheit**: Verschiedene Kunststoffe sind meist nicht mischbar (die unpolaren PE-Ketten und die polaren PET-Ketten trennen sich wie Öl und Wasser). Ein Gemisch ergibt einen minderwertigen Werkstoff mit Schwachstellen an den Grenzflächen. Verbundverpackungen aus mehreren Schichten (Chipstüte: PP, Aluminium, PET) lassen sich kaum trennen.
- **Kettenabbau**: Bei jedem Umschmelzen brechen durch Wärme, Scherung und Sauerstoff einige Ketten; die mittlere Kettenlänge sinkt, das Material wird spröder. Oft entsteht deshalb ein Produkt geringerer Qualität (**Downcycling**): aus der Flasche ein Blumenkübel oder eine Parkbank.
- **Additive und Verunreinigungen**: Farben, Weichmacher, Flammschutzmittel und Reste von Inhalten gelangen ins Rezyklat. Für Lebensmittelverpackungen ist Rezyklat deshalb nur zugelassen, wenn ein geprüftes Reinigungsverfahren die Verunreinigungen entfernt.

Am besten funktioniert das Recycling bei sortenreinen, sauberen Abfällen. Das Musterbeispiel ist die PET-Pfandflasche: Sie wird getrennt gesammelt und kann zu neuen Flaschen verarbeitet werden (bottle-to-bottle). Dabei wird das Rezyklat oft noch im festen Zustand nachkondensiert, um die beim Umschmelzen verkürzten Ketten wieder zu verlängern (Kapitel 5).

Für Kunststoffverpackungen schreibt das Verpackungsrecht in Deutschland eine Quote für das werkstoffliche Recycling vor: Von den Kunststoffverpackungen, die über die dualen Systeme („Gelber Sack“) laufen, müssen 63 % werkstofflich verwertet werden, ab 2028 70 % und ab 2030 75 % (VerpackDG 2026). 2024 erreichten die Systeme 70,8 % (Zentrale Stelle Verpackungsregister). Einweg-PET-Flaschen müssen mindestens 25 % Rezyklat enthalten, ab 2030 alle Einweg-Kunststoffflaschen mindestens 30 %.

8.3 Rohstoffliches Recycling

Definition

Beim **Rohstoffrecycling** (rohstoffliche oder chemische Verwertung) werden die Makromoleküle in kleinere Moleküle zerlegt: in die Monomere oder in Gemische aus Kohlenwasserstoffen, Öl oder Gas. Diese dienen als Rohstoff für neue Kunststoffe oder andere Chemikalien.

- **Pyrolyse**: Erhitzen unter Luftausschluss auf etwa 400 bis 800 °C. Die Ketten brechen in Bruchstücke; es entsteht ein Gemisch aus Gasen, Pyrolyseöl (ähnlich Erdöl) und Koks. Das Öl kann in Steamcracker eingespeist werden, aus denen wieder Ethen und Propen entstehen. Die Pyrolyse verträgt gemischte und verschmutzte Kunststoffe, braucht aber viel Energie, und die Ausbeute an neuem Kunststoff ist gering.
- **Vergasung**: Umsetzung mit wenig Sauerstoff und Wasserdampf bei über 1000 °C zu Synthesegas ($CO + H_2$), aus dem man Methanol und andere Grundchemikalien herstellt.
- **Depolymerisation zu Monomeren**: Polykondensate lassen sich durch die Umkehrung ihrer Bildungsreaktion spalten. PET wird mit Ethandiol (Glykolyse), Methanol (Methanolyse) oder Wasser (Hydrolyse) wieder in seine Bausteine zerlegt, die gereinigt und neu polykondensiert werden. Das Estergleichgewicht (CL2) wird dazu durch einen großen Überschuss des Spaltreagenzes auf die Seite der Monomere verschoben. PMMA zerfällt beim Erhitzen über die Ceiling-Temperatur fast vollständig in sein Monomer (Kapitel 3).

Rohstoffliches Recycling spielt mengenmäßig noch kaum eine Rolle (in Deutschland 2025 etwa 0,4 % der Kunststoffabfälle). Es kann Abfälle verwerten, die werkstofflich nicht nutzbar sind, und liefert Rohstoffe in Neuwarequalität, verbraucht aber deutlich mehr Energie als das werkstoffliche Recycling.

8.4 Energetische Verwertung

Definition

Bei der **energetischen Verwertung** wird der Kunststoffabfall verbrannt; die freigesetzte Wärme wird zur Erzeugung von Strom, Fernwärme oder Prozesswärme genutzt.

Polyolefine wie PE und PP bestehen nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff und haben einen Heizwert von etwa 43 $\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$, so viel wie Heizöl (42,6 $\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$). Kunststoffe werden in Müllverbrennungsanlagen (zusammen mit dem Restmüll) oder als aufbereitete **Ersatzbrennstoffe** etwa in Zementwerken verbrannt, wo sie Kohle ersetzen.

Beispiel 5

Wie viel CO_2 entsteht bei der Verbrennung von Polyethen? Je Wiederholungseinheit C_2H_4 ($M = 28\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}$):

$$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

Aus 1 kg PE ($n(C_2H_4) = \frac{1000\ \text{g}}{28\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 35{,}7\ \text{mol}$) entstehen $n(CO_2) = 71{,}4\ \text{mol}$, also $m(CO_2) = 71{,}4\ \text{mol} \cdot 44\ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \approx 3{,}1\ \text{kg}$. Bei einem Heizwert von 43 $\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ sind das etwa $\frac{3{,}1\ \text{kg}}{43\ \text{MJ}} \approx 0{,}072\ \frac{\text{kg}}{\text{MJ}}$ CO_2, ähnlich wie bei Heizöl. Der Kohlenstoff stammt aus Erdöl; er gelangt als zusätzliches CO_2 in die Atmosphäre.

Vorteile: Die energetische Verwertung braucht keine Sortierung, ersetzt fossile Brennstoffe und vernichtet Schadstoffe und Krankheitserreger; das Abfallvolumen schrumpft stark. Nachteile: Der Werkstoff ist für immer verloren, die in der Herstellung investierte Energie wird nur zum kleinen Teil zurückgewonnen, und es entsteht fossiles CO_2. Chlorhaltige Kunststoffe wie PVC bilden Chlorwasserstoff und können Dioxine bilden; moderne Anlagen verbrennen deshalb bei über 850 °C mit ausreichender Verweilzeit und waschen das Rauchgas.

8.5 Kompostierung

Definition

Bei der **Kompostierung** bauen Mikroorganismen einen biologisch abbaubaren Kunststoff unter Luftzutritt zu Kohlenstoffdioxid, Wasser und Biomasse ab.

Nur wenige Kunststoffe sind biologisch abbaubar, vor allem solche mit hydrolysierbaren Bindungen in der Kette: Ester (PLA, PHA) und glykosidische Bindungen (Stärke, Cellulose). Zuerst spaltet Wasser die Esterbindungen (Hydrolyse, die Umkehrung der Polykondensation), dann verwerten Mikroorganismen die kleinen Bruchstücke. Die Kettenmoleküle aus reinen C–C-Bindungen (PE, PP, PS, PVC) bieten dafür keinen Angriffspunkt.

Ein Kunststoff gilt nach der europäischen Norm EN 13432 als kompostierbar, wenn er in einer **industriellen** Kompostieranlage (etwa 55 bis 60 °C, hohe Feuchte) innerhalb von 12 Wochen so zerfällt, dass höchstens 10 % als Teilchen über 2 mm übrig bleiben, und innerhalb von sechs Monaten zu mindestens 90 % in CO_2 umgewandelt ist. PLA zum Beispiel wird erst oberhalb seiner Glasübergangstemperatur (etwa 55 bis 60 °C) schnell hydrolysiert; im Gartenkompost oder im Meer bleibt es jahrelang erhalten. Viele Kompostieranlagen sortieren Bioplastik als Störstoff aus, weil es langsamer zerfällt als Küchenabfälle. Die Kompostierung erzeugt keine nutzbare Energie und keinen wertvollen Kompost, denn Kunststoff liefert keine Nährstoffe; sie ist im Grunde eine langsame Verbrennung ohne Wärmenutzung.

8.6 Bewertung der Verwertungswege

Welcher Weg der beste ist, hängt vom Abfall ab. Das Kreislaufwirtschaftsgesetz legt eine **Abfallhierarchie** fest: Vermeidung vor Wiederverwendung, vor Recycling (werkstofflich und rohstofflich), vor sonstiger, insbesondere energetischer Verwertung, vor Beseitigung. Abweichungen sind erlaubt, wenn ein anderer Weg für Mensch und Umwelt nachweislich besser ist. Eine Bewertung braucht Kriterien:

Kriterium	werkstofflich	rohstofflich	energetisch	Kompostierung
Was bleibt erhalten?	die Makromoleküle	Monomere oder Kohlenwasserstoffe	nur Energie (als Wärme)	nichts Nutzbares
Anforderung an den Abfall	sortenrein, sauber, Thermoplast	auch gemischt, aber möglichst ohne Chlor	beliebig gemischt	nur abbaubare Kunststoffe, industrielle Anlage
Energiebilanz	beste Einsparung	hoher Energieaufwand	Teil der Energie zurück	keine Energienutzung
Produktqualität	oft Downcycling	Neuwarequalität möglich	–	–
Klima	spart fossile Rohstoffe und CO_2	spart Rohstoff, kostet Energie	fossiles CO_2 wird frei	CO_2 wird frei (bei Biokunststoff nicht fossil)

Tabelle 34: Kriterien zur Bewertung der Verwertungswege für Kunststoffabfälle.

Eine sachgerechte Bewertung berücksichtigt außerdem die Transportwege, die Kosten, die Qualität der Sammlung und die Frage, was ohne den betrachteten Weg mit dem Abfall geschähe. Ökobilanzen vergleichen solche Szenarien über den ganzen Lebensweg. Sie zeigen meist: Für saubere, sortenreine Thermoplaste ist das werkstoffliche Recycling am besten, für stark verschmutzte, gemischte oder schadstoffhaltige Abfälle die energetische Verwertung oder das rohstoffliche Recycling. Am meisten bringt es aber, Abfall gar nicht erst entstehen zu lassen und Produkte so zu gestalten, dass sie sich gut recyceln lassen (eine Kunststoffsorte statt Verbund, keine schwarzen Farben, ablösbare Etiketten).

Typischer Fehler

Falsch: „Biologisch abbaubar“ heißt, dass ein Kunststoff in der Natur oder im Kompost von selbst verschwindet.

Richtig: Die Norm verlangt den Abbau nur unter den Bedingungen einer industriellen Kompostieranlage. In Boden, Gewässern oder im Gartenkompost kann der Abbau Jahre dauern.

Merksatz

Kunststoffabfälle können werkstofflich (Makromoleküle bleiben erhalten, nur für sortenreine Thermoplaste, oft Downcycling), rohstofflich (Spaltung in Monomere, Öl oder Gas, energieaufwendig), energetisch (Verbrennung mit Wärmenutzung, fossiles CO_2) oder durch Kompostierung (nur abbaubare Kunststoffe, industriell) verwertet werden. In Deutschland wurden 2025 knapp 40 % werkstofflich und knapp 60 % energetisch verwertet. Die Bewertung richtet sich nach der Abfallhierarchie und nach Kriterien wie Energiebilanz, Produktqualität und Klimawirkung.

Fachbegriffe

Werkstoffrecycling: Wiederverarbeitung zu Rezyklat unter Erhalt der Makromoleküle.
Rohstoffrecycling: Spaltung der Makromoleküle in Monomere oder Kohlenwasserstoffe (Pyrolyse, Vergasung, Depolymerisation).
energetische Verwertung: Verbrennung mit Nutzung der Wärme (Müllverbrennung, Ersatzbrennstoff).
Kompostierung: mikrobieller Abbau abbaubarer Kunststoffe zu CO_2, Wasser und Biomasse.
Downcycling: Recycling zu einem Produkt geringerer Qualität.
Abfallhierarchie: Rangfolge Vermeidung, Wiederverwendung, Recycling, sonstige Verwertung, Beseitigung.

Üben: **noctua** ↗

9 Nachwachsende Rohstoffe und Biokunststoffe

BP 3.4.6 (9) Abi 2027

Die ersten Kunststoffe waren gar nicht synthetisch: Celluloid (1870), aus Cellulose und Campher, ersetzte Elfenbein für Billardkugeln, Kämme und Filme; Galalith aus Milcheiweiß diente für Knöpfe. Erst mit der Petrochemie verdrängten Kunststoffe aus Erdöl die nachwachsenden Rohstoffe. Heute sucht man wieder nach Wegen, Kunststoffe aus Pflanzen herzustellen, um von fossilen Rohstoffen unabhängiger zu werden und CO_2 zu sparen.

9.1 Biobasiert oder biologisch abbaubar?

Das Wort **Biokunststoff** wird für zwei verschiedene Eigenschaften verwendet, die nichts miteinander zu tun haben (Abbildung 159):

- **biobasiert**: Der Kunststoff wird ganz oder teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen (Biomasse) hergestellt. Das sagt etwas über die **Herkunft** aus.
- **biologisch abbaubar**: Mikroorganismen können den Kunststoff unter bestimmten Bedingungen zu CO_2, Wasser und Biomasse abbauen. Das sagt etwas über das **Lebensende** aus und hängt allein von der chemischen Struktur ab, nicht von der Herkunft.

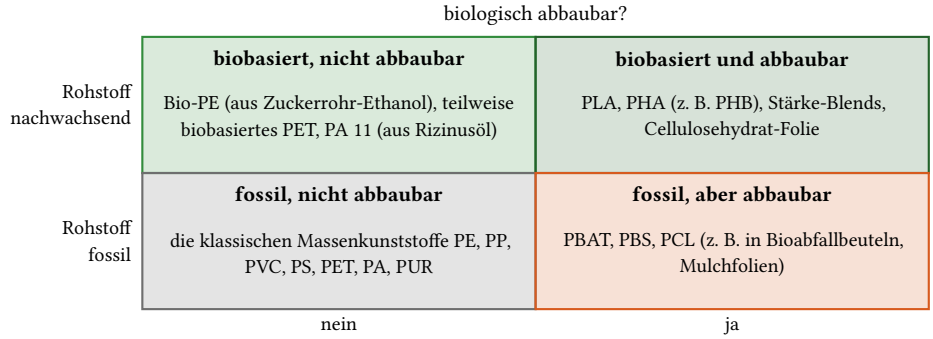


Abbildung 159: Biokunststoffe nach Rohstoffbasis und biologischer Abbaubarkeit. Biobasierte Kunststoffe sind nicht automatisch abbaubar, abbaubare nicht automatisch biobasiert.

Bio-PE aus Zuckerrohr ist chemisch genau dasselbe wie PE aus Erdöl und deshalb ebenso wenig abbaubar. Umgekehrt gibt es abbaubare Polyester aus Erdöl (PBAT), die man mit Stärke oder PLA zu Folien für Bioabfallbeutel mischt.

9.2 Wege vom Rohstoff zum Kunststoff

Nachwachsende Rohstoffe lassen sich auf drei Arten nutzen:

a) **Natürliche Polymere direkt nutzen oder abwandeln.** Cellulose, der Hauptbestandteil des Holzes (CL4), ist ein Polymer aus Glucose. Verestert man ihre Hydroxygruppen mit Essigsäure, entsteht thermoplastisches **Celluloseacetat** (Brillengestelle, Zigarettenfilter); löst man sie und fällt sie wieder aus, entsteht Cellulosehydrat (Zellglas, Viskosefasern). **Stärke** lässt sich mit Glycerin und Wasser als Weichmacher zu thermoplastischer Stärke verarbeiten (Verpackungschips, Folienbestandteil). Naturkautschuk aus dem Milchsaft des Kautschukbaums ist ein natürliches Polymer, das zu Gummi vulkanisiert wird.

b) **Monomere aus Biomasse herstellen und wie gewohnt polymerisieren.** Zucker aus Zuckerrohr wird zu Ethanol vergoren, Ethanol zu Ethen dehydratisiert und dieses zu **Bio-PE** polymerisiert (seit 2010 in Brasilien in großem Maßstab):

$$C_2H_5OH \xrightarrow{\text{Kat.}} H_2C{=}CH_2 + H_2O$$

Solche „Drop-in"-Kunststoffe sind mit den fossilen identisch und können in denselben Anlagen verarbeitet und recycelt werden. Ebenso entsteht teilbiobasiertes PET, bei dem das Ethandiol aus Bioethanol stammt. Aus Rizinusöl gewinnt man Undecansäure-Derivate für **Polyamid 11**; Pflanzenöle liefern Polyole für Polyurethane.

c) **Neue Polymere aus Biomasse.** Der wichtigste neue Biokunststoff ist die **Polymilchsäure** (PLA, Abbildung 160). Stärke aus Mais oder Saccharose aus Zuckerrohr wird zu Glucose hydrolysiert, Milchsäurebakterien vergären Glucose zu Milchsäure, diese wird zum Lactid kondensiert und durch Ringöffnung polymerisiert (Kapitel 5). Polyhydroxyalkanoate (**PHA**, zum Beispiel Polyhydroxybuttersäure) bilden Bakterien sogar selbst als Speicherstoff, wenn man sie mit Zucker oder Pflanzenöl füttert; man extrahiert das fertige Polymer aus den Zellen.

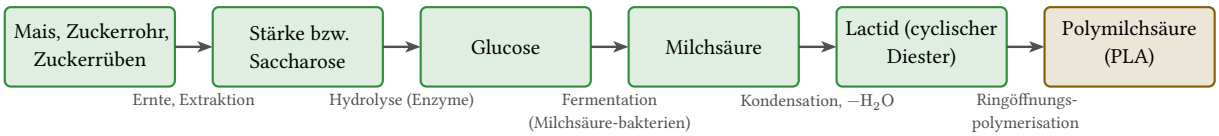


Abbildung 160: Herstellung von Polymilchsäure aus nachwachsenden Rohstoffen.

Beispiel 6

Wie viel Zucker steckt in einem PLA-Becher? Ein Becher wiegt 10 g. Die Wiederholungseinheit von PLA, $C_3H_4O_2$, hat $M = 72\ \frac{g}{mol}$. Aus einem Glucosemolekül ($C_6H_{12}O_6$, $M = 180\ \frac{g}{mol}$) entstehen bei der Milchsäuregärung zwei Milchsäuremoleküle:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_3H_6O_3$$

Für 10 g PLA braucht man $n = \frac{10\ g}{72\ \frac{g}{mol}} = 0{,}139\ mol$ Milchsäurebausteine, also 0,069 mol Glucose, das sind $m = 0{,}069\ mol \cdot 180\ \frac{g}{mol} \approx 12{,}5\ g$. Mit realen Ausbeuten (Gärung und Reinigung etwa 85 %) sind es eher 15 g Glucose, so viel Zucker, wie in knapp 100 g Zuckerrüben steckt (Saccharose wird dabei zu Glucose und Fructose gespalten, beide sind vergärbar).

9.3 Marktlage

Biobasierte Kunststoffe sind bisher eine Nische. Die weltweite Produktionskapazität lag 2025 bei rund 2,3 Millionen Tonnen, etwa 0,5 % der gesamten Kunststoffproduktion (European Bioplastics, Marktdaten 2025). Gut die Hälfte davon war nicht biologisch abbaubar (vor allem biobasierte Polyamide, PTT und Bio-PE), knapp die Hälfte abbaubar; der wichtigste einzelne Biokunststoff war PLA mit gut einem Viertel der Kapazität. Die dafür genutzte Fläche war mit rund 0,6 Millionen Hektar sehr klein: etwa 0,013 % der weltweiten Agrarfläche (European Bioplastics, für 2024).

9.4 Bewertung: Sind Biokunststoffe besser?

Die Nutzung nachwachsender Rohstoffe hat Vorteile und Nachteile, die man gegeneinander abwägen muss:

Chancen	Probleme
Der Kohlenstoff stammt aus dem CO_2 der Luft, das die Pflanzen gebunden haben. Bei Verbrennung oder Abbau wird nur so viel CO_2 frei, wie vorher gebunden wurde.	Anbau, Dünger (Distickstoffmonoxid aus Böden), Pflanzenschutz, Ernte, Transport und die chemische Umwandlung verbrauchen Energie und erzeugen Treibhausgase; die Bilanz ist nicht automatisch CO_2-neutral.
Weniger Abhängigkeit von Erdöl und Erdgas, deren Vorräte endlich sind.	Flächenkonkurrenz mit Nahrungs- und Futtermitteln („Teller oder Tüte“), bei Ausweitung Gefahr der Rodung von Wäldern; Überdüngung von Gewässern.
Drop-in-Kunststoffe (Bio-PE, Bio-PET) können in bestehenden Recyclingströmen verwertet werden.	Neue Kunststoffe wie PLA stören die Sortierung und das Recycling von PET, wenn sie in den falschen Strom geraten; eigene Recyclingströme lohnen sich bei kleinen Mengen nicht.
Abbaubare Kunststoffe sind sinnvoll, wo der Kunststoff ohnehin in der Umwelt bleibt oder mit Bioabfall vermischt ist (Mulchfolien, Bioabfallbeutel, Nahtmaterial in der Medizin).	Abbaubarkeit verleitet zum Wegwerfen; in Boden und Meer zerfallen auch abbaubare Kunststoffe nur langsam. Beim Abbau geht der Werkstoff verloren.
Reststoffe (Stroh, Holzabfälle, Altfett) und Zuckerrohr mit hohem Flächenertrag verbessern die Bilanz.	Biokunststoffe sind meist teurer und haben manchmal schlechtere Eigenschaften (PLA: geringe Wärmeformbeständigkeit wegen $T_g \approx 55\ °C$).

Tabelle 35: Chancen und Probleme von Kunststoffen aus nachwachsenden Rohstoffen.

Ob ein Biokunststoff in der Gesamtbilanz besser ist als ein fossiler, muss für jedes Produkt einzeln mit einer Ökobilanz geprüft werden. Ökobilanzen zeigen für biobasierte Kunststoffe meist Vorteile beim Treibhauseffekt und beim Verbrauch fossiler Ressourcen, aber Nachteile bei Versauerung, Überdüngung und Flächenbedarf. Wichtiger als die Herkunft ist oft die Frage, wie lange ein Produkt genutzt wird und was an seinem Lebensende mit ihm geschieht.

Typischer Fehler

Falsch: Ein Kunststoff aus Pflanzen ist biologisch abbaubar.

Richtig: Die Abbaubarkeit hängt von der chemischen Struktur ab, nicht von der Herkunft. Bio-PE aus Zuckerrohr ist so beständig wie PE aus Erdöl.

Merksatz

Kunststoffe aus nachwachsenden Rohstoffen entstehen durch Abwandlung natürlicher Polymere (Celluloseacetat, thermoplastische Stärke), aus biobasierten Monomeren für bekannte Kunststoffe (Bio-PE über Bioethanol) oder als neue Polymere (PLA aus Milchsäure, PHA aus Bakterien). „Biobasiert“ (Herkunft) und „biologisch abbaubar“ (Struktur, Lebensende) sind verschiedene Eigenschaften. Biokunststoffe können fossile Rohstoffe und CO_2 sparen, verursachen aber Flächenbedarf und Umweltbelastungen durch den Anbau; ihr Nutzen muss im Einzelfall bewertet werden.

Fachbegriffe

nachwachsende Rohstoffe: pflanzliche oder tierische Biomasse (Zucker, Stärke, Cellulose, Pflanzenöle) als Rohstoff.
Biokunststoff: Sammelbegriff für biobasierte und/oder biologisch abbaubare Kunststoffe.
biobasiert: ganz oder teilweise aus Biomasse hergestellt.
biologisch abbaubar: durch Mikroorganismen zu CO_2, Wasser und Biomasse abbaubar (Bedingungen beachten).
Drop-in-Kunststoff: biobasierter Kunststoff, der chemisch mit einem fossilen identisch ist (Bio-PE).

Üben: **noctua** ↗

