

# Kunststoffe



# **Kunststoffe: Entwicklung, Herstellungsverfahren und Perspektiven**

- **Übersicht: Entwicklung der Kunststoffe/ Hermann Staudinger**
- **Grundbegriffe: Polymerisationsgrad und Molekulargewichtsverteilung**
- **Vergleich: Biologische und Synthetische Makromoleküle**
- **Stufenwachstum**
- **Polyester und Polyamide: PET und Nylon**
- **Kettenwachstum**
- **Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polymethylmethacrylat**
- **Polyethylen und Polypropylen**
- **Ringöffnungspolymerisation: Polyethylenglykol**
- **Funktionspolymere: Helfer im Alltag**
- **Verpackungsmaterialien und Polymer-Recycling**



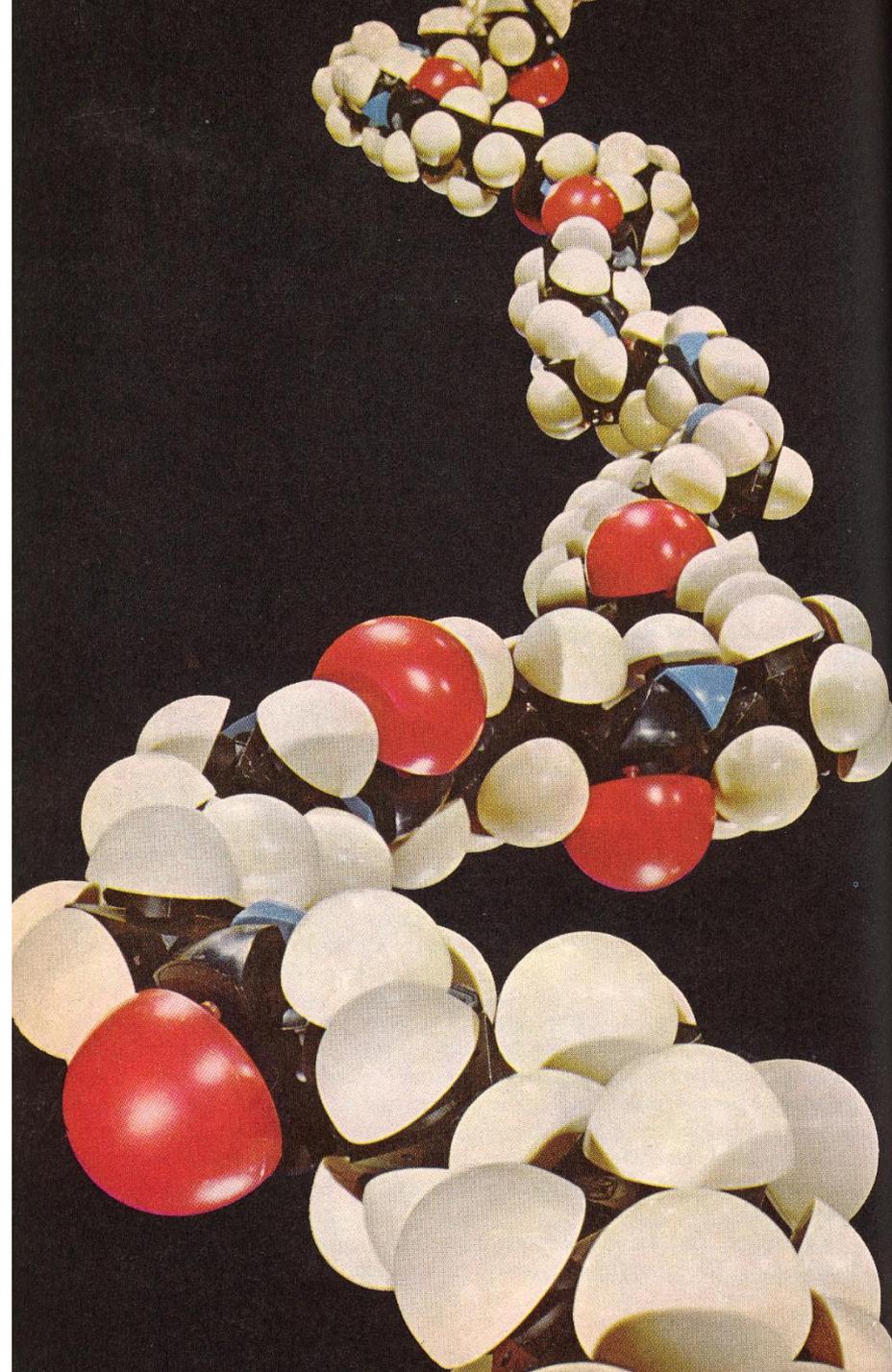
**Hermann Staudinger**

Universität Freiburg  
Professur von  
1926-1956

**Nobelpreis 1953**

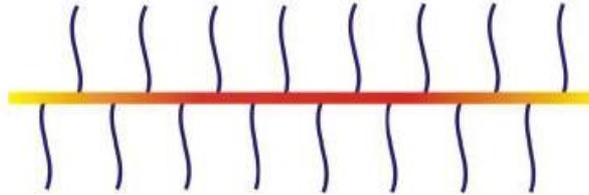
**Staudingers Konzept:**

- Es gibt Makromoleküle!
- Verknüpfung von Monomeren
- Eigenschaften bestimmt durch Kettenstruktur
- Synthesekonzepte für Polymere

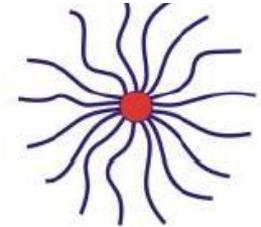


# Kann man Polymerketten „sehen“?

molekulare Bürsten



Sternpolymere



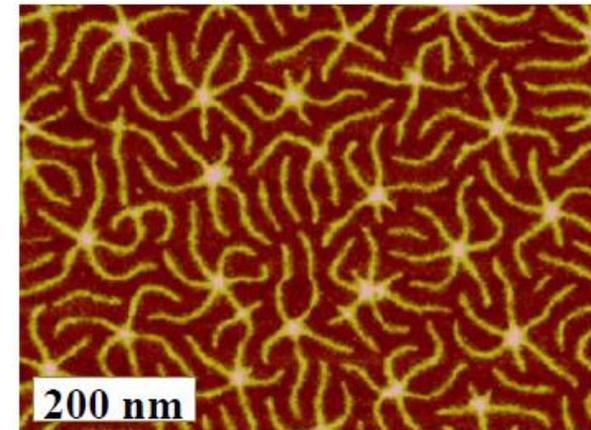
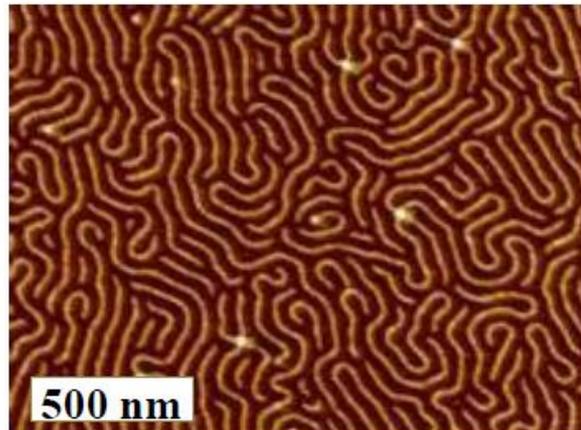
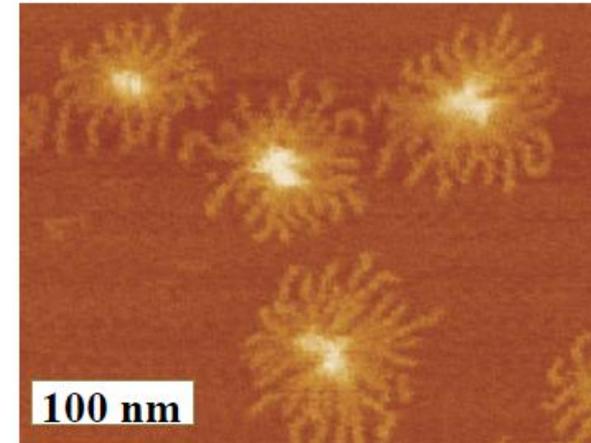
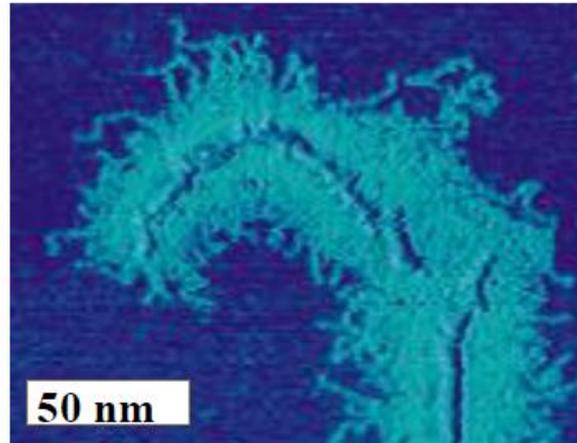
Antwort:

**Ja!**

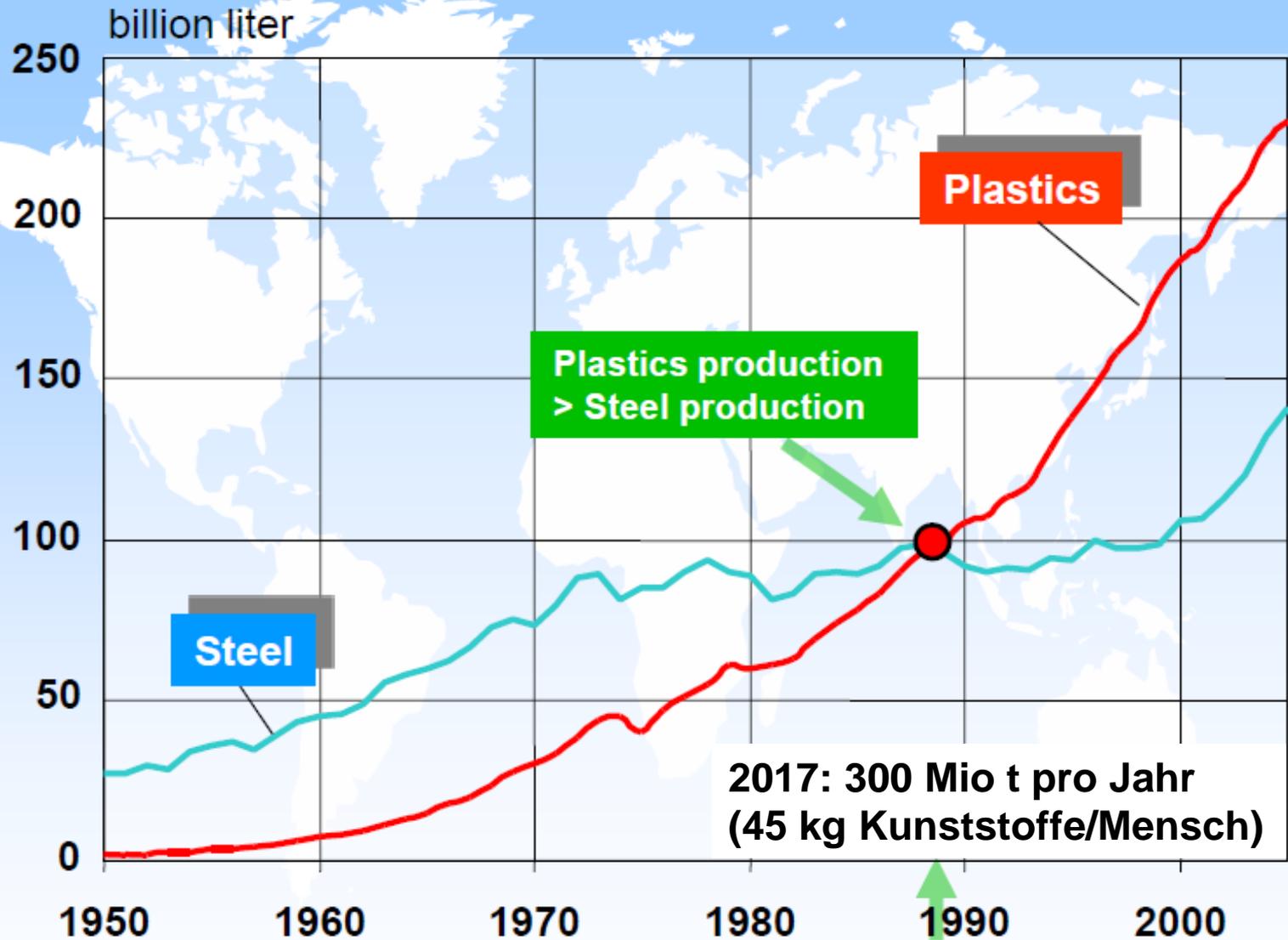
Seit 20 Jahren kann die Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy) einzelne Makromoleküle abbilden.

1 nm = 1 Nanometer  
( $10^{-9}$  m)

Staudingers Konzept lässt sich damit beweisen!



# Entwicklung Kunststoffe seit 1950



Note: Plastics data based on preliminary estimates by European Market Research & Statistics Working Group. Includes thermoplastics, thermosets, adhesives, coatings and dispersions. Fibers are not included. Steel data: Wirtschaftsvereinigung Stahl

# Grundbegriffe

**Monomer:** Molekül mit einer oder mehreren polymerisationsfähigen Gruppen

**Polymer:** Kettenmolekül, durch kovalente Verknüpfung vieler **Monomere** (= Makromolekül nach H. Staudinger)

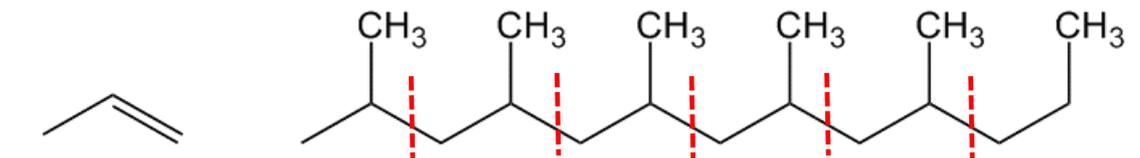
**Oligomer:** Kurze Kette bis ca. 10 Monomere

**Polymerisationsgrad  $P_n$ :** Mittlere Zahl der Monomere pro Kette

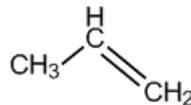
**Molekulargewicht:** Masse einer Polymerkette aus  $P_n$  Monomeren

**Beispiel:** Polypropen

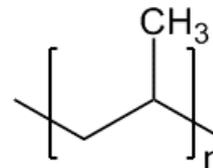
Doppelbindung ist  
polymerisationsfähig!



**Oligopropen, Polymerisationsgrad  $P_n = 6$**



**Propen**  
(Monomer)



**Polypropen,**  
**Polymerisationsgrad  $n$**

**Polypropylen-Becher  
(PP: Abkürzung)**



# Molekulargewichtsverteilung

**Molekulargewichtsverteilung:** Wenn Monomere zu Polymeren umgesetzt werden (synthetische Polymere), entsteht immer eine Verteilung von Kettenlängen  $\longrightarrow$  Statistischer Wachstumsprozess

**Mittleres Molekulargewicht  $M_n$ :** Summe der Molekulargewichte/Anzahl Ketten

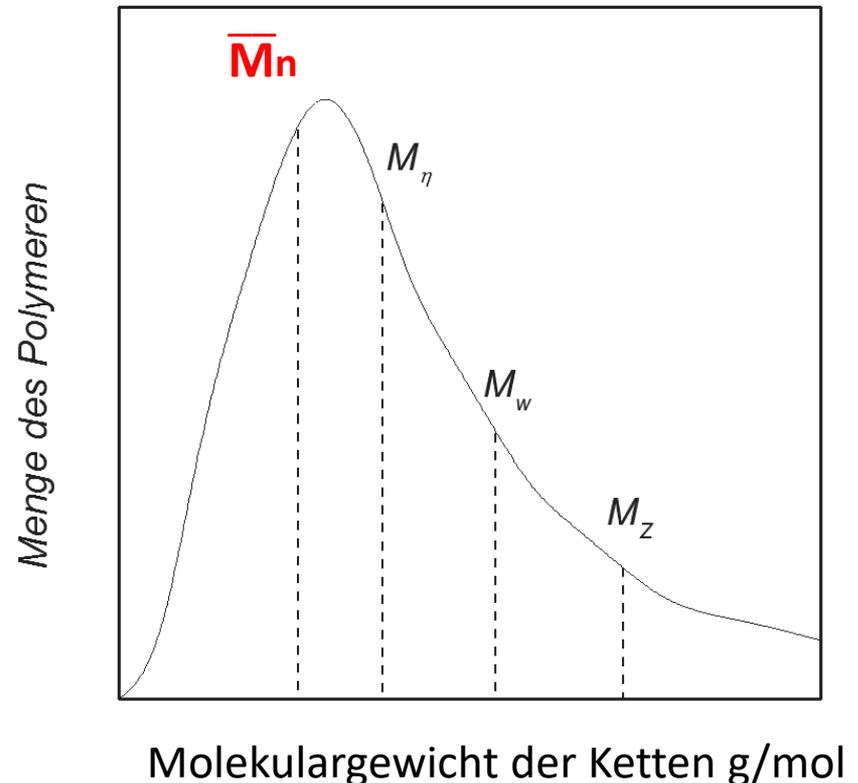
## Beispiel: Berechnung $M_n$

5 Moleküle mit 1500 g/mol  
4 Moleküle mit 5000 g/mol  
1 Molekül mit 10.000 g/mol

---

Summe: 37.500 g/mol

$\overline{M}_n$  (Mittelwert): 3750 g/mol

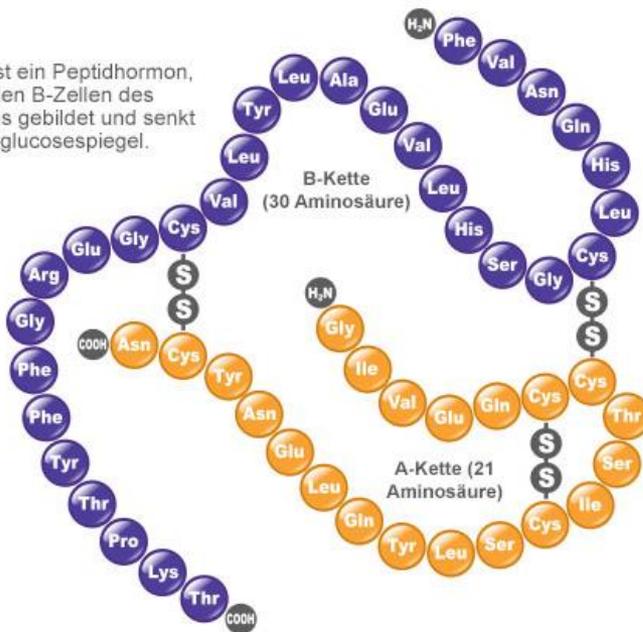


# Biologische und synthetische Polymere

## Biopolymere

- Oft genau eine Kettenlänge (Polypeptide, DNA, RNA)
- Präzise Informationsspeicherung
- Abfolge (Sequenz) hoch definiert!

Insulin ist ein Peptidhormon, wird in den B-Zellen des Pankreas gebildet und senkt den Blutglucosespiegel.

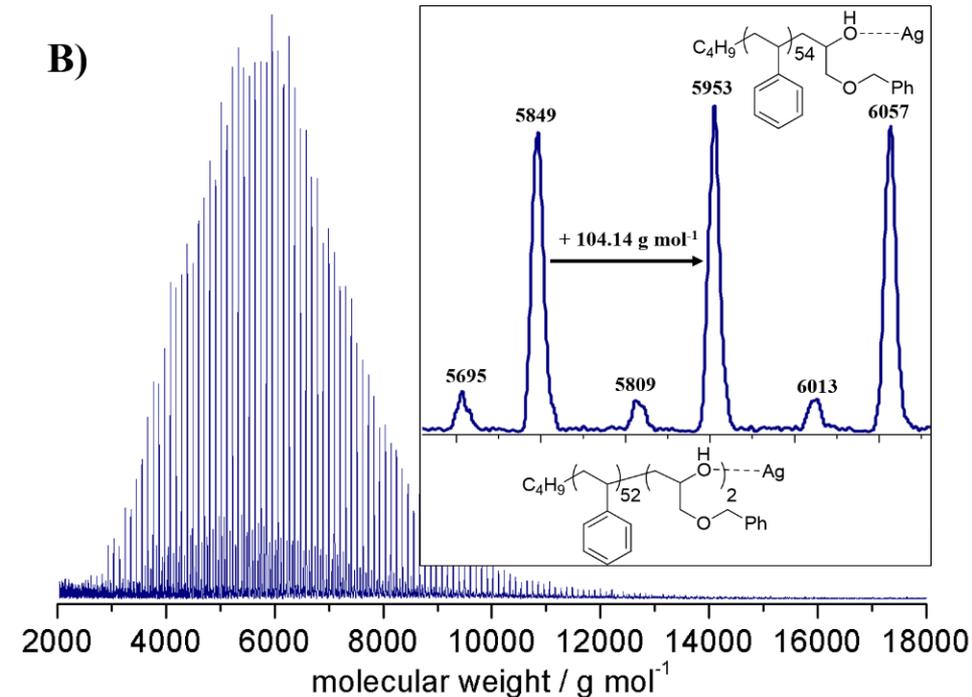


Beispiel: Insulin (Peptidhormon)

## Synthetische Polymere

- Molekulargewichtsverteilung
- Statistisches Kettenwachstum

B)

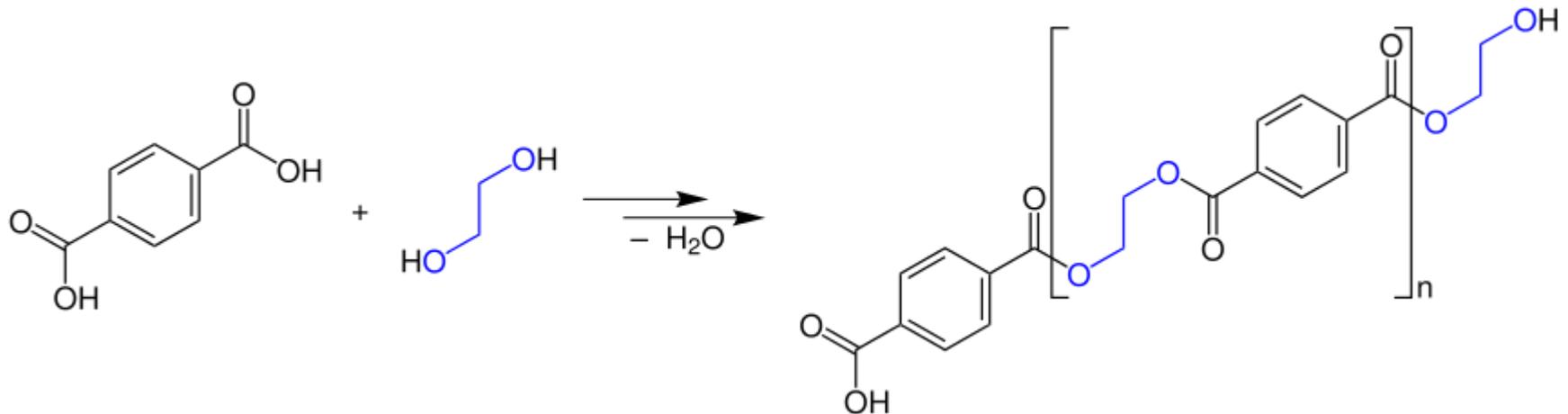


# Polymersynthese I: Stufenwachstum

Polymerketten entstehen durch stufenweise Reaktion von difunktionellen Bausteinen der Art  $A_2 + B_2$  oder  $AB$ .

Oft handelt es sich dabei um „**Polykondensationen**“.

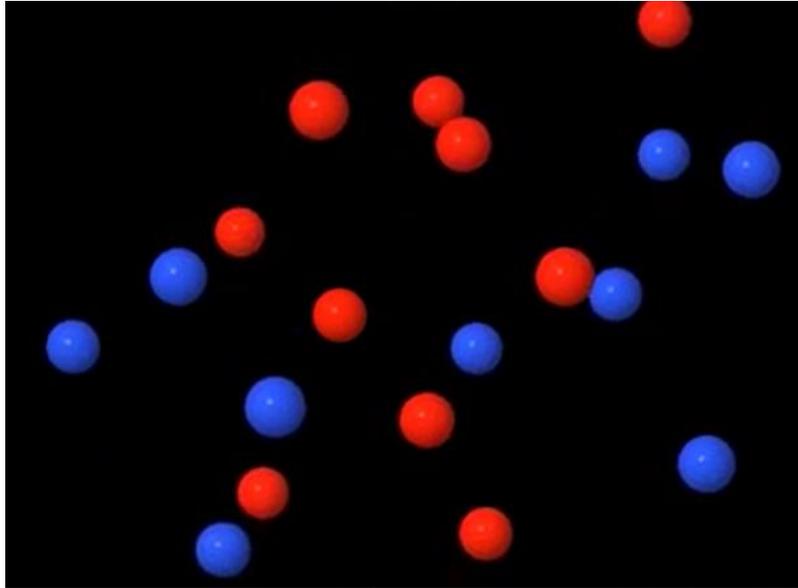
## Beispiel: Polyester-Synthese



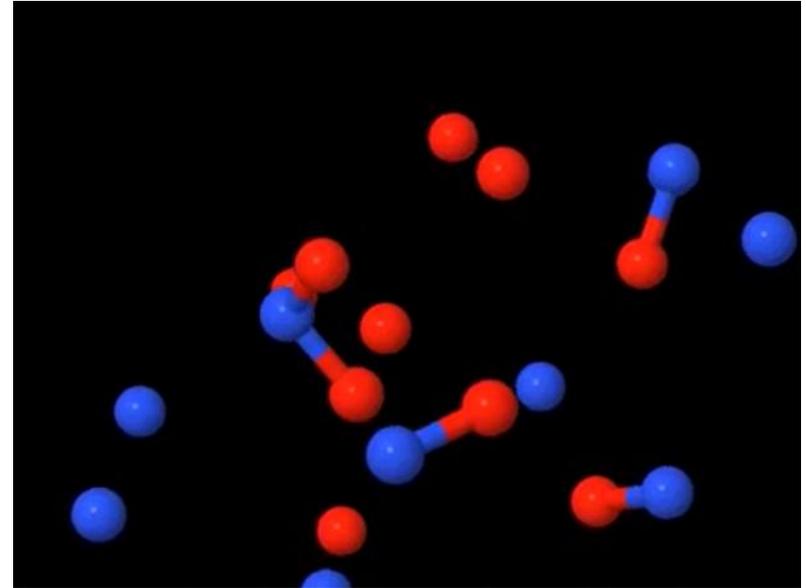
**Dicarbonsäure + Di(alkoh)ol**  
(Terephthalsäure + Glykol)

**Polyester: Polyethylenterephthalat (PET)**  
(Wasserabspaltung)

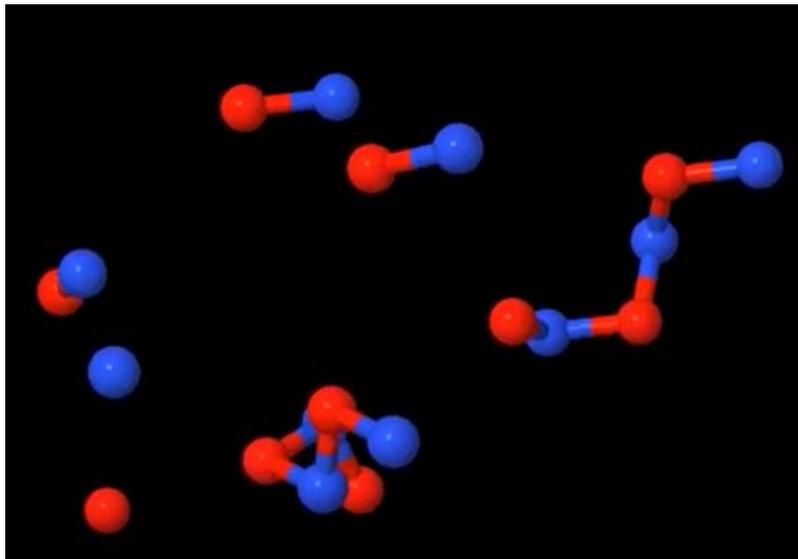
# Stufenwachstum: Monomere - Oligomer - Polymer



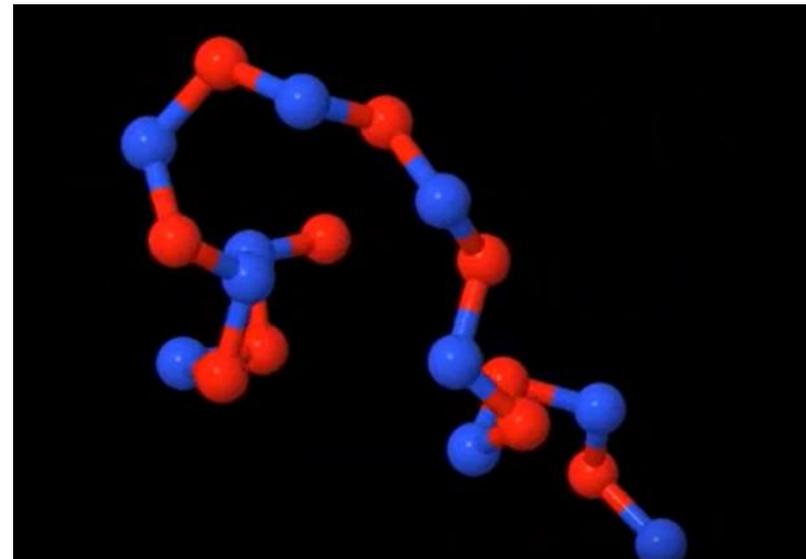
Einzelne Monomere: A<sub>2</sub> rot, B<sub>2</sub> blau



Reaktion zu Dimeren und Oligomeren



Oligomere reagieren miteinander



Polymere durch weitere Kondensation

# Polymersynthese I: Stufenwachstum

Kettenlänge  $P_n$  bzw Molekulargewichte?

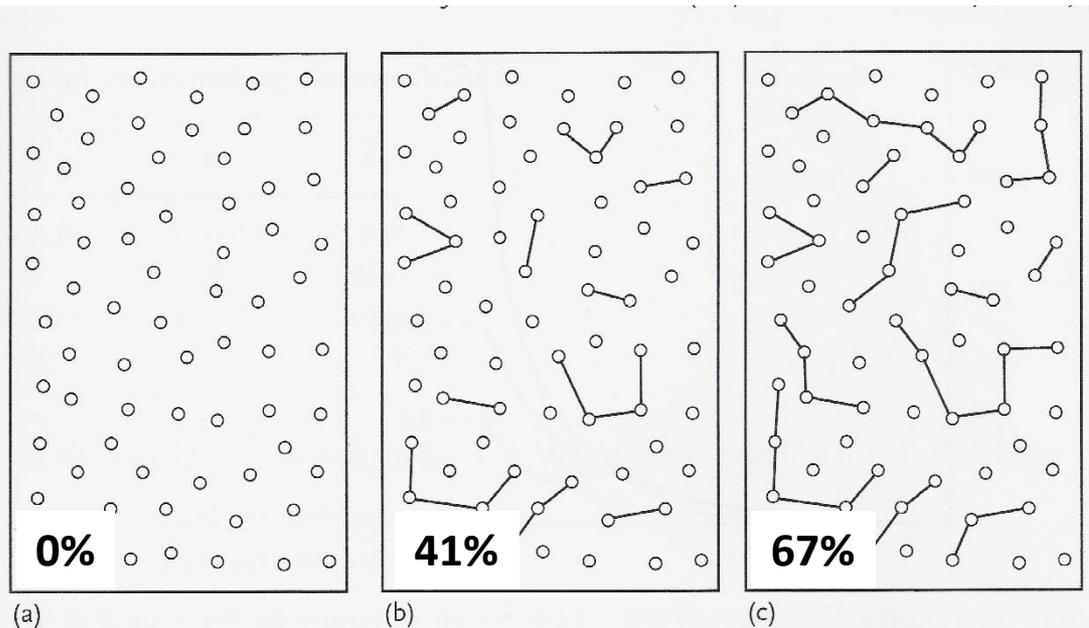


Abb. 2.2 Schema des Ablaufs der Stufenwachstumspolymerisation. Es sind die Umsätze  $p$  von 0% (a), 41% (b) und 67% (c) dargestellt.

**Umsatz:** Anteil der Monomere bzw. funktionellen Gruppen, die reagiert haben, wird mit  $p$  bezeichnet.

$p = \text{Umsatz}$

**Beispiel:**

Umsatz $p$	$P_n$
0,80	5
0,90	10
0,98	50
0,99	100

**Grundgleichung Stufenreaktion: Carothers' Gleichung**

$$P_n = \frac{1}{1-p}$$

# Grundproblem: Stufenwachstum

## Polymerisationsgrad $P_n$ und Umsatz $p$

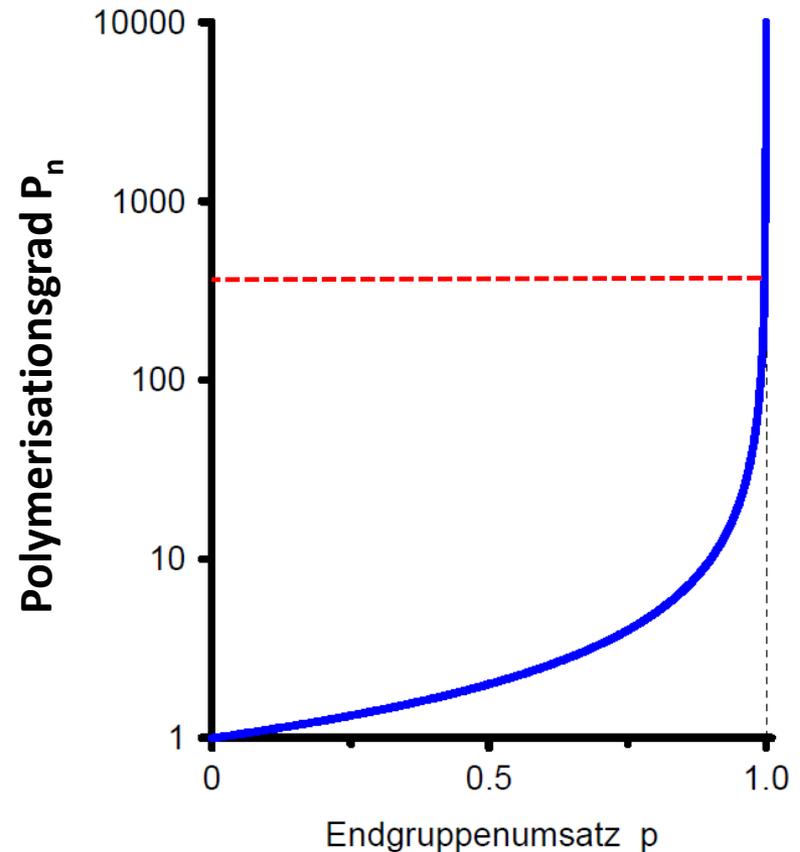
### Carothers' Gleichung

$$P_n = \frac{1}{1-p}$$

### Problem der Stufenreaktion:

**Rote Linie:** Benötigte Polymerisationsgrade  
(für Filme, Kunstfasern, Anwendung allg.)

- Extrem hohe Umsätze notwendig
- Extrem effiziente Reaktionen
- Sehr saubere Verbindungen
- Stöchiometrie  $A_2 / B_2$  genau 1:1



# NYLON

gives you something extra



**Solid comfort** under the Christmas tree! Men's easy-wearing nylon shorts and tops are a snap to wash and dry, need little or no ironing—new convenience for the Man Who Travels. How they wear!



**Holiday sportsmen** cheer for sturdy nylon ski jackets! They're comfortable—and they're light. They're tough to tear—and they take all the long, hard wear you give them winter after winter!

*it all started with a stocking* and now—this Christmas—just look at all the wonderful things you can buy of nylon! Shier pretties—and pretty practical. Long-wearing lovelies—and lovely washables! For holiday giving—there's no end to the happy, easy-living parade of fashions in nylon!



**Warm welcome** for Santa Claus! Nylon nighties keep young ones cozy; keep their shapes, too, after a quick tucking. Thrift note: they'll last through many a journey to the Land of Nod.

**HAVE A MERRY CHRISTMAS**—have a Christmas tree with lots of bright packages underneath—filled with welcome gifts of nylon—things to wear and use all year round!

There are lovely, lacy nylon bed jackets, tough nylon luggage, frilly—or softly tailored—nylon blouses, rugged nylon fishing lines; fluffy, warm nylon sweaters; tough, washable golf jackets.

**Nylon gives you**—at Christmas and the whole year round—strengthened easy washing; fast drying; light weight; moth-, per-

piration- and flame-resistance—and of course, nylon can be "heat-set" to hold its shape. Nylon Division, E. I. du Pont de Nemours & Co. (Inc.), Wilmington 98, Delaware.



**DON'T STOP HERE!** Homemakers, thrifty shoppers, club-women, students, write today for new free book, "Nylon Gives You Something Extra." **MANUFACTURERS:** send for "Nylon Textile Fibers in Industry." Nylon Division, E. I. du Pont de Nemours & Co. (Inc.), Wilmington 98, Delaware.

Du Pont makes only the nylon fibers — not the finished products shown here.



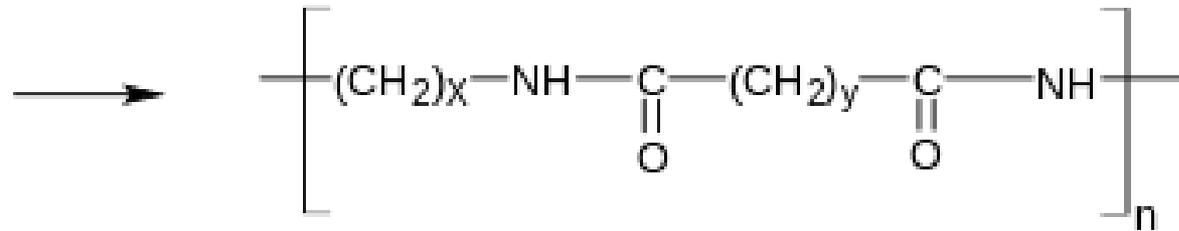
BETTER THINGS FOR BETTER LIVING  
... THROUGH CHEMISTRY

**FOR NYLON... FOR RAYON... FOR FIBERS TO COME... LOOK TO DU PONT**

## Nylon Markteinführung 1940 Firma Du Pont

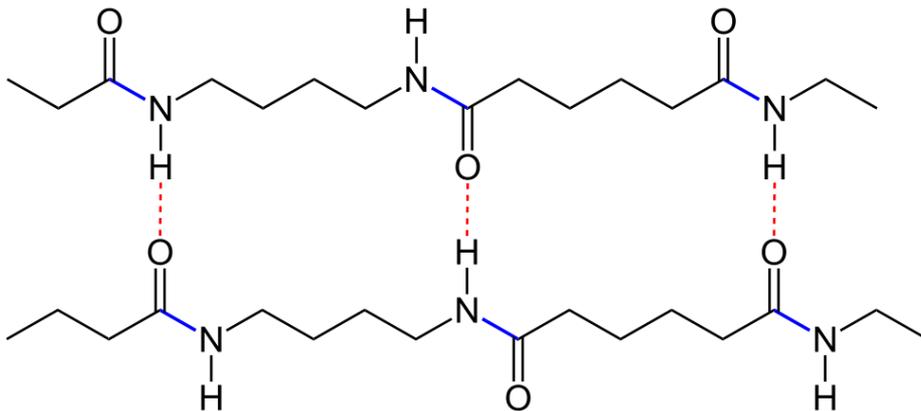


# Stufenwachstum: Nylon



**Prinzip: Diamin + Dicarbonsäure: Polyamid**  
(jeweils 6 Kohlenstoffe, Hexamethyldiamin/Adipinsäure)

Entscheidend für Nylon-Fasern: **Wasserstoffbrücken**, da Amid-Bindungen wie in Polypeptiden



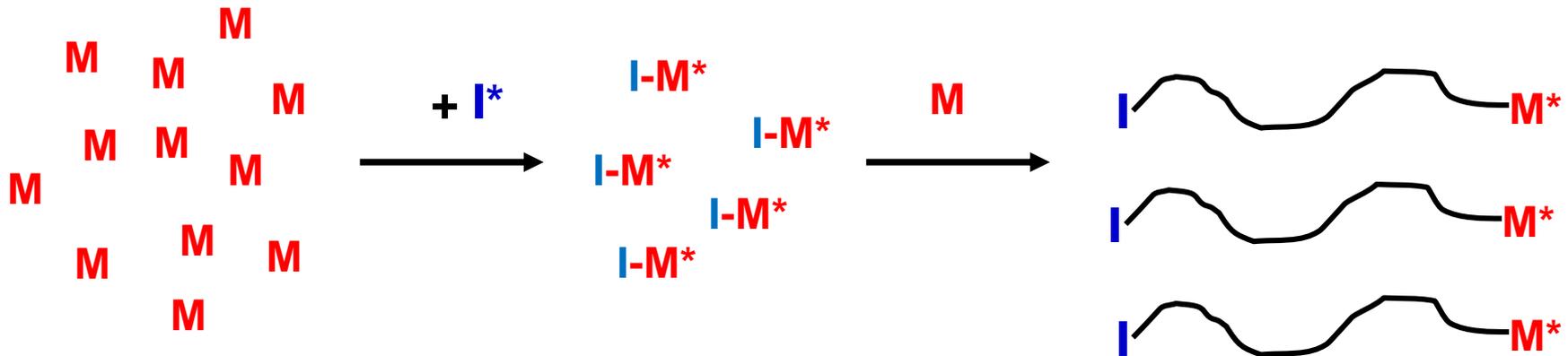
# Polymersynthese II: Kettenwachstum

**Prinzip:** Startmolekül (Initiator) startet die Anlagerung von Monomeren

Kette wächst **nur am aktiven Ende** weiter.

**Einzige Verknüpfungsreaktion:** Reaktives Kettenende + Monomer

Oft Monomere (M) mit Doppelbindungen.



Monomere

Zugabe des Initiators

Initiierung Kette

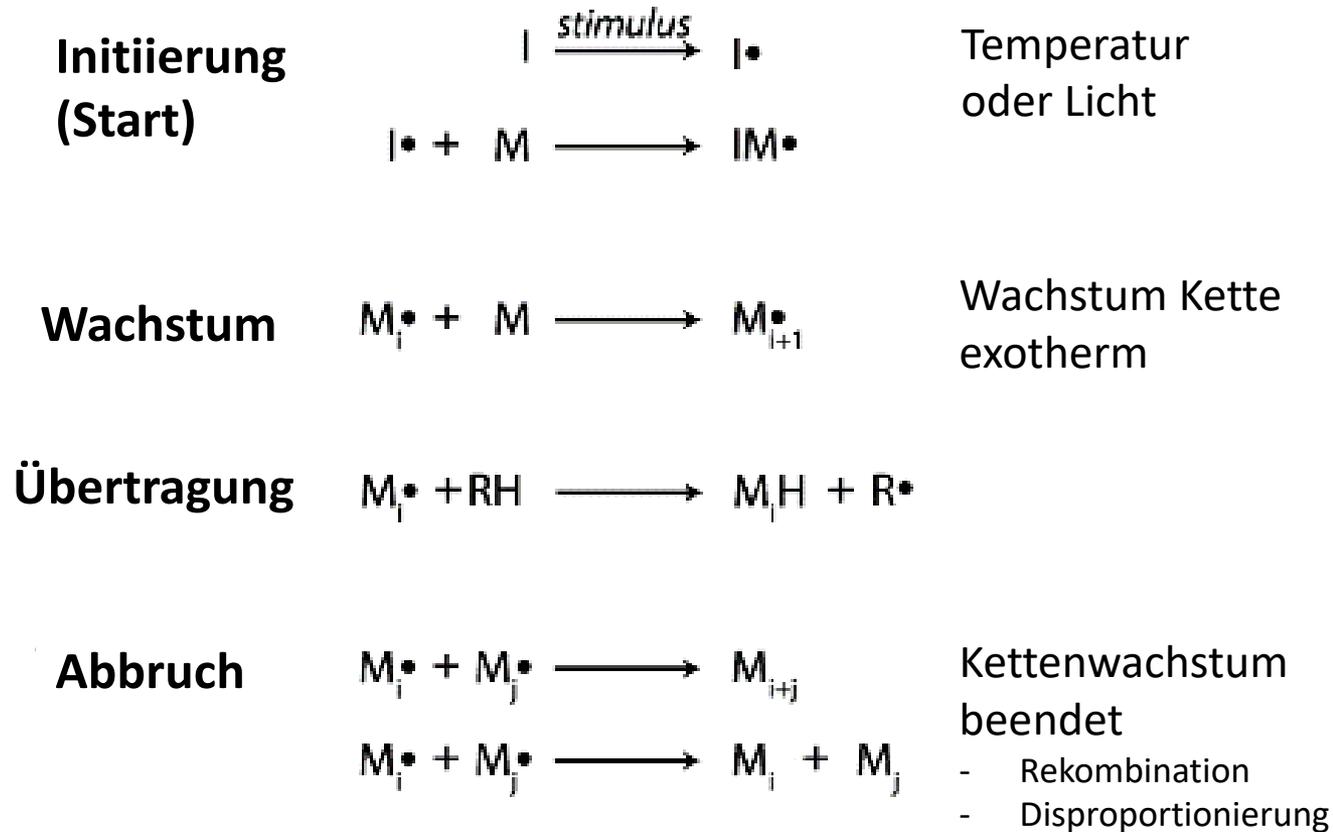
Entstehung von Polymerketten  
durch weitere Monomere

# Polymersynthese II: Kettenwachstum

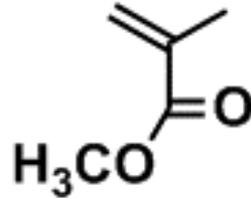
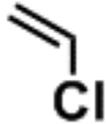
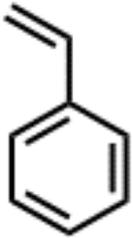
**Vorteil des Kettenwachstums:** Durch das Verhältnis der Monomermenge zur Initiatormenge kann das Molekulargewicht gesteuert werden.

**Ablauf:**

## Radikalische Polymerisation



# Kettenwachstum: Wichtige Monomere

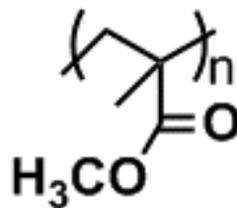
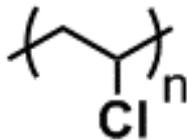
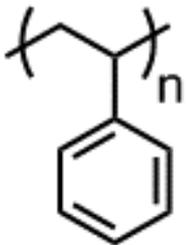


Vinylmonomere

Styrol  
(alle radikalisch polymerisierbar)

Vinylchlorid

Methacrylsäuremethylester



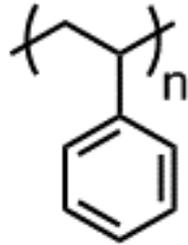
Vinylpolymere

Polystyrol  
**PS**

Polyvinylchlorid  
**PVC**

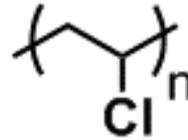
Poly(methylmethacrylat)  
**PMMA** (gängige Abkürzungen)

# Vinylpolymere: Einsatzgebiete



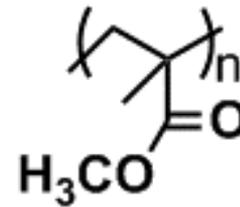
**Polystyrol**

> 15 Mio Tonnen pro Jahr



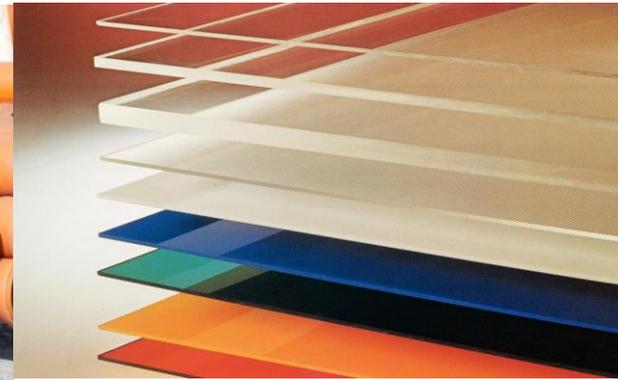
**Polyvinylchlorid**

> 22 Mio Tonnen pro Jahr



**Poly(methylmethacrylat)**

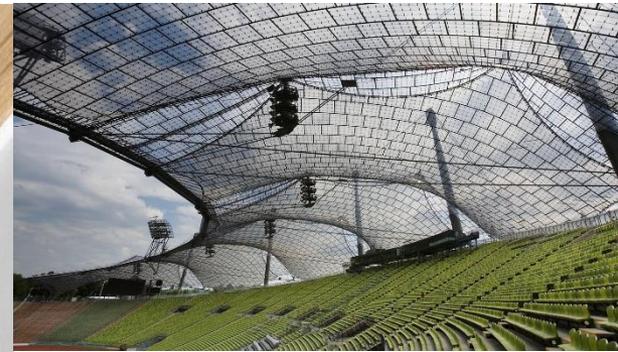
> 2 Mio Tonnen pro Jahr



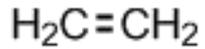
**Styropor: Verpackung, Dämmung**

**PVC: Rohre, Bodenbelag (Laminat)**

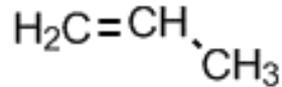
**PMMA: Plexiglas (leicht, formbar)**



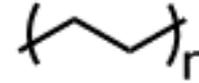
# Häufigste Polymere: PE und PP



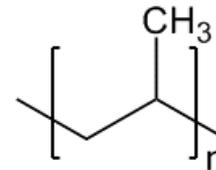
Ethen



Propen



Polyethylen PE



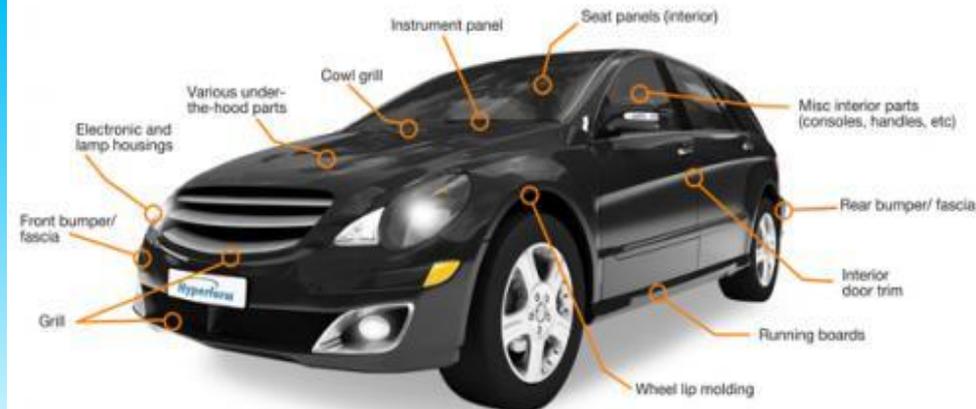
Polypropylen PP

- Polymerisation geht nicht radikalisch (zu unreaktiv)
- **Katalytische Polymerisation** (Aluminium/Titan Katalysatoren)
- Mehr als 200 Mio Tonnen werden jedes Jahr hergestellt!

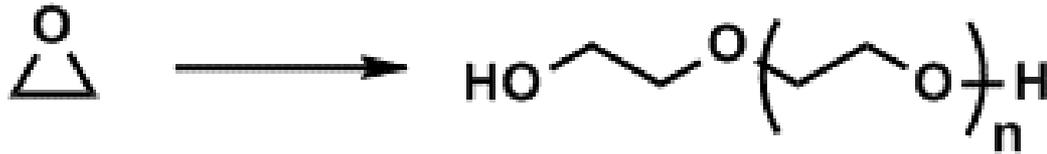
**PE und PP: Behälter und Verpackungen; PP: Stoßstange und viele andere Teile im Auto**



PE  
PP



# Kettenwachstum: Ringöffnungspolymerisation

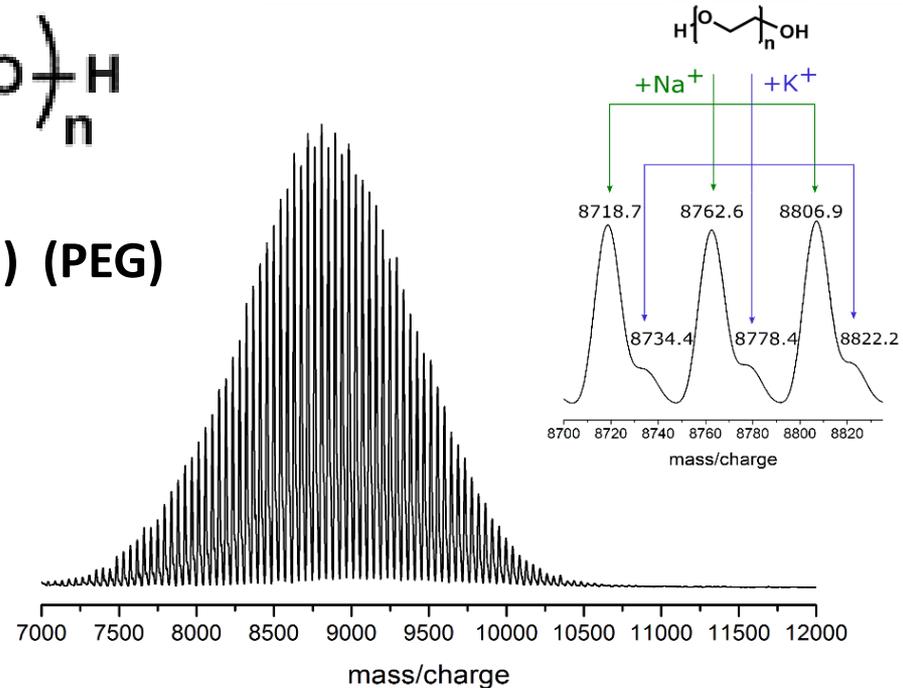


## Ethylenoxid

Hoch gespannter Ring,  
gut polymerisierbar

## Poly(ethylen glykol) (PEG)

- Polyethylen glykol ist ein **Polyether**
- Polymerisation sehr gut kontrollierbar
- **Polymerisationsgrad:** 5-1000 Einheiten
- In jedem Verhältnis mit Wasser mischbar
- Polymer ist ungiftig (absolut nicht toxisch)
- Zentrale Rolle in der **Pharmazie und Kosmetik**



**Molekulargewichtsverteilung PEG 8000**  
**Abstand der Massen immer 44 g/mol**  
**(warum?)**

# Polyethylenglykol (PEG)



PEG/Wasser Mischungen in vielen Salben, Cremes, Kosmetika...



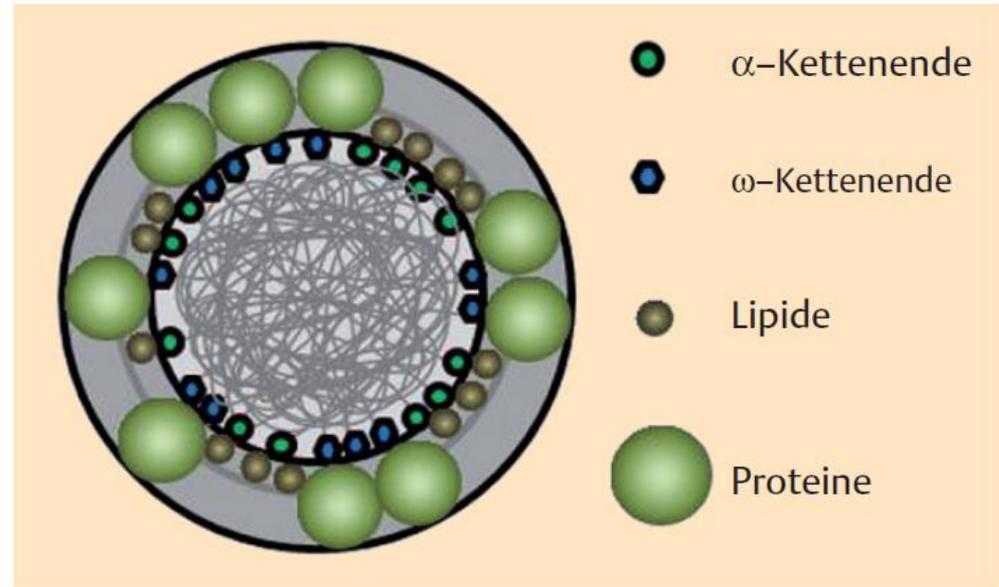
- 1 Oleth-5 Sorbitol, Oleth-3-Phosphate, PEG-14 Dimethicone
- 2 Disodium Laureth Sulfosuccinate, PEG-7 Glyceryl Cocoate, PEG-150 Distearate, PEG-120 Methyl Glucose Diolate
- 3 Oleth-20, PEG-90 Glyceryl Isostearate, PEG-14 M, Laureth-2
- 4 Sodium Laureth Sulfate, PEG-40 Hydrogenated Castor Oil, Polysorbate 20
- 5 PEG-12

# Kunststoff aus der Natur: Kautschuk

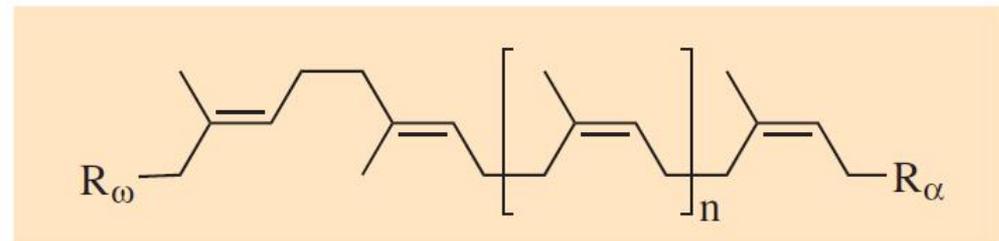
## Naturkautschuk

- Im **Latex** des **Kautschukbaums** (Hevea Brasiliensis, Amazonas-Regenwald)
- Latexsaft befindet sich **zwischen Rinde und Stamm** des Baums
- Polymerkette: **cis-1,4-Polyisopren**
- **Molekulargewicht > 1 Mio g/mol**
- **Sehr bewegliche** Kettenstruktur

**Monomer:**  
**2-Methylbutadien**  
**= Isopren**



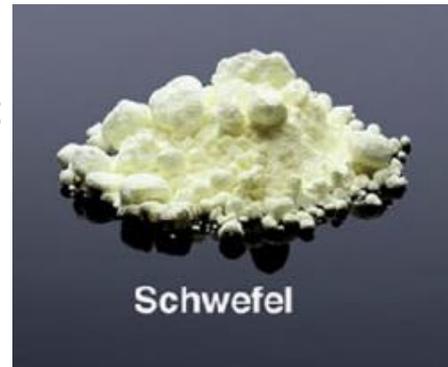
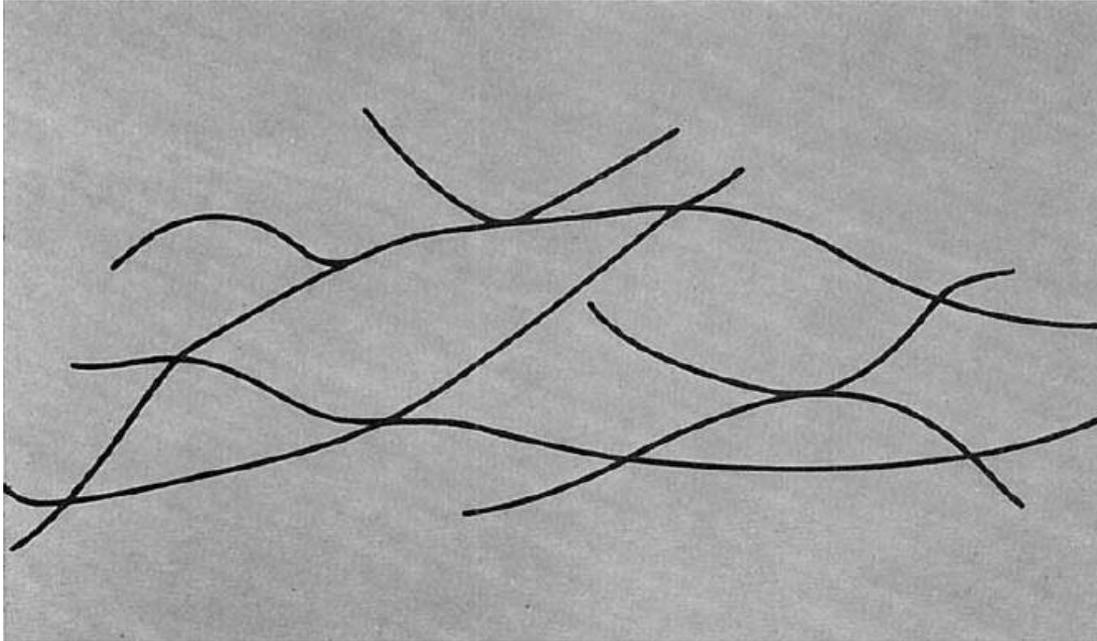
**Abb. 14** Schematischer Aufbau einer Naturkautschukmizelle [8].



**Abb. 15** Chemische Struktur von Naturkautschuk.

# Vernetzung: Kautschuk-Ketten verknüpfen

Verknüpfung der Polymerketten = **Vulkanisation**



- Zugabe von Schwefel, 130°C
- Ca. alle 50 Monomere entsteht eine Brücke zwischen den Ketten
- Elastomere: z. B. Autoreifen

# Kunststoff-Verpackungen: Vorteile / Probleme

KUNSTSTOFFVERPACKUNGEN SIND **LEICHTER** ALS ANDERE MATERIALIEN, WODURCH

- ▶ Energie gespart
- ▶ CO<sub>2</sub> - Emissionen verringert
- ▶ Ressourcen geschont werden



**50%** aller Waren in Europa werden in Kunststoff verpackt



Kunststoffe machen jedoch nur **17%** aller Verpackungsabfälle aus

KUNSTSTOFF-VERPACKUNGEN **HELFFEN**, LEBENSMITTEL-VERSCHWENDUNG ZU **REDUZIEREN**

Moderne Verpackungen erhöhen die Haltbarkeit von Parmesan von 20 auf über 50 Tage

**20**  
tage



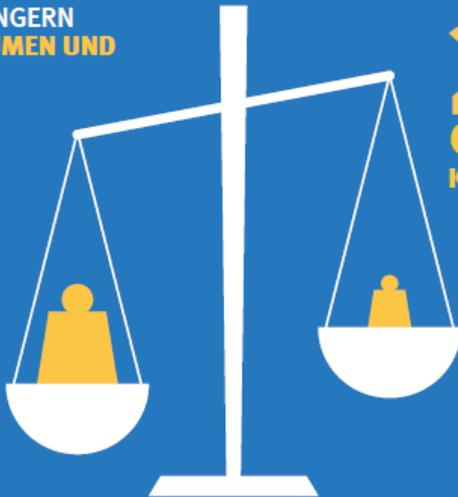
**50+**  
tage



KUNSTSTOFFE VERRINGERN **VERPACKUNGSVOLUMEN UND -GEWICHT:**

**88**  
Gramm  
alternative  
Materialien

Durchschnittliches  
Verpackungsgewicht  
je 1 kg Produkt



**22**  
Gramm  
Kunststoffe

Die Verwendung von Kunststoffverpackungen für alle Produkte würde



eine durchschnittliche LKW-Ladung um rund

**800**kg  
leichter machen

Bis zu  
**2** Liter  
Diesel pro  
100 km sparen



Pro 100 Km  
**5**kg  
CO<sub>2</sub>  
sparen



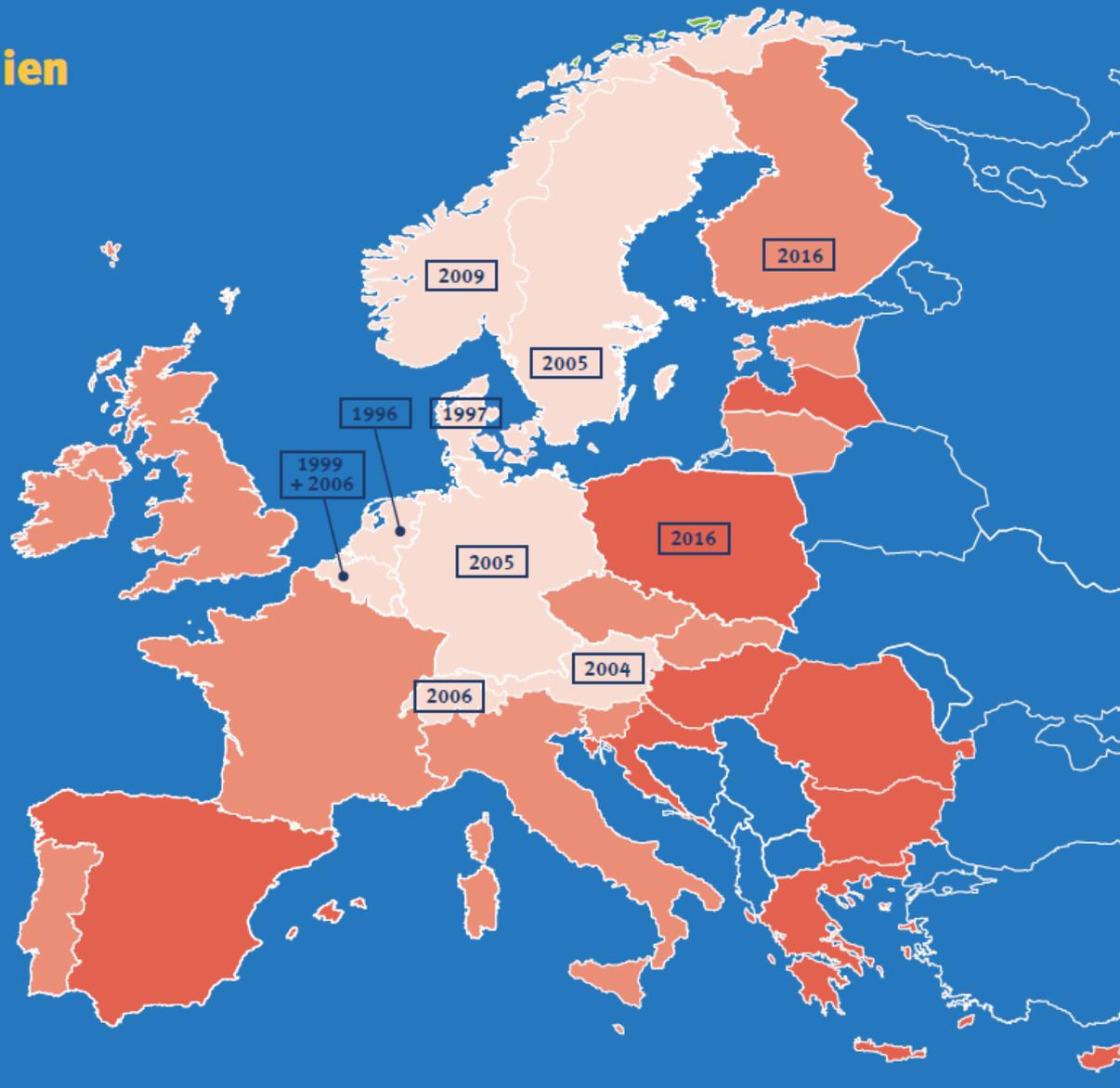
# Kunststoff-Abfälle auf Deponien

## Kunststoffabfälle auf Deponien (date von 2014)

IN VIELEN LÄNDERN EUROPAS LANDET  
KUNSTSTOFFABFALL **IMMER NOCH AUF DEPONIE**  
EINIGE LÄNDER HABEN JEDOCH **BESSERE LÖSUNGEN**



Inkrafttreten des Deponierungsverbots



# Ein Stopp der Deponierung verwertbarer Abfälle (einschließlich Kunststoffe) in Europa bis 2025 bringt ökonomische und ökologische Vorteile

2014 landeten

**8**  
Millionen  
Tonnen (Mt)  
Kunststoff  
auf Deponien



Das entspricht  
dem Gewicht von  
**800**  
Eifeltürmen



Nutzung der

**100**  
Millionen  
Barrel Öl, die zur  
Herstellung dieser  
Kunststoffe nötig  
waren



**50**  
Supertanker



So könnten  
wir  
**8**  
Milliarden  
Euro sparen



**1,3**mal  
das EU-Budget  
zum Kampf gegen  
Arbeitslosigkeit



# Kunststoff-Verpackungen: Vorteile / Probleme

KUNSTSTOFFVERPACKUNGEN SIND **LEICHTER** ALS ANDERE MATERIALIEN, WODURCH

- ▶ Energie gespart
- ▶ CO<sub>2</sub> - Emissionen verringert
- ▶ Ressourcen geschont werden



**50%** aller Waren in Europa werden in Kunststoff verpackt



Kunststoffe machen jedoch nur **17%** aller Verpackungsabfälle aus

KUNSTSTOFF-VERPACKUNGEN **HELFFEN**, LEBENSMITTEL-VERSCHWENDUNG ZU **REDUZIEREN**

Moderne Verpackungen erhöhen die Haltbarkeit von Parmesan von 20 auf über 50 Tage

**20**  
tage



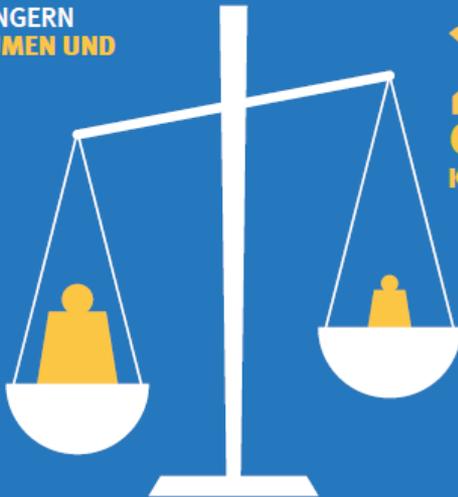
**50+**  
tage



KUNSTSTOFFE VERRINGERN **VERPACKUNGSVOLUMEN UND -GEWICHT:**

**88**  
Gramm  
alternative  
Materialien

Durchschnittliches  
Verpackungsgewicht  
je 1 kg Produkt



**22**  
Gramm  
Kunststoffe

Die Verwendung von Kunststoffverpackungen für alle Produkte würde



eine durchschnittliche LKW-Ladung um rund

**800**kg  
leichter machen

Bis zu  
**2** Liter  
Diesel pro  
100 km sparen



Pro 100 Km  
**5**kg  
CO<sub>2</sub>  
sparen



# Kunststoff-Verpackungen: Recycling



# Recycling-Optionen



Kunststoffrecycling funktioniert heutzutage gut bei Verpackungen, die einfach zu sammeln und zu sortieren sind, zum Beispiel Kunststoffflaschen und gewerbliche Verpackungsfolien

Recyclingtechnologien rund um Kunststoffe sind immer noch entwicklungsfähig, da Kunststoff ein recht junges Material ist. Um das volle Potenzial der Technologien ausschöpfen zu können, sind mehr Innovationen nötig



## Junges Material, junge Technologie

### Werkstoffliches Recycling

bezieht sich auf Verfahren, die Kunststoffe durch mechanische Prozesse (sortieren, shreddern, waschen, trocknen, regranulieren), rückgewinnen und so Rezyklate erzeugen, die in neue Kunststoffprodukte umgewandelt werden können

### Werkstoffliches



Recycling

### Chemisches



Recycling

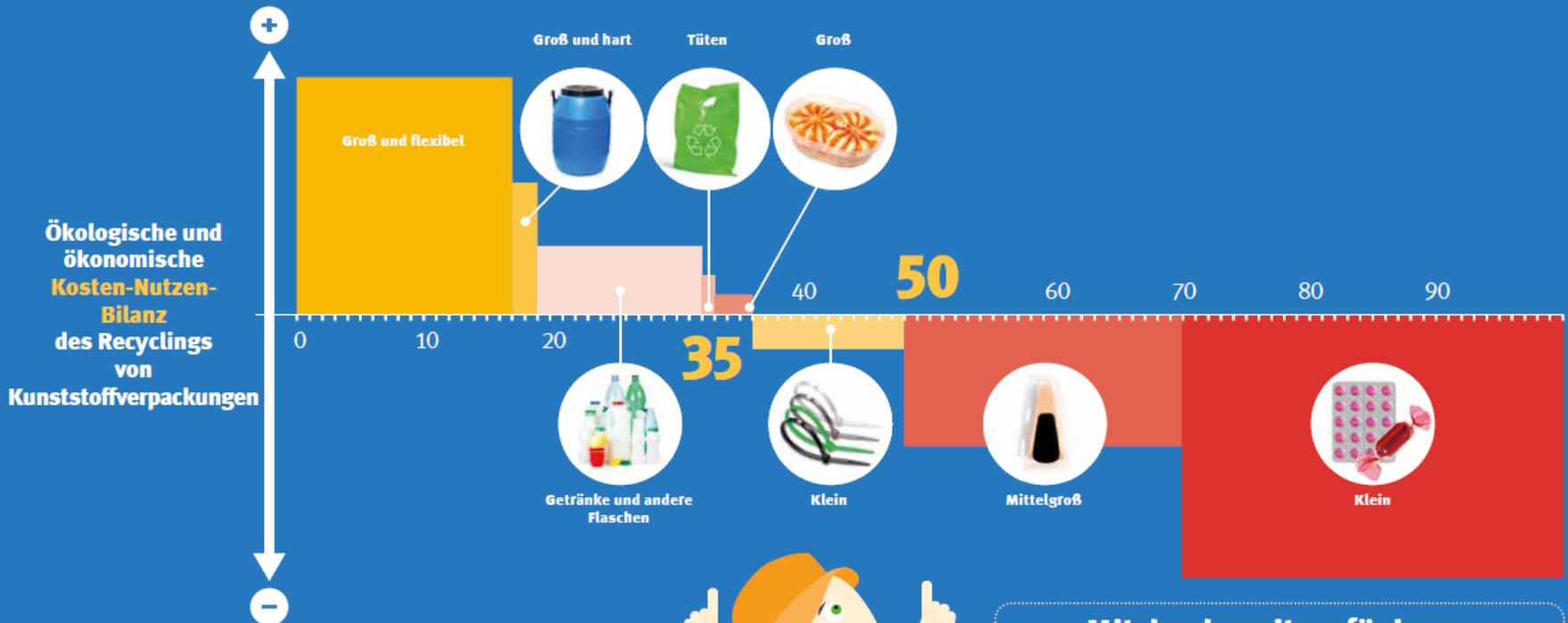
### Chemisches Recycling

ist eine vielversprechende Technologie, die Kunststoffe wieder in ihre chemischen Grundbausteine umwandelt. Dadurch könnten Kunststoffe wieder dem Herstellungsprozess zugeführt werden, wie das bei anderen Materialien wie Glas, Papier und Metall der Fall ist

# Kunststoff-Recycling

## Recycling verstehen

*Es gibt ein ökonomisches und ökologisches Optimum für das Recycling von Kunststoffverpackungen, das in Europa heute bei etwa 35% bis 50% liegt. Geht man über dieses Niveau hinaus, bleibt entweder der finanzielle Nutzen oder der Vorteil für die Umwelt aus*



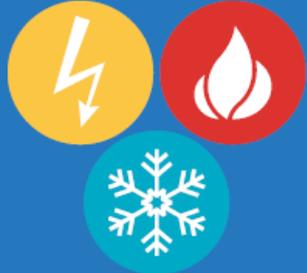
- Gewerbliche Verpackungen
- Haushaltsverpackungen
- Produktbeispiele



Mit der derzeit verfügbaren Technologie ist ein Recycling von Kunststoffabfällen bis zu einer Menge von etwa 35% bis 50% ökonomisch und ökologisch vorteilhaft

**Abfälle, die nicht nachhaltig recycelt werden können, sollten zur Energiegewinnung genutzt werden, wodurch 300 TWh Strom und Wärme pro Jahr erzeugt würden; genug, um:**

**30 Millionen**  
Menschen mit Elektrizität,  
Heiz- und Kühlenergie  
zu versorgen



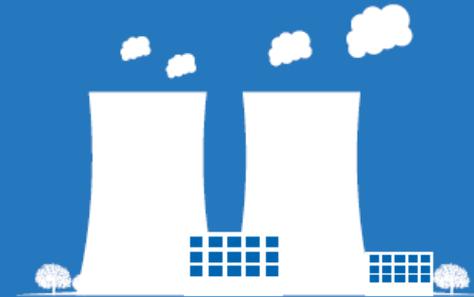
**70 Millionen**  
Barrel Rohöl zu **sparen**, die für die Herstellung von  
Industrieprodukten, z. B. Zement, verwendet werden



**23%**  
der europäischen Gasimporte aus Russland  
zu ersetzen



oder mehr als  
**300**  
Kohlekraftwerke zu ersetzen



# Zusammenfassung

- **Übersicht: Entwicklung der Kunststoffe/ Hermann Staudinger**
- **Grundbegriffe: Polymerisationsgrad und Molekulargewichtsverteilung**
- **Vergleich: Biologische und Synthetische Makromoleküle**
- **Stufenwachstum**
- **Polyester und Polyamide: PET und Nylon**
- **Kettenwachstum**
- **Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polymethylmethacrylat**
- **Polyethylen und Polypropylen**
- **Ringöffnungspolymerisation: Polyethylenglykol (PEG)**
- **Verpackungsmaterialien und Polymer-Recycling**

# Quellen

<https://de.wikipedia.org/wiki/Polypropylen#/media/File:PP-Becher.jpg>

<https://www.healthexpress.eu/de/zusammenhang-insulin-diabetes.html>

[https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/8/87/CondensationPolymerization\\_Polyester.svg/860px-CondensationPolymerization\\_Polyester.svg.png](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/8/87/CondensationPolymerization_Polyester.svg/860px-CondensationPolymerization_Polyester.svg.png)

[https://www.youtube.com/watch?v=0r2F70\\_kmUA](https://www.youtube.com/watch?v=0r2F70_kmUA)

<https://www.itcp.kit.edu/wilhelm/download/Polymerpraktikum-Aufbau-Versuchsprotokolle-20170319.pdf>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Polyamide>

<http://image.glamourdaze.com/2009/09/may-15-1940-the-day-the-first-nylon-stockings-went-on-sale-nationwide-in-the-us.jpg>

<http://www.express.co.uk/life-style/life/559237/Wallace-Carothers-invented-Nylon-killed-himself>

<http://cdn.images.express.co.uk/img/dynamic/130/590x/secondary/Nylon-was-taken-off-the-civilian-market-in-1942-and-went-into-war-to-make-parachutes-255791.jpg>

<https://www.itcp.kit.edu/wilhelm/download/Polymerpraktikum-Aufbau-Versuchsprotokolle-20170319.pdf>

[https://www.google.de/search?q=a2+%2B+b2+polykondensation&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiv5q\\_NnsfUAhWHLIAKHblyDHsQ\\_AUIBigB&biw=1536&bih=750#imgrc=9ZwkJlkeTkLH5M:&spf=1497783575655](https://www.google.de/search?q=a2+%2B+b2+polykondensation&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiv5q_NnsfUAhWHLIAKHblyDHsQ_AUIBigB&biw=1536&bih=750#imgrc=9ZwkJlkeTkLH5M:&spf=1497783575655)

<https://www.healthexpress.eu/de/images/insulin-struktur.jpg>

[http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/10/styrol\\_polymerisation/polystyrol/polystyrol.vlu/Page/vsc/de/ch/10/styrol\\_polymerisation/polystyrol/aufarbeitung\\_standard\\_ps/aufarbeitung\\_standard\\_ps.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/10/styrol_polymerisation/polystyrol/polystyrol.vlu/Page/vsc/de/ch/10/styrol_polymerisation/polystyrol/aufarbeitung_standard_ps/aufarbeitung_standard_ps.vscml.html)

Chem. Unserer Zeit, 2013, 47, 300 – 309

<http://www.pack-support.de/produkte.html>

<http://plasticker.de/news/shownews.php?nr=9914>