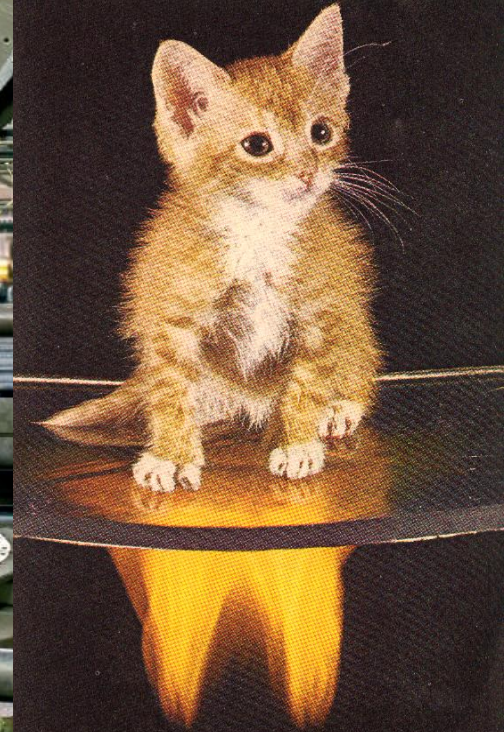




Kunststoffe



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



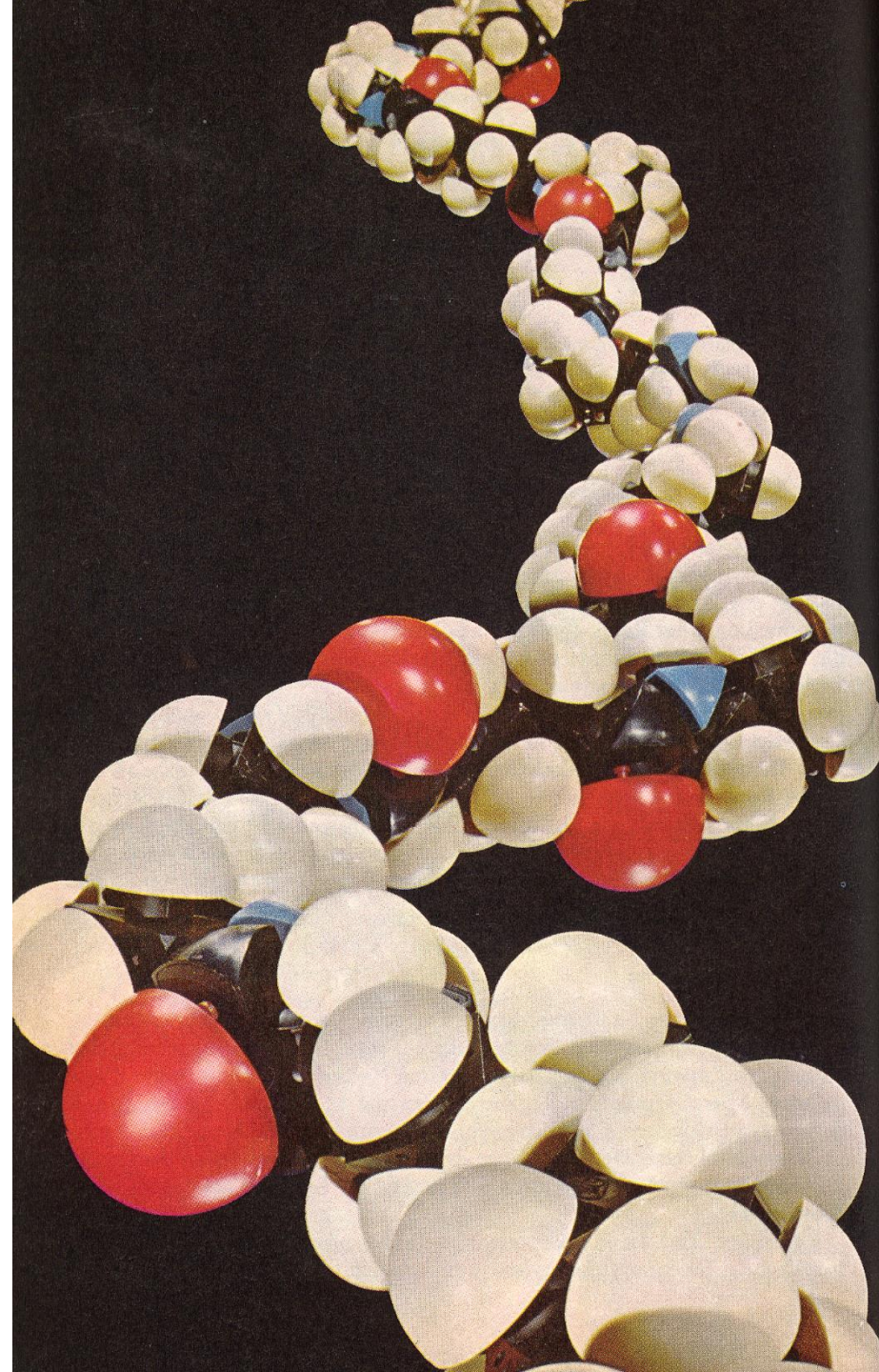
Hermann Staudinger

Universität Freiburg
Professur von
1926-1956

Nobelpreis 1953

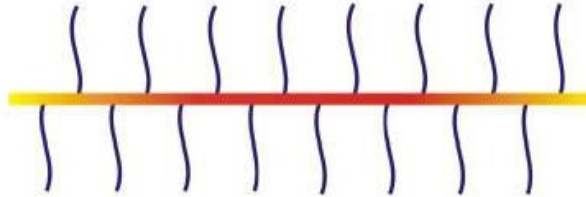
Staudingers Konzept:

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



Kann man Polymerketten „sehen“?

molekulare Bürsten



Sternpolymere



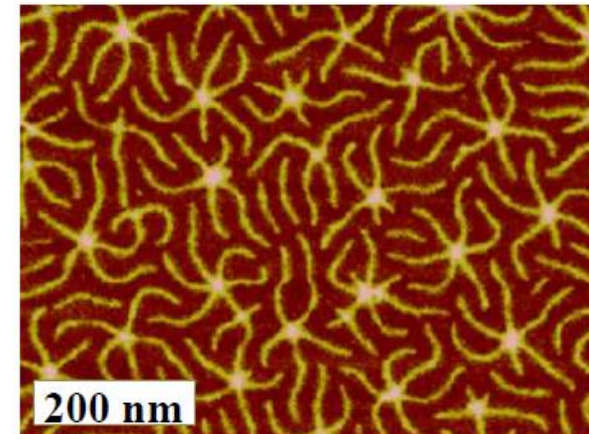
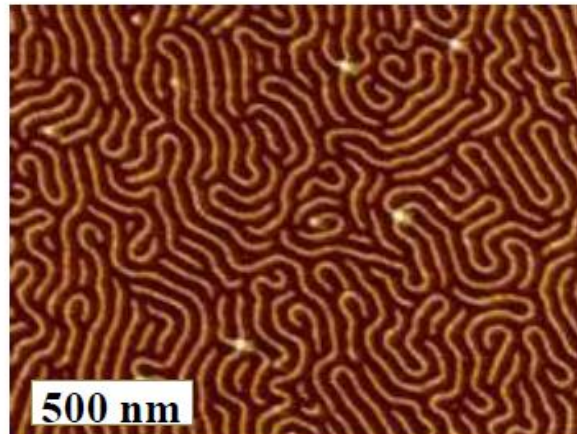
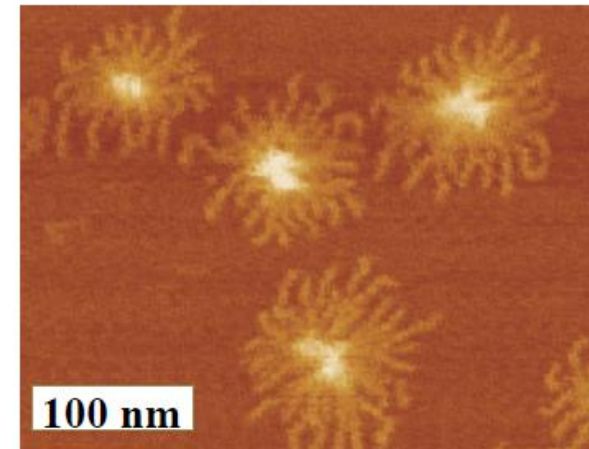
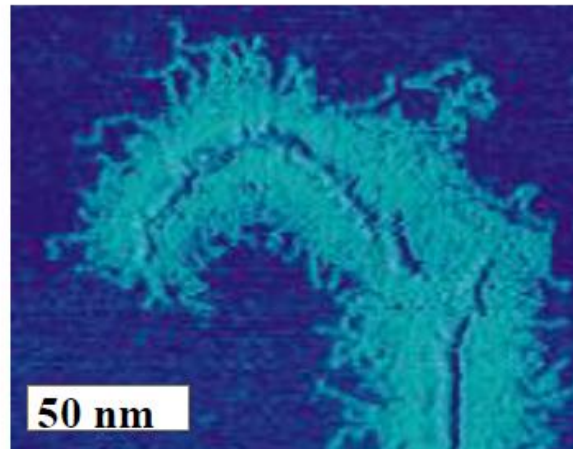
Antwort:

Ja!

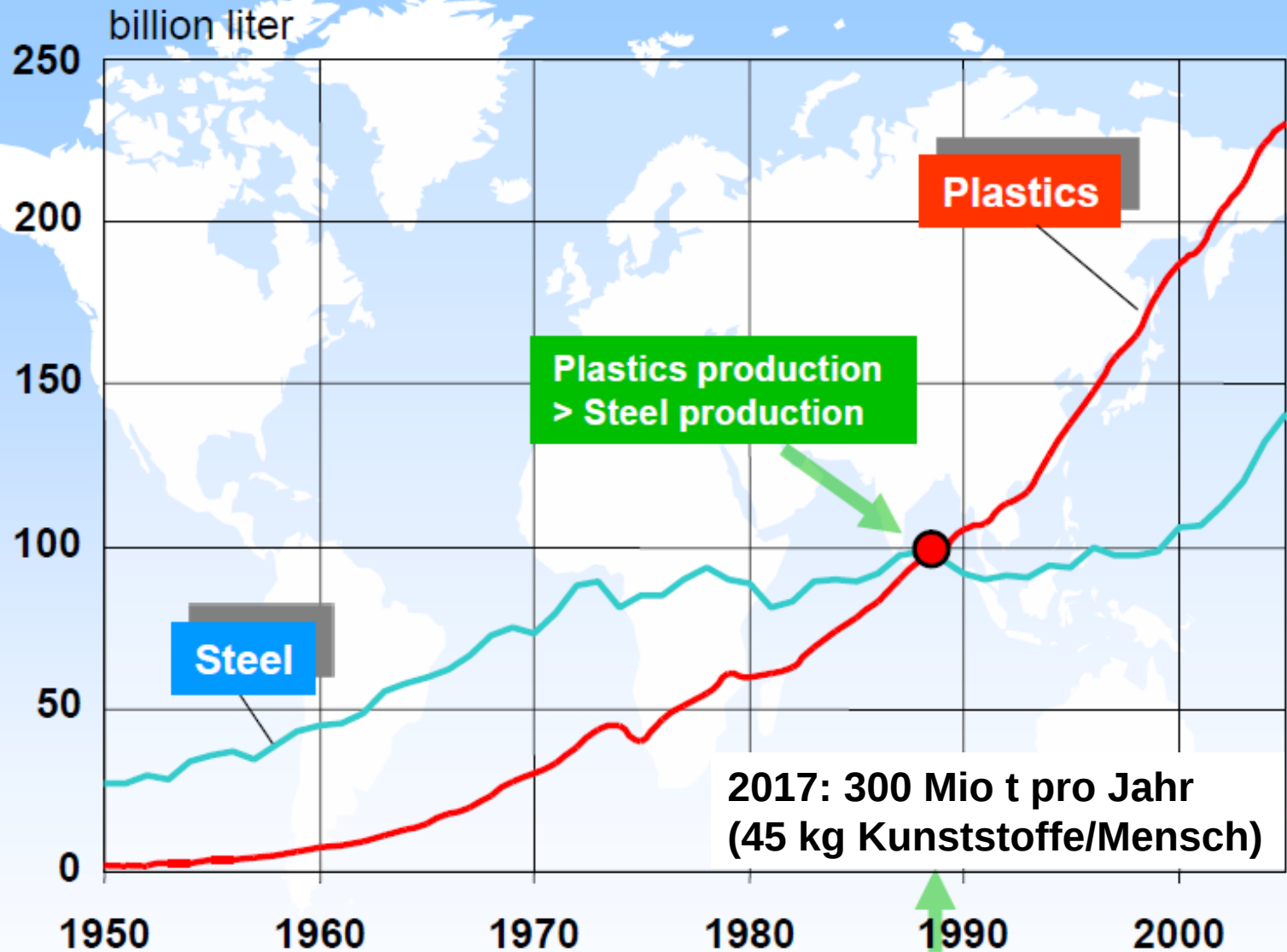
Seit 20 Jahren kann die Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy) einzelne Makromoleküle abbilden.

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)

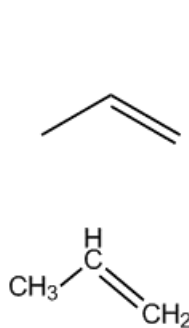
Oligomer: Kurze Kette bis ca. 10 Monomere

Polymerisationsgrad P_n : Mittlere Zahl der Monomere pro Kette

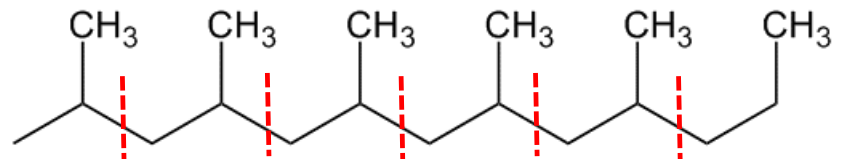
Molekulargewicht: Masse einer Polymerkette aus P_n Monomeren

Beispiel: Polypropen

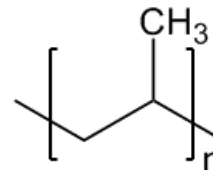
Doppelbindung ist
polymerisationsfähig!



Propen
(Monomer)



Oligopropen, Polymerisationsgrad $P_n = 6$



Polypropen,
Polymerisationsgrad n

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



Molekulargewichtsverteilung

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

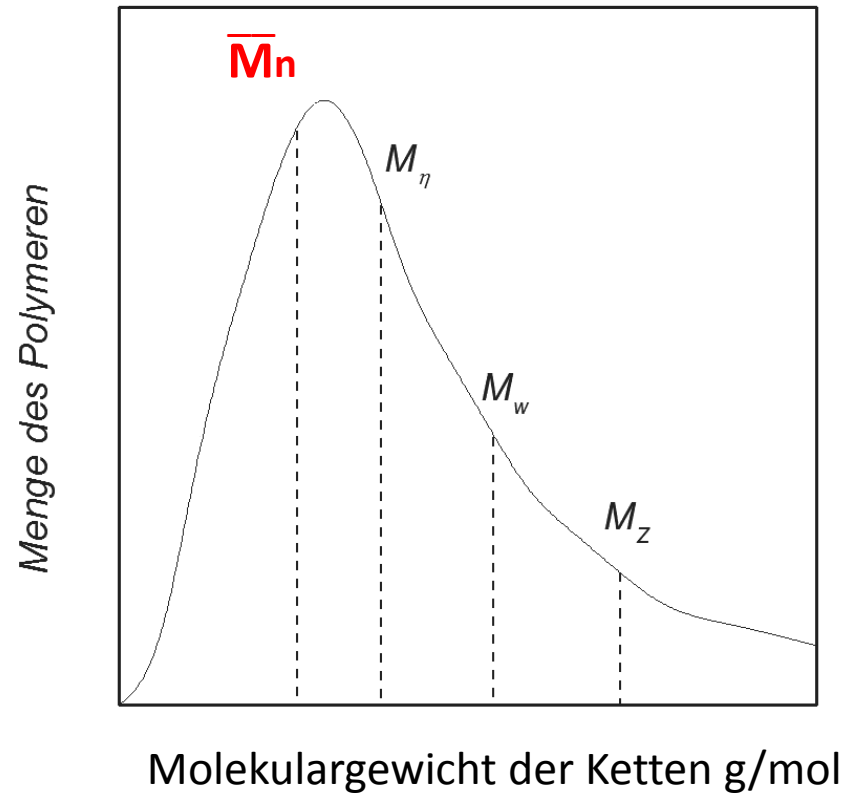
Mittleres Molekulargewicht $\overline{M}_n$: Summe der Molekulargewichte/Anzahl Ketten

Beispiel: Berechnung $\overline{M}_n$

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

Summe: 37.500 g/mol

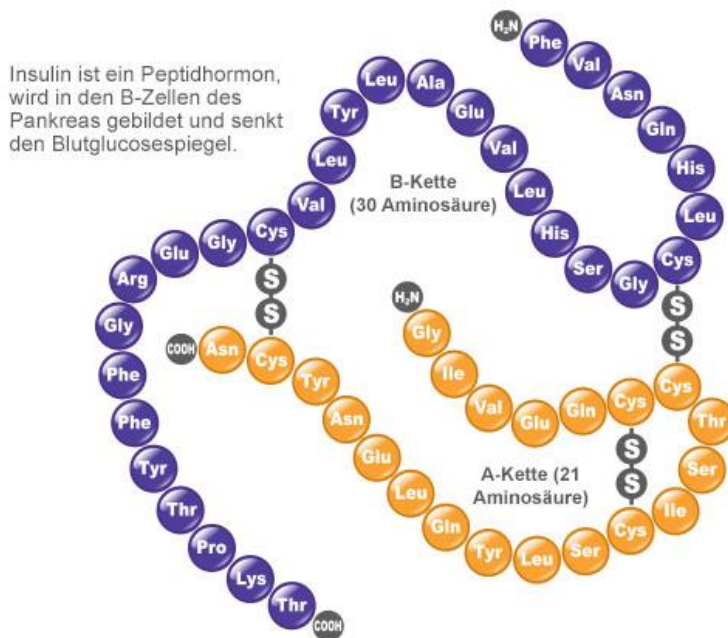
$\overline{M}_n$ (Mittelwert): 3750 g/mol



Biologische und synthetische Polymere

Biopolymere

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

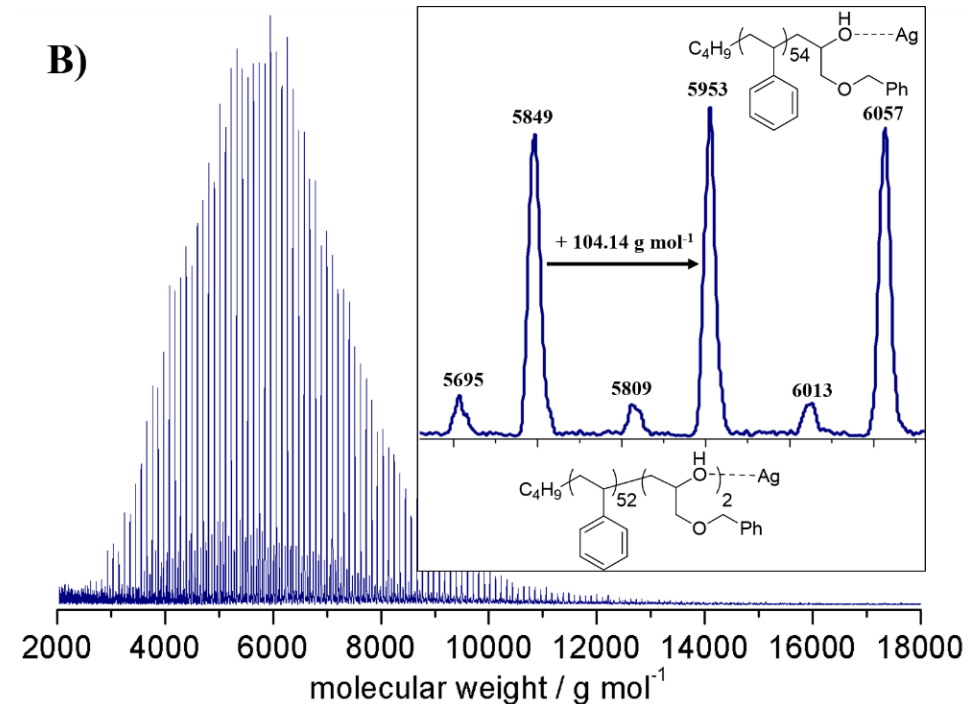


Beispiel: Insulin (Peptidhormon)

Synthetische Polymere

- Molekulargewichtsverteilung
- Statistisches Kettenwachstum

B)

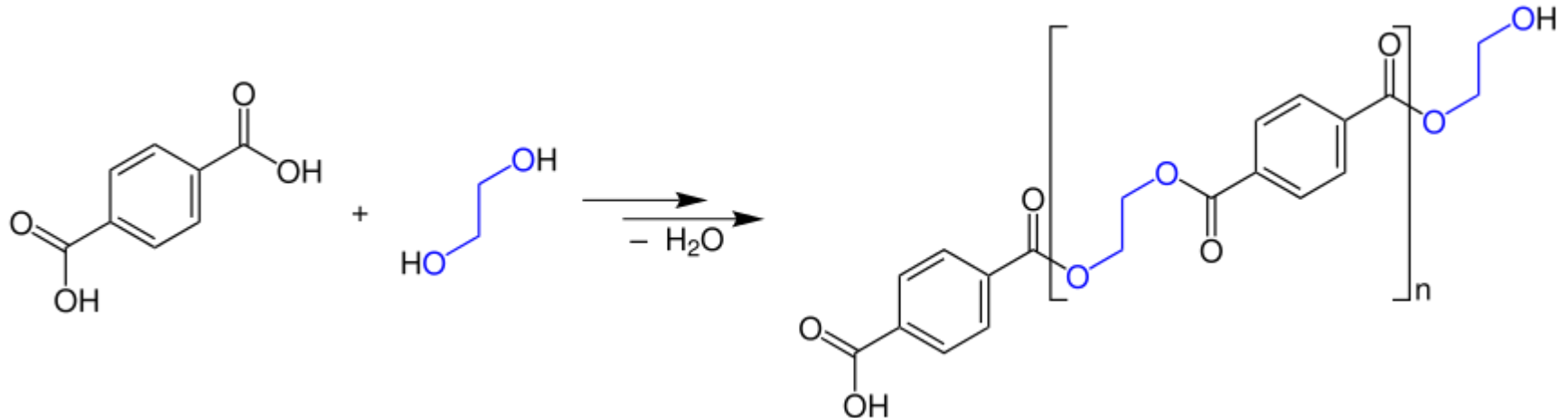


Polymersynthese I: Stufenwachstum

Polymerketten entstehen durch stufenweise Reaktion von difunktionellen Bausteinen der Art **A₂ + B₂** oder **AB**.

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

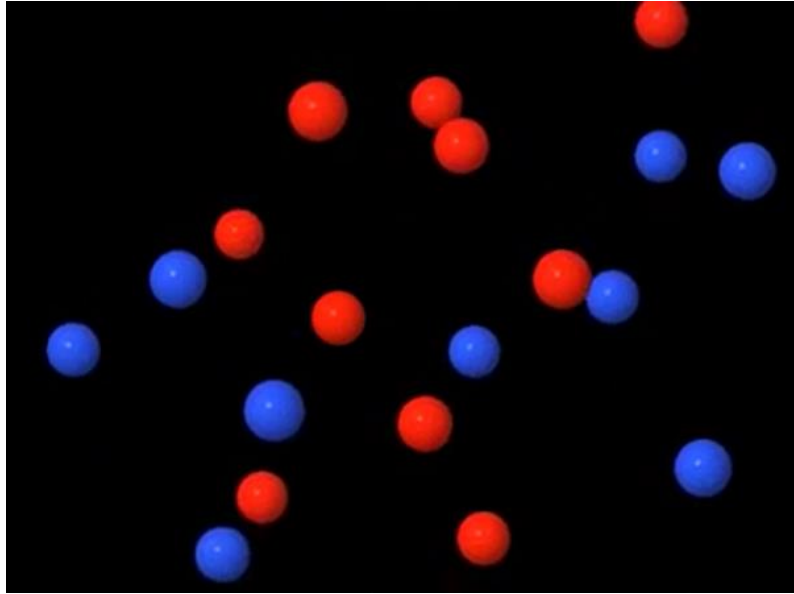
Beispiel: Polyester-Synthese



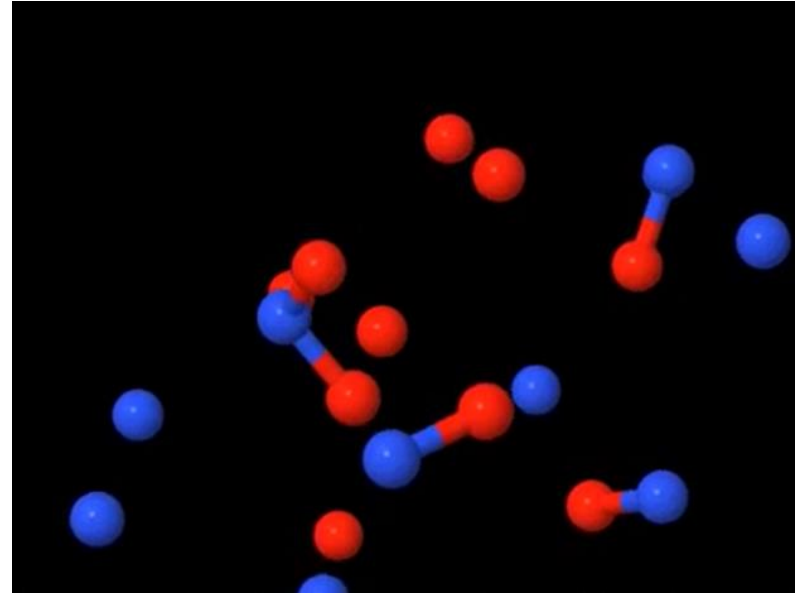
Dicarbonsäure + Di(alkoh)ol
(Terephthalsäure + Glykol)

Polyester: Polyethylenterephthalat (PET)
(Wasserabspaltung)

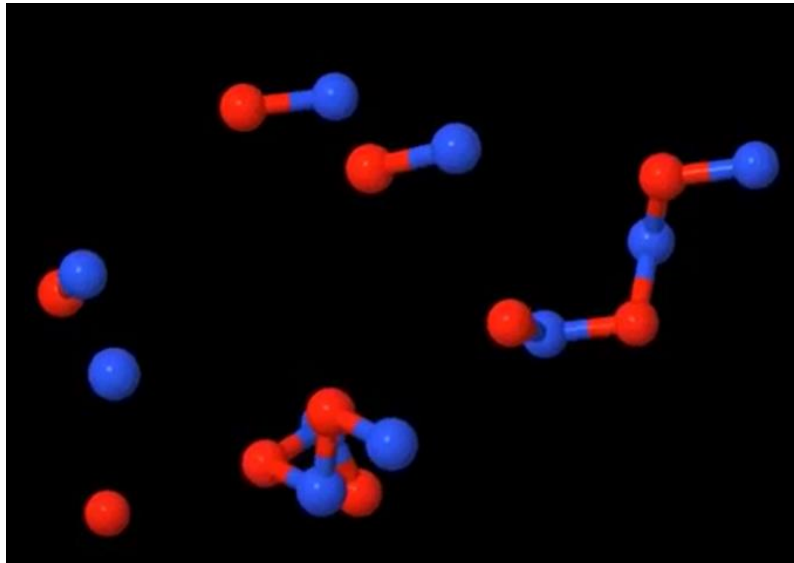
Stufenwachstum: Monomere - Oligomer - Polymer



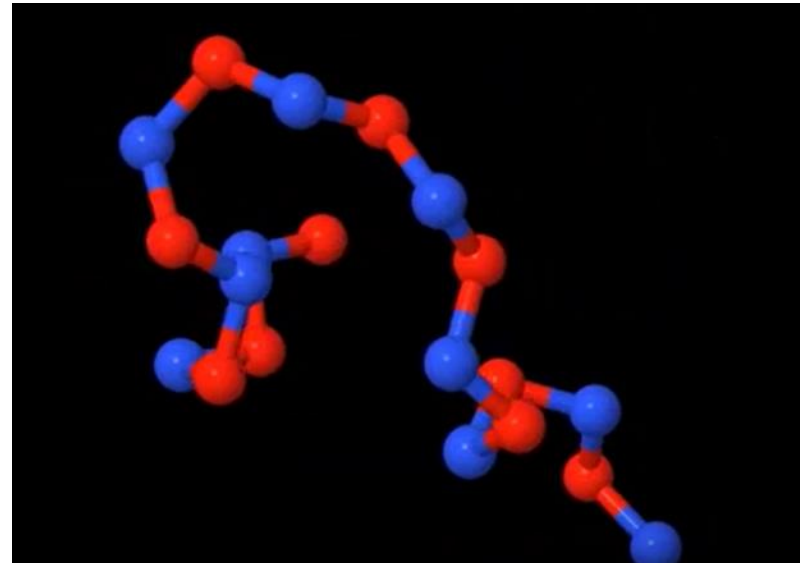
Einzelne Monomere: A₂ rot, B₂ blau



Reaktion zu Dimeren und Oligomeren



Oligomere reagieren miteinander



Polymere durch weitere Kondensation

Polymersynthese I: Stufenwachstum

Kettenlänge P_n bzw Molekulargewichte?

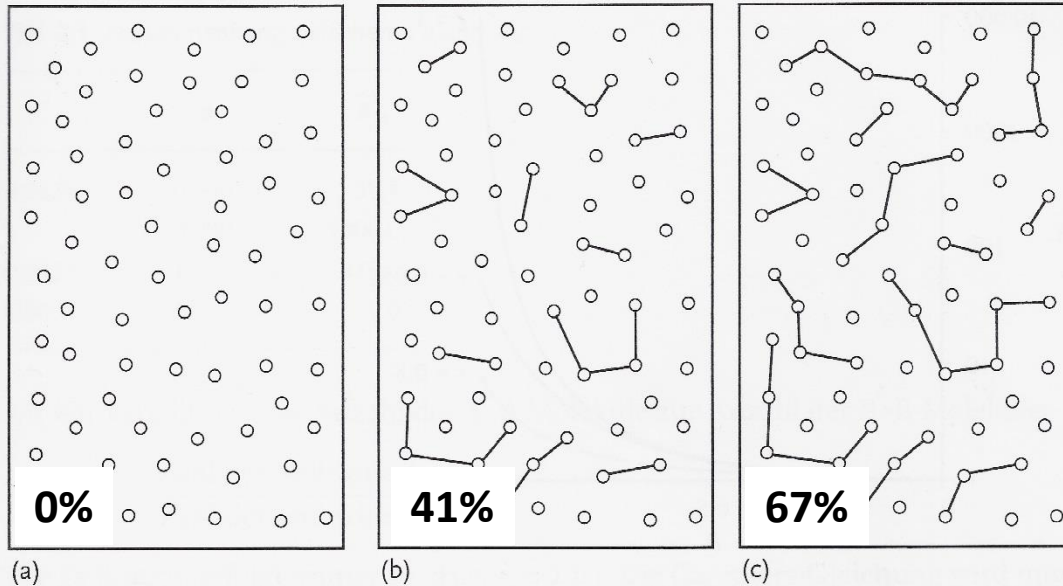


Abb. 2.2 Schema des Ablaufs der Stufenwachstumspolymerisation. Es sind die Umsätze p von 0% (a), 41% (b) und 67% (c) dargestellt.

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

p = 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

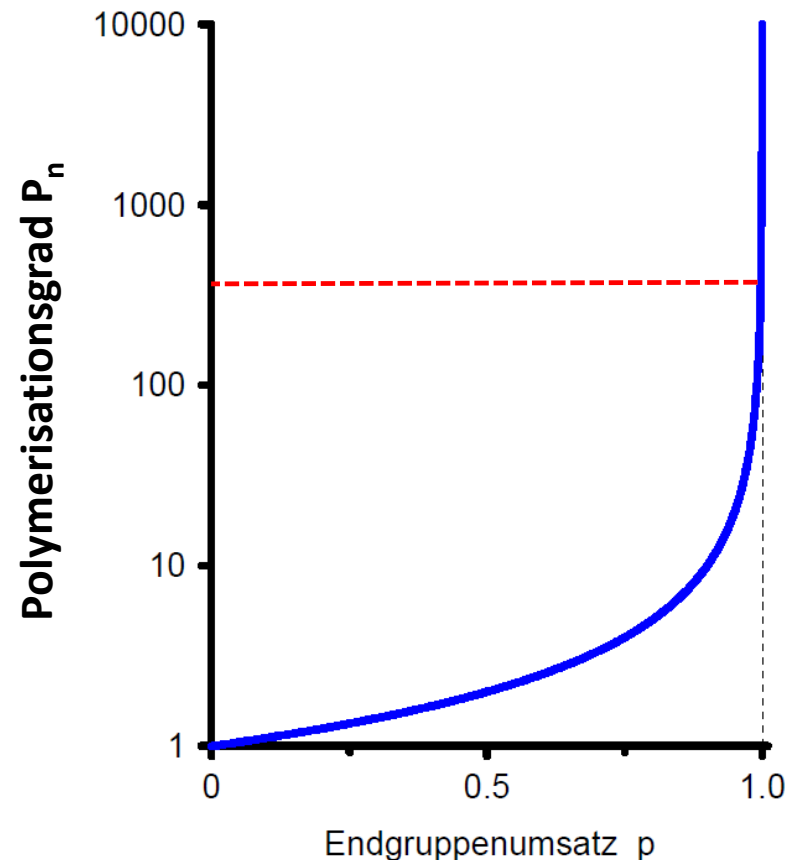
Carothers' Gleichung

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

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! Sheer pretties—and pretty practicals. 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—strength, 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 our 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—but the finished products shown here.



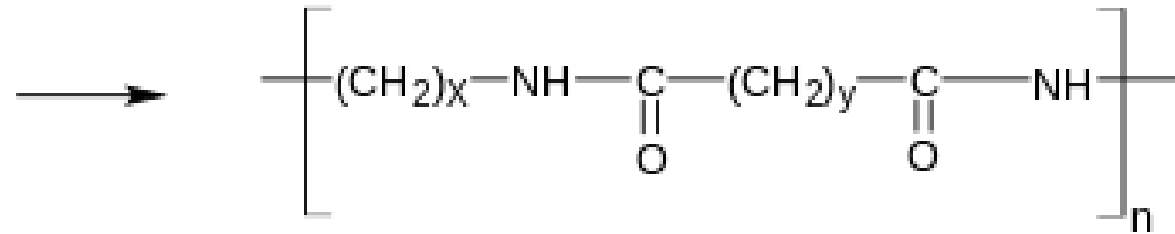
BETTER THINGS FOR BETTER LIVING
... THROUGH CHEMISTRY

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

Nylon Markteinführung 1940 Firma Du Pont

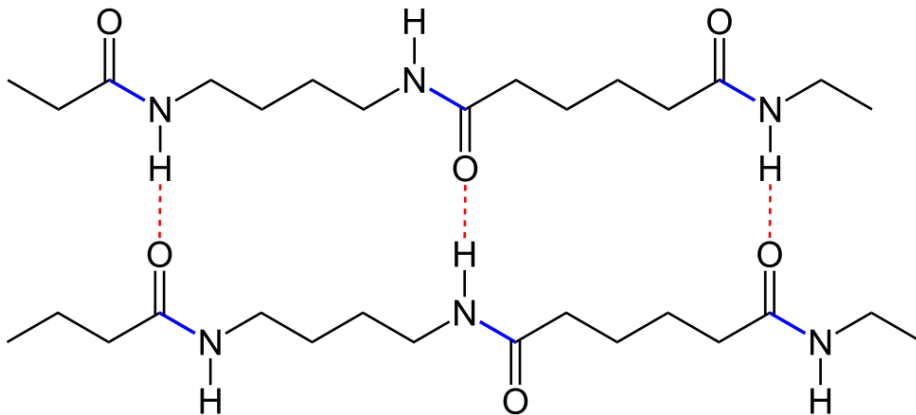


Stufenwachstum: Nylon



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

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



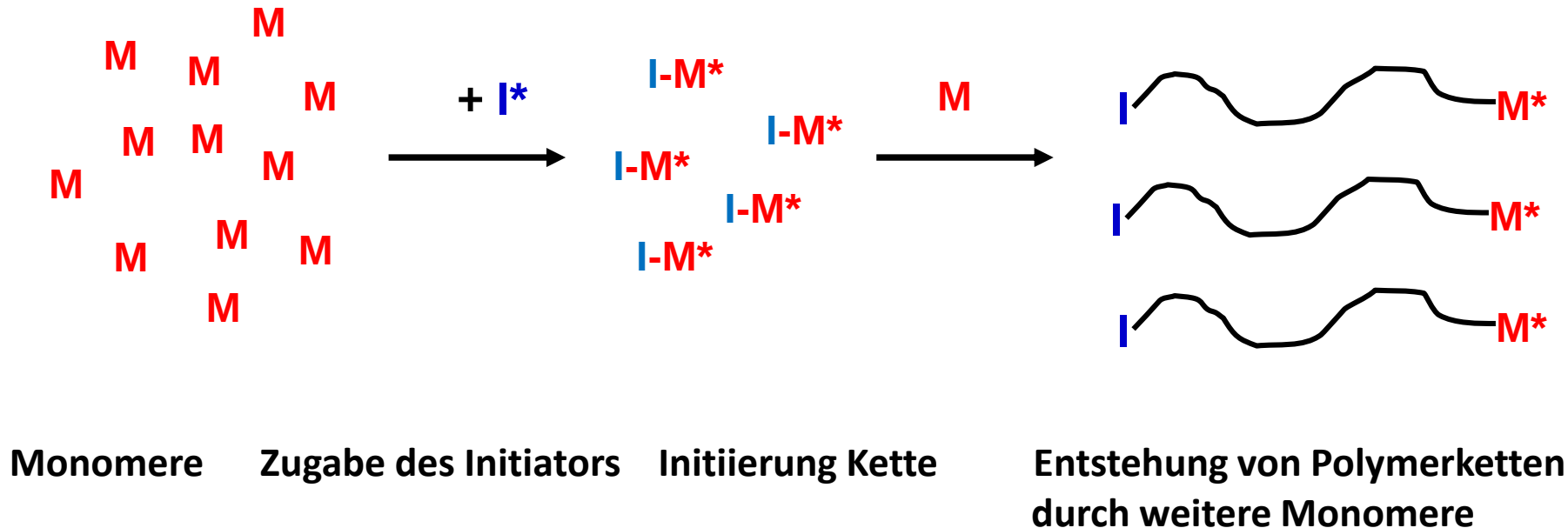
Polymersynthese II: Kettenwachstum

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.

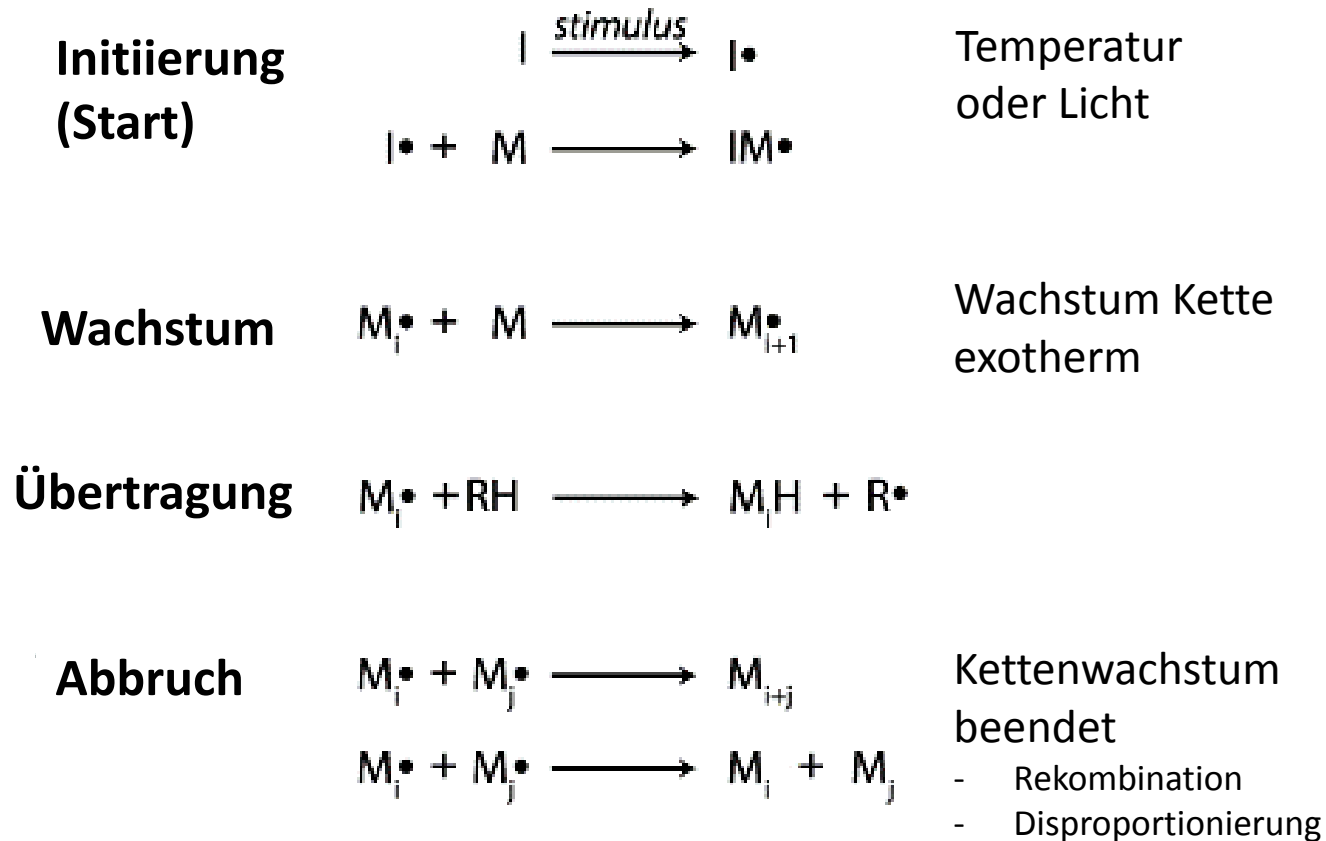


Polymersynthese II: Kettenwachstum

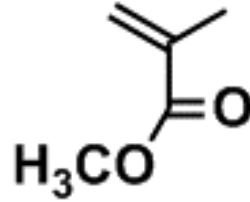
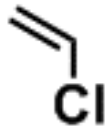
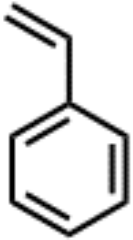
Vorteil des Kettenwachstums: Durch das Verhältnis der Monomermenge zur Initiatormenge kann das Molekulargewicht gesteuert werden.

Ablauf:

Radikalische Polymerisation



Kettenwachstum: Wichtige Monomere

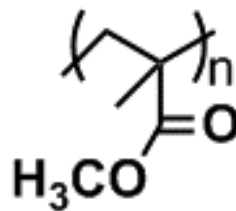
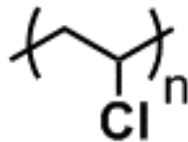
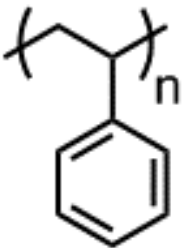


Vinylmonomere

Styrol
(alle radikalisch polymerisierbar)

Vinylchlorid

Methacrylsäuremethylester



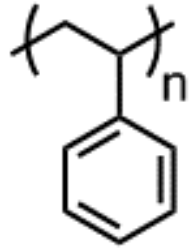
Vinylpolymere

Polystyrol
PS

Polyvinylchlorid
PVC

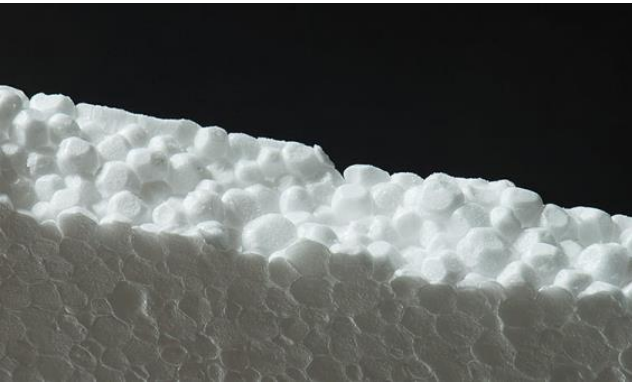
Poly(methylmethacrylat)
PMMA (gängige Abkürzungen)

Vinylpolymere: Einsatzgebiete

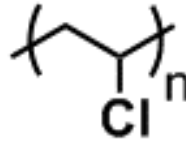


Polystyrol

> 15 Mio Tonnen pro Jahr



Styropor: Verpackung, Dämmung

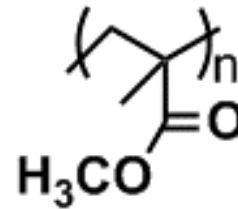


Polyvinylchlorid

> 22 Mio Tonnen pro Jahr

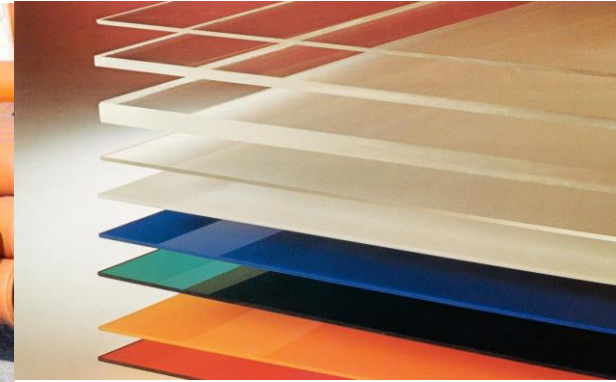


PVC: Rohre, Bodenbelag (Laminat)

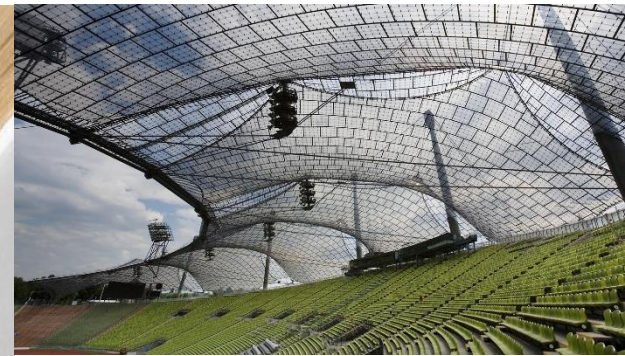


Poly(methacrylat)

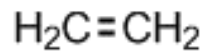
> 2 Mio Tonnen pro Jahr



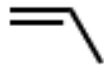
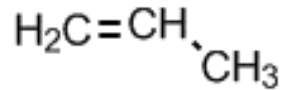
PMMA: Plexiglas (leicht, formbar)



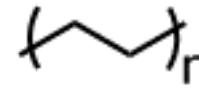
Häufigste Polymere: PE und PP



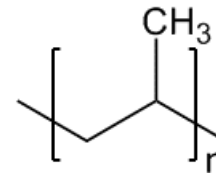
Ethen



Propen



Polyethylen PE



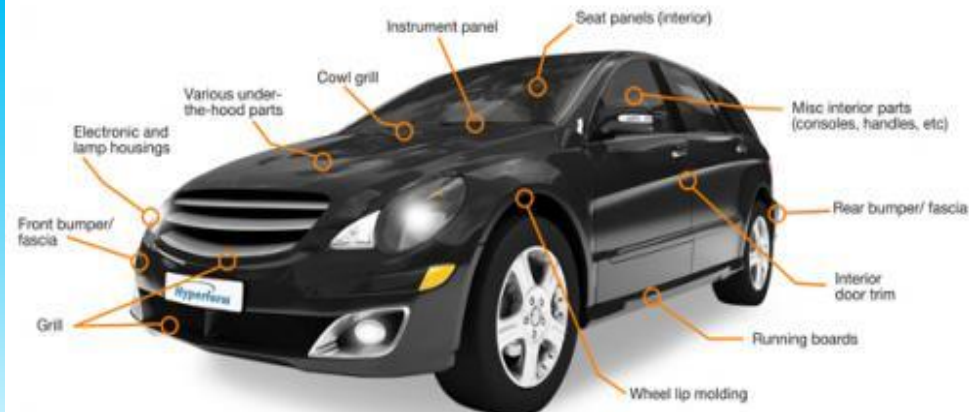
Polypropylen PP

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

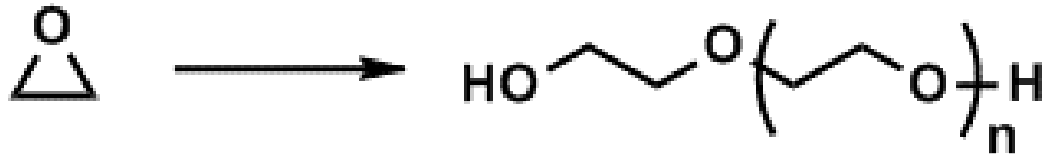
PE und PP: Behälter und Verpackungen; PP: Stoßstange und viele andere Teile im Auto



PE
PP



Kettenwachstum: Ringöffnungspolymerisation

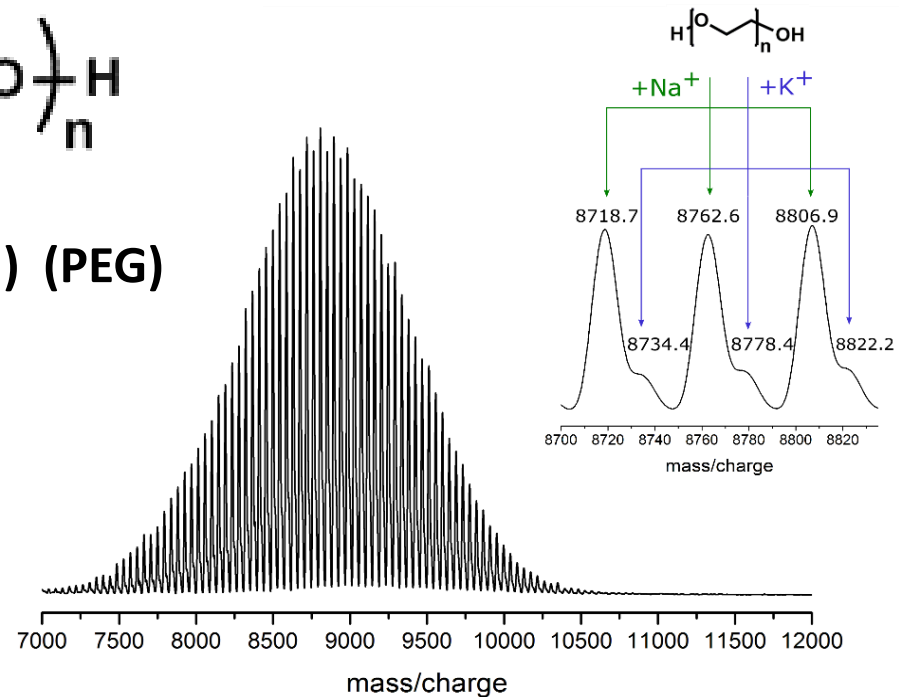


Ethylenoxid

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

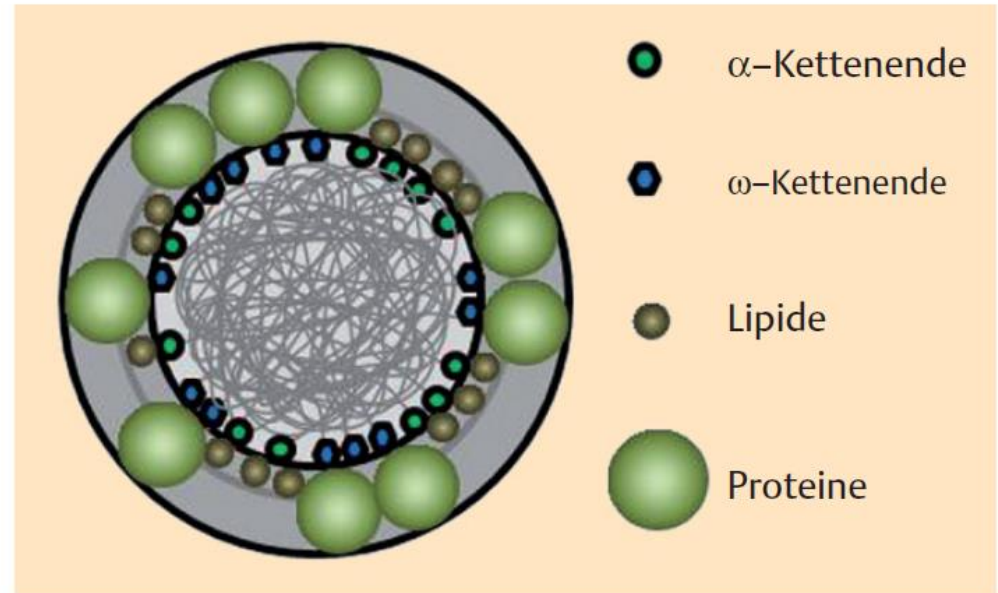


Abb. 14 Schematischer Aufbau einer Naturkautschukmizelle [8].

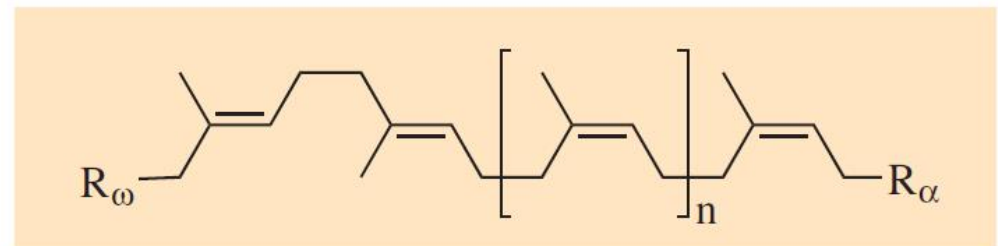
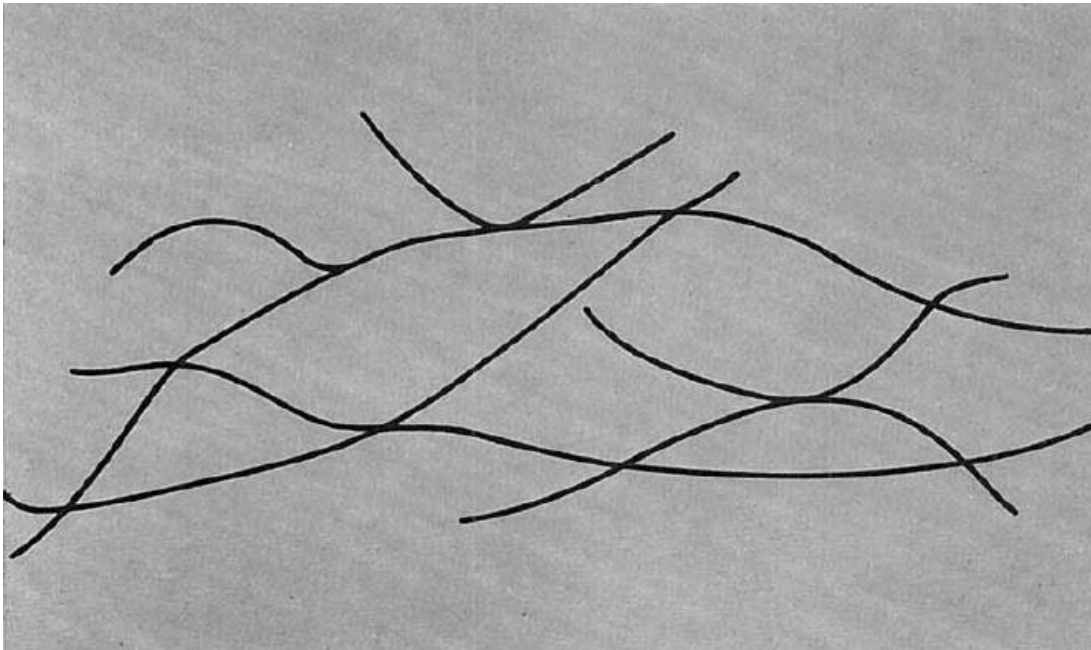


Abb. 15 Chemische Struktur von Naturkautschuk.

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
- ▶ CO₂ - 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



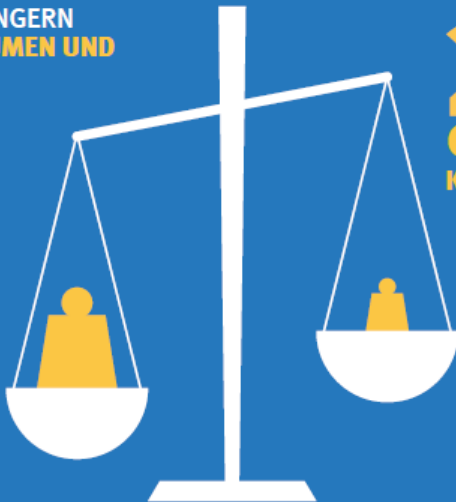
50+
tage



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



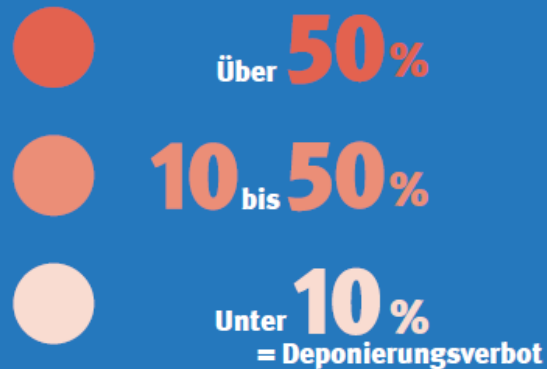
Pro 100 Km
5 kg
CO₂
sparen



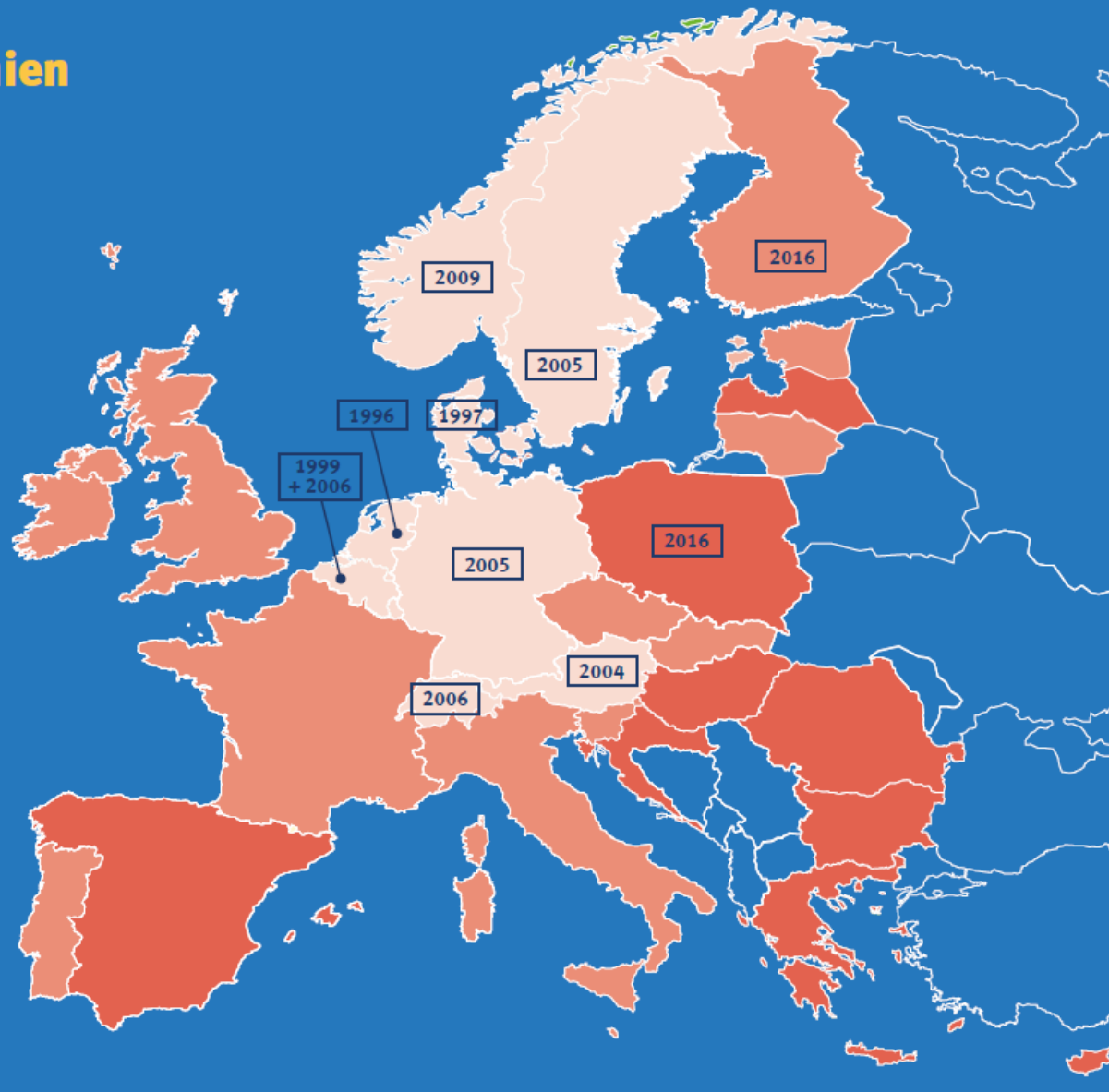
Kunststoff-Abfälle auf Deponien

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



1,3mal

das EU-Budget
zum Kampf gegen
Arbeitslosigkeit



Kunststoff-Verpackungen: Vorteile / Probleme

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

- ▶ Energie gespart
- ▶ CO₂ - 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



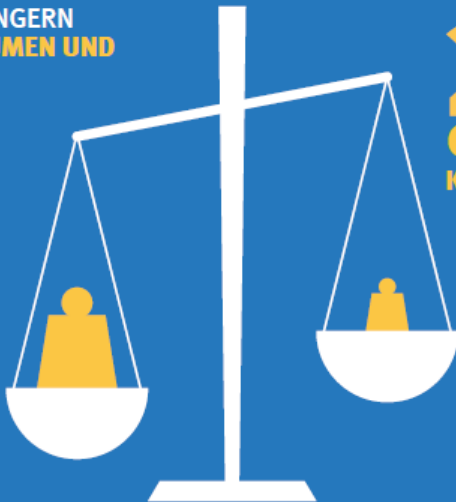
50+
tage



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
CO₂
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

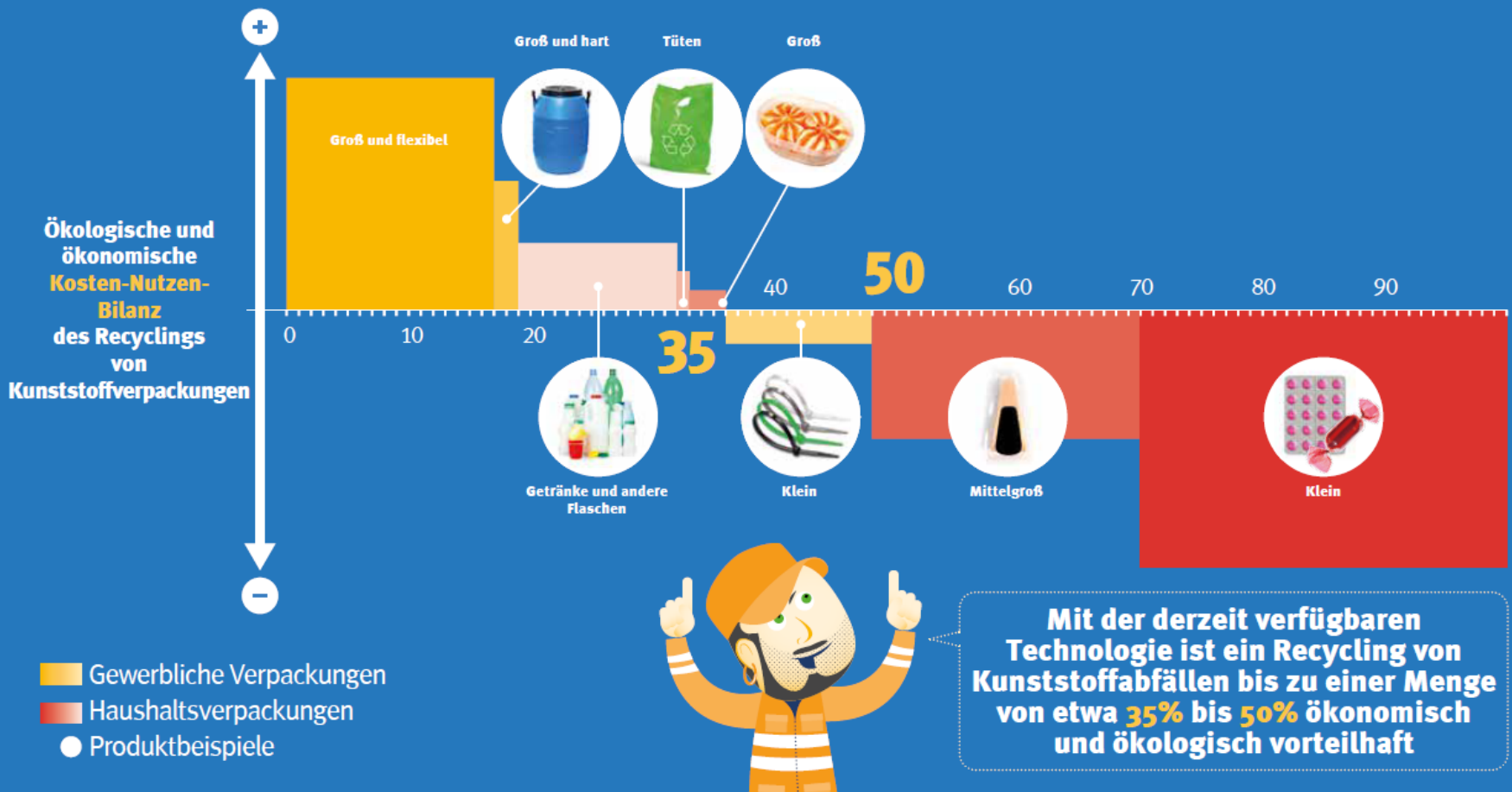
Chemisches Recycling

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



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

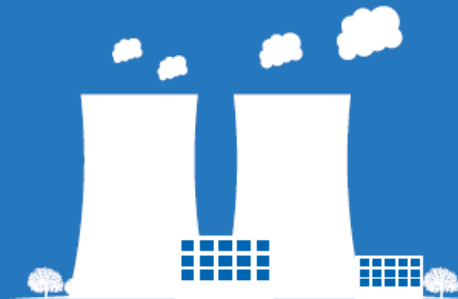


**70
Millionen** 
Barrel Rohöl zu **sparen**, die für die Herstellung von
Industrieprodukten, z. B. Zement, verwendet werden

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://www.youtube.com/watch?v=Or2F70_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#imgsrc=9ZwkJIkeTkLH5M:&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

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

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

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