

Die Chemie der Kunststoffe

von

Dr. Karl Hamann

o. Prof. an der Technischen Hochschule Stuttgart

2. neu überarbeitete Auflage

unter Mitarbeit

von Dr. W. Funke und Dr. K. Nollen



Sammlung Göschen Band 1173/1173 a

Walter de Gruyter & Co. Berlin 1967

vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung · J. Guttentag,
Verlagsbuchhandlung · Georg Reimer · Karl J. Trübner · Veit & Comp.

©

Copyright 1967 by Walter de Gruyter & Co., Berlin 30. — Alle Rechte, einschl. der Rechte der Herstellung von Photokopien und Mikrofilmen, von der Verlagshandlung vorbehalten. — Archiv-Nr. 7 981 677. — Satz und Druck: Hildebrandt & Stephan KG, Berlin. — Printed in Germany.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	5
I. Die Synthese makromolekularer Stoffe	13
a) Die Polykondensation	14
1. Polyester	20
2. Polyamide	24
3. Phenoplaste	26
4. Aminoplaste	30
5. Polysiloxane (Silikone)	31
6. Polysulfide	33
b) Die Polymerisation	34
1. Radikalkettenpolymerisation	36
2. Verzögerung und Verhinderung von Polymerisationsreaktionen	45
3. Reaktionskinetik der Polymerisation	46
4. Geleffekt	49
5. Ionenkettenpolymerisation	51
6. Kationische Ionenkettenpolymerisation	53
7. Anionische Ionenkettenpolymerisation	57
8. Koordinationspolymerisation	61
9. Cyclisierende Polymerisation	62
10. Copolymerisation	64
11. Polymerisationsneigung und Struktur der Monomeren	71
12. Technische Verfahren der Polymerisation	72
c) Die Polyaddition	77
1. Polyaddukte	79
d) Aufbau von Makromolekülen durch verschiedene Polyreaktionen	82
II. Die Konstitution makromolekularer Stoffe	88
1. Art des Grundbausteines	91
2. Verknüpfung der Grundbausteine	91
3. Endgruppen	103
4. Mittleres Molekulargewicht	111
5. Molekulargewichtsverteilung	118
6. Fremdgruppen	122
7. Struktur und Eigenschaften	136

	Seite
III. Natürliche makromolekulare Stoffe	139
1. Polyprene	140
2. Polysaccharide	141
3. Lignin	146
4. Proteine	149
5. Nucleinsäuren	155
IV. Reaktionen an makromolekularen Stoffen	157
1. Polymeranaloge Umsetzungen	157
2. Abbaureaktionen an Makromolekülen	165
3. Vernetzung von Makromolekülen	169
Literatur	174
Namen- und Sachverzeichnis	175

Einleitung

Die Entwicklung der wissenschaftlichen Chemie begann Anfang des vorigen Jahrhunderts. Es ist verständlich, daß zuerst die einfacheren Stoffe der anorganischen und organischen Chemie untersucht wurden. Diese einfachen Stoffe sind mikromolekulare Stoffe, deren kleinste Einheiten, die Moleküle, aus einer begrenzten Zahl von Atomen bestehen. Zu diesen Stoffen gehören beispielsweise Kochsalz, Schwefelsäure, Alkohol, Essigsäure und Rohrzucker. Von diesen Stoffen unterscheiden sich die makromolekularen Stoffe in ihren Eigenschaften wesentlich. Sie bestehen aus sehr großen Molekülen, den Makromolekülen, in denen Tausende bis zu Millionen von Atomen miteinander verbunden sind.

Über ein Jahrhundert wurde die mikromolekulare Chemie intensiv bearbeitet, bevor es gelang, die makromolekulare Chemie in ihren Grundlagen zu erkennen und wissenschaftlich zu begründen.

Dagegen ist die technische Entwicklung solcher Stoffe, die heute zu den Kunststoffen gerechnet werden, auf der Grundlage natürlicher makromolekularer Stoffe schon älter. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Stufen dieser Entwicklung bis zur Jahrhundertwende angegeben:

- 1839 Kautschuk aus mit Schwefel vulkanisiertem Naturkautschuk
- 1859 Vulkanfiber aus mit Schwefelsäure behandelter Cellulose
- 1865 Celluloid aus Nitrocellulose und Campher.
- 1897 Galalith (Kunsthorn) aus Kasein und Formaldehyd.

Aus der Tabelle ist zu erkennen, daß die bis zur Jahrhundertwende bekannten Kunststoffe aus den natürlichen makromolekularen Ausgangsstoffen Kautschuk, Cellulose oder Proteinen hergestellt wurden.

Cellulose und Proteine werden von der Natur dort erzeugt, wo besondere mechanische Eigenschaften erforderlich sind, wie im Holz oder in den Muskeln, Nägeln und Hufen. Diese besonderen mechanischen Eigenschaften, wie Zerreißfestigkeit, Elastizität, Zähigkeit, Plastizität, sind der Grund, warum diese Stoffe so früh als Kunststoffe verwendet wurden.

Diese Stoffe erlangten schon zu einer Zeit technische Bedeutung, als man ihren Aufbau noch nicht kannte. Die Entwicklung der Kunststoffe erfolgte daher zuerst auf empirischer Grundlage. Bis zur Jahrhundertwende waren die Naturstoffe die Grundlage der Kunststoffe. Diese Naturstoffe haben andere Eigenschaften als niedermolekulare Stoffe; sie sind nicht flüchtig, sie sind unlöslich oder lösen sich nur kolloidal. Deshalb wurden sie als hochmolekulare Stoffe bezeichnet, ohne daß ihr Molekulargewicht bekannt war. Nach der Jahrhundertwende wurden mehr und mehr hochmolekulare Stoffe durch Synthese gewonnen. Die weitere Entwicklung dieser Stoffklasse stand in engem Zusammenhang mit der zunehmenden Kenntnis über ihren Bau. Um die Jahrhundertwende wurde nachgewiesen, daß die natürlichen hochmolekularen Stoffe aus einem oder wenigen Grundbausteinen aufgebaut sind. Die Polysaccharide bestehen aus Monosacchariden, die Proteine aus Aminosäuren, der Kautschuk aus Isopren. Dieser Aufbau gilt, wie später ausführlich behandelt wird, auch für die synthetisch hergestellten hochmolekularen Stoffe. Aus dieser Analogie ergab sich als wesentliche Frage der weiteren Arbeiten auf diesem Gebiet: In welcher Weise sind die Grundbausteine verknüpft? Staudinger beantwortete diese Frage durch seine grundlegenden Arbeiten über die Konstitution natürlicher und synthetischer makromolekularer Stoffe. Er konnte zeigen, daß diese Stoffe makromolekularen Bau besitzen. Die Grundbausteine sind durch Hauptvalenzen miteinander verknüpft und bilden ein Makromolekül. Die

Makromoleküle sind echte Moleküle im Sinne der organischen Chemie. Mikromolekulare und makromolekulare Stoffe zeigen keine grundsätzlichen Unterschiede in ihrem Bau. In diesem Sinne spricht Staudinger von der „Chemie der makromolekularen Stoffe im Sinne der Kekulé'schen Strukturlehre“.

Die Grenze, bei der ein mikromolekularer Stoff in einen makromolekularen Stoff übergeht, ist nicht genau anzugeben. Wenn man als Beispiel für die Synthese eines makromolekularen Stoffes die Verknüpfung des Grundbausteines Styrol zu größeren Molekülen betrachtet, so wird folgende Reihe erhalten: Styrol → Distyrol, Tristyrol, Tetrastyrol → Polystyrol.

Die ersten Glieder dieser Reihe, die Oligomere genannt werden, lassen sich auf Grund ihrer unterschiedlichen Eigenschaften, wie es von niedermolekularen Verbindungen bekannt ist, voneinander trennen. Diese Trennung ist bei den höherpolymeren Stoffen nicht mehr möglich (s. hierzu S. 89). Beim Übergang von den niederpolymeren Stoffen zu den höherpolymeren Stoffen ändern sich die physikalischen Eigenschaften allmählich. Eine Grenze zwischen niederpolymeren und hochpolymeren Stoffen anzugeben, ist daher willkürlich. Ein Stoff wird dann als hochpolymer bezeichnet, wenn sich die physikalischen Eigenschaften seiner Makromoleküle nicht mehr merklich unterscheiden. Im allgemeinen enthalten Makromoleküle mindestens einige hundert Atome, die durch Hauptvalenzen miteinander verknüpft sind. Nach oben ist die Größe von Makromolekülen nicht beschränkt. Es gibt natürliche und synthetische Makromoleküle, die ein Molekulargewicht von mehreren Millionen haben. Der Diamant und der Quarz sind makromolekulare Stoffe, bei denen das Makromolekül dem Kristall entspricht. Das Beispiel von Diamant und Quarz zeigt gleichzeitig, daß die Vorstellungen über den makromolekularen Aufbau der Stoffe, wenn sie auch an organischen Stoffen entwickelt wurden und auf diesem

Gebiet durch die synthetische und technische Entwicklung in den letzten Jahrzehnten zu besonderer Bedeutung gelangt sind, ebenfalls bei anorganischen Stoffen gültig sind.

Die makromolekularen Stoffe werden eingeteilt in drei Klassen:

1. Natürliche makromolekulare Stoffe sind solche, die in der Natur vorkommen.
Beispiele: Kautschuk, Cellulose, Proteine, Lignin, Diamant, Quarz.
2. Primäre makromolekulare Stoffe sind solche, die direkt durch Synthese aus den Grundbausteinen ohne weitere chemische Umsetzungen hergestellt werden.
3. Abgeleitete (abgewandelte) makromolekulare Stoffe sind solche, die durch chemische Veränderung aus einem natürlichen oder synthetischen makromolekularen Stoff erhalten werden.
Beispiele: Celluloseester, Celluloseäther, Chlor-kautschuk, Galalith.

Die technisch wichtigste Anwendung der makromolekularen Stoffe ist das Gebiet der Kunststoffe.

Kunststoffchemie ist also ein Teil der Chemie der makromolekularen Stoffe. Es ist schwierig, den Begriff Kunststoffe zu definieren. In Anlehnung an den englischen Ausdruck für Kunststoffe: plastics, hat man versucht, in den letzten Jahren den Ausdruck Kunststoffe durch Plaste oder Polyplaste zu ersetzen. Diese Namen betonen eine der wesentlichen technischen Eigenschaften, die für die Verwendung vieler makromolekularer Stoffe als Kunststoffe wichtig ist, die Verformbarkeit über einen plastischen Zustand. Die Kunststoffe oder Plaste können hiernach als Stoffe definiert werden, die im wesentlichen aus organischen Makromolekülen bestehen. Solche makromolekularen

Stoffe werden durch Synthese oder durch Abwandlung von Naturstoffen gewonnen. Sie sind in der Regel bei der Verarbeitung unter bestimmten Bedingungen plastisch formbar oder plastisch geformt worden. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß für eine Reihe von Kunststoffen, wie den synthetischen Fasern oder Cellophan, die plastische Verformbarkeit keine wesentliche Rolle spielt.

Die wissenschaftlich und technisch bedeutungsvolle Entwicklung der makromolekularen Chemie wird vor allem durch die Synthese makromolekularer Stoffe bestimmt.

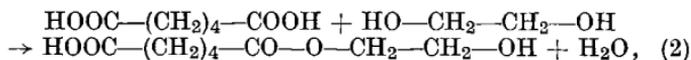
Die Synthese makromolekularer Stoffe geht von niedermolekularen Verbindungen, sogenannten Monomeren, aus. Das Prinzip dieses Aufbaus und der entstehenden makromolekularen Stoffe wird deutlich, wenn eine niedermolekulare Reaktion mit der entsprechenden hochmolekularen Reaktion verglichen wird.

Bei der Umsetzung von Essigsäure mit Äthylalkohol entsteht unter Abspaltung von Wasser Essigsäure-äthylester:



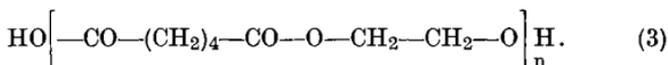
Beide Reaktionspartner besitzen jeweils nur eine reaktionsfähige, „funktionelle“ Gruppe, mit der sie in Reaktion treten können, und geben daher eine niedermolekulare Verbindung.

Werden dagegen die bifunktionellen Komponenten Adipinsäure und Glykol miteinander verestert:



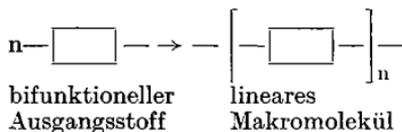
so ist nach dem ersten Veresterungsschritt die Reaktion nicht beendet. Das entstehende Molekül ist auf

Grund der endständigen Hydroxyl- und Carboxylgruppen imstande, mit weiteren Molekülen Adipinsäure oder Glykol zu verestern. Die Reaktion kann sich beliebig fortsetzen. Hierdurch bildet sich ein linearer Polyester der allgemeinen Formel:

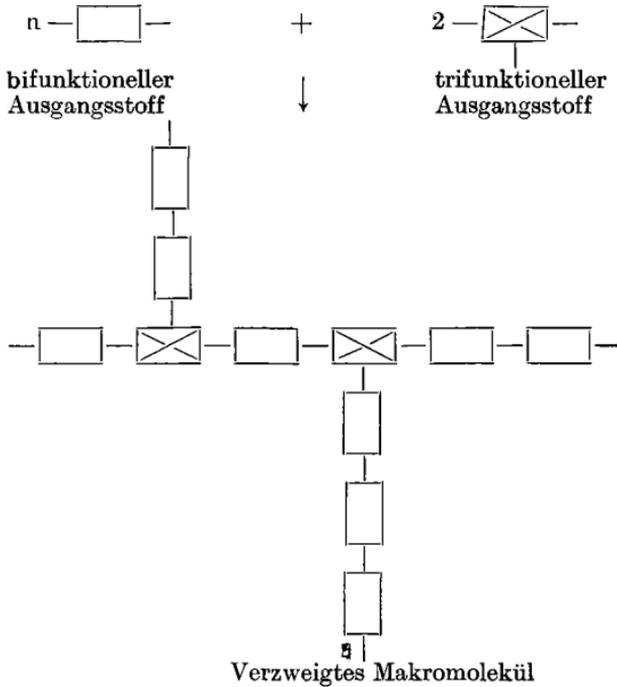


Dieses Beispiel zeigt, daß es für den Aufbau eines makromolekularen Stoffes notwendig ist, daß die Ausgangsstoffe mindestens zwei reaktionsfähige Gruppen enthalten, also bi- oder multifunktionell sein müssen. Aus diesen Ausgangsstoffen entsteht durch eine Folge von vielen Reaktionsschritten der makromolekulare Stoff. Solche Reaktionen heißen Polyreaktionen.

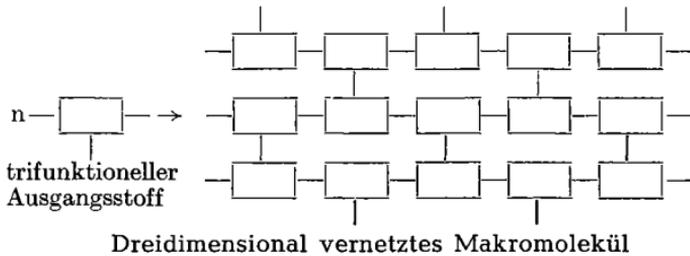
Für die Synthese von Makromolekülen ist die Funktionalität = Zahl der reaktionsfähigen Gruppen der Reaktionspartner von entscheidender Bedeutung. Eine Umsetzung bifunktioneller monomerer Moleküle führt zu linearen Makromolekülen, wie folgendes Schema zeigt:



Werden zur Synthese von Makromolekülen Reaktionspartner verwendet, die mehr als zwei funktionelle Gruppen im Molekül tragen, so entstehen verzweigte oder vernetzte Makromoleküle. Verzweigte Makromoleküle entstehen, wenn bifunktionelle Ausgangsstoffe mit einer kleinen Menge an polyfunktionellen Ausgangsstoffen bei nicht zu großem Umsatz umgesetzt werden.

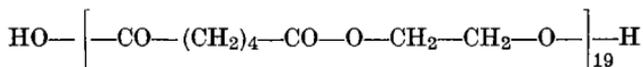
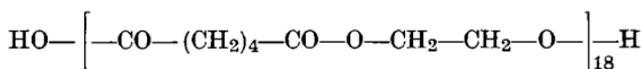


Wird die Menge der polyfunktionellen Ausgangsstoffe oder die Funktionalität erhöht, so entstehen vernetzte Makromoleküle. Das folgende Schema zeigt den Aufbau eines vernetzten Makromoleküls aus einem trifunktionellen Ausgangsstoff:



Diese Verknüpfung erfolgt dreidimensional. In dem obigen Schema ist die Ausdehnung in die dritte Dimension in die Blattebene projiziert.

Die linearen und verzweigten Makromoleküle unterscheiden sich wesentlich in ihren Eigenschaften von den vernetzten Makromolekülen. Die beiden ersteren sind in den meisten Fällen löslich und schmelzbar, die vernetzten Makromoleküle sind unlöslich und unschmelzbar. Ein Unterschied aller durch Synthese gewonnener makromolekularer Stoffe gegenüber einem niedermolekularen Stoff ist besonders charakteristisch: Wenn durch eine Polyreaktion ein makromolekularer Stoff gebildet wird, entsteht immer ein Gemisch von Makromolekülen unterschiedlicher Größe. So besteht der nach Formel 3 hergestellte Polyester aus verschiedenen Makromolekülen, die sich durch die Größe unterscheiden. Der Index n kann beispielsweise 5 bis 40 betragen. Während die niederen Glieder einer solchen Reihe, die sogenannten Oligomeren, in manchen Fällen abgetrennt und als reine Verbindung charakterisiert werden können, ist dieses bei den höheren Gliedern nicht mehr möglich. Die Eigenschaftsunterschiede zwischen Polyestern folgender Formeln:



sind so gering, daß eine Trennung nicht mehr durchgeführt werden kann. Bei makromolekularen Stoffen liegt also immer ein Gemisch von Polymerhomologen vor. Der Nachweis einer polymerhomologen Reihe bei einem makromolekularen Stoff wurde zuerst von Staudinger an den Polyoxymethylenen erbracht und damit die Existenz von Makromolekülen bewiesen.

Als weiterer Beweis für die Makromoleküle können die polymeranalogen Umsetzungen betrachtet werden (s. hierzu S. 157).

Die Eigenschaften makromolekularer Stoffe, die immer Gemische von Polymerhomologen sind, können nur mittels Durchschnittswerten angegeben werden. Wenn dieses betont werden soll, wird von Durchschnittsmolekulargewicht (\bar{M}) oder Durchschnittspolymerisationsgrad (\bar{P}) gesprochen.

Im Gegensatz zu diesen polymolekularen Gemischen gibt es unter den natürlichen makromolekularen Stoffen solche, deren Makromoleküle gleiche Zusammensetzung, Struktur und auch Größe haben.

Die Natur vermag also bei den Proteinen und wahrscheinlich auch bei den Polysacchariden Makromoleküle einheitlichen Molekulargewichtes aufzubauen, was bisher durch Synthese nicht gelungen ist. In diesem Falle kann von einer makromolekularen *Verbindung* im Sinne einer Verbindung in der niedermolekularen Chemie gesprochen werden.

In diesem einleitenden Kapitel wurden einige grundlegende Begriffe der makromolekularen Chemie erörtert. In den folgenden beiden Hauptkapiteln werden nun die Synthese und die Konstitution makromolekularer Stoffe ausführlich behandelt. Die natürlichen makromolekularen Stoffe werden hiervon getrennt in einem gesonderten Kapitel besprochen.

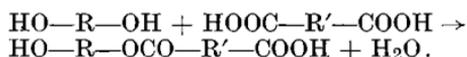
I. Die Synthese makromolekularer Stoffe

Makromolekulare Stoffe werden durch Polyreaktionen synthetisiert. Unter Polyreaktionen werden solche Reaktionen verstanden, bei denen bi- oder mehrfunktionelle Ausgangsstoffe zu Makromolekülen reagieren. Es gibt drei Arten von Polyreaktionen, durch die die Ausgangsstoffe miteinander verknüpft werden können:

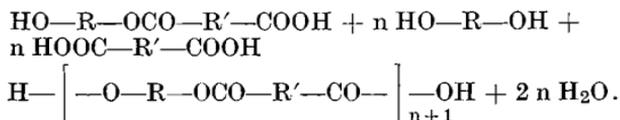
1. die Polykondensation,
2. die Polymerisation,
3. die Polyaddition.

a) Die Polykondensation

Als Beispiel für eine Polykondensation wird die Bildung eines Polyesters ausführlich behandelt. Wenn ein Dialkohol mit einer Dicarbonsäure reagiert, so erfolgt der erste Reaktionsschritt nach folgender Gleichung:



Das entstehende Umsatzprodukt enthält als Endgruppen reaktionsfähige Hydroxyl- und Carboxylgruppen, die mit weiteren Molekülen der Dicarbonsäure und des Dialkohols verestert werden können.



Es bildet sich ein Polyester. Die einzelnen Veresterungsreaktionen, die zum Polyester führen, sind echte Gleichgewichtsreaktionen. Um also einen Polyester hohen Molekulargewichtes zu erhalten, muß das Gleichgewicht dieser Veresterungsreaktionen möglichst weit nach rechts verschoben werden. Diese Gleichgewichtsverschiebung kann dadurch erreicht werden, daß das entstehende Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird.

In welchem Maße das bei der Herstellung eines Polyesters entstehende Wasser aus dem Reaktionsmedium entfernt werden muß, um ein bestimmtes Molekulargewicht zu erreichen, zeigt Tab. 1, in der für die Herstellung des Terephthalsäureäthylenglykolesters (Terylen®) der Zusammenhang zwischen Umsatz und

Molekulargewicht dargestellt ist. Um ein Molekulargewicht von rund 20 000 zu erreichen, ist ein Umsatz von 99,5 % erforderlich.

Tab. 1. Zusammenhang zwischen Umsatz und Molekulargewicht bei der Herstellung eines Polyesters aus Terephthalsäure und Äthylenglykol.

Mole Terephthalsäure	Mole Glykol	Abgespaltene Menge Wasser in Molen	Umsatz in %	M
1	1	1	50	210
5	5	9	90	978
10	10	19	95	1938
50	50	99	99	9618
100	100	199	99,5	19218
1000	1000	1999	99,95	192018

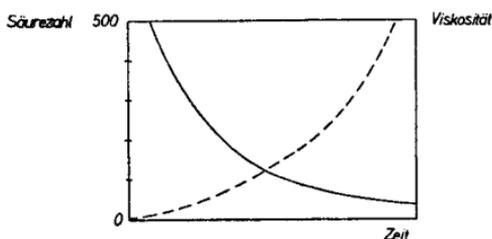
Neben der Veresterungsreaktion finden bei der Herstellung der Polyester auch Umesterungen der Polyesterketten untereinander, mit den Carboxyl- und Hydroxylendgruppen anderer Polyesterketten oder mit den Ausgangsstoffen statt.

Die Herstellung der Polyester kann in Schmelze oder Lösung erfolgen. Die Komponenten werden unter Rühren erhitzt, wobei das entstehende Wasser durch Vakuum, Gasdurchleiten oder azeotropes Abdestillieren entfernt wird. Die Schmelzkondensation erfordert meistens höhere Temperaturen, so daß thermolabile Ausgangsstoffe besser in Lösung unter azeotropem Abdestillieren des Wassers hergestellt werden.

Die Polyesterbildung kann in verschiedener Weise verfolgt werden. Die Menge des abgespaltenen Wassers ist wie Tab. 1 zeigt, ein Maß für den Umsatz. Die Änderung der Konzentration der Ausgangsstoffe während der Polykondensation wird durch die Bestimmung der S. Z. oder der Hydroxylzahl verfolgt.

Ebenso ist es möglich, die Reaktion durch eine physikalische Größe wie zum Beispiel die Viskosität, den Brechungsexponenten oder die Dielektrizitätskonstante zu verfolgen.

Abb. 1 zeigt ein Diagramm, in dem eine Polyveresterung durch die Abnahme der Säurezahl oder die Zunahme der Viskosität verfolgt wird.



Abnahme der Säurezahl (—) und Zunahme der Viskosität (---) bei der Herstellung eines Polyesters.

Abb. 1

Die zu Polyestern führende Polykondensationsreaktion gleicht nicht nur formal einer monofunktionellen Veresterungsreaktion, bei der niedermolekulare Ester entstehen. Auch der Einfluß von Temperatur und Katalysatoren auf die Veresterungsreaktion ist in beiden Fällen gleich.

Bei der Polyveresterung wirken Säuren als Katalysator. Nur werden hier im allgemeinen keine starken anorganischen Säuren verwendet, sondern die noch freien Carboxylgruppen der Dicarbonsäuren selbst katalysieren unter den Reaktionsbedingungen die Veresterung.

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer funktionellen Gruppe ist unabhängig von der Größe des Moleküls, an das sie gebunden ist. Durch dieses Prinzip der gleichen Reaktionsfähigkeit aller funktionellen Gruppen

wird die Reaktionskinetik der Polyesterbildung relativ einfach.

Die Polyveresterung läßt sich dadurch verfolgen, daß die Geschwindigkeit gemessen wird, mit der die Carboxylgruppen aus dem Veresterungsgemisch verschwinden:

$$-\frac{dc}{dt} = k [\text{COOH}]^2 [\text{OH}].$$

Da die Carboxylgruppen gleichzeitig als Veresterungskatalysatoren funktionieren, erscheint ihre Konzentration auf der rechten Seite der Gleichung in der Potenz.

Werden äquivalente Mengen Carboxylgruppen und Hydroxylgruppen beide in der Konzentration c eingesetzt, so erhält man aus obiger Gleichung

$$-dc/dt = k \cdot c^3.$$

Diese Polyveresterung stellt also eine Reaktion dritter Ordnung dar. Integriert man über die Reaktionsdauer zwischen der Anfangskonzentration c_0 und der Endkonzentration c an funktionellen Gruppen, so ergibt sich

$$2 k t = \frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2}.$$

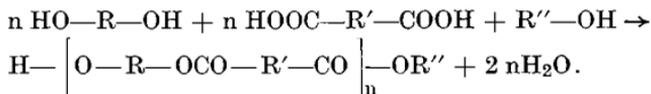
Es ist zweckmäßig in diesen Ausdruck den Umsatz an funktionellen Gruppen p zur Zeit t als weiteren Parameter einzuführen. Dann erhält man

$$c = c_0 (1 - p)$$

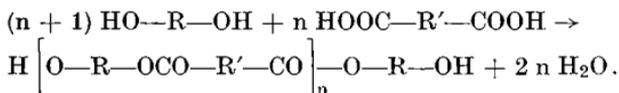
$$2 c_0^2 k t = 1/(1 - p)^2 - 1.$$

Diese Gleichung gibt für die Polyesterbildung die Beziehung zwischen dem Umsatz und der Ausgangskonzentration an funktionellen Gruppen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit wieder.

Ein entstehendes Polyesteremolekül (siehe letzte Gleichung) enthält noch als Endgruppen eine reaktionsfähige Hydroxyl- und Carboxylgruppe. Dieser Polyester ist also noch reaktionsfähig und kann zu einem Polyesteremolekül höheren Molekulargewichtes weiterkondensieren. Dieses ist manchmal ein Nachteil, da sich durch das Weiterkondensieren mit dem zunehmenden Molekulargewicht auch die Eigenschaften des Polyesters ändern. Um eine Weiterkondensation zu verhindern und dadurch das Molekulargewicht und die Eigenschaften des Polyesters zu stabilisieren, muß eine der Endgruppen blockiert werden. Dieses kann durch Zugabe einer monofunktionellen Verbindung erreicht werden:



Dasselbe läßt sich durch Überschuß einer der bifunktionellen Reaktionspartner erreichen:



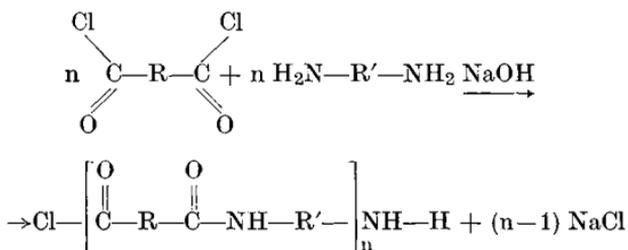
In beiden Fällen wird ein Polyester erhalten, dessen eine Endgruppe blockiert ist und der dadurch stabilisiert ist. Wie aus den Formeln zu ersehen ist, bestimmt die Menge der zugesetzten monofunktionellen Verbindung oder des Überschusses des einen Reaktionspartners den Polykondensationsgrad oder das Molekulargewicht des Polyesters.

Der Polykondensationsgrad kann nach folgender Formel errechnet werden:

$$P = \frac{\text{Mole bifunktionelle Verbindung}}{\text{Mole monofunktionelle Verbindung}} + 1$$

Wie stark durch eine solche Molekulargewichtsstabilisierung das Molekulargewicht gedrückt werden kann, geht daraus hervor, daß der Durchschnittspolymerisationsgrad bei annähernd 100 %igem Umsatz von ca. 1000 auf ca. 100 absinkt, wenn der Anteil an stabilisierenden Gruppen von 0,1 auf 1 Molprozent erhöht wird. Es ist daher verständlich, daß bei der Polykondensation hohe Molekulargewichte nur dann erreicht werden können, wenn beide Reaktionspartner im stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt werden, keine Verunreinigungen durch monofunktionelle Verbindungen vorliegen und keine monofunktionell verlaufenden Nebenreaktionen stattfinden.

Eine besonders schonende Methode zur Herstellung von Polykondensaten ist die Grenzflächenpolykondensation. Das Prinzip der Methode soll an der Umsetzung einer Dicarbonsäure mit Diaminen erläutert werden. Der eine Reaktionspartner ist ein reaktionsfähiges Derivat der Dicarbonsäure, beispielsweise ein Dicarbonsäuredichlorid, das mit einem Diamin in Gegenwart von Alkalihydroxid nach dem Prinzip der Schotten-Baumann-Reaktion zu einem Polyamid polykondensiert wird:



Diese Reaktion erfolgt an der Grenzfläche zweier nicht miteinander mischbarer Flüssigkeiten. Das Säurechlorid wird in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel wie Tetrachlorkohlenstoff, Xylol oder Hexan gelöst, die Amin- oder Alkohol-Kompo-

nente zusammen mit der zur Neutralisation der entstehenden Säure notwendigen Base in Wasser. Die beiden Lösungen werden entweder übereinander geschichtet, oder durch Rühren ineinander dispergiert. Dabei findet an der Grenzfläche in der organischen Phase die Polykondensationsreaktion statt. Die Reaktion ist unter den gewählten Bedingungen nicht reversibel. Gegenüber einer Schmelzkondensation läuft die Grenzflächenpolykondensation bereits bei Zimmertemperatur mit erheblich größerer Geschwindigkeit ab. Mit dieser Methode können Polykondensate solcher Ausgangsstoffe hergestellt werden, die unter den Bedingungen der Schmelzkondensation nicht thermostabil sind und auch solche Polykondensate, die einen so hohen Schmelzpunkt besitzen, daß sie unter den Bedingungen der Schmelzkondensation nicht herstellbar sind, wie z. B. Polyamide der Terephthalsäure.

Ein weiterer Vorteil ist, daß die Komponenten, um hohe Molekulargewichte zu erzielen, nicht stöchiometrisch äquivalent und nicht in extremer Reinheit wie bei der Schmelzkondensation eingesetzt werden müssen. Nachteilig ist die schwierige Aufarbeitung des Polykondensates, das in Form eines lockeren, sowohl Wasser als auch das organische Lösungsmittel enthaltenden Produktes anfällt.

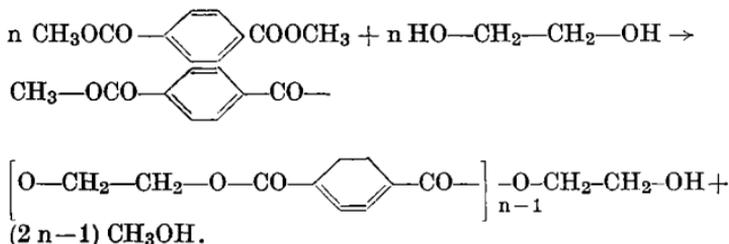
1. Polyester

Die aus aliphatischen Dicarbonsäuren und Dialkoholen hergestellten linearen Polyester, die von Carothers ausführlich untersucht wurden, sind Stoffe mit niedrigem Schmelzpunkt (50° – 100°). Sie zeigen gute Löslichkeit und sind auf Grund ihrer Hydrophilie leicht verseifbar. Diese für viele Anwendungsgebiete ungünstigen Eigenschaften der Polyester können durch zwei Variationen verbessert werden:

1. Verwendung solcher Komponenten, die die linearen Polyester unlöslicher und hydrophober machen,

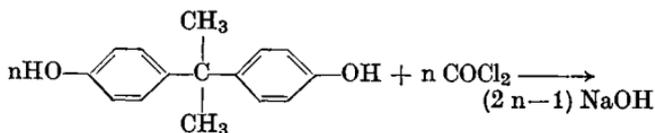
2. Vernetzung der linearen Polyesterketten.

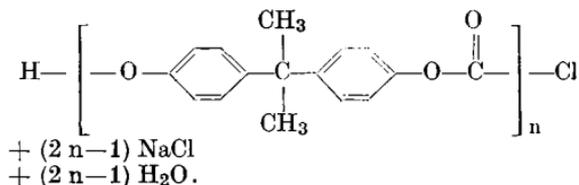
Durch Verestern der Terephthalsäure mit Äthylenglykol wird ein Polyester erhalten, der bei 265° schmilzt und aus der Schmelze zu Fäden versponnen werden kann, die durch Verstrecken gute textile Eigenschaften erhalten. Dieser Polyester ist unter der Bezeichnung *Terylen*, *Diolen* oder *Trevira* einer der wichtigsten synthetischen Faserstoffe. Der Polyester wird nicht aus der Terephthalsäure direkt, sondern aus dem Dimethylester durch Umestern mit Äthylenglykol hergestellt.



Dieser Weg wird deshalb gewählt, weil die Veresterung der Terephthalsäure mit Glykol wegen der Unlöslichkeit der freien Säure schwierig ist. Wegen ihrer technischen Bedeutung ist diese Reaktion umfassend untersucht worden; sie ist die bestuntersuchte Umesterungsreaktion.

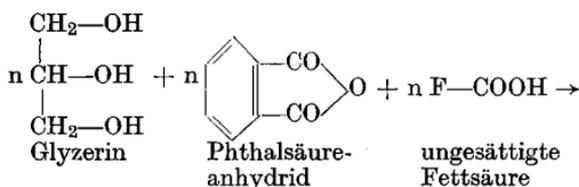
Eine weitere Gruppe linearer Polyester mit aromatischen Resten in der Kette sind die Polycarbonate, die aus Dioxydiphenylpropan und Kohlensäurederivaten, wie Phosgen oder Kohlensäureestern, entstehen.



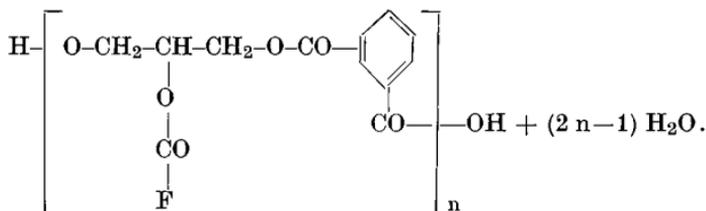


Die erhaltenen Polyester sind ebenfalls hochschmelzend ($220^\circ - 230^\circ$), hydrophob und zeigen gute mechanische Eigenschaften. Die ungewöhnlichen Eigenschaften dieser linearen Polyester im Vergleich zu den aus aliphatischen Dicarbonsäuren erhaltenen Polyestern beruht auf dem Einbau aromatischer Ringe in die Polyesterkette.

Von besonderer technischer Bedeutung sind Polyester, die aus Glycerin, Phthalsäureanhydrid und ungesättigten Fettsäuren trocknender Öle hergestellt werden. Sie werden als ölmofizierte Alkydharze bezeichnet. Der Aufbau dieser Polyester geht aus folgendem Schema hervor:



(F = Rest einer ungesättigten Fettsäure)



Die Alkydharze werden durch eine Veresterungsreaktion hergestellt. Dabei wird Glycerin mit Phthal-