

1. Freiradikalische Polymerisation / Substitution

(eigentlich **Additionspolymerisation**, aber Mechanismus: Radikal-Kettenreaktion)

Bei der **freiradikalischen Polymerisation** reagiert ein **Alken-Monomer (C=C-Doppelbindung)** über **Radikalstart, -kettenwachstum und -abbruch** zu einem Polymer.

Hier gibt es *keine Kondensation, keine funktionellen Gruppen, keine Abspaltung kleiner Moleküle*.

✓ Allgemeines Prinzip

- Monomer: mindestens eine **C=C-Doppelbindung**
- Kettenstart durch Peroxide, Azo-Verbindungen (z. B. AIBN)
- Wachstum über **radikalische Addition**
- Abbruch durch Disproportionierung oder Rekombination

✓ Typische Monomerklassen

Klasse	Beispiele Monomere	Produkt
Alken-Polymere	Ethylen, Propylen	PE, PP
Vinylpolymere	Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylacetat	PVC, PVF, PVAc
Acrylderivate	Acrylsäure, Acrylate, Methacrylate	PMMA, Polyacrylate
Styrol-Derivate	Styrol	Polystyrol (PS)
1,3-Diene	Butadien, Isopren	Kautschuke (SBR, NR)

✓ Mechanismusmerkmale

- keine Abspaltung von H_2O/HCl
- nur **C–C-Einfachbindungen** bilden das Rückgrat
- Reaktion: **Additionspolymerisation**, nicht Polykondensation
- Irreführender Begriff „*Substitution*“ wird manchmal im Schulkontext genannt, weil Radikale H-Atome abstrahieren können → aber **Polymerwachstum ist Addition**.

☐ 2. Polyaddition (Polyadditionsreaktionen)

Anders als Polykondensation:

- ☐ **keine Abspaltung kleiner Moleküle**,
- ☐ aber **Reaktion funktioneller Gruppen** (wie $-NCO$, $-OH$, $-NH_2$).

✓ Wichtigste Polyadditionspolymere

2.1 Polyurethane (PU)

- **Diisocyanat + Diol**
 $-NCO + -OH \rightarrow$ **Urethan-Gruppe** ($-NH-CO-O-$)
- Keine Abspaltung (außer Nebenreaktionen mit Wasser $\rightarrow CO_2$)

Monomerbeispiele:

- MDI, TDI + Polyetherdiol / Polyesterdiol
Produkte: Schäume, Elastomere, Lacke.

2.2 Polyharnstoffe (Polyurea)

- **Diisocyanat + Diamin**
 $-NCO + -NH_2 \rightarrow$ **Harnstoffgruppe** ($-NH-CO-NH-$)
Sehr schnelle Reaktion \rightarrow Spray-Coatings, Dichtstoffe.

2.3 Epoxidharze (Duroplaste)

- **Epoxidharz + Härter (Amin oder Anhydrid)**
Epoxidring öffnet sich \rightarrow Polyaddition
Keine Kondensationsprodukte.

Typische Monomere:

- Bisphenol-A-Diglycidylether (DGEBA) + Diamine
Produkte: duroplastische Harze, Kleber.

2.4 Polythiourethane (Seltener)

- Polyisocyanat + Thiol ($-\text{SH}$)
Führt zu *thio-urethans* (stark vernetzt, optische Anwendungen)

Erweiterte Gesamttabelle aller wichtigen Polymerisationsarten

Reaktionstyp	Funktionelle Gruppen	Abspaltung?	Typische Polymere
Polykondensation	$-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{Si}-\text{OH}$	✓Ja (H_2O , HCl ...)	Polyester, Polyamide, Phenoplaste, Silikone
Polyaddition	$-\text{NCO} + -\text{OH} / -\text{NH}_2$ / Epoxid + Härter	✗Nein	Polyurethane, Polyharnstoffe, Epoxidharze
Freiradikalische Polymerisation (Additionspolymerisation)	$\text{C}=\text{C}$ Doppelbindung	✗Nein	PE, PP, PVC, PS, PMMA, Kautschuk

Polykondensation bedeutet:

Funktionelle Gruppen reagieren unter Abspaltung kleiner Moleküle (H_2O , HCl , NH_3 , MeOH ...).

Die folgenden Kombinationen decken alle üblichen Fälle ab.

<p>1. Bildung von Polyestern Funktionelle Gruppen: Carbonsäure + Alkohol 1.1. Zweifunktionelle Monomere (AB-Typ)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Hydroxycarbonsäuren z. B. $\text{HO}-\text{R}-\text{COOH}$ → Polyester (z. B. Polymilchsäure) <p>1.2. A-A + B-B Typ</p> <ul style="list-style-type: none"> • Diol + Dicarbonsäure $\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{HOOC}-\text{R}'-\text{COOH}$ → Polyester (z. B. PET) • Diol + Carbonsäurechlorid $\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{ClOC}-\text{R}'-\text{COCl}$ → Polyester, Nebenprodukt HCl <p>2. Bildung von Polyamiden Funktionelle Gruppen: Carbonsäure + Amin 2.1. AB-Typ</p> <ul style="list-style-type: none"> • Aminocarbonsäuren $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH}$ → Polyamide (z. B. Nylon-6 aus ϵ-Aminocaprinsäure) <p>2.2. A-A + B-B Typ</p> <ul style="list-style-type: none"> • Diamin + Dicarbonsäure $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2 + \text{HOOC}-\text{R}'-\text{COOH}$ → Polyamid (Nylon-6,6) • Diamin + Carbonsäurechlorid $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2 + \text{ClOC}-\text{R}'-\text{COCl}$ → Polyamid, Nebenprodukt HCl <p>•</p> <p>3. Bildung von Polyestern oder Polyamiden mit bifunktionellen Monomeren</p> <ul style="list-style-type: none"> • Diisocyanat + Diol → Polyurethane (genauer: Polyurethan durch Polyaddition, aber oft in Polykondensation-Listen aufgeführt, da H_2O abgespalten werden kann) • Diisocyanat + Diamin → Polyharnstoffe (Urea-Polymere) 	<p>4. Bildung von Polyacetal-Polymeren</p> <ul style="list-style-type: none"> • Diol + Dialdehyd $\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{OHC}-\text{R}'-\text{CHO}$ → Polyacetale ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$) • Aldehyd + Alkohol (AB- oder A-A/B-B) z. B. Formaldehyd + Diol → Polyoxymethylen-Derivate <p>5. Bildung von Polysiloxanen (Silikone) Dies sind formal Polykondensationen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Dihydroxysilane + Dialkoxysilane $\text{HO}-\text{SiR}_2-\text{OH} + \text{RO}-\text{SiR}_2-\text{OR}'$ → $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ Silikon-Polymere + ROH • Chlorsilane + Wasser $\text{Cl}-\text{SiR}_2-\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Siloxan} + 2 \text{HCl}$ <p>6. Dx (Phenoplaste) Klassische Polykondensate:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Phenol + Formaldehyd → Novolake oder Resole (unter H_2O-Abspaltung) <p>7. Bildung von Melamin-Formaldehyd-Harzen</p> <ul style="list-style-type: none"> • Melamin (mehrfunktionell: $3 \times \text{NH}_2$) + Formaldehyd → duroplastische Harze <p>8. Bildung von Harnstoff-Formaldehyd-Harzen</p> <ul style="list-style-type: none"> • Harnstoff ($2 \times \text{NH}_2$) + Formaldehyd → Duroplaste für Klebstoffe, Pressmassen
---	---

- **Diisocyanat + Wasser** (Folgeprodukte)
→ ebenfalls Polyharnstoff-Strukturen

Übersicht als kompakte Tabelle

Polymerklasse	Reaktive funktionelle Gruppen
Polyester	Diol + Dicarbonsäure / Hydroxycarbonsäure
Polyamid	Diamin + Dicarbonsäure / Aminocarbonsäure
Polyurethan	Diisocyanat + Diol (meist Polyaddition)
Polyharnstoff	Diisocyanat + Diamin
Polyacetale	Diol + Dialdehyd
Polysiloxane	Silanol + Alkoxysilan / Chlorsilan
Phenoplast	Phenol + Formaldehyd
Aminoplaste	Melamin + Formaldehyd / Harnstoff + Formaldehyd

1. Beispiele für Monomere zur Bildung von Polyestern

Beispiel 1: PET (Polyethylenterephthalat)

- **Ethandiol** (1,2-Ethandiol, *Ethylenglykol*)
- **Terephthalsäure** (oder Dimethylterephthalat) → ergeben zusammen **PET**.

Beispiel 2: PLA (Polymilchsäure)

- **Milchsäure** (2-Hydroxypropansäure, $\text{HO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$)
→ AB-Monomer (Hydroxycarbonsäure) → ergibt **Polylactid / PLA**.

Beispiel 3: Polybutylenterephthalat (PBT)

- **1,4-Butandiol**
- **Terephthalsäure** → ergibt **PBT**.

2. Beispiele für Monomere zur Bildung von Polyamiden

Beispiel 1: Nylon-6,6

- **Hexandiamin** (1,6-Hexandiamin)
- **Adipinsäure** (Hexandicarbonsäure) → ergeben **Polyamid 6,6**.

Beispiel 2: Nylon-6

- **ϵ -Aminocaprinsäure** (6-Aminocaprinsäure)
AB-Monomer mit $-\text{NH}_2$ und $-\text{COOH}$

→ ergibt **Polyamid 6**.

Beispiel 3: Nylon-12

- **ω -Aminododecansäure** (12-Aminododecansäure) → ergibt **Polyamid 12**.

3. Beispiele für Monomere zur Bildung von Polyurethanen

Beispiel 1: Weiche PU-Schäume

- **Toluylendiisocyanat (TDI)**
- **Polyetherdiol** (z. B. Poly(propylenglykol)) → ergibt flexible **PU-Schäume**.

Beispiel 2: Harte PU-Schäume

- **Methyldiphenyldiisocyanat (MDI)**
- **Polyesterdiol** (z. B. Adipinsäure-Ethylenglykol-Polyester) → ergibt harte **PU-Schäume / Harze**.

Beispiel 3: Elastische Polyurethane

- **Hexamethylendiisocyanat (HDI)**

- **1,4-Butandiol** (als Kettenverlängerer) → ergibt elastische, abriebfeste **PU-Elastomere**.