

Skript zur Vorlesung

Polymerwerkstoffe: Struktur- Eigenschafts- Beziehungen

– nur für den internen Gebrauch bestimmt –

Polymerwerkstoffe: Struktur – Eigenschafts – Beziehungen

1. Einführung in das Fachgebiet
 - Definition, Synthese
 - Strukturprinzipien
 - Besonderheiten der Polymerwerkstoffe
2. Grundlagen der Polymersynthesen
 - Grundbegriffe
 - Polymerisation
 - Polykondensation
 - Polyaddition
3. Übersicht über die wichtigsten Polymerwerkstoffe, deren Darstellung und Gebrauchseigenschaften
 - Einteilung der Polymere
 - Abgewandelte Naturstoffe
 - Thermoplaste
 - Duromere
 - Einfluss von Zusätzen
 - Elastomere
 - Anorganische Polymere
4. Strukturprinzipien
 - Molekulare Strukturen
 - Globale Struktur (Kettenlänge, Verzweigung, Vernetzung)
 - Lokale Struktur (Konstitution, Konfiguration, Konformation)
 - Grundlagen der Polymerkettenstatistik
 - Übermolekulare Strukturen
 - Nebenvalenzbindungen / zwischenmolekulare Kräfte
 - Kristalline Strukturen
 - Copolymere
 - Polymermischungen
 - Verbunde

5. Molekulares Bewegungsverhalten und Viskoelastizität

- Thermisch-mechanische Zustandsbereiche
- Kriechverhalten, Spannungsrelaxation
- Rheologische Ersatzmodelle
- Dynamisch-mechanisches Verhalten
- Glasübergang
- Zeit-Temperatur-Äquivalenz
- Masterkurven
- Struktur- und Füllstoffeinfluss
- Anwendung: Materialforschung am Reifen (Reifenpolymere, Füllstoffe, Vulkanisation)

6. Ausgewählte Themen zu Polymerwerkstoffen

- Elastomere
 - Energie- und Entropieelastizität
 - Phänomenologische Modellierung des hochelastischen Materialverhaltens
 - Netzwerktheorien
 - Hochleistungselastomere
 - Thermoplastische Elastomere
- Grundlagen der Bruchmechanik polymerer Werkstoffe
 - Spannungskonzentration an Kerben
 - Beanspruchungszustand an Rissen
 - Energiefreisetzungsrates
 - Bruchphänomene bei Polymeren
- Polymerblends
 - Definitionen, Vorteile, Herstellung
 - Thermodynamik von Polymermischungen
 - Charakterisierung des Mischungszustandes
 - Mischbare Polymerblends
 - Heterogene Polymerblends
- Morphologischer Aufbau polymerer Werkstoffe

Praktikum

- Versuch 1:
Spritzgießen von thermoplastischen Kunststoffen
- Versuch 2:
Extrusion von thermoplastischen Kunststoffen
- Versuch 3:
Mechanische Charakterisierung von Polymeren
- Versuch 4:
Dynamisch-mechanische Charakterisierung
- Versuch 5:
Charakterisierung polymerer Werkstoffe durch dynamische Differenzkalorimetrie
- Versuch 6:
FTIR-Spektrometrie an Polymeren
- Versuch 7:
Bestimmung der Kontaktwinkel und Oberflächenenergien an Polymeroberflächen
- Versuch 8:
Spärolithische Kristallisation teilkristalliner Polymerer – Bestimmung der Spärolithstruktur von linearem Polyethylen am AFM
- Versuch 9:
Modellierung des Deformationsverhaltens elastomerer Werkstoffe
- Versuch 10:
Schmelzmischungen von thermoplastischen Kunststoffen

Literatur

Einführungen

- W. Schatt, H. Worch, Werkstoffwissenschaft, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart, 1996

W. Hellerich, G. Harsch, S. Haenle, Werkstoffführer Kunststoffe, Carl Hanser Verl., München, Wien, 2000

A. Frank u. K. H. Biederbick, Kunststoff-Kompendium, Vogel, Würzburg, 1990

Lehrbücher

- G. Menges, Werkstoffkunde Kunststoffe, Carl Hanser Verl., München, Wien, 1990
- G. W. Ehrenstein, Polymer-Werkstoffe, Carl Hanser Verl., München, Wien, 1999
- F. R. Schwarzl, Polymermechanik, Springer, Berlin, 1990

M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, Makromolekulare Chemie, Birkhäuser Verl., Basel, Boston, Berlin, 1993

H. Dominghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, VDI-Verl. Düsseldorf, 1998

O. Schwarz, Kunststoffkunde, Vogel, Würzburg, 2000

Sammelwerke

- H. Batzer, Polymere Werkstoffe, Georg Thieme Verl., Stuttgart/New York, 1984 (3 Bände)
- G. W. Becker, D. Braun, B. Carlowitz, Die Kunststoffe: Chemie, Physik, Technologie, Carl Hanser Verl., München, 1990 (Kunststoff-Handbuch, Band I)

H.-G. Elias, Makromoleküle, Hüthig & Wepf Verl. Basel, Heidelberg, New York, 1990/1992 (2 Bände)

- H. Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch, Carl Hanser Verl., München, Wien, 1998

Spezialliteratur, Monographien, Zeitschriften

W. Michaeli, Einführung in die Kunststoffverarbeitung, Carl Hanser Verl., München, Wien, 1992

W. Michaeli, Greif, Kaufmann, Vossebürger, Technologie der Kunststoffe, Carl Hanser Verl., München, Wien, 1992

W. Michaeli, M. Wegener, Einführung in die Technologie der Verbundwerkstoffe, Carl Hanser Verl., München, Wien, 1990

M. Fedtke, Reaktionen an Polymeren, Dt. Verl. f. Grundstoffindustrie, Leipzig, 1985

H.-J. Jacobasch, Oberflächenchemie faserbildender Polymerer, Akad.-Verl., Berlin, 1984

A. Heger, H. Dorschner, L. Dunsch, B. Ihme, K. Lunkwitz, Technologie der Strahlenchemie von Polymeren, Carl Hanser Verl., München, Wien, 1990

B. Carlowitz, Tabellarische Übersicht über die Prüfung von Kunststoffen, Giesel Verl., 1992

Fachzeitschrift "Kunststoffe", Carl Hanser Verl., München

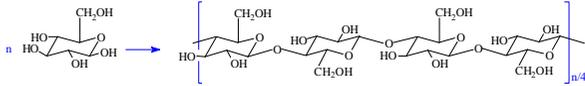
Umfangreiche Zusammenstellung an weiterführender Literatur in Menges.

1 Einführung

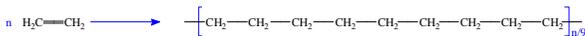
Was sind eigentlich Polymere?

Kettenmoleküle - nahezu synonym: Makromoleküle - Polymere - Kunststoffe

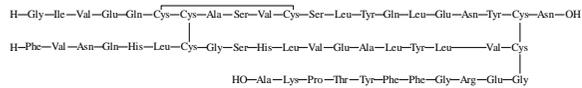
Natürliche Polymere - z. B. Cellulose



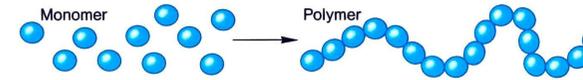
Synthetische Polymere auf Kohlenstoffbasis - z. B. Polyethylen



Makromolekül - z. B. Insulin



Polymere sind Kettenmoleküle



| | |
|--------------------|--------------------|
| <p>natürlich</p> | <p>Cellulose</p> |
| <p>synthetisch</p> | <p>Polyethylen</p> |

- Polymerwerkstoffe

Werkstoffe, deren wesentliche Bestandteile aus solchen makromolekularen organischen Verbindungen bestehen, die synthetisch oder durch Umwandlung von Naturprodukten entstehen.

- Makromoleküle (= Polymere)

bestehen aus vielen, häufig gleichen Grundbausteinen (Monomere)

- Molmasse: $10^4 \dots 10^7$
Monomere faden- oder kettenförmig aneinandergereiht
- ein lineares Makromolekül strebt Knäuelgestalt an
Substituenten seitlich angebunden
- Verzweigungen, Vernetzungen möglich

- Bindekräfte

Makromoleküle werden durch chemische und/oder physikalische Bindekräfte zusammengehalten:

- chemisch gebundene (vernetzte):
Duroplaste, Elastomere, Thermoelaste
- physikalisch gebundene:
Thermoplaste (im Ausnahmefall Thermoelaste)

Arten der Synthese

Polymerisation

Polymeraufbau unter Aufspaltung einer Doppelbindung, meist unter Einsatz von Katalysatoren ohne Entstehung von Nebenprodukten



Polystyren
Polyethylen
Polyvinylchlorid (PVC)
Polyacrylnitril
Polymethylmethacrylat (Plexiglas)

Polyaddition

Polymeraufbau unter Entstehung von stabilen Zwischenprodukten ohne Abspaltung von niedermolekularen Verbindungen



Polyurethan
Epoxidharze

Polykondensation

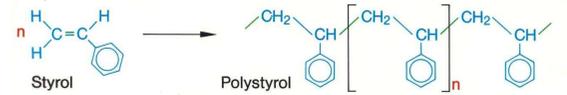
Polymeraufbau unter Freiwerden von niedermolekularen Verbindungen



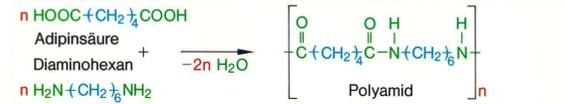
Polyester
Polyamide
Polycarbonat

Polymerisation

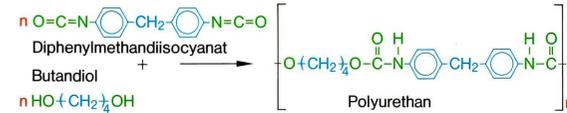
Polymerisation



Polykondensation

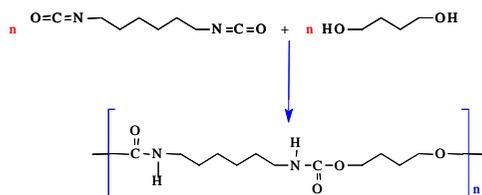


Polyaddition



Polyaddition: Polyurethan

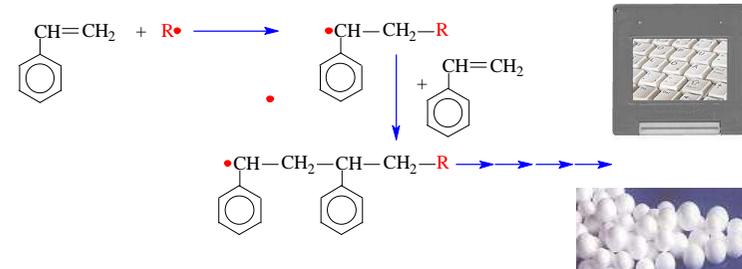
Herstellung von Polyurethan aus Hexan-1,6-diisocyanat und Butan-1,4-diol



Anwendungen von Polyurethan: Armaturen, Wasserhähne, Damenstrümpfe, Seile, Fallschirme, Behälter, als Schaum als Isolierbau im Bauwesen

Polymerisation: Polystyren

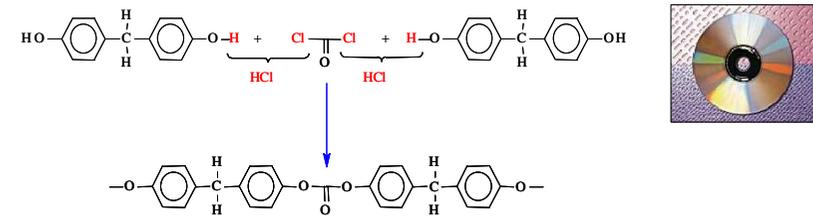
Radikalische Polymerisation von Styren zu ataktischem Polystyren



Anwendungen von Polystyren: Schaumstoff zur Verpackung und Wärmeisolierung

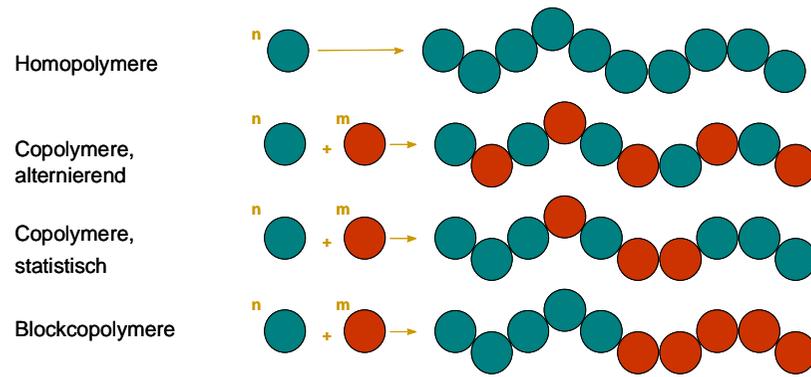
Polykondensation: Polycarbonat

Herstellung von Polycarbonat aus Bisphenol und Phosgen

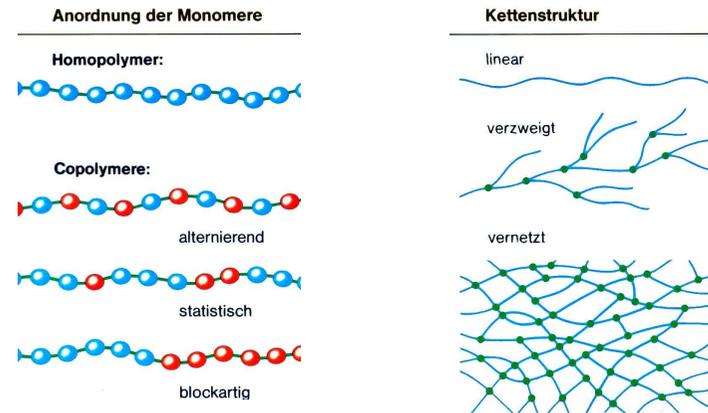


Anwendungen von Polycarbonat: CDs, Mehrweg-Getränkeflaschen

Molekulare Architektur: Anordnung der Monomere



Molekulare Architekturen von Polymeren

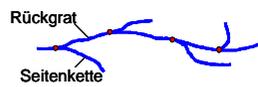


Molekulare Architektur: Kettenstruktur

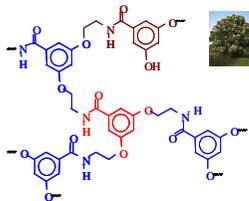
lineare Kettenstruktur



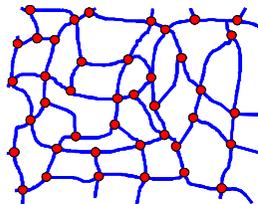
verzweigte Kettenstruktur



Dendrimer



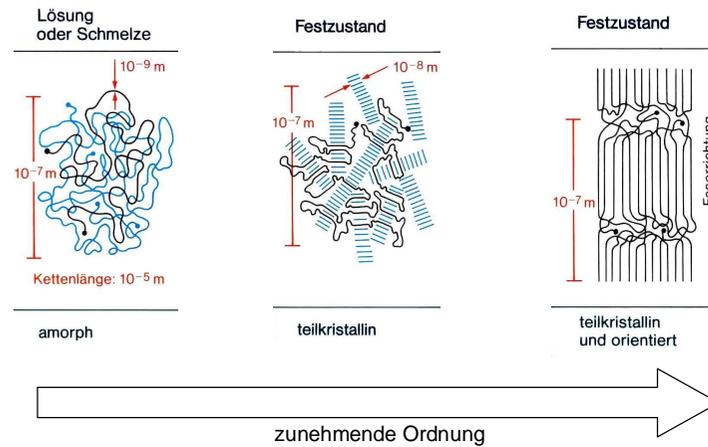
Netzwerk



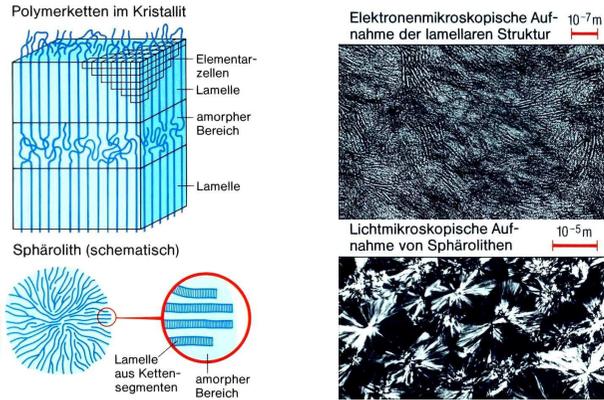
Molekulare Architektur bestimmt die Eigenschaften von Kunststoffen

biegsam-fest-spröde-elastisch

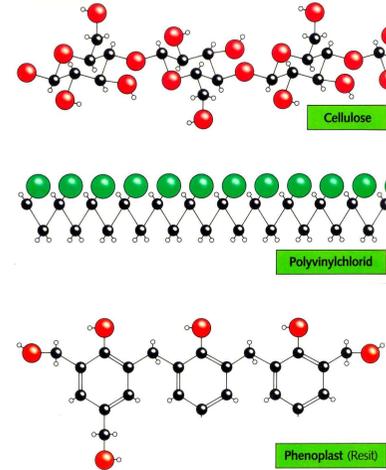
Überstrukturen und Dimensionen von Polymeren



Kristallisation von Polymeren am Beispiel Polypropylen



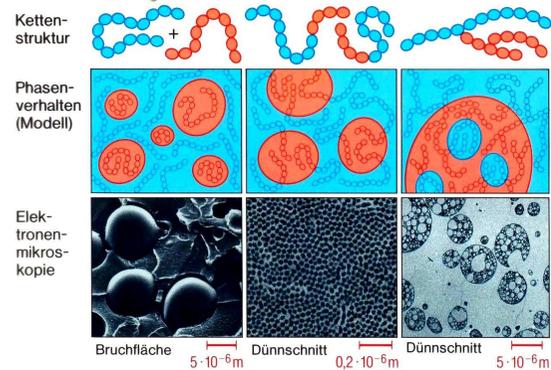
Molekülstrukturen: Modelle



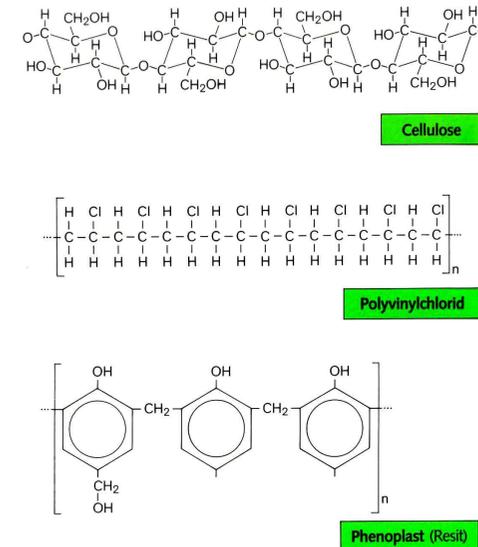
Strukturen von Polymermischungen, Block- und Propfpolymeren

Beispiel:

Polystyrol $\{ \text{CH}_2 - \text{CH} \}$ und Polybutadien $\{ \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \}$

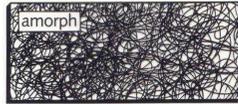


Molekülstrukturen: Strukturformeln



Molekülstrukturen: Ordnungszustände

Thermoplaste

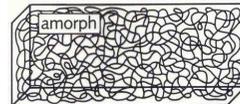


z. B.: Polystyrol (PS)
oder Polyvinylchlorid (PVC)
oder Polycarbonat (PC)



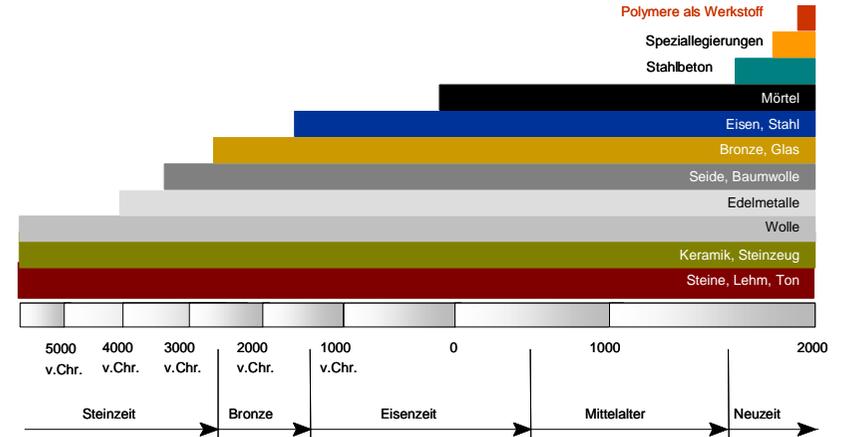
z. B.: Polyethylen (PE HD)
oder Polyamid (PA)
oder Polypropylen (PP)

Duroplaste



z. B.: Phenolharz (PF)
oder ungesättigte Polyester (UP)
oder Epoxidharze (EP)

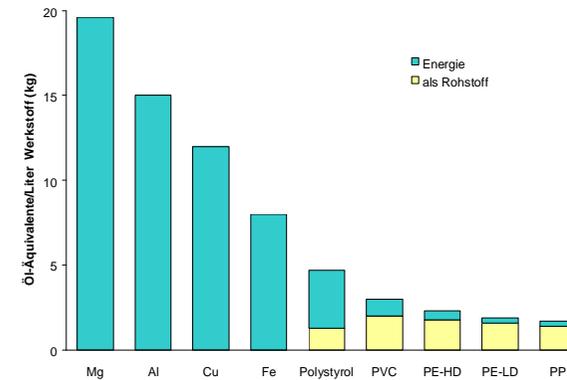
Kunststoffe - jüngste Werkstoffklasse



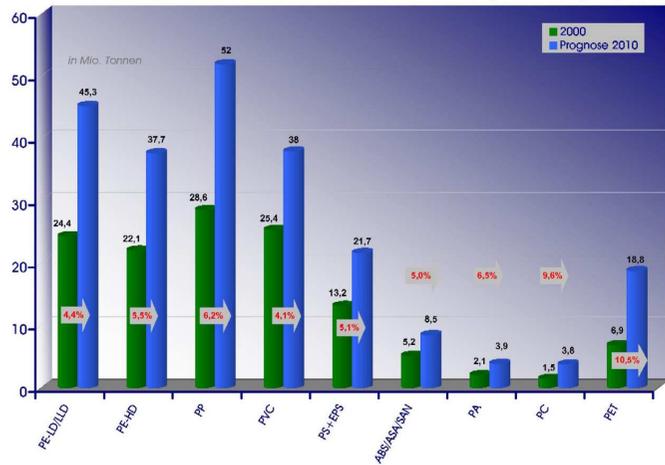
Besonderheiten der Polymerwerkstoffe

- niedrige Dichte: 0,8 ... 2,2 g/cm³
- Flexibilität/Festigkeit: Elastizitätsmoduln z. T. wesentlich niedriger als bei Metallen, gewöhnlich auch Festigkeit
- niedrige Verarbeitungs-Temperatur meist < 250 °C; Sonderfälle < 400 °C relativ geringer Energieaufwand für Werkstoff-Herstellung
- niedrige Leitfähigkeit (Wärme, elektrisch)
- Kunststoffe teilweise transparent
- hohe chemische Beständigkeit
 - Mineralsäuren, Laugen, Salze
 - Bewitterung
 - aber: oft in LM löslich
- Permeation und Diffusion von Gasen möglich (Sonderfall: Membranen)
- Recycling möglich:
 - Wiederverwendung
 - Verwertung (Verbrennen)

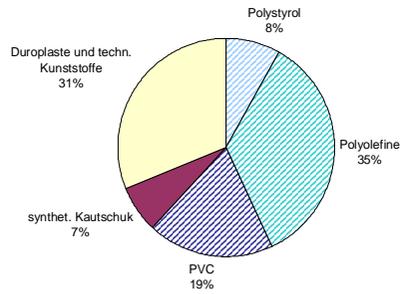
Energiebedarf für die Herstellung von Werkstoffen



Welt-Kunststoffverbrauch 2000 - 2010 (Wachstum p. a.)



Quelle: BASF AG



Anteile der in der amtlichen Statistik ausgewiesenen Erzeugnisgruppen an der gesamten Kunststoffproduktion (wertmäßig) in der BRD (1988)

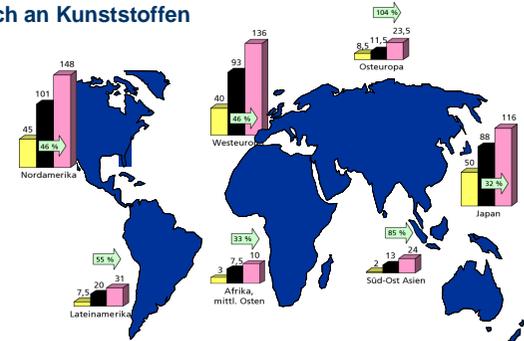
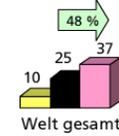
(nach G. Menges)

Produktion und Verbrauch an Kunststoffen

Verbrauch in kg pro Kopf

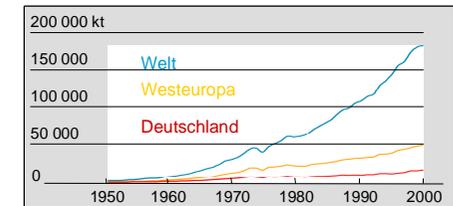
ohne Leime, Dispersionen, Fasern...

1980 2001 2010



Produktion in kt

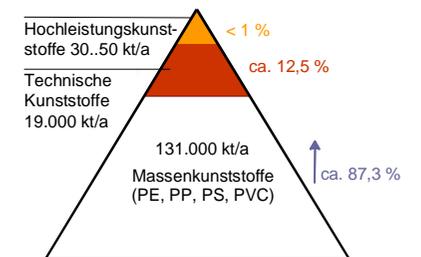
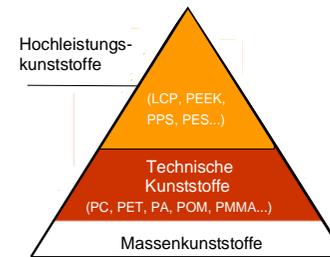
Inkl. Leime, Dispersionen, Fasern...



Welche Kunststoffe werden am meisten produziert: Prognose und Realität

Vorhersage von 1975 für das Jahr 1996

Realität im Jahr 1996



Quelle: P. Barghoorn, U. Stebani: Trends 1997: Makromolekulare Chemie, Nachr.Chem.Tech.Lab. 46 (1998) (2), 232

10 facts about plastics everyone should know...

- Plastics are one of the most resource efficient and versatile materials available to society.
- Plastics make a significant contribution to the vital goals of sustainable development:
 - Social progress: plastics provide affordable products giving more people access to higher standards of living, healthcare and information.
 - Economic development: the plastics industry chain in Europe adds value to society. It employs well over 1.5 million people and generates sales in excess of 159 billion euro.
 - Environment protection: plastics help save resources – fossil fuels and energy. Plastics products save water and food.
- Plastics consume only a tiny fraction – just 4 % – of the world's oil, as feedstock.
- Plastics products in use save oil:
 - 100 kg of plastics parts in cars reduces oil consumption by about 12 million tonnes each year in Europe, reducing CO₂ emissions by 30 million tonnes a year.
 - Plastics help reduce fuel consumption and CO₂ emissions from our homes: the innovative use of plastics can reduce domestic fuel consumption to 3 litres per square metre, compared to an average of 20 litres.
- Plastics are too valuable to waste – even at end-of-life. After serving a useful purpose, plastics can either be recycled or used as an alternative fuel. Plastic waste has a calorific value at least equal to coal and with lower CO₂ emissions.
- Renewable energies rely on plastics: solar panels, wind turbines.
- Over 1 billion people in the world lack access to safe water. Plastics can preserve and distribute water economically, reliably and safely.
- No other material can compete with plastics when it comes to meeting technological demands while preserving resources.
- Plastics are the champions of prevention:
 - Plastics packaging represents 17 % all European packaging and yet packages over 50% of the consumer goods.
 - Over a ten-year period it is estimated that plastics packaging per unit has been reduced by around 28% thanks to technology
 - Without plastics packaging, the weight of packaging would increase four-fold, production costs and energy consumption would be doubled, and waste volume increased by 150%
- Plastics make our lives safer: airbags, seatbelts, baby seats, bike helmets, medical devices... are just some examples.

2 Grundlagen der Polymersynthese

2.1 Grundbegriffe

| | |
|-----------------------|---|
| Monomer | enthält ungesättigte Bindungen oder reaktionsfähige Endgruppen |
| Grundbaustein | dem Monomeren entsprechende Einheit im Makromolekül |
| Strukturelement | kleinste , ständig wiederkehrende Einheit |
| Polymerisationsgrad n | Zahl der Monomere bei gleichartigen Grundbausteinen bzw. der Strukturelemente bei ungleichartigen Grundbausteinen |

Grundbausteine und Strukturelemente einiger Makromoleküle

| Monomer | Grundbaustein | Strukturelement |
|--|---|--|
| CH ₂ =CH ₂ | -CH ₂ -CH ₂ - | -CH ₂ - |
| CH ₂ =CHCl | -CH ₂ -CHCl- | -CH ₂ -CHCl- |
| $\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 \\ + \\ \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH} \end{array} \right]$ | $\left[\begin{array}{c} \text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}- \\ + \\ \text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}- \end{array} \right]$ | $\begin{array}{c} \text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH} \\ \\ \text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}=\text{O} \end{array}$ |

2.2 Polymerisation

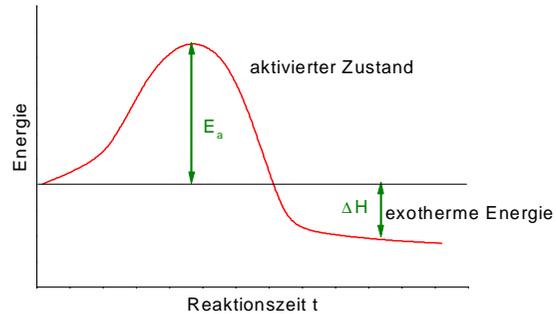
- Monomere mit **Doppelbindung**, z.B. Olefine (Alkene), oder **Dreifachbindung** (Alkine)
- Bindungsenergien:

| | | |
|-----------------|----------------------------|------------|
| Einfachbindung | —C—C— | 350 kJ/mol |
| Doppelbindung | >C=C< | 560 kJ/mol |
| Dreifachbindung | $\text{—C}\equiv\text{C—}$ | 840 kJ/mol |
- Übergang Doppelbindung in Einfachbindung unter Energieabgabe
→ **Polymer ist energieärmerer Zustand**
- Ablauf der Polymerisation über Aufspaltung einer Mehrfachbindung zu 2 freien Valenzen

Ablauf der Polymerisation

Einführung

- Aktivierungsenergie E_a



- Geschwindigkeit der Polymerisation

$$\frac{dc}{dt} = k(1-c)^n$$

c Anteil umgesetzter Monomerer

k Geschwindigkeitskonstante (abhängig von Temperatur)

n Reaktionsordnung (oft = 1)

- 3 Reaktionsschritte

Startreaktion

Wachstumsreaktion

Abbruchreaktion

- wichtigste Reaktionsarten

radikalische Polymerisation

ionische Polymerisation

- bifunktionelle Monomere

polymerisieren zu Thermoplasten

- tri- oder multifunktionelle Monomere

polymerisieren zu netzartigen

Polymeren (Duroplaste)

- Aktivatoren, Initiatoren

lösen Startreaktion aus

- Regler

beenden Wachstumsreaktion

- Einstellung der Molmasse

Verhältnis von Startgeschwindigkeit zu

Wachstumsgeschwindigkeit

Zahl der Aktivatoren

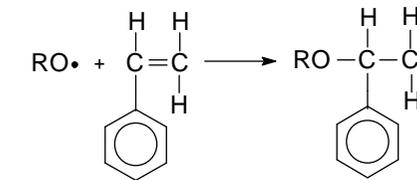
Zahl der Reglermoleküle

Radikalische Polymerisation

- wichtigste Polymerisationsart
- **Aktivatoren** bilden unter Reaktionsbedingungen **Radikale**, die die Doppelbindungen der Monomere aufbrechen

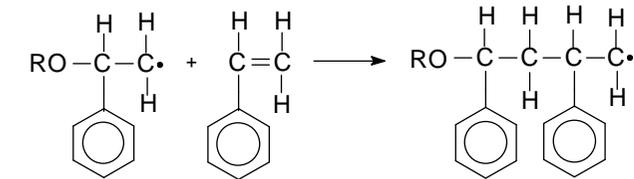
Beispiel

Wärmezufuhr



Radikal Styrol

startende Radikalkette

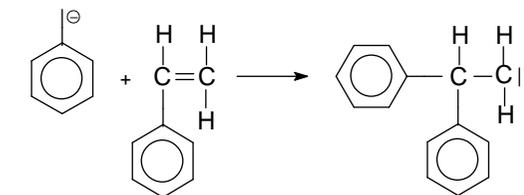


wachsende Radikalkette

Kettenabbruch durch Radikalkombination

Ionische Polymerisation

- Aktivator = Ion

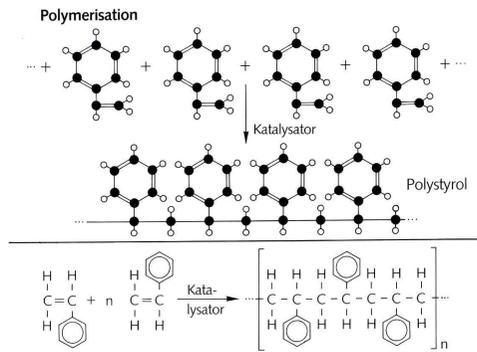
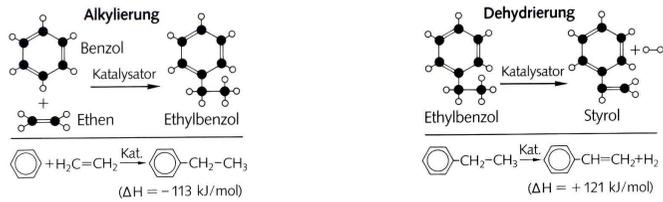


Phenylion

Styrol

startende Kette

Polymerisationsprozess von Styrol: Reaktionsgleichungen

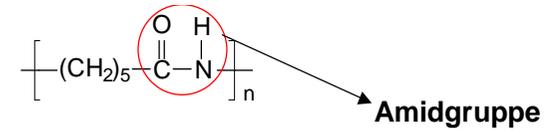
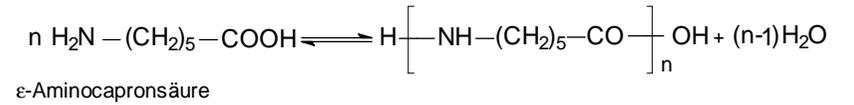


2.3 Polykondensation

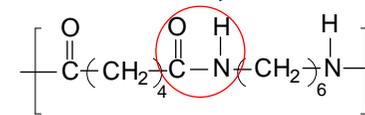
Reaktion von mehrfunktionellen Molekülen unter **Abspaltung niedermolekularer Nebenprodukte** (die entfernt werden müssen, meist H₂O)

- **bifunktionelle** Monomere ergeben immer **unvernetzte** Makromoleküle (Thermoplaste)
- Polykondensation ist **endotherm** und wird durch Abstellen der Wärmezufuhr angehalten; enge Molmassen-Verteilung
- PF, PA, PBT, PET, PC, SI

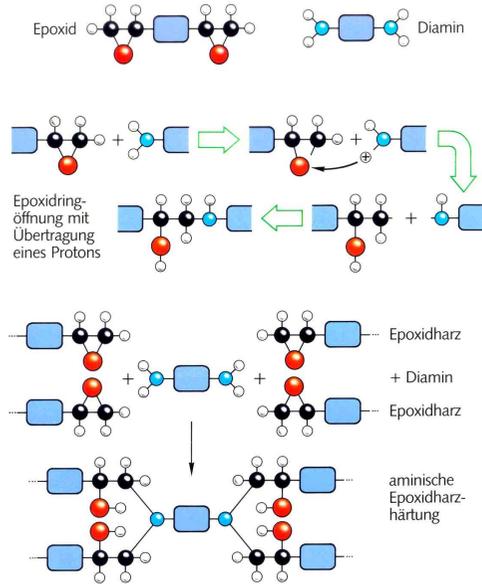
- **Polyamid 6:**



- **Polyamid 66:**



Syntheseverfahren: Polyaddition / Modelle:

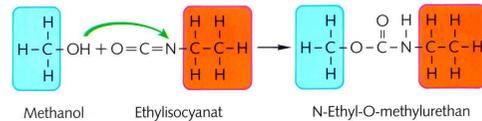


Syntheseverfahren: Polyaddition / Strukturformeln

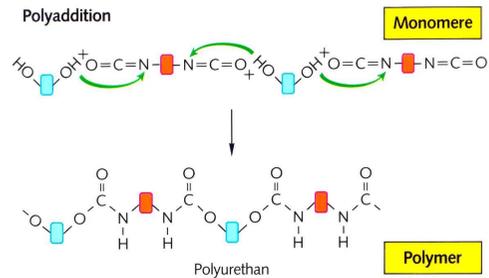
Funktionelle Gruppen

Isocyanat-Gruppe: $-N=C=O$ Hydroxyl-Gruppe: $-OH$

Addition



Polyaddition



3. Übersicht über die wichtigsten Polymerwerkstoffe

3.1 Einführung

- **Thermoplaste** können **wiederholbar** aus **linearen oder verzweigten** Molekülen, **geschmolzen oder gelöst** werden
- **Elastomere** **weitmaschige Vernetzung**, **nicht schmelzbar, nicht löslich, aber quellbar**, kautschukelastischer Zustand
- **Duroplaste (Duromere)** mit zunehmender Vernetzung wird **starke Vernetzung, nicht mehr quellbar**; Werkstoff härter und spröder

| Makromolekül | Polymer | Eigenschaften |
|---------------------|-------------|---|
| linear verzweigt | Thermoplast | löslich schmelzbar bei Raumtemperatur weich bis hart-zäh oder hart-spröde |
| schwach vernetzt | | |
| stark vernetzt | Duroplast | unlöslich unschmelzbar nicht quellbar bei Raumtemperatur gewöhnlich hart |

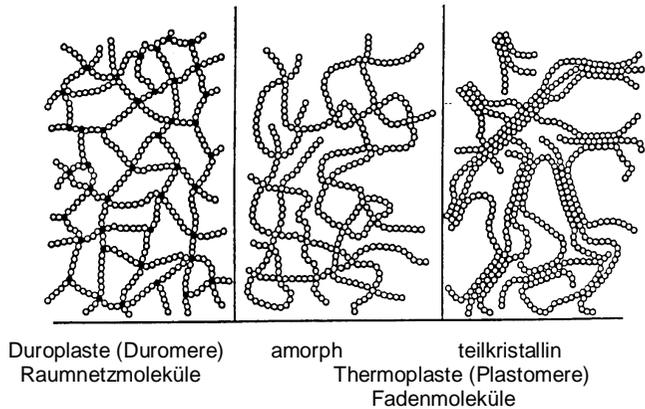
- Kristallisation von Thermoplasten

Makromoleküle können sich bei **regelmäßigem** und linearem **Kettenaufbau** in Teilbereichen aneinanderlegen; **teilkristalline** Thermoplaste

- amorphe Thermoplaste

Makromoleküle; **Transparenz**

ungleichmäßiger Aufbau der (organisches Glas)



(nach G. Menges)

3.2 Abgewandelte Naturstoffe

auf Cellulosebasis

– Vorkommen der Cellulose:

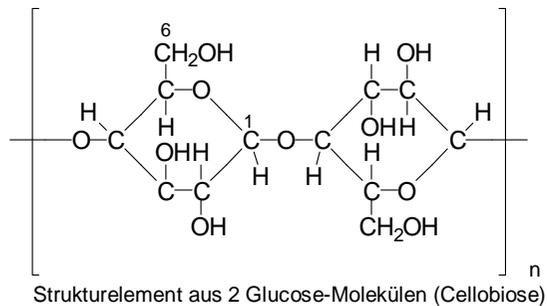
Baumwolle, Jute, Flachs, Hanf

Holz
Stroh

fast reine Cellulose

40 ... 50%
30 %

– Struktur



– **Kristallitbildung**; wegen starker H-Brücken (OH-Gruppen) ist Cellulose **nicht formbar**

– **Celluloseester**: als formbare Polymerwerkstoffe sind die Celluloseester interessant
Umsetzung von –OH mit Säuren zu –OR

- Celluloseacetat CA R= -CO-CH₃
- Cellulosepropionat CP R= -CO-CH₂-CH₃
- Celluloseacetobutyrat CAB R= -CO-CH₂-CH₂-CH₃/CO-CH₃

Besonderheiten

alle drei **amorph, thermoplastisch**
 enthalten Weichmacher
glasklar
hohe Zähigkeit
 geringe elektrostatische Aufladung
große Wasseraufnahme
 nicht lebensmittelecht (Weichmacher)

Anwendung

Brillengestelle
 Fahrzeuge (Leuchten)
 Werkzeuggriffe
 Armaturengriffe
 Spielwaren
 Käämme

- Cellulosenitrat: mit Nitriersäure
Substitutionsgrad 2,25 ... 2,6

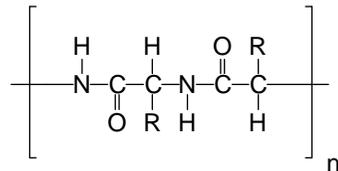
Fotofilme
 Nitrolacke
Celluloid (Campher als Weichmacher, "Zellhorn")

– **Celluloseether**: Alkalisieren mit NaOH und Verethern mit Monochlorverbindungen

- Carboxymethylcellulose
- Methylcellulose
- Hydroxyethylcellulose

auf Proteinbasis

- aus **Milcheiweiß** (Casein)



Eiweißbausteine
(2 α -Aminosäure-Moleküle)

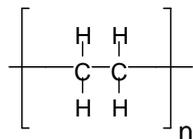
- **Eiweißbausteine** durch Vernetzungsreaktion in Polymerwerkstoff umgewandelt: Umsetzung der Aminogruppe mit **Formaldehyd** (analog Polykondensation)
- **Kunstthorn** (mit Weichmacher): Knöpfe, Spangen, Caseinwolle

3.3 Thermoplaste

3.3.1 Polyolefine

Polyolefine (fachsprachlich: *Polyalkene*) sind Polymere, die aus Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_{2n} mit einer Doppelbindung (Ethylen, Propylen, Buten-1, Isobuten) aufgebaut sind. Polyolefine sind teilkristalline Thermoplaste die sich leicht verarbeiten lassen. Sie zeichnen sich durch gute chemische Beständigkeit und elektrische Isoliereigenschaften aus. Polyolefine sind die wichtigste Kunststoffgruppe.

Polyethylen, PE



- Typen:

PE - LD (low density) verzweigt, Dichte < 0,94 g/cm³
PE - LLD (linear low density) linear
PE - HD (high density) linear, Dichte > 0,94 g/cm³

- Herstellung:

- **Hochdruckverfahren**; Polymerisation von Ethylen bei 2000 bar, 200 °C;
Produkt **verzweigt** und relativ weich
- **Niederdruckverfahren nach Ziegler**: Polymerisation durch Einleiten von Ethylen in Aufschwemmung von metallorgan. Mischkatalysatoren (TiCl₄ + Al-Alkyl) bei 1 ... 50 bar und 20 ... 150 °C;
Produkt **linear**
- Verbreiterung des Eigenschaftsspektrums über Metallocenkatalyse

- Eigenschaften

unpolar

Kristallinität PE-LD 40 ... 55 %, PE-HD 60 ... 80 %; milchig weiß
mechanische Eigenschaften abhängig von M und Kristallinität;
elektrostatische Aufladbarkeit

obere Gebrauchstemperatur PE-LD 60 °C
PE-HD 95 °C

beständig gegen verdünnte Säuren und Laugen sowie viele organische LM
nicht beständig gegen Oxidationsmittel, Kohlenwasserstoffe (Quellung),
Sonnenbestrahlung (Versprödung)
gasdurchlässig
lebensmittelecht
Spannungsrißbildung
schlecht klebbar
verschweißbar

mit Erhöhung der Kristallinität steigen

Dichte, Wärmeformbeständigkeit, Steifigkeit, Festigkeit

mit Erhöhung der Kristallinität sinken

Schlagzähigkeit, Quellbarkeit, Gasdurchlässigkeit und Transparenz

- Anwendung: sehr breit

Maschinen- und Fahrzeugbau
E-Technik
Bauwesen
Spielzeug

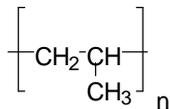
– Spezialsorten

- **ultrahochmolekulares PE**
PE-HD-UHMW
für Lager, Zahnräder, verschleißfeste Materialien
hohe Schlag- und Kerbschlagzähigkeit
- **vernetztes PE**
Vernetzung mit **Peroxid** im Werkzeug bei 200 °C oder durch **energiereiche Strahlung**
Erhöhung Zeitstandfestigkeit, Schlagzähigkeit, Spannungsrißbeständigkeit
kurzzeitig Gebrauchstemperaturen bis 200 °C
E-Technik, Heißwasserleitungen, Ummantelung für Hochspannungskabel

– Copolymere

- **EVA** (Vinylacetat 1 ... 30 %)
mit zunehmendem VA-Gehalt steigen **Flexibilität**, Zähigkeit in Kälte, Spannungsrißbeständigkeit und Transparenz,
Schmelz-T. sinkt;
Tiefkühlverpackungen, Dichtungen

Polypropylen, PP



– Herstellung

insbesondere **Niederdruck-Fällungs-Polymerisation** von Propen mit **Ziegler-Katalysatoren** (isotaktisches PP)

– Eigenschaften

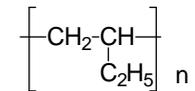
Unpolar, lebensmittelecht
Kristallinität 60 ... 70 %
höhere Steifigkeit, Härte und Festigkeit, **aber** niedrigere Kerbschlagzähigkeit als PE
elektrostatische Aufladung
Neigung zur Oxidation, deshalb durchweg Stabilisierung
obere Gebrauchstemperatur an Luft bis 110 °C
beständig gegen schwache Säuren, Laugen und Alkohole
nicht beständig gegen starke Oxidationsmittel und Kohlenwasserstoffe
nur geringe Neigung zur Spannungsrißbildung

schlecht klebbar
verschweißbar

– Anwendung

Maschinen- und Fahrzeugbau
Haushaltartikel
E-Technik
Bauwesen

Polybuten (Polybutylen) PB



– Herstellung

Polymerisation von Buten-1 mit Zieglerkatalysatoren

– Eigenschaften

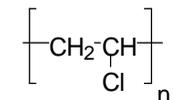
Kristallinität ca. 50 %
Zeitstandfestigkeit und **Spannungsrißbeständigkeit** wesentlich höher als bei PE und PP
sonst ähnlich PE, PP
Einsatz-T 0 ... 100 °C

– Anwendung

Behälterauskleidungen

Warmwasserleitungen
Kabelummantelung

3.3.2 Polyvinylchlorid, PVC



– Herstellung

Emulsions-, Suspensions- oder Fällungspolymerisation von Vinyl-chlorid (aus E + Cl₂)

– Eigenschaften

polar

vorwiegend amorph

sehr gute chemische Beständigkeit

nicht beständig gegen polare Lösungsmittel

mit steigender M Zunahme von Zähigkeit,
Wärmeformbeständigkeit, Zeitstandfestigkeit,
aber Verschlechterung der Verarbeitbarkeit

schwer entflammbar, stark rauchend

geringe Neigung zur Spannungsrißbildung

verschweißbar

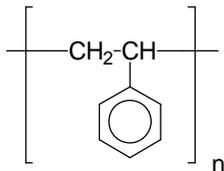
– Anwendung

- sehr weiter Bereich von Kunstleder bis Spritzgußteil oder Extrusionsprofil
- Verbesserung der Verarbeitbarkeit und der Eigenschaften durch Compoundieren (Einmischen von Zusätzen, wie Gleitmitteln, Stabilisatoren, Farbstoffen)

– Spezialtypen

- weichmacherfreies PVC, **Hart-PVC**, PVC-U
VC-Homopolymerisate mit Stabilisatorzusatz
VC-VAC-Cp. (höhere Zähigkeit, bessere Verarbeitbarkeit)
PVC-C (nachchloriert, höhere Wärmeformbeständigkeit)
VC-MMA-Cp. (glasklar)
- PVC mit Weichmacher, **Weich-PVC**, PVC-P
20 ... 50 % Weichmacher (z. B. Dioctylphthalat)
flexibel, weich, ggf. glasklar, hohes Verformungsvermögen,
keine Spannungsrißbildung

3.3.3 Polystyrol, PS



– Herstellung

Styrol (Styren) durch Anlagern von Ethylen an Benzol und Dehydrierung
überwiegend Fällungs-(Masse-)polymerisation

– Eigenschaften

amorph, glasklar

geringe Feuchteaufnahme

steif, hart, spröde, sehr schlag- und kerbempfindlich

gute elektrische Widerstandswerte

bis 70 °C einsetzbar

sehr beständig gegen Säuren (nicht: oxidierende Säuren),

Laugen, Alkohole

nicht beständig gegen Kohlenwasserstoffe

physiologisch unbedenklich

verklebbar, verschweißbar

– Anwendung

Verpackungsindustrie

Leuchten (Kristallglaseffekt)

E-Technik

Haushalt

– Spezialsorten

Styrol-Butadien, **SB**

Schlagzähmodifizierung (Kautschukmodifizierung)

Copolymer oder Blend

Styrol-Acrylnitril-Cp., **SAN**

hohe Festigkeit, Steifigkeit und Wärmeschockbeständigkeit,

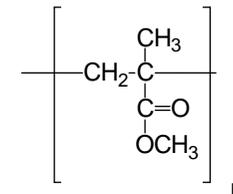
Transparenz

Acrylnitril-Butadien-Styrol-Cp., **ABS**

gute Festigkeit, hohe Zähigkeit, geringe Alterungsbeständigkeit

Eigenschaften in weiten Grenzen steuerbar

3.3.4 Polymethylmethacrylat, PMMA



– Herstellung

- MMA über Mehrstufensynthese aus Aceton + HCN oder Isobutylen
- Polymerisation radikalisch in Masse, Lösung, Emulsion oder Suspension

- Eigenschaften

amorph
glasklar mit hohem Oberflächenglanz
optisch hochwertig (organisches Glas)
physiologisch unbedenklich
hart aber spröde
weitgehend kratzfest

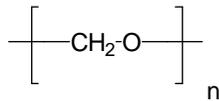
- Anwendung

Optik
Haushalt
E-Technik
Fahrzeugindustrie (Leuchten, Verglasungen)
Bauwesen
Werbetechnik

- Copolymere

- AMMA (bis 50 % AN), bessere chemische Beständigkeit und Zähigkeit
- MBS (Butadien, Styrol), hohe Schlagzähigkeit

3.3.5 Polyoxymethylen, POM



- Herstellung

Polymerisation von Formaldehyd

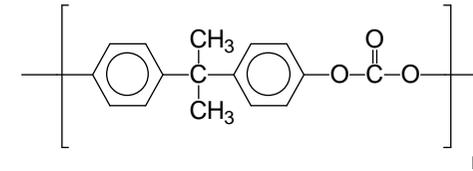
- Eigenschaften

hochkristallin
gute Maßhaltigkeit, hohe Härte, Steifigkeit und Festigkeit
bei guter Zähigkeit und Chemikalienbeständigkeit
gutes Gleit- und Abriebverhalten
(verbessert mit MoS₂ oder PTFE-Zusätzen)
beständig gegen sehr viele organischen Medien, schwache Laugen und Säuren
physiologisch unbedenklich
schlecht verklebbar

- Anwendung

Feinwerktechnik
Laufräder, Lager, Gleitelemente
Möbelindustrie

3.3.6 Polycarbonat, PC



- Herstellung

aus Bisphenol A (Aceton + Phenol) und COCl₂ (Phosgen)
durch Polykondensation

- Eigenschaften

- viele wertvolle Eigenschaften:
Steifigkeit, Schlagzähigkeit, Transparenz,
Dimensionsstabilität, gute Isoliereigenschaften und gute
Wärmeformbeständigkeit (bis 130 °C)
- weitgehend amorph
- physiologisch unbedenklich

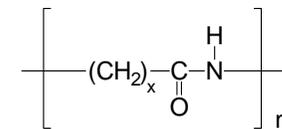
- Anwendung

E-Technik
Optik
Feinwerktechnik
Haushaltartikel

} **vorzüglicher Konstruktions-
und Isolierwerkstoff**

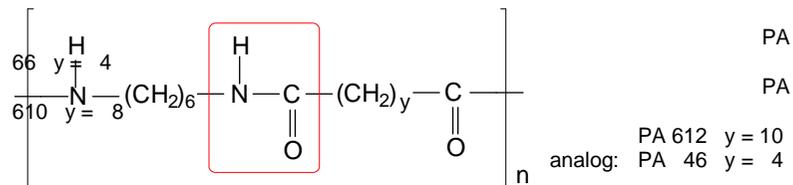
3.3.7 Polyamide, PA

- Herstellung



1 Ausgangsstoff (z. B. ε - Caprolactam bei PA 6)

PA 6 x = 5
PA 11 x = 10
PA 12 x = 11



2 Ausgangsstoffe über Polykondensation
(z. B. Diamin + Dicarbonsäure)

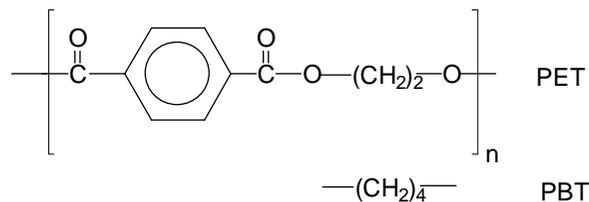
– Eigenschaften

gute Festigkeit, **hohe Zähigkeit und Schlagzähigkeit**
höhere Festigkeit durch Verstrecken
gute Gleiteigenschaften, Verschleißwiderstand
Feuchtaufnahme (insbesondere in amorphen Bereichen)
kaum elektrostatisch
nicht beständig gegen Mineralsäuren und starke Laugen
verklebbar
verschweißbar
teilkristallin

– Anwendung

vielseitige Konstruktionswerkstoffe, insbesondere
Maschinenelemente
auch komplizierte Formteile (niedrige Schmelzeviskosität)
E-Technik
Medizintechnik
Sanitärtechnik
Möbelindustrie

3.3.8 Polyester



– Herstellung

Polykondensation von Dicarbonsäuren

(Terephthalsäure) mit Diolen

– Eigenschaften

gute Maßhaltigkeit
hohe Zeitstandsfestigkeit
gutes Gleit- und Verschleißverhalten
PET: amorph oder teilkristallin; PBT: hochkristallin

– Anwendung

Feinwerktechnik
Gleitlager
Zahnräder
Haushaltgeräte
Folien

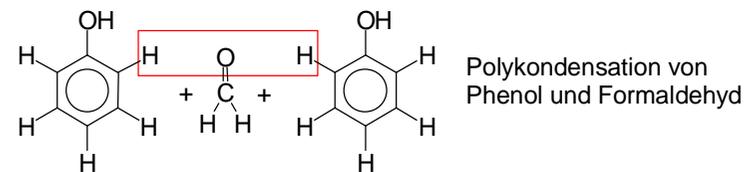
Blend: PBT + PC, verbesserte Chemikalienbeständigkeit

3.4 Duroplaste (Duromere)

- **Netzwerke**
- nach Kettenbildung noch Vernetzungsstellen durch Doppelbindungen oder seitenständige reaktive Gruppen vorhanden
- **Vernetzungsreaktion meist stufenweise:**
zuerst thermoplastisches oder flüssiges Vorprodukt (**Präpolymer**)
dann nach Zugabe reaktionsfähiger Substanzen (**Härter**) in der Wärme vernetzt
- **Formung ist irreversibel**
- **Vernetzung führt zu höherer Festigkeit, höherem E-Modul, höherer Härte und höherer thermischer Stabilität im Vergleich zu Thermoplasten**
- **Duroplaste meist gefüllt oder verstärkt**
- im ausgehärteten Zustand **unlöslich und unschmelzbar**
- **Blends:** durch Mischen unterschiedlicher Harze oder durch Mischen von Harzen mit Thermoplasten oder Elastomeren (gezielte Verbesserung bestimmter Eigenschaften)

3.4.1 Phenoplaste, PF

Phenol-Formaldehyd-Harze



PF-Formmassen: aus härtbarem PF-Harz mit eingearbeiteten **Füll-, Verstärkungs- und Zusatzstoffen**; Verarbeitung zu **Formteilen**

– Eigenschaften der PF-Formstoffe:

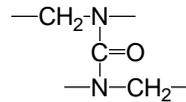
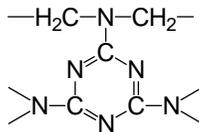
gefüllt mit:

| | |
|--|--|
| Holzmehl | } allgemeine Verwendung erhöhte Kerbschlagzähigkeit erhöhte Wärmeformbeständigkeit verbesserte elektr. Isoliereigenschaften |
| Zellstoff | |
| Baumwollfasern und/oder -gewebeschnitzel | |
| Mineralfasern | |
| Glimmer | |

– Anwendung

E-Technik
Haushaltgeräte
Bauwesen
Bürogeräte und -maschinen

3.4.2 Aminoplaste



Melamin-Formaldehyd-Harz

MF

Harnstoff-Formaldehyd-Harz

UF

– Herstellung

durch Polykondensation der Komponenten

– Eigenschaften der Aminoplast-Formstoffe

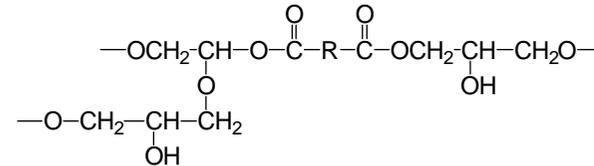
gefüllt mit:

| | |
|-------------------------|---|
| Holzmehl | } allgemeine Verwendung erhöhte Wärmeformbeständigkeit verbesserte elektr. Isoliereigenschaften |
| mineralische Kurzfasern | |
| Gesteinsmehl | |
| Zellstoff | |

– Anwendung

E-Technik
Haushaltgeräte
Sanitärgegenstände
Küchenmöbel (Schichtpreßstoffe)

3.4.3 Epoxydharze, EP



– Herstellung

Umsetzung multifunktionaler Hydroxylverbindungen (z. B. Bisphenol A) mit Epichlorhydrin; Vernetzung über Epoxidgruppen mit Polycarbonsäureanhydriden oder Polyaminen

– Eigenschaften

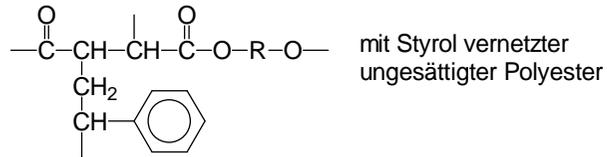
gute **elektrische Isoliereigenschaften**
sehr **hohe Haftfestigkeit**
niedrige Schwindung

– Anwendung

gewöhnlich Verstärkung mit Glas-, C- oder Aramidfasern oder -geweben
E-Technik
Chemische Industrie (Rohrleitungen, Behälter)
Feinwerktechnik
Hochleistungssportgeräte

3.4.4 Ungesättigte Polyesterharze, UP

z. B. Diallylphthalat-Harze, DAP



Formmassen mit Kurzglasfasern oder Gesteinsmehl

– Eigenschaften

hohe Festigkeit, **E-Modul**, **Schlagzähigkeit**
 gute elektrische Isoliereigenschaften
 DAP bis 230 °C formbeständig

– Anwendung

E-Technik
 Fahrzeugindustrie
 Bauwesen
 Sitz-, Liege- und Außenmöbel

3.5 Einfluss von Zusätzen

- **Emulgatoren, Katalysatoren** meist von Herstellung her in kleinen Mengen enthalten
- **Verarbeitungshilfen** Gleitmittel, Treibmittel (Schaumstoffe)
- **Eigenschaftsmodifikatoren** Stabilisatoren (Wärme, Alterung, UV)
 Antistatika
 leitfähige Stoffe
 Flammschutzmittel
 Farbstoffe
 Weichmacher
 Füll- und Verstärkungsstoffe

– **Füllstoffe**

- bei Duroplasten
- bei Thermoplasten

Partikel, Kurzfasern,
 Holz-, Gesteinsmehl, Kreide, Talkum, Glaskugeln

Streckmittel zur Harzeinsparung
 Verbesserung der Oberflächengüte
 Erhöhung Steifigkeit
 Verminderung Sprödigkeit

Streckmittel
 Fließmittel
 Verbesserung mechanische Eigenschaften
 Verminderung der Schwindung
 Gleitmittel (Graphit, MoS₂, PTFE)

– **Verstärkungsstoffe**

- bei Duroplasten
- bei Thermoplasten

Fasern in Form von Langfasern, Geweben, Gewebeschnitzeln, Matten, Vliesen, Rovings (**Glas-, C-, Aramidfasern**)

Erhöhung Festigkeit, Steifigkeit, Wärmestandfestigkeit
 Verbesserung Steifigkeit, Verringerung der Schwindung

– **Farbmittel**

Pigmente (unlöslich)
 lösliche Farbstoffe
 Ruße (Schwarzfärbung)

– **Weichmacher**

Erhöhung **Schlagzähigkeit** (der Flexibilität), Tendenz zum Auswandern

– **Flammschutzmittel**

Verminderung der Entflammbarkeit, Brennverhalten (Al(OH)₃, Cl-, Br-, P-haltige Produkte, N-reiche Verbindungen)

– **leitfähige Zusatzstoffe**

Antistatika
 (Ruße, C-Fasern, Metallfasern)

– **Treibmittel**

für **Schäumung** durch Entwicklung von Gasen (FCKW, CO₂)

3.6 Elastomere

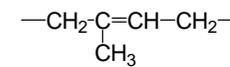
- Kautschuke: **unvernetzt**, weitgehend amorph,
Glastemperatur < Gebrauchstemperatur
Natur- und Synthesekautschuke
Kautschuke = Rohstoffe für Elastomere
- Gummis, Elastomere: **gummielastische Stoffe**
(bis zu 1000 % elastische Dehnung)
chemisch leicht (weitmaschig) **vernetzt**
- Thermoplastische Elastomere (Elastoplaste):
bei Gebrauchstemperatur **physikalisch vernetzt**;
bei höherer Temperatur unvernetzt und **thermoplastisch verarbeitbar**

Kautschuk und Gummi

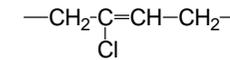
- **Naturkautschuk:** Saft von Kautschukbäumen enthält 35 % Kautschuk
- **Reifenmischung:** 100 T. Kautschuk, 50 T. Ruß, 10 T. ZnO, 3 T. S,
Beschleuniger, Stabilisator, Weichmacher;
Modifikation auf Walzenstuhl (partieller Abbau)
- **Vulkanisation:** Heizen des Rohlings bei 130 ... 150 °C
→ Gummi (Vernetzung/S-Ketten)
- **Hartgummi (Ebonit):** 32 % S
- **Chlorkautschuk:** Anlagerung von Cl₂ an Naturkautschuk;
in polaren LM löslich,
wetter- und chemikalienfeste Anstriche

3.6.1 Dien-Kautschuke

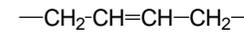
durch Polymerisation oder Copolymerisation von Dienen oder Cycloalkenen



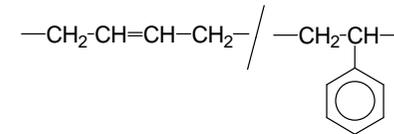
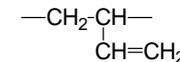
Polyisopren
Naturkautschuk NR
Synthesekautschuk IR



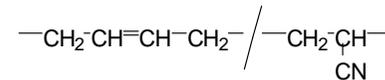
Polychloropren CR



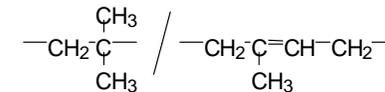
Polybutadien BR



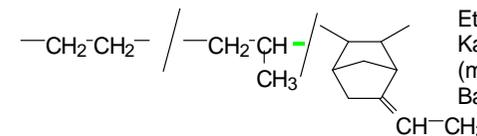
Styrol- Butadien-Kautschuk SBR



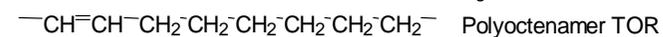
Nitril-Kautschuk NBR



Butylkautschuk IIR
(2 ... 4 % Isopren)



Ethylen-Propylen-
Kautschuk EPDM
(mit Ethylidennorbornen-
Bausteinen)



Polyoctamer TOR

Polychloropren, CR

aus Acetylen und HCl; Cl führt zu hoher **Wärme- und Ölbeständigkeit**

Polybutadien, BR

bessere **Elastizität** als SBR

Styrol-Butadien-Kautschuk:

Copolymer aus Styrol und Butadien (Buna S), SBR
wirtschaftlich wichtigster Synthetikgummi

Nitrilkautschuk, NBR

Acrylnitril-Anteil führt zu hoher **Chemikalien-, Öl- und Alterungsbeständigkeit**

Butylkautschuk, IIR

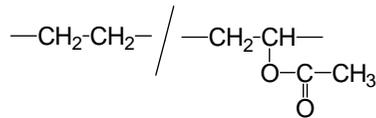
aus Isobutylen, etwas Isopren zur Vernetzung copolymerisiert,
oxidationsbeständig durch Fehlen von Doppelbindungen (Fahrzeugschläuche)

EPDM

Norboren-Anteil erlaubt Vulkanisation mit S-Beschleuniger-Systemen
gutes Alterungsbeständigkeit: Dichtungen, Kabelisolationen, Automobilabdichtungen

3.6.2 Spezialkautschuke

- Acrylat-Kautschuk, ACM **hohe Temperaturbeständigkeit bei guter Ölbeständigkeit**
- Chlorsulfoniertes Polyethylen, CSM **hohe Oxidations- und Chemikalienbeständigkeit**
- Fluor-Kautschuk, FKM **hohe Wetter- und Chemikalienbeständigkeit**
- Silicon-Kautschuk, MVQ **hohe Wärmebeständigkeit (-60 ... 250 °C)**
- Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk, EVM **hohe Wetter- und Chemikalienbeständigkeit**



- Polysulfidkautschuk aus Ethylendichlorid und Na₂S_x **gute Ölbeständigkeit, Schlagzähigkeit**

3.6.3 Thermoplastische Elastomere, TPE

Kombination der Eigenschaften der **Elastomere** mit den Verarbeitungsmöglichkeiten der **Thermoplaste**;
lose physikalische Vernetzung oder sehr weitmaschige chemische Vernetzung

– **Polyurethan-Elastomere TPU**

- Polyaddition von Polyisocyanaten und OH-haltigen Polyestern oder Polyethern ergibt thermoplastisches PUR;
- vernetztes PUR:
Beteiligung dreiwertiger Alkohole;
deren Anteil bestimmt Vernetzungsgrad und Härte

Eigenschaften

geringe Feuchteaufnahme
hohe Zugfestigkeit und Bruchdehnung
sehr guter Verschleißwiderstand
gute Haftfestigkeit auf Metallen
hohe Ölbeständigkeit

Anwendung

Fahrzeugbau
E-Technik
Feinwerktechnik
Sportartikel
Schaumkunststoffe

– **Styrol-Dien-TPE**

Dreiblockcopolymer mit **"harten"** (physikalisch vernetzten) Styrol-**Außenblöcken** und **"weichen"** Dien-**Innenblöcken** (Butadien, Isopren, Ethylen/Butadien)

mechanische Eigenschaften ähnlich wie bei Dien-Kautschuken

– **Thermoplastische Olefin-Elastomere, TPO**

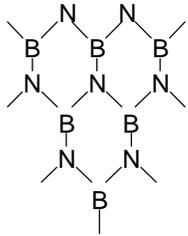
meist Blends aus isotaktischem PP und EPDM

häufigste TPE

3.7 Anorganische Polymere

Borpolymere

- Bornitrid, $(\text{BN})_n$ aus B_2O_3 und NH_3



weiße Fasern;
Verstärkungsfasern
für Verbundstoffe

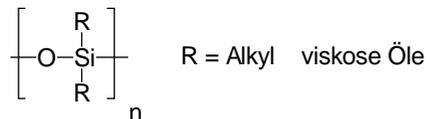
- Borcarbid, B_4C
C-Fasern bei $1\ 800\ ^\circ\text{C}$ mit BCl_3 und H_2 umgesetzt

Verstärkungsfasern

Siliciumpolymere

- Siliciumcarbid, SiC Verstärkungsfasern
aus $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2 + \text{Na}$
über
 $\text{—Si}(\text{CH}_3)_2\text{—}$
(Polydimethylsilan) bei $1\ 300\ ^\circ\text{C}$ in Ar

- Silicone, Si
(Sammelbezeichnung für monomere und polymere Si-organische Verbindungen mit Si-C-Bindungen)

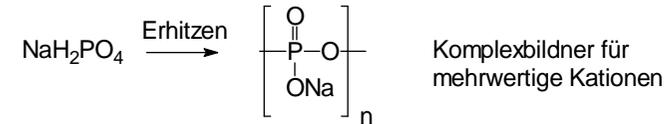


aus SiR_2Cl_2 Hydrolyse und Polykondensation

organofunktionelle Polysilane dienen als Elastomere (z. B. Silicone mit 0,2% Vinylgruppen);
durch Vernetzung vulkanisiert: Siliconkautschuk Silicongummi;
gefüllt mit hochdisperssem SiO_2 (Aerosil): wärmebeständiges Material

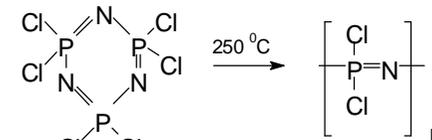
Phosphorpolymere

- Polyphosphate

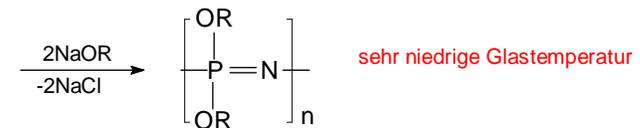


Grahamsches Salz

- Polyphosphazene



Phosphornitrilchlorid



insbesondere fluorierte Alkohole;
können vulkanisiert werden (z. B. mit S)

Einsatzbereich - $60 \dots 200\ ^\circ\text{C}$: Dichtungen, Treibstoffleitungen u. a. für Arktis