

2

Thermodynamik

■ 2.1 Thermodynamik – Übersicht

2.1.1 Vier Hauptsätze

In der Thermodynamik sind die *vier Hauptsätze* im Vordergrund. Im vorliegenden Kontext ist der Erste Hauptsatz (1. HS, Energieerhaltungssatz) für das geschlossene und für das offene System der wichtigste. Auf ihn wird in den Abschnitten 2.2 und 2.3 eingegangen. 1. HS

Hier folgen einige summarische Hinweise zur Bedeutung der übrigen drei Hauptsätze:

Der Nullte Hauptsatz (0. HS) handelt vom *thermischen Gleichgewicht*: Sind zwei Körper A und B je mit einem dritten Körper C im thermischen Gleichgewicht, dann sind sie untereinander im thermischen Gleichgewicht, Bild 2.1. Diese fundamentale Erkenntnis wurde erst als eigenständiges Prinzip formuliert, als die Bezeichnung 1. HS bereits vergeben war. Der 0. HS liefert einerseits die Basis für das Prinzip des Thermometers und andererseits – zusammen mit dem 2. HS – die Grundlage für die Definition der thermischen Zustandsgröße *Temperatur*. 0. HS

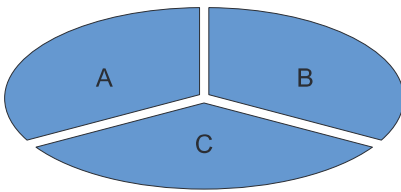
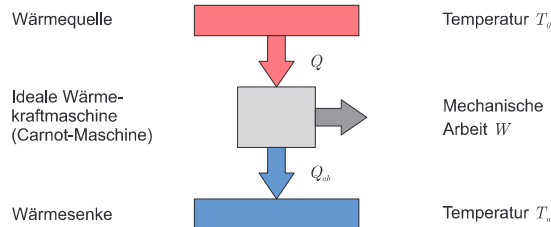


Bild 2.1
Zum Nullten Hauptsatz der Thermodynamik

Der Zweite Hauptsatz (2. HS) bestimmt unter anderem, *in welcher Richtung* Prozesse *von selbst* ablaufen, z.B. fließt Wärme in einem Körper von selbst nur aus Bereichen höherer Temperatur zu solchen niedrigerer Temperatur. Ferner dient er der Beurteilung von Prozessen vom Standpunkt der Arbeitsfähigkeit (Exergie) aus. Das sei am folgenden einfachen Beispiel gezeigt, Bild 2.2. 2. HS



Carnot-Wärmekraftmaschine

Bild 2.2 Zur Arbeitsfähigkeit und Wertigkeit der Energie

Absolute Temperatur T
in Kelvin

Gegeben seien eine Wärmequelle auf dem konstanten oberen Temperaturniveau T_o und eine Wärmesenke auf dem konstanten unteren Temperaturniveau T_u . Der Einfachheit halber sei T_u mit der Umgebungstemperatur identisch, dies als tiefstmögliche Temperatur für eine Wärmesenke. Unterhalb der Umgebungstemperatur T_u lässt sich eine Wärmesenke nicht ohne Aufwand aufrechterhalten. Die Temperaturen T bedeuten die absoluten oder thermodynamischen Temperaturen in Kelvin. Die Kelvin-Temperatur T hängt wie folgt mit der Celsius-Temperatur ϑ zusammen:

Celsius-Temperatur ϑ
$$T = \vartheta + 273,15 \tag{2.1}$$

Die Wärmequelle gebe die Wärme Q ab, Bild 2.2. Wird nichts weiter vorgekehrt, fließt sie von selbst zur Wärmesenke. Bei diesem reinen Wärmeübertragungsvorgang wird Energie „entwertet“, die Wärme Q hat in diesem Fall

- auf beiden Temperaturniveaus T_o, T_u und dazwischen *dieselbe Quantität*,
- bei Temperaturen unterhalb T_o nach dem 2. HS eine *geringere Qualität*,
- nach dem „Fallen“ auf die Umgebungstemperatur T_u gar den *Wert Null*.

Das sieht man leicht ein, wenn man zwischen Wärmequelle und Wärmesenke eine *ideale Wärmekraftmaschine* (Carnot-Maschine genannt nach Nicolas Sadi Carnot) schaltet, die einen Teil der Wärme in (hochwertige) mechanische Arbeit W umwandelt. Sie tut das mit dem Carnot-Wirkungsgrad,

Carnot-Wirkungsgrad
$$\eta_c = 1 - \frac{T_u}{T_o} \tag{2.2}$$

dem nach dem Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik höchstmöglichen thermischen Wirkungsgrad zwischen den Temperaturen T_o und T_u , z.B. [TH-1].

Gütegrad

Thermische Wirkungsgrade *realer Wärmekraftmaschinen* liegen wegen unvermeidlicher Verluste (infolge von Fluidreibung, Wärmeübertragung über endliche Temperaturdifferenzen etc.) stets *unterhalb* des Carnot-Wirkungsgrades. Das heißt auch: der Betrag der abgeführten Wärme ist bei gegebener Wärmezufuhr beim realen Prozess stets höher als nach Carnot. Das Verhältnis des realen zum idealen Wirkungsgrad nach Carnot heißt *Gütegrad*. Dieser ist nach dem 2. HS stets < 1 .

Die maximal gewinnbare Arbeit der Wärme Q ist nach Gleichung 2.2:

Maximal gewinnbare Arbeit
$$W = \eta_c \cdot Q \tag{2.3}$$

Die an die Umgebung abgegebene Abwärme Q_{ab} folgt mit der Erhaltung der Energie (1. HS) im System Carnot-Maschine aus $Q = Q_{ab} + W$:

$$Q_{ab} = (1 - \eta_c) \cdot Q \quad (2.4)$$

Daraus folgen drei wichtige Erkenntnisse:

1. Die Wärme Q auf dem Temperaturniveau T_o hat die Wertigkeit = Exergie = Arbeitsfähigkeit $Ex = \eta_c \cdot Q$, mit η_c nach Gleichung 2.2. Die Wertigkeit der Wärme ist umso höher, je höher die Temperatur ist, bei der sie zur Verfügung steht. Hohe thermische Wirkungsgrade bei Wärmekraftprozessen erreicht man, wenn die Wärme bei möglichst hoher Temperatur zugeführt wird und das Temperaturniveau der Wärmeabfuhr möglichst tief liegt, d. h. knapp über der Umgebungstemperatur T_u , sodass die Abwärme an die Umgebung abfließen kann. Die Exergie ist stets auf einen bestimmten Umgebungszustand bezogen, z. B. $p_u = 1 \text{ bar}/T_u = 288,15 \text{ K} = 15^\circ \text{C}$. Arbeitsfähigkeit der Wärme
2. Beim reinen Wärmeübertragungsvorgang „Wärme fällt ohne Arbeitsleistung von T_o auf T_u “ ist $Q = Q_{ab}$, d. h. es wird Energie „entwertet“, „dissipiert“, und zwar um den Betrag der gewinnbaren Arbeit W . Der Exergieverlust bei der Übertragung der Wärme Q von der Temperatur T_o auf die Temperatur T_1 lässt sich aus der Differenz der Arbeitsfähigkeiten der Wärme Q auf den beiden Temperaturniveaus ermitteln: Energieentwertung/Dissipation

$$T_o: Ex_o = \eta_{c_o} \cdot Q = \left(1 - \frac{T_u}{T_o}\right) \cdot Q \quad (2.5)$$

$$T_1: Ex_1 = \eta_{c_1} \cdot Q = \left(1 - \frac{T_u}{T_1}\right) \cdot Q$$

$$Ex_v = Ex_o - Ex_1 = \frac{T_u \cdot (T_o - T_1)}{T_o \cdot T_1} \cdot Q \quad (2.6)$$

Man beachte, dass für $T_1 = T_u$ die Exergie verschwindet. Das heißt: Wärme, die auf dem Niveau der Umgebungstemperatur zur Verfügung steht, ist nach dem 2. HS „wertlos“. Das heißt auch: Man kann die innere Energie der Umgebungsluft, eines Sees oder des Erdreichs auf Umgebungstemperatur nicht als Wärmequelle zum Betrieb einer Wärmekraftmaschine nutzen, weil kein Temperaturgefälle zwischen Wärmequelle und Wärmesenke vorhanden ist. Hingegen lässt sich die Umgebung (Umgebungsluft, Fluss, See, Erdreich) als Wärmequelle zum Betrieb einer Wärmepumpe nutzen, vgl. Abschnitt 2.5, **Beispiel B 2.1 Wärmepumpe**.



Man kann sich merken:

Jeder Wärmeübertragungsvorgang über endliche Temperaturdifferenzen ist mit einem Verlust an Arbeitsfähigkeit bzw. Exergie verbunden.

liche Temperaturdifferenzen, Diffusionsvorgänge über endliche Konzentrationsunterschiede, Fluidreibung.

Im reversiblen Fall zeigt der 2. HS der Thermodynamik keine irreversible Entropieerhöhung an. Somit ist die freie Reaktionsenthalpie ΔG_R ein Maß für die *reversible Reaktionsarbeit*, d. h. für die maximal mögliche Nutzarbeit:

Reversible
Reaktionsarbeit

$$W_{rev} = \Delta G_R, \text{ bzw. molar: } W_{mrev} = \Delta G_{Rm} \quad (2.86)$$

Direkt daraus abgeleitet ergibt sich für viele Polymere die Möglichkeit der Nutzung des *rohstofflichen Recyclings* vom Polymer zum Monomer, vgl. Kapitel 10.

Wie bereits erwähnt, bietet die *Brennstoffzelle* eine Möglichkeit der angenähert reversiblen direkten Umsetzung der gebundenen chemischen Energie in Elektrizität.

Wir verzichten an dieser Stelle darauf, das *Chemische Potenzial* einzuführen und lassen es mit der Bemerkung bewenden, dass für reine Stoffe – als Einkomponentensystem – das Chemische Potenzial der molaren Gibbs-Energie G_m entspricht.

■ 2.5 Beispiel B 2.1: Wärmepumpe



Problemstellung

Wärmepumpen werden vor allem zu Heizzwecken eingesetzt. Ihr thermodynamisches Prinzip ist im Grunde die Umkehrung der Wärmekraftmaschine. Eine Wärmepumpe entzieht einer Wärmequelle (Atmosphäre, Erdreich, Fluss) auf unterem Temperaturniveau T_1 die Wärme Q_1 und bringt diese unter der Arbeitszufuhr W (= thermodynamisch hochwertige Energie) auf ein höheres Temperaturniveau T_2 , von dem aus sie genutzt werden kann. Es geht in diesem Beispiel darum, rein theoretisch auf der Basis der idealen Wärmepumpe (Carnot) den Einfluss des Temperaturniveaus der Wärmequelle und der zur Wärmeübertragung auf der kalten und warmen Seite notwendigen endlichen Temperaturdifferenzen ΔT_1 bzw. ΔT_2 zu ermitteln. Der Bezug zur Praxis geschieht mittels eines Gütegrades, der die Irreversibilitäten innerhalb des Systems pauschal erfasst. Er ist definiert als das Verhältnis reale Leistungsziffer / Carnot-Leistungsziffer.

Hinweis zu den Temperaturen: Beim Carnot-Prozess erfolgen Wärmezufuhr und Wärmeabfuhr bei *konstanten* Temperaturen, bei realen Prozessen bei *gleitenden* Temperaturen. Wir gehen hier nicht auf die Eigenheiten realer Prozesse ein, sondern betrachten lediglich den Einfluss der zur Wärmeübertragung erforderlichen endlichen Temperaturdifferenzen auf die Carnot-Leistungsziffer (engl.: coefficient of performance COP).

Tabelle 2.1 Gegebene Daten (vgl. Bild 2.13)

Temperatur	Luft-WP	Erdsonden-WP
Obere Prozesstemperatur T_2	303	303
Niveau der Nutzung $T_N = T_2 - \Delta T_2$	293	293
Übertragungs-Differenz ΔT_2	10	10
Übertragungs-Differenz ΔT_1	15	20
Wärmequelle $T_{wQ} = T_1 + \Delta T_1$	273	288
Untere Prozesstemperatur T_1	258	268

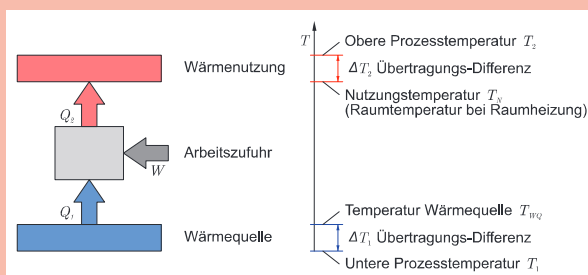
Der Gütegrad φ sei in beiden Fällen mit 0,6 angenommen.

Gesuchte Information

- Carnot-Leistungsziffer ε_C mit endlichen und verschwindenden Übertragungs-Differenzen $\Delta T_1, \Delta T_2$
- Energieflussbild und Exergieflussbild

System (Bild 2.13)

Zwischen den Prozesstemperaturen T_1 und T_2 arbeitende Wärmepumpe. Damit die Wärmen Q_1 und Q_2 übertragen werden können, sind endliche Übertragungs-Differenzen erforderlich (2. HS).

**Bild 2.13** Prozess-Schema

Vereinfachende Annahmen

Carnot-Wärmepumpe im Stationärbetrieb. Konstant bleibende Temperaturen T_{wQ} und T_N . Erfassung der Irreversibilitäten in der Wärmepumpe global durch Gütegrad φ

Analyse

Energiebilanz der Wärmepumpe und Definition der Leistungsziffer:

$$Q_2 = Q_1 + W, \quad \varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_2 - Q_1} \quad 1$$

Die Gleichungen in 1 gelten allgemein. Für die Carnot-Wärmepumpe gilt nach dem 2. HS (ohne Herleitung):

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad 2$$

Das Verhältnis der Wärmen entspricht – nach Lord Kelvin bzw. nach Carnot – dem Temperaturverhältnis. Mit 1 liefert 2 die Carnot-Leistungsziffer:

$$\varepsilon_c = \frac{T_2}{T_2 - T_1} \quad 3$$

Nach dem 2. HS ist durch 3 die höchstmögliche Leistungsziffer definiert. Aus dem einfachen Ausdruck 3 ergibt sich die Handlungsanweisung für hohe Leistungsziffern: Man erkennt den dominanten Einfluss des Temperaturhubes $T_2 - T_1$. Dieser ist wegen der erforderlichen Übertragungsdifferenzen höher als der minimale Temperaturhub $T_N - T_{WQ}$, der auf eine höhere Carnot-Leistungsziffer führt:

$$\varepsilon_c^* = \frac{T_N}{T_N - T_{WQ}} = \frac{T_2 - \Delta T_2}{T_2 - T_1 - (\Delta T_2 + \Delta T_1)} \quad 4$$

Der Unterschied zwischen den Werten nach 3 und 4 ist auf die Irreversibilität infolge der Wärmeübertragung über endliche Temperaturdifferenzen zurückzuführen. Der Grenzfall reversibler Wärmeübertragung wird mit kleiner werdenden Übertragungsdifferenzen erreicht. Dies würde theoretisch auf unendlich große Wärmeübertragungsflächen führen. Wie weit man in der Praxis gehen will, ist eine Frage der Wirtschaftlichkeit.

Tabelle 2.2 Numerische Auswertung (gerundete Zahlen) mit den gegebenen Temperaturwerten

Leistungsziffer	Luft-WP	Erdsonden-WP
Carnot, Gleichung (3)	$\varepsilon_c = 6,73$	$\varepsilon_c = 8,66$
Carnot*, Gleichung (4)	$\varepsilon_c^* = 14,65$	$\varepsilon_c^* = 58,6$
Carnot mit Gütegrad	$\varepsilon = \varepsilon_c \cdot \varphi = 4,0$	$\varepsilon = \varepsilon_c \cdot \varphi = 5,2$

Es zeigt sich das bekannte Resultat, dass die Ausführung mit Erdsonde wegen höherem Temperaturniveau der Wärmequelle auf höhere Leistungsziffern führt.

Am Beispiel der Luft-Wärmepumpe wird der Energieumsatz vom Standpunkt des 1. HS (Energieflussbild) und vom Standpunkt des 2. HS (Exergieflussbild) dargestellt, Bilder 2.14 und 2.15.

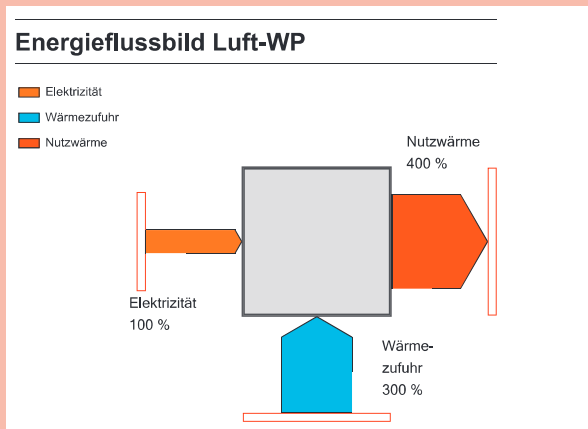


Bild 2.14 Energieflussdiagramm, erstellt mit elsankey 4

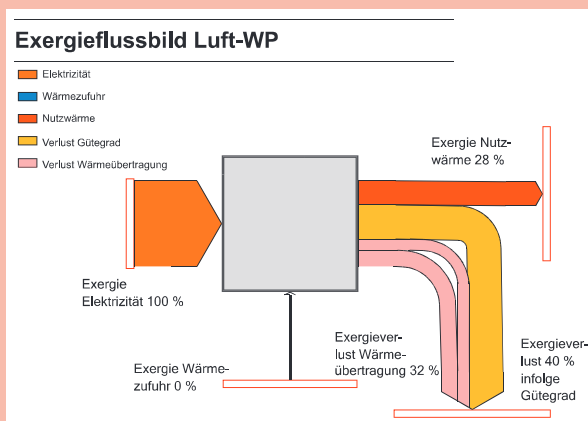


Bild 2.15 Exergieflussdiagramm, erstellt mit elsankey 4

Beide Bilder sind auf die Zufuhr der elektrischen Energie = Exergie = 100% normiert und enthalten gerundete Zahlen. Die beiden Darstellungen unterscheiden sich markant. Das Energieflussbild ist einfach verständlich. Zum Exergieflussbild 2.15: Die Exergie ist auf die Umgebungstemperatur $T_0 = T_{W0} = 273 \text{ K}$ normiert. Die Exergie der bei Umgebungstemperatur zugeführten Wärme Q_1 verschwindet, Gleichung 2.3. Die Exergie der Nutzwärme Q_2 folgt ebenfalls aus 2.3. Die Exergieverluste infolge der Wärmeübertragung sind nach Gleichung 2.6 ermittelt. Der Wert am kalten Ende ist trotz geringerem Wärmefluss höher als am warmen Ende. Der dem Gütegrad φ zuzuschreibende Exergieverlust ist $(1 - \varphi) \cdot 100\% = 40\%$.

Diskussion

Die Ökologie der Wärmepumpe liegt in der Nutzung von Energie aus der Umwelt, ist aber auch maßgeblich abhängig von der Art der Stromproduktion. Eine mit Strom aus einem Gas- und Dampfkraftwerk – thermischer Wirkungsgrad leicht über 60% nach aktueller Technik – betriebene Wärmepumpe mit einer Leistungsziffer von 5 führt im Vergleich zu einem erdgasgefeuerten Kondensations-Heizkessel auf eine Reduktion von fossiler Energie um knapp Faktor 3.

Die thermodynamische Betrachtung von Wärmepumpenprozessen, wie sie in jedem Thermodynamik-Lehrbuch zu finden ist, würde eine quantitative Angabe zum Gütegrad φ liefern.

Das Exergieflussbild zeigt eindeutig die *Quellen der thermodynamischen Verluste*, d. h. die Orte, an denen Energie entwertet wird. Man erhält damit klarere Hinweise, wo und wie das System energetisch verbessert werden kann, als wenn man sich lediglich auf das Energieflussbild stützt. Leider stehen derzeit die für Exergieanalysen von Verarbeitungsprozessen erforderlichen Stoffdaten von handelsüblichen Kunststoffen in Tabellenform nicht zur Verfügung.

Die in Gleichung 4.25 gemittelte Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta_m$ im Wärmeübertrager heißt mittlere logarithmische Temperaturdifferenz.

Mittlere logarithmische Temperaturdifferenz

$$\Delta\vartheta_m = \frac{\Delta\vartheta_E - \Delta\vartheta_A}{\ln\left(\frac{\Delta\vartheta_E}{\Delta\vartheta_A}\right)} \quad (4.26)$$

Der identische Ausdruck gilt für den Gegenstromapparat.

Gleichung 4.26 ist auf den Spezialfall $\Delta\vartheta_E = \Delta\vartheta_A$ nicht direkt anwendbar, für den logischerweise

$$\Delta\vartheta_m = \frac{\Delta\vartheta_E + \Delta\vartheta_A}{2} = \Delta\vartheta, \quad \Delta\vartheta_E = \Delta\vartheta_A = \Delta\vartheta \quad (4.27)$$

gilt. Der Ausdruck 4.27 strebt gegen $\Delta\vartheta$, wenn das Verhältnis $\Delta\vartheta_E/\Delta\vartheta_A$ gegen Eins geht.

Die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz hat Bedeutung über die Theorie der Wärmeübertrager hinaus. Sie spielt eine Rolle in jedem durch ein Wärmeträgermedium beheiztes oder gekühltes System. Das zeigt das **Beispiel B 7.3**. „Aufheizen eines Spritzgieß-Werkzeugs“, Abschnitt 7.11.

■ 4.4 Konvektion – Allgemeines

Definition Konvektion Unter Konvektion versteht man Wärmeübertragung zwischen einer festen Wand und einem strömenden Fluid unterschiedlicher Temperatur.

Erzwungene und freie Konvektion: Übertragungsmechanismen Wird die Strömung durch Geräte wie Gebläse, Pumpen „erzwungen“, spricht man von *erzwungener* Konvektion. Kommt die Konvektionsströmung als Folge von temperaturbedingten Dichteunterschieden im Fluid zustande (Archimedische Auftriebsströmung), spricht man von *freier* Konvektion.

In beiden Fällen sind folgende Energietransportvorgänge maßgebend,

- der molekulare Austausch (Wärmeleitung in Wandnähe) und
- der makroskopische Austausch infolge turbulenter Fluidbewegung (Impuls- und Energieaustausch).

Die entscheidenden Zonen sind die hydrodynamische und die thermische Grenzschicht entlang der Wand, Bild 4.4.

Ferner spricht man von *interner* (Rohr-, Kanalströmung) und *externer* Strömung (entlang freier Oberflächen wie Platten, Zylinder, querangeströmte Körper).

Annahmen Das Ganze gilt für newtonsche Fluide. Ferner beschränken wir uns auf Wärmeübertragung ohne Phasenänderung der beteiligten Fluide.

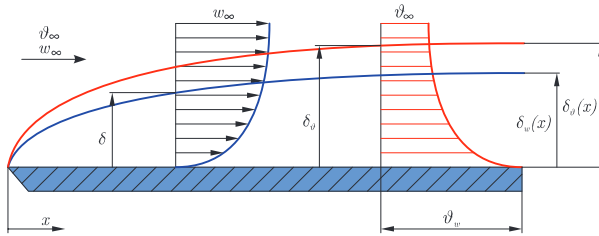


Bild 4.4 Wärmeübertragung durch Konvektion, Strömungs- und Temperaturgrenzschicht an längs angeströmter Platte

Wie bereits mit Gleichung 4.2 eingeführt, wird die Wärmestromdichte durch den auf Newton zurückgehenden Ansatz ausgedrückt:

$$\dot{q} = \alpha \cdot (\vartheta_w - \vartheta_\infty) \quad (4.28) \quad \text{Wärmeübergangszahl}$$

Dabei bedeuten α die Wärmeübergangszahl in $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, ϑ_∞ die Fluidtemperatur außerhalb der Grenzschicht, ϑ_w die Oberflächentemperatur der wärmeabgebenden Wand. Das ganze Problem ist auf die Bestimmung der α -Zahl zurückgeführt, die von einer Vielzahl von Parametern abhängt: Art der Strömung (laminar, turbulent), Oberflächenstruktur, Fluideigenschaften. Die Ermittlung der α -Zahlen erfolgt mehrheitlich durch Korrelationen, die auf Experimenten beruhen. Die theoretische Bestimmung ist nur bei einfachen Randbedingungen und Strömungsverhältnissen möglich, z. B. bei Plattengrenzschichten oder voll ausgebildeten Rohrströmungen.

An der Wandoberfläche gilt die Energiebilanz: Die durch Wärmeleitung in der Wand mit Wärmeleitfähigkeit λ an die Wandoberfläche transportierte Wärme wird dort an das Fluid abgegeben, d. h. es gilt die Übergangsbedingung:

$$\dot{q} = \alpha \cdot (\vartheta_w - \vartheta_\infty) = \lambda \cdot \left. \frac{d\vartheta}{dy} \right|_{y=0} \quad (4.29) \quad \text{Übergangsbedingung}$$

Da in der wandnahen Schicht (laminare Unterschicht) des strömenden Fluids der Wärmetransport ebenfalls durch Leitung erfolgt, lässt sich die rechte Seite der Gleichung 4.29 auch mit dem Produkt „Wärmeleitfähigkeit des Fluids mal Temperaturgradient im Fluid an der Wand“ schreiben.

Ist das Fluid wärmer als die Wand, erfolgt der Wärmefluss nach dem 2. HS der Thermodynamik zur Wand hin.

Wärmeübergangskorrelationen werden unter Nutzung der *Ähnlichkeitstheorie* in dimensionsloser Form angegeben. Die für Wärmeübertragung durch Konvektion maßgebenden dimensionslosen Kennzahlen und ihre Bedeutung sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Die mit diesen Kennzahlen gebildeten Korrelationen für in der Kunststofftechnik relevante Wärmeübergangssituationen werden in den folgenden Abschnitten 4.5 und 4.6 aufgeführt.

Tabelle 4.1 Wichtigste dimensionslose Kennzahlen der Wärmeübertragung durch Konvektion

Kennzahl	Definition	Physikalische Bedeutung
Reynolds-Zahl	$Re = \frac{\eta \cdot w \cdot L_{ref}}{\rho} = \frac{w \cdot L_{ref}}{\nu}$ <p>L_{ref}: Bezugslänge [m] w: Bezugsgeschwindigkeit</p> <p>Stoffwerte des Fluids η: dynamische Viskosität [Pa · s] ν: kinematische Viskosität [m²/s] ρ: Dichte [kg/m³]</p>	$\frac{\text{Trägheitskräfte}}{\text{Zähigkeitskräfte}}$ Charakterisiert die Art der Strömung (laminar, turbulent)
Prandtl-Zahl	$Pr = \frac{v}{a} = \frac{\eta \cdot c_p}{\lambda}, a = \frac{\lambda}{c_p \cdot \rho}$ <p>Stoffwerte des Fluids: a: Temperaturleitfähigkeit [m²/s] c_p: Spez. Wärmekapazität bei $\rho = \text{konst.}$, vgl. Gleichung (2.54) λ: Wärmeleitfähigkeit [W/(m · K)]</p>	Stoffgröße, verknüpft Temperatur- mit Geschwindigkeitsfeld Größenordnung Pr-Zahl: Gase: $Pr \approx 1$ Flüssigkeiten: $Pr \approx 10$ Öle: $Pr \approx 1000$ Werte sind temperaturabhängig
Nusselt-Zahl	$Nu = \frac{\alpha \cdot L_{ref}}{\lambda}$	Dimensionslose Wärmeübergangszahl, verknüpft charakteristische Länge mit der Dicke der Temperaturgrenzschicht
Stanton-Zahl (im angelsächsischen Sprachraum gebräuchlich)	$St = \frac{Nu}{Re \cdot Pr} = \frac{\alpha}{w \cdot \rho \cdot c_p}$	Speziell geeignet für Wärmeübergangsverhältnisse in Kanälen; ermöglicht anschauliche Deutung, vgl. Abschnitt 4.5.1 und Beispiel B 4.2, Abschnitt 4.9
Grashof-Zahl	$Gr = \frac{g \cdot \beta \cdot (\vartheta_w - \vartheta_a) \cdot L_{ref}^3}{\nu^2}$ <p>β: Ausdehnungskoeffizient [1/K]. Ideales Gas $\beta = 1/T$ g: Erdbeschleunigung 9,81 m/s²</p>	$\frac{\text{Auftriebskräfte}}{\text{Zähigkeitskräfte}}$
Rayleigh-Zahl (im angelsächsischen Sprachraum gebräuchlich)	$Ra = Gr \cdot Pr = \frac{g \cdot \beta \cdot (\vartheta_w - \vartheta_a) \cdot L_{ref}^3}{\nu \cdot a}$ <p>L_{ref}: Bezugslänge</p>	Abgeleitete Kennzahl für freie Konvektion

- *Rheologische Stoffgleichungen*, die Spannungs- und Deformations- bzw. Strömungszustand verknüpfen: z.B. dynamische Viskosität η in Funktion der Scherrate.
- *Transporteigenschaften* wie Wärmeleitungs- und Temperaturleitfähigkeit zur Erfassung der stationären und instationären Wärmeleitung innerhalb des Fluids oder Festkörpers → Fouriersches Wärmeleitungsgesetz, Gleichungen 4.3 bzw. 4.4.
- *Materialeigenschaften*, die bei Einsatz von Kunststoffen als Ingenieur-Werkstoffe wichtig sind, z. B. Elastizitäts- und Schubmodul.

Die Erhaltungsgleichungen in Verbindung mit den Stoffgesetzen sind gekoppelte nichtlineare Differenzialgleichungen. Mit gewissen Vereinfachungen ist zumindest teilweise eine Entkopplung möglich. Zum Beispiel erfolgt die analytische Behandlung erzwungener inkompressibler Strömungsprozesse üblicherweise als isothermer Vorgang; d.h. die Energiegleichung wird außer Acht gelassen; Temperaturunterschiede werden nicht erfasst. Die isotherme Betrachtung schafft erst die Voraussetzung zur Auswertung der Energiegleichung.

Im nachfolgenden Abschnitt 5.2 werden einige Stoffdaten über in der Kunststoffverarbeitung eingesetzte newtonsche Fluide und Festkörper zusammengestellt.

■ 5.2 Materialverhalten von Kunststoffen

5.2.1 Grundlagen

„Dass ich erkenne, was die Welt im Innersten zusammenhält“ ist das trotzige Verlangen des gelehrten Dr. Faustus, gleich zu Beginn in Goethes Meisterwerk. Doch weder Faust noch anderen Gelehrten ist es bisher gelungen, auf diese indirekt verpackte Frage eine aus philosophischer Sicht einigermaßen befriedigende Antwort zu erhalten. Ganz ähnlich verhält es sich bei der Suche nach einer *Weltformel*, mit der sich das ganze Universum in einer einzigen Formel mathematisch beschreiben lässt, inklusive aller beteiligten Kräfte. Bis auf weiteres ein Traum der Physiker! Stattdessen soll – basierend auf technisch-naturwissenschaftlichen Erkenntnissen – im Rahmen dieses Abschnitts zumindest in den *Grundzügen das Materialverhalten* von Kunststoffen vor, während und nach der Verarbeitung behandelt werden. Dass auch hier Kräfte in vielfältiger Form zum Tragen kommen, versteht sich von selbst. Zentrale Bedeutung zum weiteren Verständnis erlangt hierbei der sogenannte *Hauptsatz* (Axiom) der Kunststofftechnik. Denn Kunststoffe liegen üblicherweise als *komplexe Mischungen* vor, d.h. mit dem Verhalten eines reinen Stoffes nicht vergleichbar. Erfahrungsgemäß ausgedrückt handelt es sich um ein meist mit großer Sorgfalt aufbereitetes Stoffgemisch aus den beiden Komponenten:

Hauptsatz der
Kunststofftechnik



Polymer-Rohstoff/e + Zusatzstoff/e/ Additiv/e → Kunststoff

Das Pfeilsymbol kennzeichnet die Verfahrensschritte Aufbereitung/Verarbeitung.

In der Praxis bedeutet dies indessen, dass *durch noch so kleine Änderungen* (sei es im Mischungsverhältnis oder bei der Zuführung einer dieser Komponenten) das bisherige Materialverhalten nicht mehr garantiert ist. Zusätzlich wird die Transparenz dieser an sich einfachen Aussage dadurch erschwert, dass im Alltag dieselben Bezeichnungen für den Polymer-Rohstoff wie auch für den Kunststoff üblich sind.

5.2.1.1 Polymer-Rohstoff/e

Als erstes soll am Beispiel des *Polypropylens, PP*, dieses Axiom *exemplarisch* für den Einfluss der Polymer-Rohstoffe auf das Materialverhalten eines Kunststoffs verdeutlicht werden. So kann bereits das *Propylen* (Monomer) bei der Polymerisation zum Polypropylen (Polymer-Rohstoff) durch unterschiedliche Herstellungsbedingungen wie Druck und Temperatur, besonders aber durch hochspezifische Katalysatoren zu Polymeren mit verschiedenen Eigenschaften umgesetzt werden. Man erhält somit, am Beispiel des PP, den gleichen Polymer-Rohstoff in variabler Molmasse bzw. Molmassenverteilung sowie wechselndem Gehalt an isotaktischen Makromolekülen, vgl. Bild 5.1.

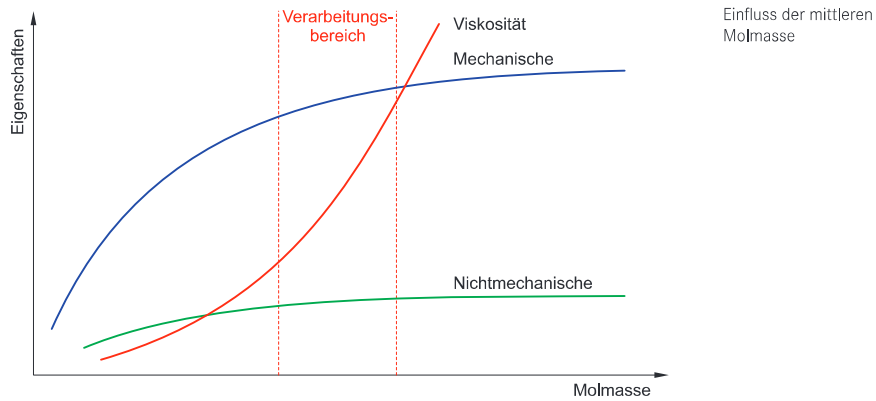


Bild 5.1 Einfluss der mittleren Molmasse auf physikalische Eigenschaften in schematischer Darstellung, aus [KA-1]

Sollen die spezifischen Vorteile sowohl von niederen als auch sehr hohen Molmassen kombiniert werden, bietet sich die Herstellung eines Kunststoffs mit bimodaler Verteilung des Polymers an, vgl. Bild 5.2.

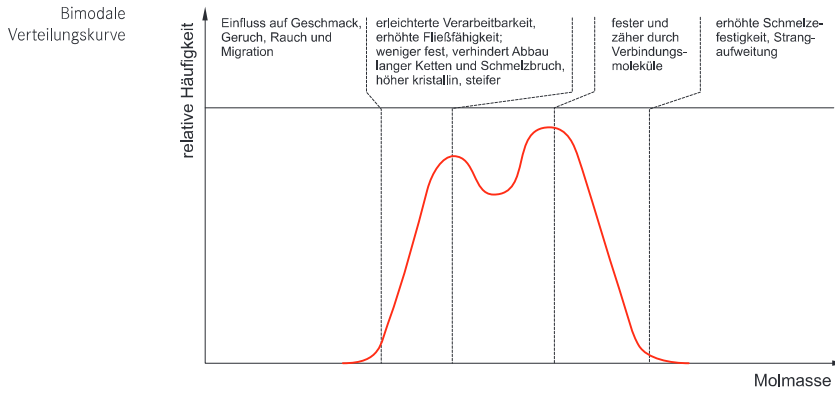


Bild 5.2 Schema einer bimodalen Verteilungskurve, aus [KA-1]

Weitere Möglichkeiten „maßgeschneiderte Polymere“ für die Praxis zu erhalten, bieten die zahlreichen Varianten der *chemischen Modifikation von Polymeren*. Ausgeprägt im Falle des PP beispielsweise durch den Einsatz weiterer Monomere, z. B. Ethylen. Unter dem Oberbegriff „*PP-Copolymere*“ finden sie vielfältige Anwendung, vgl. Bild 5.3.

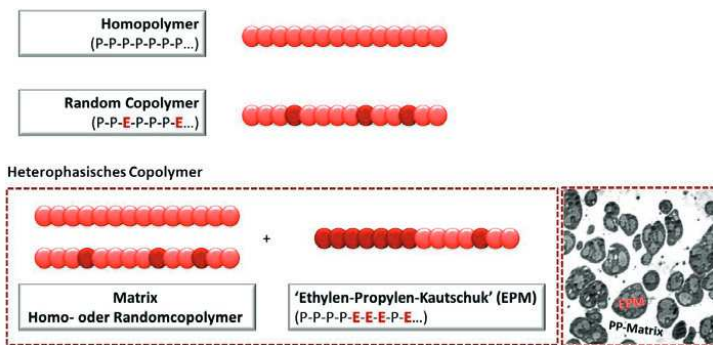


Bild 5.3 Schematischer Aufbau der Propylen-Copolymere, aus [KA-1]

Nicht zuletzt lassen sich am fertigen Polymer-Rohstoff weitere chemische Modifikationen vornehmen. Beispielhaft sei die nachträgliche chemische Vernetzung von Thermoplasten erwähnt.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die bisher genannten und noch folgenden Möglichkeiten, einen Polymer-Rohstoff „maßzuschneidern“, keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben, sondern – wie bereits erwähnt – nur als *exemplarische Beispiele* zu verstehen sind.

Bewusst beabsichtigt ist auch, in diesem Abschnitt 5.2 bei der weiteren *Beschreibung des Materialverhaltens* auf chemische und physikalische Formeln weitgehend zu verzichten und stattdessen für einmal dem qualitativen Zugang in Wort und Bild den Vorrang zu lassen.

Für ein vertiefteres Verständnis – insbesondere was die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Kunststoffen betrifft – sei einmal mehr an dieser Stelle auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen.

5.2.1.2 Zusatzstoff/e/Additiv/e

Desgleichen lassen sich durch eine selektive Wahl der Zusatzstoffe die Eigenschaften eines Kunststoffs für den vorgesehenen Einsatz in der Praxis nachhaltig verändern. Im Alltag der Kunststoffanwendungen werden diese zusätzlichen Möglichkeiten der *physikalischen Modifikation* fast immer ausgeschöpft zur Herstellung hochwertiger Bauteile bzw. Halbzeuge (Rohre, Platten, Profile etc.). Und meist in Kombination mit den bereits erwähnten chemischen Varianten zur Optimierung des Polymer-Rohstoffs.

Physikalische
Modifikation

An mehreren Beispielen – zunächst als unerwünschte Effekte – sei das physikalische Modifizieren ebenfalls *in exemplarischer Form* näher erläutert. So ist PP in der Anwendung als Kunststoff, aufgrund seiner chemischen Struktur, als *hydrophob* zu bezeichnen. Ganz anders verhält es sich bei einem mit Glasfaser verstärkten PP. Das physikalische Phänomen der Benetzbarkeit von Glasfasern durch H₂O (Wasserfilm) erfordert demzufolge noch vor der Verarbeitung im Schmelzprozess eine *kontrollierte Vortrocknung*. Die erwünschte Verbesserung der mechanischen Eigenschaften würde sonst durch gebildeten Wasserdampf und dessen Folgen, z.B. Schlieren- und Blasenbildung, zu einer Einbuße am Bauteil führen. Noch extremer verhält sich Polyethylenterephthalat (PET) in der Verarbeitung, z.B. beim Spritzgießen von Vorformlingen („preform“), die zur Fertigung der PET-Flaschen dienen. Bereits als unverstärkter Polymer-Rohstoff erweist es sich in Gegenwart geringster Spuren von Wasser, bedingt durch seine gegebene hydrophile Polyester-Struktur, als *hydrolyseanfällig* und erfordert demzufolge eine *extreme Vortrocknung* vor der Verarbeitung. Ganz im Gegensatz dazu erlangt ein Polyamid, z.B. ein PA 66, erst durch die Aufnahme von Wasser als äußerem Weichmacher seine Zähigkeit.

Für den Nichtfachmann ebenfalls überraschend kann beispielsweise ein *Farbwechsel* beim gleichen Kunststoff zu unvorhergesehenen Folgen führen. Im Alltag des Kunststoffverarbeiters zwingt dieser Farbwechsel, z.B. von Grün auf Gelb, unter anderem ein besonderes Augenmaß auf das veränderte *Schwindungsverhalten* zu richten.

Folgenreicher
Farbwechsel

Die Modifizierung der Polymer-Rohstoffe mit Zusatzstoffen erfolgt, je nach den Anforderungen an das betreffende Kunststoffteil, entweder bereits beim Polymer-Rohstoffhersteller (Erzeuger) und/oder beim Compoundeur bzw. beim Verarbeiter. Welche Anforderungen im Einzelnen an Zusatzstoffe gestellt werden, fasst Tabelle 5.1 in einer Übersicht zusammen.

Gewissermaßen als Nebeneffekt resultiert aus den bislang erörterten chemischen und physikalischen Modifikationen eine einfache Erklärung für die riesige Vielfalt an maßgeschneiderten Kunststoffanwendungen, die im Alltag anzutreffen sind. Dieser offensichtliche Vorteil im Wettbewerb mit anderen Werkstoffen erweist sich

Recycling von Kunststoffen

hingegen als empfindlicher Nachteil beim Recycling. Aktuell betroffen von dieser Kehrseite sind je länger desto mehr Einwegverpackungen aus Kunststoffen. Das Kapitel 10 befasst sich zu diesem Zweck ausführlich mit dem Thema Recycling von Kunststoffen sowie mit den vorhandenen Möglichkeiten zur energetischen Nutzung von „Plastikmüll“.

Definition Makromolekül

Erweitertes Verständnis für das Materialverhalten von Kunststoffen setzt auch voraus, über die andersartige Struktur der Polymere im Vergleich zu anderen Materialien, beispielsweise zu den Metallen, in den Grundzügen informiert zu sein. Betrachtet man beim Aufbau von Metallen Atome als deren kleinste Bausteine, die sich in Atomgittern anordnen, finden sich dazu im Gegensatz bei den Polymeren Moleküle, wobei als unterste Grenze mindestens 1000 Atome beteiligt sind. Mit dem Ausdruck *Makromolekül* soll dieser Besonderheit Rechnung getragen werden. Ein reines Polymer (Polymer-Rohstoff) besteht somit im einfachsten Fall aus einer Vielzahl von chemisch identischen Makromolekülen, wobei je nach Kunststoffart amorphe (ungeordnete) und/oder kristalline Strukturen ausgebildet sind.

Tabelle 5.1 Thematische Übersicht: Zusatzstoffe (Additive) für Kunststoffe (Auswahl), aus [KA-1]

Reaktionsstoffe	Verarbeitung fördernde Zusatzstoffe	Festigkeit erhöhende Zusatzstoffe	Steifigkeit erhöhende Zusatzstoffe	Steifigkeit verringerende Zusatzstoffe
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Härter (Vernetzer) ▪ Photo-Initiatoren ▪ Katalysatoren ▪ Beschleuniger ▪ Treibmittel (für Schaumstoffe) ▪ Abbau bewirkende Zusatzstoffe 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Stabilisatoren (gegen Wärme) ▪ Antioxidantien ▪ Gleitmittel ▪ Haftvermittler (bei Füllstoffen, Fasern, usw.) ▪ Nukleierungsmittel ▪ Antistatika ▪ Trennmittel 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Verstärkungen wie Fasern, Gewebe, Matten ▪ Füllstoffe mit Verstärkerwirkung (z. B. Ruß, Kieselsäure bei Elastomeren) ▪ Harzträger bei Duroplasten (z. B. Holzmehl, Cellulose) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Verstärkungen wie Fasern, Gewebe, Matten ▪ Füllstoffe ohne Verstärkerwirkung (z. B. Quarmehl, Gesteinsmehl) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Weichmacher ▪ Kautschukartige Polymere, eingemischt in den weichzumachenden Kunststoff (sogen. Polyblends wie z. B. Nitrilkautschuk in PVC oder chloriertes PE in PVC)
Antimikrobielle Zusatzstoffe	Lebensdauer Verlängernde Zusatzstoffe	Färbende Zusatzstoffe	Eigenschaften verändernde Zusatzstoff	Verbilligende Zusatzstoffe
<ul style="list-style-type: none"> Biostabilisatoren gegen biologischen Angriff (z. B. Fungistatika gegen Pilze) 	<ul style="list-style-type: none"> Stabilisatoren (gegen Licht, Oxidation, Wärme, auch Alterungsschutzmittel genannt) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pigmente ▪ Farbstoffe ▪ Aufhellungsmittel (z. B. Waschblau bei PVC) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Flammenschutzmittel ▪ Wärmeleitung verbessernde Zusatzstoffe (z. B. Metallpulver) Antistatika 	<ul style="list-style-type: none"> billige Füllstoffe (z. B. Schiefermehl, Kreide u. ä. sog. Streckmittel)