

# 1

# Struktur – Eigenschafts- beziehungen der Polymere

## ■ 1.1 Übersichten

### **Einführung**

Die Eigenschaften von Stoffen lassen sich aus ihrer Struktur ableiten. Polymere besitzen die größte Strukturvielfalt der von Menschen genutzten Werk- und Funktionsstoffe. Die Beschreibung der Zusammenhänge zwischen stofflicher Struktur und Eigenschaften dient als werkstofftechnische Grundlage für die nachfolgenden Kapitel.

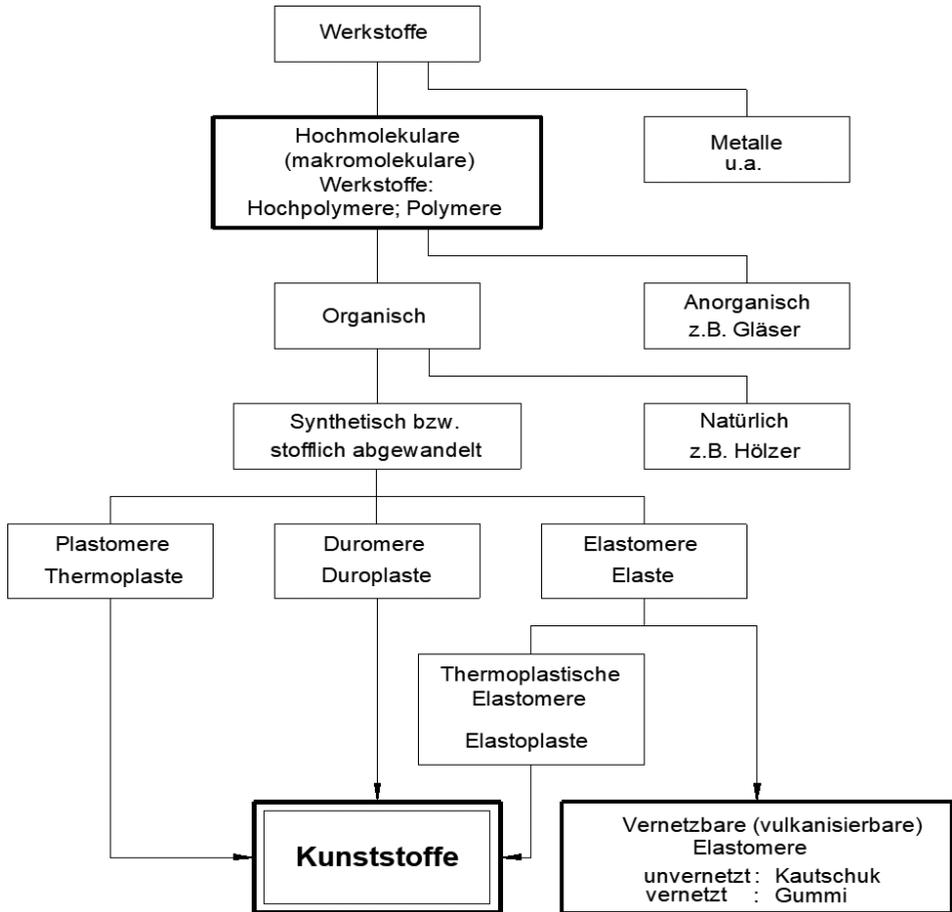
Die wichtigsten Quellen des vorliegenden Kapitels sind folgende Veröffentlichungen:

Meyer, B.-R.: Werkstoffkunde der Kunststoffe. In: Saechtling – Kunststofftaschenbuch, Carl Hanser Verlag, 26. Ausgabe 1995 ff.

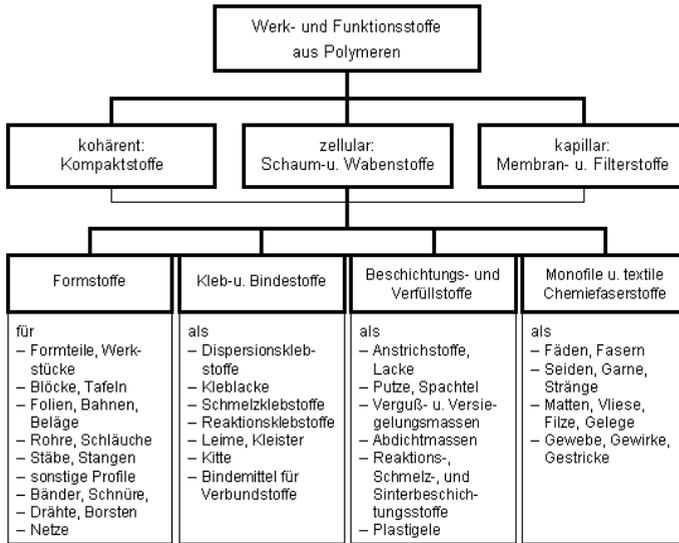
Meyer, B.-R.: Kunststoffeigenschaften und deren Einfluss auf die Formteile unter Berücksichtigung der Maßhaltigkeit. In: Maßhaltige Kunststoff-Formteile, Carl Hanser Verlag, München 2013/2019.

Erforderlichenfalls werden weitere Quellen in den jeweiligen Abschnitten zitiert.

## Einordnung der Kunststoffe



Einordnung der Kunststoffe in das Werkstoffgebiet



Einordnung polymerer Werk- und Funktionsstoffe nach Makrostruktur und Anwendung

Normen zur Kennzeichnung von Polymeren (Benennung und Kurzzeichen)	
DIN EN ISO 1043-1	Basis-Polymere und ihre besonderen Eigenschaften
DIN EN ISO 1043-2	Füllstoffe und Verstärkungsstoffe
DIN EN ISO 1043-3	Weichmacher
DIN EN ISO 1043-4	Flammschutzmittel
DIN EN ISO 18064	Thermoplastische Elastomere
DIN ISO 1629	Kautschuk und Latices
DIN EN ISO 11469	Kunststoffe – Sortenspezifische Identifizierung und Kennzeichnung von Kunststoff-Formteilen
DIN EN ISO 472	Kunststoffe – Fachwörterverzeichnis

### Eigenschaftsprüfung der Polymere

Die Eigenschaftsprüfung und damit die Angabe entsprechender Vorschriften und Normen ist nicht Gegenstand dieses Kapitels. Diesbezüglich sei auf Kapitel 2 „Systematische Kunststoffauswahl für Formstoffe“ verwiesen.

## ■ 1.2 Konstitution und Konfiguration der Makromoleküle

### 1.2.1 Zusammensetzung, Größe und Gestalt der Makromoleküle

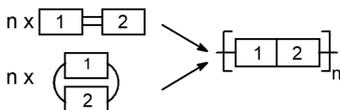
#### Molekülzusammensetzung der Polymere

Am atomaren Aufbau der Polymermoleküle sind hauptsächlich die Nichtmetallelemente Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und Sauerstoff (O) beteiligt. Relativ häufig treten noch Stickstoff (N), Chlor (Cl), Fluor (F) und Schwefel (S) auf. Wegen ihrer Ähnlichkeit zu biologischen Molekülen werden diese als organische Verbindungen bezeichnet. Sogenannte halborganische Verbindungen (z.B. Silikone) enthalten auch Silizium (Si). Die chemische Hauptvalenzbindung zwischen den Atomen wird durch die Elektronenpaarbindung (Atombindung, Kovalente Bindung) bewirkt. In Sonderfällen spielt die Ionenbindung (Ionomere) eine Rolle.

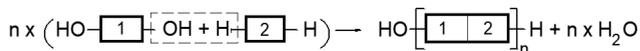
Organische Polymere werden synthetisch hergestellt (meist aus dem Rohstoff Erdöl) oder aus Biopolymeren (z.B. Stärke, Cellulose, Eiweiß) stofflich abgewandelt.

#### Polymerbildungsreaktionen

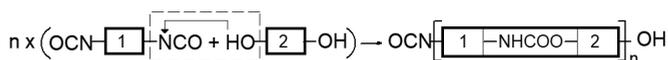
**Polymerisation:** Monomere verknüpfen sich durch Aufspaltung von Mehrfachbindungen oder Ringöffnung über eine Kettenreaktion zu Polymerisaten.



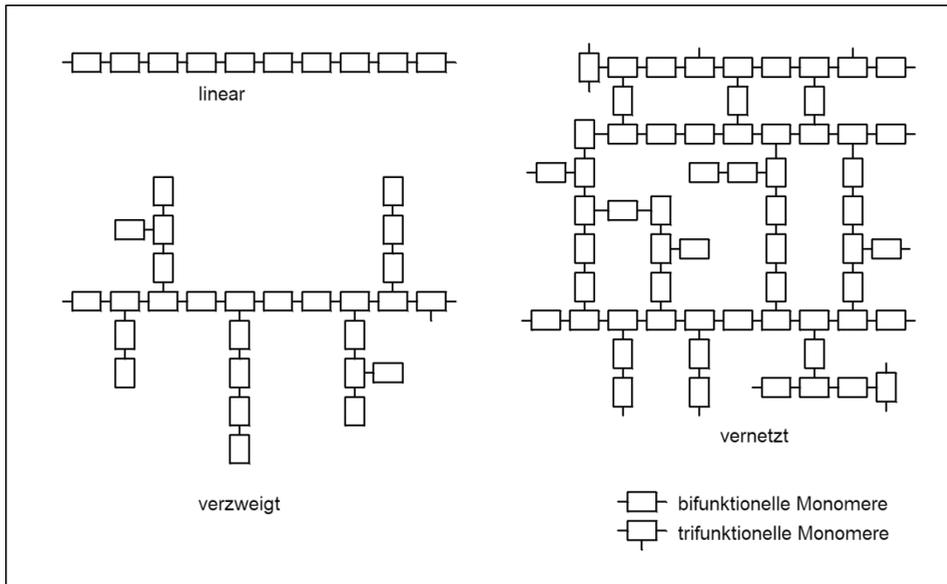
**Polykondensation:** Monomere verknüpfen sich durch Abspaltung von Reaktionsprodukten (z. B. Wasser) über eine Stufenreaktion zu Polykondensaten (z. B. Veresterung).



**Polyaddition:** Monomere verknüpfen sich durch intermolekulare „Wanderung“ eines Wasserstoffatoms ohne Abspaltung von Reaktionsprodukten über eine Stufenreaktion zu Polyaddukten (z. B. Urethanreaktion).



## Kovalente Grundstrukturen von Polymeren



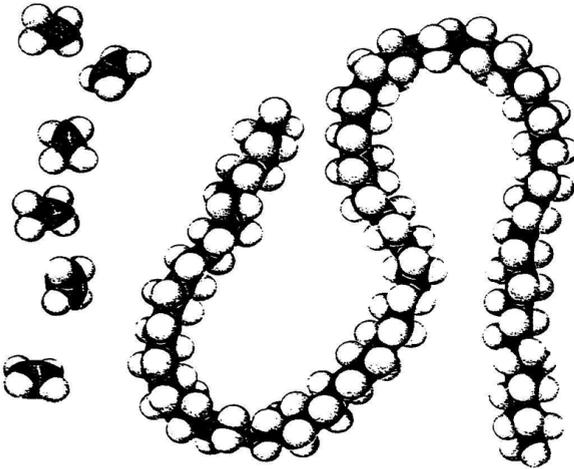
## Konstitution thermoplastischer Copolymere

Random- oder statistische Copolymere		Statistische Monomeranordnung
Sequenz-Copolymere	$\left[ \text{A-B} \right]_n$ $\left[ \text{A-A-B-B} \right]_n$	Periodische Anordnung von Monomersequenzen
Segmentblock-Copolymere	$\left[ \left( \text{A} \right)_x \left( \text{B} \right)_y \right]_n$	Segmentierte Anordnung von homopolymeren Molekülblöcken
Teleblock-Copolymere	$\left[ \text{A} \right]_x \left[ \text{B} \right]_y \left[ \text{A} \right]_x$ $\left[ \text{A} \right]_x \left[ \text{A-B-A} \right]_y \left[ \text{A} \right]_x$	Anordnung von endständigen Molekülblöcken gleicher Monomerart an einem homo- oder copolymeren Mittelblock
Pfropf-Copolymere		Aufpfropfen von Molekülblöcken auf einen Basisblock zu verzweigten Makromolekülen

Nach der Anzahl unterschiedlicher Monomerarten werden u. a. Bi-, Ter-, Quater-Copolymere unterschieden. Block-Copolymere werden nach der Anzahl der molekülbildenden Blöcke in Di-, Tri-, Tetra-, usw.-Block-Copolymere unterschieden.

## Moleküllängenrelation von Polymeren

Polymere bestehen aus Makromolekülen, die aus gleichartigen oder verschiedenen Monomeren aufgebaut sind. Für technisch genutzte, unvernetzte Polymere ergeben sich bei angenommenen Molekülfadendicken von 1 mm etwa 2 m bis 200 m gestreckte Moleküllängen mit unterschiedlicher Längenverteilung. Es handelt sich im wahrsten Sinne um Riesenmoleküle.



## Molekülmassen von Polymeren

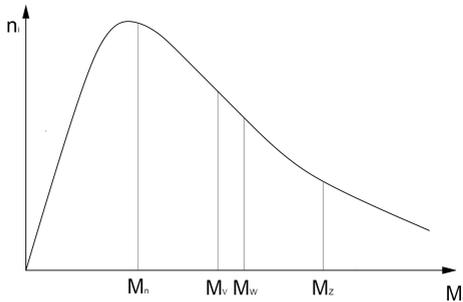
$6 \times 10^{23}$  Moleküle eines Stoffes (1 mol) wiegen:

- **bei niedermolekularen Stoffen:**
  - wie 2 g  $H_2$  oder
  - wie 18 g  $H_2O$  oder
  - alle anderen niedermolekularen Stoffe bis 500 g/mol
- **bei Oligomeren<sup>1)</sup>:** über 0,5 bis 10 kg/mol
- **bei Polymeren<sup>2)</sup>:**
  - übliche Thermoplaste über 10 kg/mol bis 1 t/mol oder
  - Spezial- und Biopolymere über 1 t/mol

<sup>1)</sup> Oligomere sind Vorstufenverbindungen echter Polymere.

<sup>2)</sup> Bei Duroplasten und Gummi ist die Angabe von Molekülmassen wegen der Molekülvernetzung nicht sinnvoll bzw. nicht möglich.

## Molekülmasseverteilung (Polymolekularität) und Molekülmassemittelwerte von Polymeren



$n_i$ : Molekülzahl einer Molekülfraktion

$M_i$ : Molekülmasse der Molekülfraktion

$M_n$ : Zahlenmittelwert

$M_w$ : Gewichtsmittelwert

$M_v$ : Viskositätsmittelwert

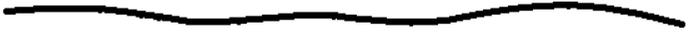
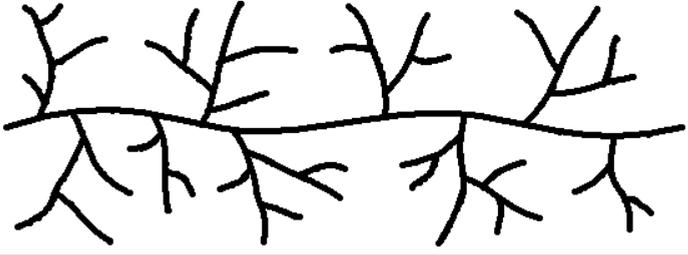
$M_z$ : Zentrifugenmittelwert

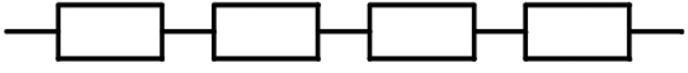
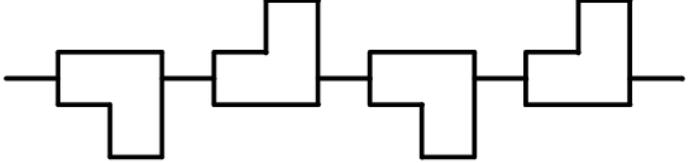
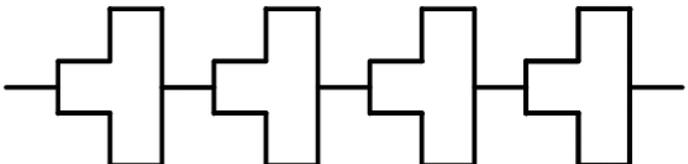
Vielfalt und Streubreite der Molekülmasse sowie die daraus je nach Prüfverfahren abgeleiteten Molekülmassemittelwerte definieren komplexe Einflüsse auf das Fließverhalten (Rheologie) sowie auf thermische und mechanische Eigenschaften. Die Uneinheitlichkeit  $U$  ist als Maß der Streubreite der Molekülmassen quantifizierbar:

$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1$$

### Verzweigung und Steifheit der Makromoleküle

Die Beweglichkeit der Makromoleküle ist von entscheidender Bedeutung für die Stoffeigenschaften. Sie wird erheblich durch die Molekülgestalt beeinflusst. Aspekte dieser Gestalteinflüsse werden nachstehend schematisch dargestellt:

Verzweigungsarten	
	unverzweigt
	kammartig, kurzkettig
	kammartig, langkettig
	strauchartig

Molekülsteifheit	
	Kleine symmetrische Molekülsegmente sind über Einfachbindungen frei beweglich, z. B. PE, PTFE, POM
	Behinderte Drehbarkeit der Molekülsegmente durch Mehrfachbindungen, z. B. BR, TOR
	Großvolumige (sperrige) Substituenten ergeben einfach- und doppelt-asymmetrische Molekülsegmente mit eingeschränkter Beweglichkeit, z. B. PS, PC, PPS, PSU
	

Molekülsteifheit	
	Verknüpfungen von Ringstrukturen nach dem Leiterprinzip ergeben starre Molekülsegmente, z. B. LCP
	Extreme Bewegungseinschränkungen bei durchgängiger Leiterstruktur, z. B. Polyaramide

### 1.2.2 Zwischenmolekulare Kräfte (ZMK)

Wenn für den Zusammenhalt der Moleküle nur chemische Hauptvalenzbindungen zuständig wären, müssten alle niedermolekularen organischen Stoffe bei Raumtemperatur gasförmig sein, d. h. die kondensierten Zustände (flüssig, fest) sind damit nicht erklärbar. Tatsächlich wirken bei allen Stoffen mit kovalenter Atombindung noch zwischenmolekulare Kräfte (ZMK), die durch elektrostatische Anziehung infolge temporärer oder permanenter Ladungsdifferenzen zwischen Atomen oder Molekülteilen wirksam sind.



Generell haben ZMK geringere Bindungsenergien als kovalente Atombindungen.

Die Wirksamkeit der ZMK erfordert eine Mindestannäherung der Molekülteile, die bei zunehmender Wärmebewegung infolge Temperaturerhöhung mehr oder weniger behindert bzw. aufgehoben wird. Die Gesamtheit aller wirksamen Einzelkräfte der ZMK ist die **Molkohäsion** der Stoffe, welche für die davon abhängigen makroskopischen Eigenschaften maßgebend ist.

Nachfolgend werden die für Polymere wichtigsten ZMK stichpunktartig beschrieben:

#### ▪ Dispersionskräfte:

- Allseitig wirksame, ungerichtete Anziehung zwischen fluktuierenden Ladungsschwerpunkten von Atomorbitalen (temporäre Atomdipole). Dispersionskräfte sind bei allen Stoffen mit einem gleichförmigen Kraftfeld schwacher Wechselwirkungen wirksam. Temperatureinfluss gering. Beitrag zur Molkohäsion meist groß.

■ **Induktionskräfte:**

- Wenig gerichtete, induzierte Anziehung zwischen permanenten Molekülgruppendifolen und polarisierbaren Molekülteilen mit „verschiebbaren“ Elektronen (z. B.  $\pi$ -Elektronen in Aromaten und in konjugierten Mehrfachbindungen). Temperatureinfluss und Beitrag zur Molkohäsion meist gering.

■ **Dipol- oder Orientierungskräfte:**

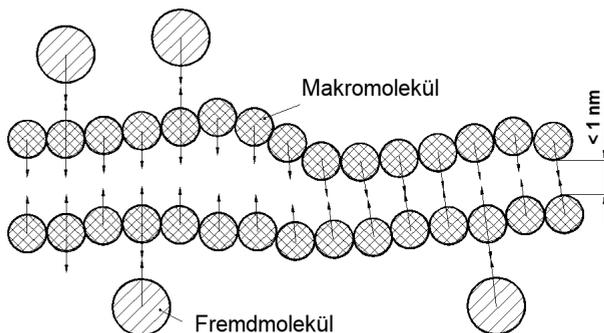
- Gerichtete Anziehung zwischen permanenten Molekülgruppendifolen. Temperatureinfluss auf die Richtkraftwirkung groß. Beitrag zur Molkohäsion abhängig von Dipolkonzentration und Dipolstärke, u. U. groß.

■ **Wasserstoffbrückenkräfte:**

- Gerichtete Anziehung zwischen speziellen permanenten Molekülgruppendifolen, die einerseits als Protonendonator mit „verschiebbaren“ H-Atomen (X-H) und andererseits als Protonenakzeptor (Y) wirken: X-H ... Y. Temperatureinfluss und Beitrag zur Molkohäsion u. U. sehr groß. Die Ladungsausrichtung kann bis zur Vorstufe einer Ionenbindung führen.

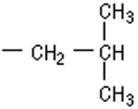
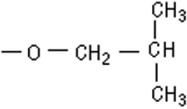
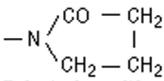
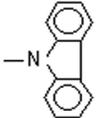
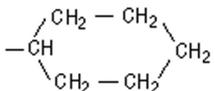
Es sei vermerkt, dass für ZMK unterschiedliche Begriffe und Zuordnungen verwendet werden, auf die hier nicht eingegangen wird. Sind ausschließlich Dispersionskräfte ohne messbares Dipolmoment wirksam, werden diese Stoffe als unipolar eingestuft. Stoffe mit messbaren Dipolmomenten infolge wirksamer Richtungskräfte (Induktions-, Dipol- und Wasserstoffbrückenkräfte) werden als polar bezeichnet, wobei stoffabhängig das Ausmaß der Polarität sehr unterschiedlich sein kann.

Bei der Wechselwirkung unterschiedlicher Stoffe miteinander spielen die ZMK u. U. eine entscheidende Rolle bezüglich Mischbarkeit, Löslichkeit Quellbarkeit, Medienaufnahme, Benetzbarkeit, Permeation, Weichmacherwirksamkeit, Wärmeformbeständigkeit, dielektrische Verluste und anderer Eigenschaften. Beispielsweise nehmen unpolare Polymere kein (polares) Wasser auf und haben sehr geringe dielektrische Verluste.

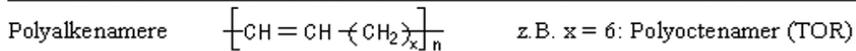
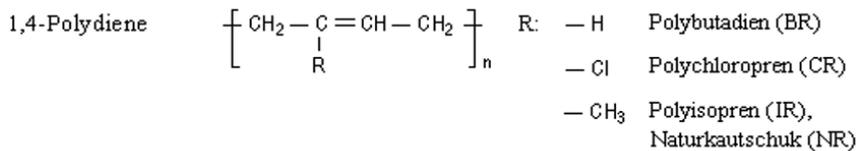


## 1.2.3 Chemische Struktur thermoplastischer Polymere

### 1.2.3.1 Polymethylene

Polyethylene (PE)	$\left[ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$	
Polyvinyle	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\   \\ \text{R} \end{array} \right]_n$	
R:	$-\text{CH}_3$ Polypropylen (PP)	$-\text{C}_2\text{H}_5$ Polybuten-1 (PB)
	 Poly-4-methylpenten-1 (PMP)	 Polyvinylisobutylether (PVBE)
	 Polyvinylpyrrolidon (PVP)	 Polyvinylcarbazol (PVK)
	 Polyvinylcyclohexan (PVZH)	$-\text{CN}$ Polyacrylnitril (PAN)
	$-\text{O}-\text{COCH}_3$ Polyvinylacetat (PVAC)	$-\text{OH}$ Polyvinylalkohol (PVAL)
	$-\text{Cl}$ Polyvinylchlorid (PVC)	$-\text{COC}_4\text{H}_9$ Polybutylacrylat (PBA)
		$-\text{F}$ Polyvinylfluorid (PVF)
Polyvinylidene	$\left[ \begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{CH}_2 - \text{C} \\   \\ \text{R} \end{array} \right]_n$	R: $-\text{Cl}$ Polyvinylidenchlorid (PVDC)
		$-\text{F}$ Polyvinylidenfluorid (PVDF)
Polymethylvinyle	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 - \text{C} \\   \\ \text{R} \end{array} \right]_n$	R: $-\text{CH}_3$ Polyisobutylen (PIB)
		$-\text{COOC}_4\text{H}_9$ Polymethylmethacrylat (PMMA)
		 Poly- $\alpha$ -Methylstyrol (PMS)
Perhalogenierte Polyvinyle	$\left[ \begin{array}{c} \text{F} \\   \\ \text{CF}_2 - \text{C} \\   \\ \text{R} \end{array} \right]_n$	R: $-\text{F}$ Polytetrafluorethylen (PTFE)
		$-\text{Cl}$ Polychlortrifluorethylen (PCTFE)
		$-\text{CF}_3$ Polyhexafluorpropylen (PHFP)
		$-\text{O}-\text{Alkyl}$ Polyperfluoralkylether
Polyvinylacetale	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} \\   \quad \quad   \\ \text{O} - \text{R} - \text{O} \end{array} \right]_n$	R: $-\text{CH}_2$ Polyvinylformal (PVFM)
		$-\text{C}_4\text{H}_9$ Polyvinylbutyral (PVB)

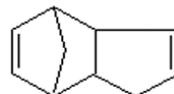
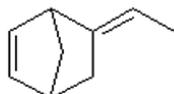
### 1.2.3.2 Polydiene, Polyalkenamere, Polycycloolefine (COC)



Polycycloolefine, Polycyclodiene

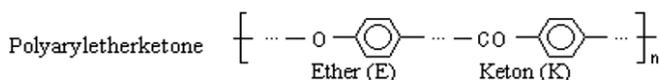
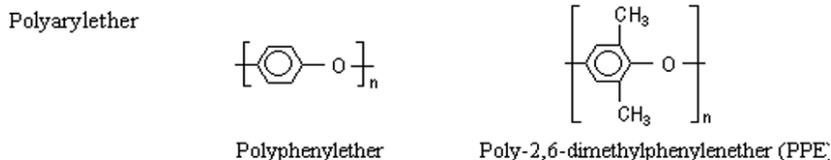
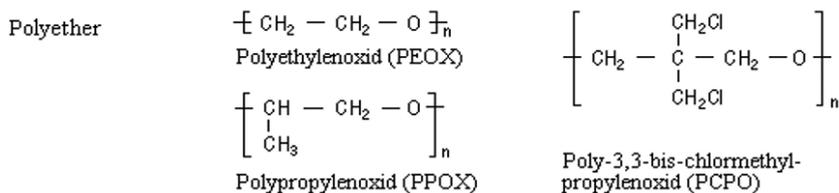
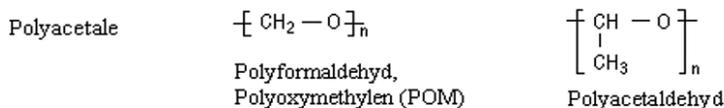
Homo- u. Copolymere von Cycloolefinen, auch zusammen mit anderen Monomeren, zur Herstellung unterschiedlicher Thermoplaste, Elastomere und Duromere.

Cycloolefine:



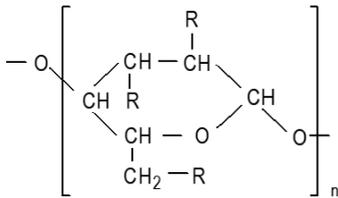
Norbomen (N) Ethylidennorbomen (EN) Dicyclopentadien (DCP)

### 1.2.3.3 Polyacetale, Polyether, Polyarylether, Polyaryletherketone



Benennung nach Aufeinanderfolge der E- u. K-Gruppen  
Beispiele: PEK, PEEK, PEKK, PEEKK, PEKEKK

### 1.2.3.4 Cellulosederivate



**Cellulosederivate** sind durch Substitutionsart und Umsetzungsgrad der Hydroxylgruppen ( $R = -OH$ ) der nativen Cellulose bzw.  $\alpha$ -Cellulose sowie durch deren spezielle Präparation darstellbar.

#### Celluloseester R

$—O—COCH_3$   
Celluloseacetat (CA)

$—O—COCH_3$  (vollst. subst.)  
Cellulosetriacetat (CTA)

$—O—COC_2H_5$   
Cellulosepropionat (CP)

$—O—COCH_3$  u.  $—O—COC_2H_5$   
Celluloseacetopropionat (CAP)

$—O—COCH_3$  u.  $—O—COC_3H_7$   
Celluloseacetobutyrat (CAB)

$—O—NO_2$   
Cellulosenitrat (CN)

#### Celluloseether R

$—O—CH_3$   
Methylcellulose (MC)

$—O—C_2H_5$   
Ethylcellulose (EC)

$—O—CH_2$ —  
Benzylcellulose (BC)

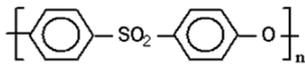
$—O—CH_2COOH$   
Carboxymethylcellulose (CMC)

#### Mercerisierte<sup>3</sup> Cellulose

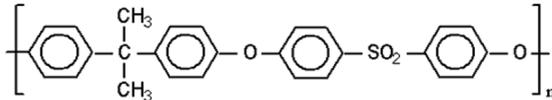
- Hydratcellulose, Cellulosehydrat, Zellglas (CH)
- Pergamentierte Hydratcellulose, Vulkanfiber (VF)

<sup>3)</sup> Die Mercerisation (Mercerisation) ist ein Veredlungsverfahren für Baumwolle

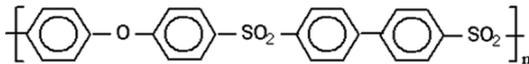
### Polyarylethersulfone, Polyarylsulfide



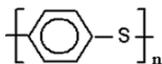
Polyethersulfon (PES)



BisphenolA-Polyethersulfon (PSU)



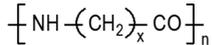
Polyphenylenethersulfon (PPSU)



Polyphenylensulfid (PPS)

### 1.2.3.5 Polyamide (PA) und lineare Polyurethane (PUR)

#### Homopolyamide aus Aminosäuren oder deren Lactame



Beispiele	PA <sub>Z</sub>
Polycaprolactam	PA6
Poly11aminoundecanamid	PA11
Polylaurinlactam	PA12

Z = C-Zahl der C Aminosäure bzw. des Lactams (Z = x+1)

#### Aliphatische Homopolyamide aus unverzweigten Diaminen u. Dicarbonsäuren

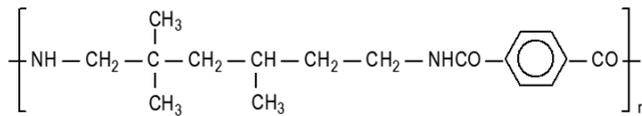


Beispiele	PA <sub>Z1Z2</sub>
Polytetramethylenadipinamid	PA46
Polyhexamethylenadipinamid	PA66
Polyhexamethylenacelainamid	PA69
Polyhexamethylensebacinamid	PA610
Polyhexamethylendodecanamid	PA612

Z1 = C-Zahl des Diamins (Z1 = x)

Z2 = C-Zahl der Dicarbonsäure (Z2 = y+2)

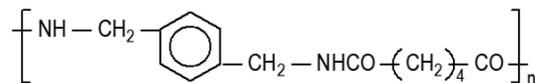
### Aromatische Homopolyamide (Polyarylamide)



Polytrimethylhexamethylenterephthalamid (PANDT (PA6-3-T))



Polyhexamethylenisophthalamid (PA6I) Polyhexamethylenterephthalamid (PA6T)



Poly-m-xylylenadipinamid (PAMXD6)

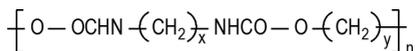
Kurzzeichenbildung wie aliphatische Polyamide, wobei für verzweigte aliphatische Diamine sowie für aromatische Diamine und Dicarbonsäuren Buchstabensymbole nach ISO 1874 festgelegt sind.

### Copolyamide

Kurzzeichenbildung für Copolymere nach ISO 1043/DIN 7728 aus den monomeren Coreaktanten

*Beispiele:* PA6/12; PA6/69; PA66/6; PA66/610; PA6/6T; PA12/MACMI; PA12/IPDI; PA6I/MACMT; PA6T/6I; PA6T/IPDI/6

### Polyurethane aus aliphatischen Diisocyanaten und Diolen

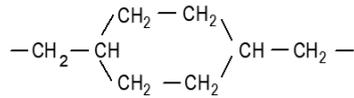
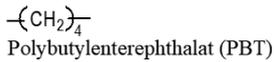
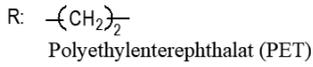
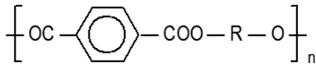


x = 6: 1,6-Hexamethyldiisocyanat

x = 4: 1,4-Butandiol

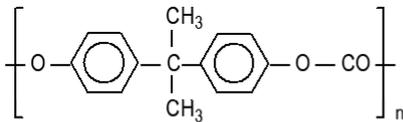
### 1.2.3.6 Lineare Polyarylester:

#### Polyalkylenterephthalate

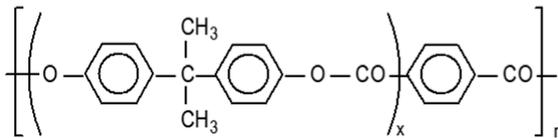


Polycyclohexylterephthalat (PCT)

#### Polycarbonate

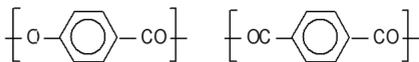
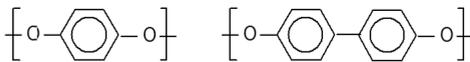


BisphenolA-Polycarbonat (PC)



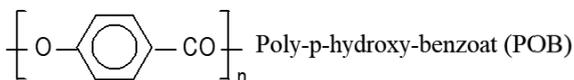
Polyterephthalsäure-  
estercarbonat (PEC)

#### Polyhydroxybenzoate

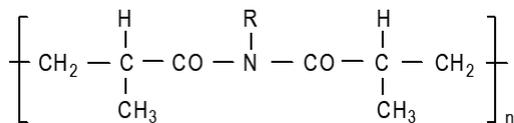


Homo- u. Copolyester von Benzoesäurederivaten mit Strukturelementen unterschiedlichster Anordnung.

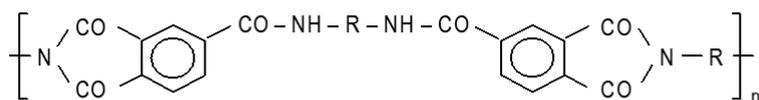
In Verbindung mit aliphatischen Strukturen (Spacer) auch Basis für flüssigkristalline Polymere (LCP).



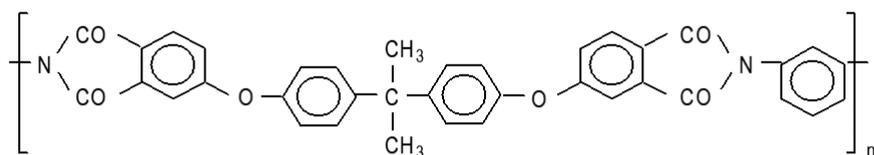
## 1.2.3.7 Polyimide (PI)



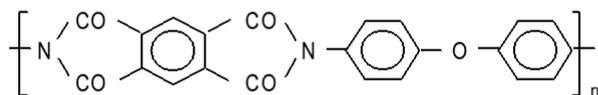
Polymethacrylimid (PMI)



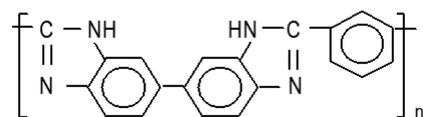
Polyamidimid (PAI)



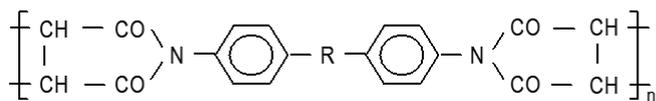
Polyetherimid (PEI)



Polydiphenyloxidpyromellithimid (PPI)



Polybenzimidazol (PBI)



Polybismaleinimid (PBMI)

## 1.2.4 Nomenklatur und Kurzzeichen spezieller Polymergruppen

### Duroplastharze

Duroplaste werden durch engmaschige chemische Vernetzung aus härtbaren Kunstharzen hergestellt. Nachstehend soll durch eine Benennung wichtiger Vertreter die stoffliche Vielfalt dieser Polymergruppe veranschaulicht werden.

Kurzzeichen	Harzbasis	Kurzzeichen	Harzbasis
PF	Phenol – F.	EP	Epoxid
CF	Kresol – F.	VE	Vinylester
CSF	Kasein – F.	PDAP	Polydiallylphthalat
UF	Harnstoff – F.	KW-X	Kohlenwasserstoff
MF	Melamin – F.	SI-X	Silikon
MFP	Melamin-Phenol – F.	PUR-X	Polyurethan
UP	Ungesättigte Polyester	PBI-X	Polybenzimidazol
(MF+UP)	Blend (IPN)	PBMI-X	Polybismaleinimid

Hinweise: F. = Formaldehyd X = vernetzbar

**Phenoplaste:** Duroplaste aus Phenolen und Aldehyden.

**Aminoplaste:** Duroplaste aus Harnstoff, Melamin, Anilin und Aldehyden.

Kurzzeichen für ausgewählte Kautschuke	
<b>ABR</b> Acrylester-Butadien-Kautschuk	<b>IIR</b> Butylkautschuk (Isobutylen/Isopren)
<b>ANM</b> Acrylat-Acrylnitril-Kautschuk	<b>IR</b> Isoprenkautschuk (Polyisopren)
<b>BR</b> Butadienkautschuk (Polybutadien)	<b>NR</b> Naturkautschuk (nat. Polyisopren)
<b>CR</b> Chloroprenkautschuk (Polychloropren)	<b>SBR</b> Styrol-Butadien-Kautschuk
<b>CSM</b> Sulfonylchloridkautschuk (Chlorsulfoniertes Polyethylen)	<b>TM</b> Polysulfidkautschuk (Thioplast)
<b>EPDM</b> Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk	<b>TOR</b> Octenamerkautschuk (Polyoctenamer)

**R (Rubber)** für ungesättigte Kohlenstoffketten

**M (Methylen)** für gesättigte Kohlenstoffketten

Kurzzeichen für ausgewählte thermoplastische Copolymere	
<b>ABS</b> Acrylnitril-Butadien-Styrol	<b>ETFE</b> Ethylen-Tetrafluorethylen
<b>AMMA</b> Acrylnitril-Methylmethacrylat	<b>MABS</b> Methylmethacrylat-Acrylnitril-Butadien-Styrol
<b>ASA</b> Acrylnitril-Styrol-Acrylester	<b>PA66/6</b> Copolyamid aus PA66 und PA6
<b>CAB</b> Celluloseacetobutyrat	<b>PA6/12</b> Copolyamid aus PA6 und PA12
<b>COC</b> Cyclopolyolefin	<b>SB</b> Styrol-Butadien
<b>EVAC</b> Ethylen-Vinylacetat	<b>VCVDC</b> Vinylchlorid-Vinylidenchlorid

### *Teleblockcopolymere*

- **TPS-SBS** Styrol-Butadien-Styrol
- **TPS-SEPS** Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol
- **TPS-SEBS** Styrol-Ethylen/Buten-Styrol
- **TPS-SIS** Styrol-Isopren-Styrol

### *Segmentblockcopolymere*

- Basistypen
  - **TPA** Copolymere
  - **TPC** Copolyester
  - **TPU** Copolyurethane
    - Hartsegment: **TPU-AR** Aromatisch
    - Hartsegment: **TPU-AL** Aliphatisch
- Weichsegmente
  - **ES** Ester
  - **ET** Ether
  - **EE** Ester/Ether
  - **CE** Carbonat
  - **CL** Caprolacton
- Handelstypen
  - TPA-EE/ES/ET
  - TPC-EE/ES/ET
  - TPU-AREE/ARES/ARET
  - TPU-ARCE
  - TPU-ARCL
  - TPU-ALES/ALET

## ■ 1.3 Konformation und Aggregation der Makromoleküle

### 1.3.1 Einführung

Die folgenden Betrachtungen befassen sich mit dem Ordnungs- und Bewegungszustand der Makromoleküle (morphologische Struktur) bei vorgegebener chemischer

Struktur. Hierbei werden äußere Einflüsse durch Temperaturänderung (Wärmebewegung) und Kraftwirkungen (Deformation) berücksichtigt.

Bei niedermolekularen Stoffen im Festzustand sind die zwischenmolekularen Kräfte ZMK auf Grund des geringen Molekülabstandes voll wirksam und erreichen den Zustand geringster innerer Energie (dichteste „Molekülpackung“) durch Ordnungserhöhung der Moleküle als entscheidende Triebkraft.

Das Ausmaß der Molekülbewegung ist erheblich eingeschränkt. Stehen dabei nur unmittelbar benachbarte Moleküle in Kontakt (Nahordnung), liegt ein ungeordneter amorpher Zustand vor. Durch gleichförmige Aggregation aller Moleküle (Fernordnung) wird der kristalline Zustand als maximales Ordnungsgefüge erreicht.

Im gasförmigen Zustand sind die Molekülabstände so groß, dass die ZMK mit zunehmender Temperatur ihre Wirkung verlieren und die Moleküle in ihrer Gesamtheit sich gleichmäßig im verfügbaren Volumen verteilen. Sie streben den Zustand maximaler Entropie („Molekülunordnung“) als entscheidende Triebkraft zur Verringerung der freien Energie des Stoffsystems an.

Das vorstehend vereinfacht beschriebene Szenario der Molekülbewegung ist die Konsequenz des allgemeingültigen Naturgesetzes (2. Hauptsatz), dass alle sich selbst überlassene Systeme bei konstantem Druck und Volumen spontan versuchen, möglichst einen Gleichgewichtszustand geringster freier Energie durch Verringerung der inneren Energie (= Ordnungserhöhung) und durch Erhöhung der Entropie (= Ordnungsverringerung) zu erreichen.

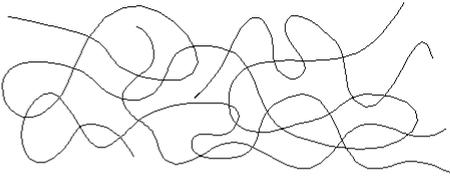
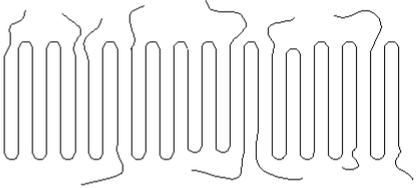
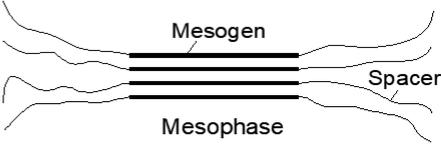
Welche der beiden entgegengesetzt gerichteten Triebkräfte in welchem Ausmaß die Bewegung und den Ordnungsgrad der Moleküle bestimmen, hängt von den äußeren und inneren Bedingungen des Stoffsystems (Molekülgestalt, Molekülmasse und deren Verteilung, Molekohläsion, Temperatur, äußere Krafteinwirkungen, verfügbare Zeit zur Ordnungsänderung u. a.) ab.

Naturgemäß gelten die vorstehend aufgeführten Gesetzmäßigkeiten auch für makromolekulare Stoffe. Auf Grund der langen Moleküle ergeben sich aber neue Bewegungskonformationen. Die Makromoleküle können sich in unterschiedlich großen Molekülsegmenten bewegen, ohne die relative Lage des Gesamtmoleküls zu verändern (Modell: ungeordnete Schlangenbewegung von Glieder- oder Perlenketten). Das bedeutet, dass sich Zusammenlagerungen (Molekülordnungen) nur auf Teilzonen des Makromoleküls erstrecken können. Beispielsweise ist daher nur Teilkristallinität bei Polymeren möglich. Die kristallinen Bereiche haben eine deutlich höhere Dichte als die amorphen Anteile. Die partielle Bewegung von Molekülsegmenten wird mikrobrownsche Molekularbewegung genannt, um sie von der Lageänderung ganzer Makromoleküle, der makrobrownschen Molekularbewegung, abzugrenzen. Ein gasförmiger Zustand ist für organische Polymere nicht erreichbar, da bei den dafür erforderlichen Temperaturen die kovalenten Atombindungen aufbrechen und damit deren Existenzbereich durch Zersetzung begrenzt ist.

Konformationsänderungen von Makromolekülen erfordern um mehrere Größenordnungen längere Zeiten als bei niedermolekularen Stoffen. Fehlen diese bei molekularen Umordnungsprozessen, entstehen die für Polymere typischen Nichtgleichgewichtszustände in der Stoffstruktur, die sich auch in einer inhomogenen Verteilung der Strukturphasen äußern. Eindeutige Stoffphasengrenzen fehlen daher bei Polymeren. Diese „Vorgeschichte“ der Strukturbildung beeinflusst u. U. erheblich die makroskopischen Eigenschaften der Kunststoffe.

### 1.3.2 Molekulare und morphologische Ordnungsstrukturen

Zur Strukturbeschreibung wird der Festkörper bei „eingefrorener“ mikrobrownsche Molekularbewegung vorausgesetzt, wobei zunächst der **Nahordnungsbereich der Moleküle** betrachtet wird:

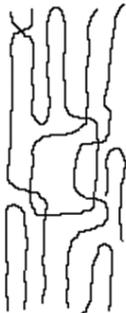
Phase	Struktur
amorph	 <p>Knäuel</p>
kristallin	 <p>Lamelle</p>
	 <p>Mizelle</p>
mesomorph	 <p>Mesogen Spacer Mesophase</p>

### Amorph

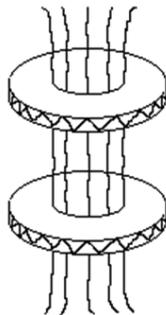
Sind die Moleküle hinreichend beweglich aber durch unregelmäßige Konfiguration nicht optimal für eine enge „Molekülpackung“ geeignet, so wird bei entsprechend tiefer Temperatur der energieärmste Ordnungszustand durch maximale Entropie bestimmt. Es liegt eine amorphe Knäuel- oder Wattebausch-Struktur ohne Fernordnung vor. Werden bei höherer Temperatur oder in Lösung (Solvatation) die ZMK aufgehoben, d.h. die mikrobrownsche Molekülbewegung freigesetzt, ist diese amorphe Struktur für alle Polymere unabhängig von deren spezieller Struktur gültig.

### Kristallin

Sind die Makromoleküle sehr gleichmäßig aufgebaut und unterstützt ihre Konfiguration sowie die Stärke der ZMK eine enge Annäherung der Moleküle, so ist Kristallitbildung durch Erhöhung des Ordnungsgrades möglich. Bei hinreichend flexiblen Molekülen geschieht dies durch Parallellagerung und Faltung (Lamellen), während bei sehr steifen Molekülen (z.B. Cellulose) nur eine Parallellagerung möglich ist (Mizellen). Meist aggregieren die Kristallite zu **Überstrukturen**, deren häufigste Vertreter die Sphärolithe sind:



Fibrille



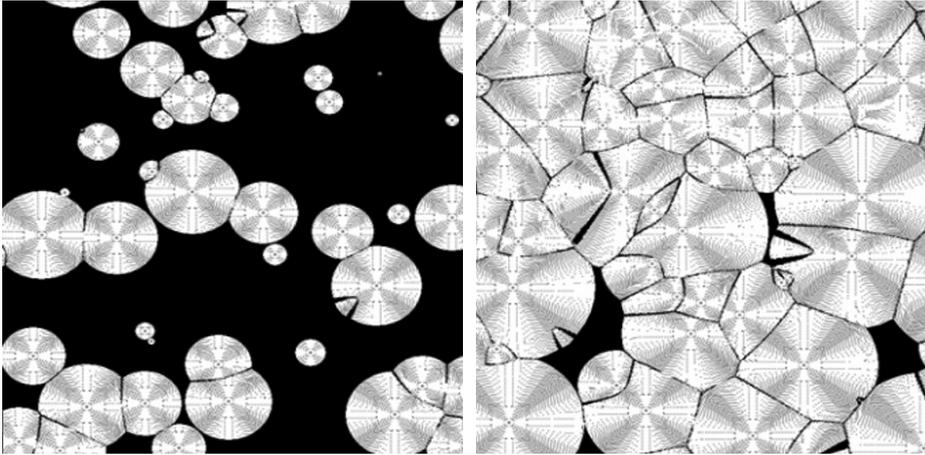
Shish-kebab



Sphärolith

Die Vielfalt der Molekülkonfigurationen sowie die Tendenz der Entropievergrößerung durch Molekülknäuelung lassen eine vollständige Kristallisation bei technischen Abläufen (Herstellung, Verarbeitung) nicht zu. Polymere sind daher immer nur teilkristallin mit unterschiedlichen Kristallisationsgraden und einer Mehrphasenstruktur aus amorphen und kristallinen Anteilen.

Die Kristallisation wird, wie auch bei niedermolekularen Substanzen, durch die Teilvorgänge Keimbildung und Kristallwachstum bestimmt. Durch gezielte Steuerung der Erstarrungsbedingungen und/oder Zugabe feinverteilter Keimbildner (z.B. Nukleierungsmittel) kann eine möglichst homogene und feinkörnige Kristallitstruktur erzeugt werden, die z.B. für verschleißbeanspruchte und maßhaltige Kunststoffprodukte vorteilhaft ist.



Zufallsbedingtes Keimbildungswachstum

Gesteuertes Keimbildungswachstum

### Mesomorph

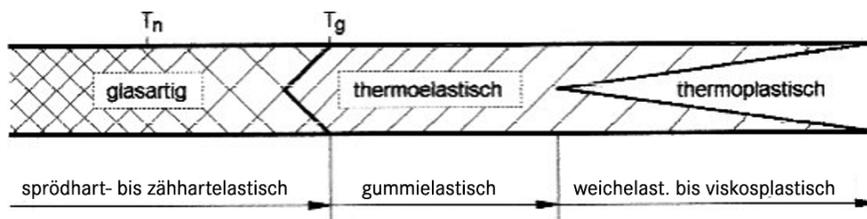
Extrem steife Moleküle (z. B. Leiterpolymere) sind weder zur Bildung einer amorphen Knäuelstruktur noch zur Kristallisation befähigt. Sie verhalten sich wie stabförmige Gebilde (Mesogene), die nur einen sehr geringen Freiheitsgrad der mikrobrownschen Bewegung besitzen. Falls eine makrobrownsche Bewegung möglich ist, ordnen sie sich zu anisotropen Parallelstrukturen (Modell: Baumstämme im Fluss), die als Mesophasen bezeichnet werden. Zwischen den Mesogenen wirken zwar ZMK, deren Zusammenhalt aber nicht annähernd mit echten Kristallgitterstrukturen verglichen werden kann. Es liegt ein kristallähnlicher Zustand mit geringem Energieniveau vor. Realisiert man einen flüssigkeitsähnlichen Zustand, so bleibt die Mesophasenstruktur meist erhalten. Daher werden Polymere mit derartigen Strukturen als flüssigkristalline Polymere (liquid crystal polymers = LCP) bezeichnet. Da jede noch so geringe Molekülbewegung die Mesogene in Reck- oder Strömungsrichtung unidirektional orientiert und dadurch hochbelastbare anisotrope Strukturen erzeugt, spricht man auch von eigenverstärkenden Polymeren, deren Festigkeit aber senkrecht zur Orientierungsrichtung sehr gering ist. Die Mesophasenstruktur als Zwischenglied amorpher und kristalliner Struktur wird als mesomorph bezeichnet.

Durchgängige Leiterpolymere (z. B. Aramide) sind durch Erwärmung nicht plastifizierbar, so dass ein flüssigkeitsähnlicher Zustand nur in Lösung (lyotrope LCP) erreicht wird. Sollen wärmeplastifizierbare (thermotrope) LCP erzeugt werden, so kann dies durch Kombination von Leiterpolymeren mit flexiblen Molekülsegmenten, den sogenannten Spacern, erreicht werden.

### 1.3.3 Thermische Zustandsänderungen der Polymere

Die Zustandsänderungen bei Temperaturerhöhung werden hier so behandelt, als wären die Polymere Einphasensysteme. Die Überlagerung dieser Zustandsänderungen für reale Polymere ist Gegenstand eines weiteren Kapitels. Im Vergleich zu niedermolekularen Substanzen mit eindeutig bestimmbar Zustandsänderungen durch Schmelz- und Siedetemperaturen sind für Polymere wegen der bereits beschriebenen strukturellen Besonderheiten nur mehr oder weniger breite Übergangsbereiche angebar.

#### Amorphe Phase



Mit steigender Temperatur werden im Glaszustand (Festzustand) zunehmend mikrobrownsche Platzwechsel durch Abnahme der ZMK angeregt, deren „individuelle“ molekulare Wirksamkeit durch die Temperaturlage ( $T_n$ ) sogenannter Nebeneinfriergebiete (Nebenrelaxationsgebiete) angezeigt werden.

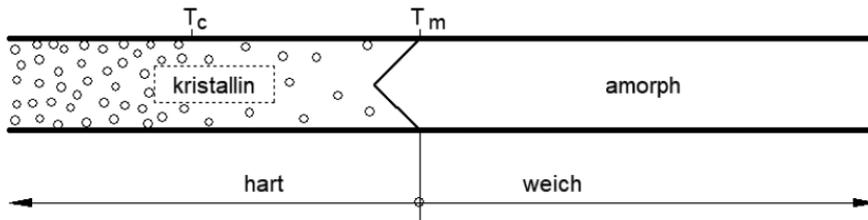
Jenseits der Haupteinfriertemperatur oder Glastemperatur ( $T_g$ ) ist die mikrobrownsche Molekülbewegung durch das Aufheben aller molekularen Nahordnung freigesetzt, d. h. die ZMK haben ihre unmittelbare Wirksamkeit für die Molekülfixierung verloren.

Oberhalb des Verglasungsbereichs liegt der thermoelastische (gummiartige) Zustand, dessen besondere Struktur-/Eigenschaftszusammenhänge noch später ausführlicher besprochen werden.

Nebeneinfriertemperaturen und Glastemperatur sind durch strukturelle Merkmale physikalisch definiert und damit nach einheitlichen Kriterien messbar. Je nach Prüfverfahren und aktueller Polymerstruktur können die Messwerte der Glastemperatur bis zu 40 K schwanken.

Der thermoplastische Zustand ist in seinem Übergang als kontinuierliche Zunahme der Fließfähigkeit mit steigender Temperatur anzusehen, dessen Abgrenzung zum thermoelastischen Zustand durch Fließtemperaturen, No-Flowtemperaturen u. a. ( $T_f$ ) mit vereinbarten Viskositätsprüfverfahren ohne physikalische Relevanz möglich ist. In Thermoplastschmelzen sind selbst bei höherer Temperatur noch thermoelastische Anteile vorhanden.

## Kristalline Phase



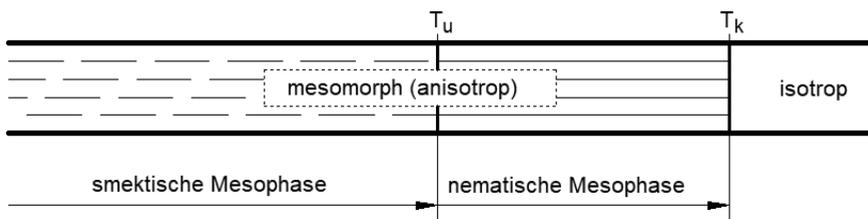
Bei kristallinen Phasen werden nur die Zustände kristallin und amorph durch die Schmelztemperatur ( $T_m$ ) abgegrenzt, die aus Sicht mechanischer Belastung unterschiedliche Härte bzw. Weichheit bedeuten.

Mit steigender Temperatur können je nach konfigurativen Voraussetzungen im kristallinen Zustand Kristallgitterumwandlungen ( $T_c$ ) stattfinden, die Nachschwindungseffekte und Vorschmelzen weniger gut geordneter Kristallite bewirken können.

Bei stark eingeschränkter Kristallisation können trotz steigender Temperatur Rekristallisationsvorgänge temporäre Kristallisationsgraderhöhungen mit exothermer Wärmetönung verursachen. Das Aufschmelzen kristalliner Strukturen ist ein endothermer Vorgang, dessen erforderliche Schmelzwärme vom Kristallisationsgrad und der Art der Kristallstruktur abhängt. Oberhalb der Schmelztemperatur sind alle Kristallite geschmolzen.

Der Schmelztemperaturbereich ist meist mit üblichen Prüfverfahren relativ eng begrenzt messbar. Beim Erstarren von Schmelzen ist deren Unterkühlbarkeit zu beachten. Für einige Polymere liegt die Erstarrungstemperatur ( $T_e$ ) bis 40 K unter der Schmelztemperatur.

## Mesomorphe Phase



In der mesomorphen Phase ist bei der Umwandlungstemperatur ( $T_u$ ) die Änderung verschiedener Mesophasenstrukturen möglich, die sich durch Ausrichtung und Packungssymmetrie unterscheiden. Davon wird die Anisotropie der Mesogene nicht berührt. Deren Existenzbereich schließt mit der Klärtemperatur ( $T_k$ ) ab.

Ob Mesomorphie im glasartigen, thermoelastischen oder thermoplastischen Zustand vorkommt, hängt von der Gesamtstruktur der Polymeren ab. Thermotrope

LCP sind als technische Kunststoffe interessant, wenn sie im thermoplastischen Zustand mesomorph sind. Mesophasenumwandlungen und Aufhebung des mesomorphen Zustandes sind mit keinen nennenswerten Wärmetönungen verbunden. Polymere können je nach Phasenstruktur alle vorstehend genannten Zustands- und Übergangsbereiche durchlaufen, wenn sie sich vorher nicht thermisch zersetzen. Der thermische Zersetzungsbereich als Folge chemischer Abbauprozesse beendet die Existenz der Polymere. Ein gasförmiger Zustand ist nicht möglich.

### **Gummielastizität im thermoelastischen Zustand**

Referenzstoff für Gummielastizität ist der vernetzte (vulkanisierte) Kautschuk (= Gummi).

Voraussetzung sind lineare Makromoleküle im thermoelastischen Zustand mit maximaler mikrobrownschen Molekülbeweglichkeit sowie weitmaschiger punktueller Vernetzung der Molekülketten.

Nach Deformation des „Netzwerkes“ wird durch Entropievergrößerung (Molekülknäuelung) sofort eine Rückstellung der Verformung eintreten. Es gilt daher die Gleichsetzung „Gummielastizität = Entropieelastizität“, die nur charakteristisch für weitmaschig vernetzte makromolekulare Stoffe großer Molekülbeweglichkeit ist.

## **1.3.4 Vernetzungsstrukturen der Polymere**

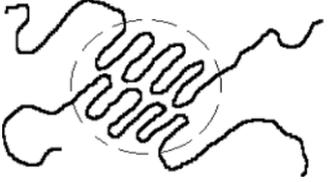
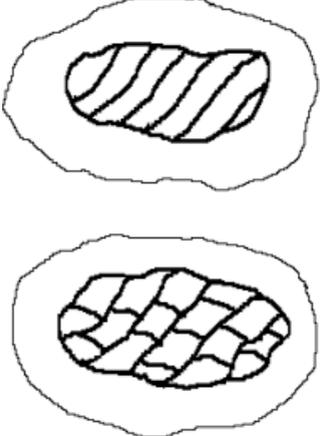
### **1.3.4.1 Chemische Vernetzungsstruktur**

Weitmaschige chemische Vernetzung (Vulkanisation) im thermoelastischen Zustand mittels Vernetzungsmittel (z.B. Schwefel, Peroxide) ergibt den Werkstoff Gummi. Durch chemische Reaktionen engmaschig vernetzte (gehärtete) Kunstharze sind Duroplaste. Die Vernetzungsstellen sind thermisch ohne Zersetzung nicht rückbildbar.

### **1.3.4.2 Physikalische Vernetzungsstruktur**

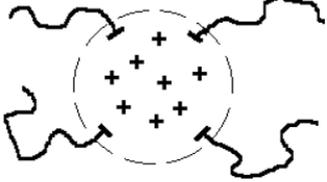
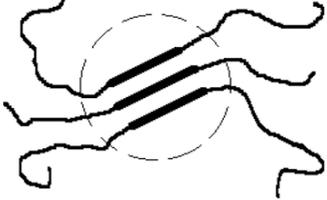
Physikalische Vernetzungsstellen werden bei Temperaturerhöhung aufgehoben und bei Abkühlung zurückgebildet, wodurch thermoplastische Verarbeitung ermöglicht wird. Ihre Zusammenhaltkräfte sind deutlich geringer als bei chemischer Vernetzung. Dies ist im Zusammenhang mit mechanischer Beanspruchung von großer Bedeutung (plastisches Fließen).

In den tabellarischen Zusammenstellungen beziehen sich alle Vernetzungsstrukturen auf den thermoelastischen Zustand thermoplastisch verarbeitbarer Polymere. Molekülverschlaufungen sind die einzige Vernetzungsstruktur, die auch im thermoplastischen Zustand Gummielastizität bewirkt.

Physikalische Vernetzungsstruktur bei elastomerähnlichen Thermoplasten	
	<p>Amorphe Thermoplaste (<math>T_g &lt; T_r</math>), deren Molekülverschlaufungen (engl.: entanglements), insbesondere bei sehr hochmolekularen Typen, als temporäre und fluktuierende Vernetzungsstellen wirken.</p> <p>z. B. PIB, PE-C, PVC-P</p>
	<p>Teilkristalline Thermoplaste (<math>T_g &lt; T_r</math>) mit sehr geringem Kristallisationsgrad, deren kristalline Bereiche als Vernetzungsstellen wirken.</p> <p>z. B. PE-VLD</p>
	<p>Blends aus Thermoplasten als kohärente Phase (Matrix) mit unternetzten oder vernetzten Elastomeren als feindisperse Phase, wobei die Matrix als „Netzwerkgerüst“ wirkt. Verbesserung der Phasenkopplung durch Kompatibilisatoren (z. B. Pfropfcopolymere) ist üblich.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>unternetzte Phase:</b> z. B. (EPDM+PP), (NR+PP)</li> <li>▪ <b>vernetzte Phase:</b> z. B. (EPDM-X+PP), (NR-X+PP)</li> </ul>

$T_g$  Glasstemperatur

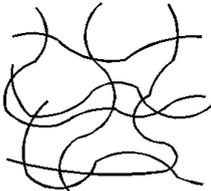
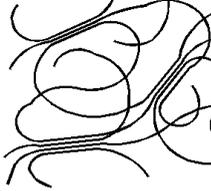
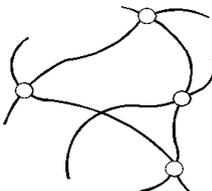
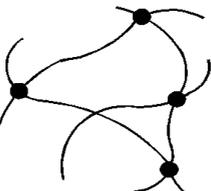
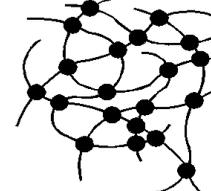
$T_r$  Raumtemperatur (z. B. 23 °C)

Physikalische Vernetzungsstrukturen bei thermoplastischen Elastomeren	
	Thermoplaste ( $T_g < T_r$ ) mit partiellen Ionenbindungen, die als aggregierte Ionencluster wie Vernetzungsstellen wirken (Ionomere)
	Amorphe Teleblockcopolymeren (Triblockpolymeren) mit langkettigem Weichsegmentmittelblock ( $T_g < T_r$ ) und endständigen Hartsegmentblöcken ( $T_g > T_r$ ), die sich wegen Unverträglichkeit zur Domänenstruktur entmischen und in der die aggregierten Hartdomänen als Vernetzungsstellen wirken. Blends mit Thermoplasten sind auch üblich. z. B. TPS (SBS, SEBS)
	Segmentcopolymeren aus langkettigen Weichsegmentblöcken ( $T_g < T_r$ ) sowie aus Hartsegmentblöcken mit Kristallisationsneigung, die sich zur Domänenstruktur entmischen und in der aggregierte teilkristalline Hartdomänen als Vernetzungsstellen wirken. z. B. TPC, TPA, TPU

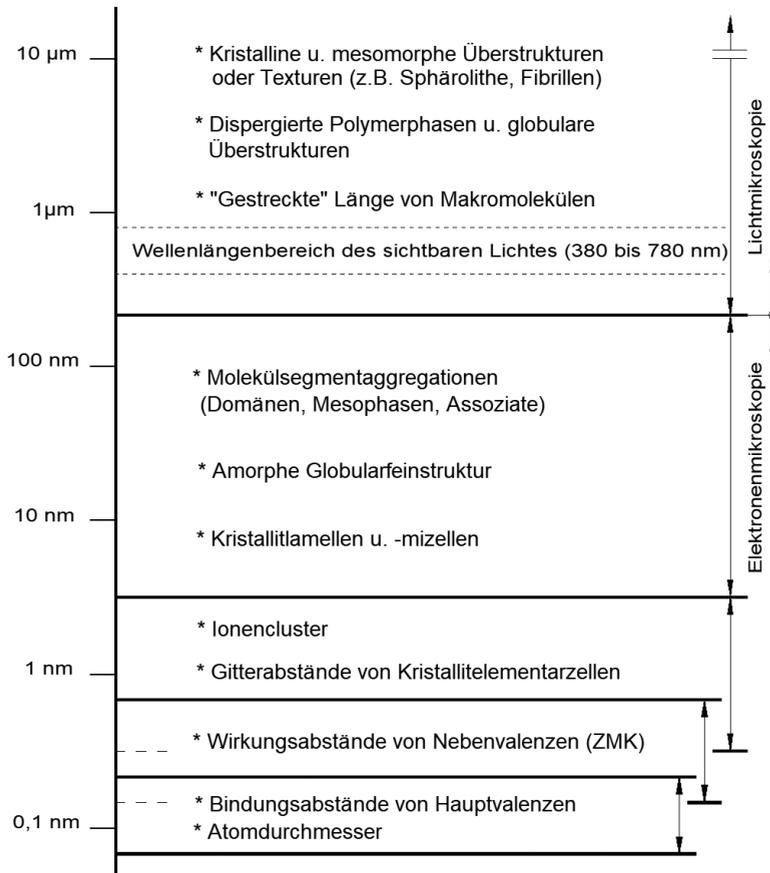
$T_g$  Glasübergangstemperatur

$T_r$  Raumtemperatur (z. B. 23 °C)

### 1.3.4.3 Basisstrukturen der Polymere (unvernetzt und vernetzt)

		
amorphe Thermoplaste unvernetzt	teilkristalline Thermoplaste unvernetzt	thermoplast. Elastomere weitmaschig vernetzt
		<ul style="list-style-type: none"> <li>● chemische Vernetzungsstellen aus Atombindungen</li> <li>○ physikalische Vernetzungsstellen aus Hartdomänen unverträglicher (entmischter) Moleküle von Copolymeren, aus Kristallitclustern oder Ionenclustern</li> </ul>
Gummi (vulkan. Kautschuk) weitmaschig vernetzt	Duroplaste engmaschig vernetzt	

### 1.3.5 Abmessungsbereiche molekularer und morphologischer Strukturelemente



Die angegebenen Bereiche sind nur als ungefähre Größenmaßrelationen aufzufassen, da im Einzelfall größere Überschneidungen möglich sind. Eine einfache Nutzanwendung dieser Darstellung besteht darin, dass Strukturelemente mit Abmessungen unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes die visuell wahrnehmbare Lichtdurchlässigkeit des Kunststoffes nicht beeinflussen.



Beliebige strukturelle Veränderungen in diesem Größenbereich ergeben daher immer transparente Polymere. Veränderungen oberhalb dieses Bereichs erzeugen bei Teilkristallinität transluzente bzw. opake Polymere.

### 1.3.6 Löslichkeit und Quellbarkeit der Polymere

Bei Einwirkung niedermolekularer Medien als Flüssigkeiten oder Gasen auf Polymere sind folgende Erscheinungen zeit- und temperaturabhängig festzustellen:

- Irreversibler chemischer Angriff auf die molekulare Struktur (Alterung).
- Reversible physikalische Einwirkung durch Lösen (Solvatation) bzw. Quellen.

Beide Phänomene können die Anwendung bestimmen bzw. verhindern (Medienbeständigkeit, Weichmachung, Klebbarkeit, Lösungsverarbeitung, Spannungsrissbildung u. a.). Nachstehend wird nur der Löse- und Quelleffekt behandelt.



Entscheidend für die intermolekulare Wechselwirkung zwischen Medium und Polymer sind ZMK, Molekülgestalt und Molekülgröße, Ordnungsgefüge (amorph, kristallin) sowie Assoziationsphänomene in komplexem Zusammenspiel.

Lösung setzt vollständige Trennung der Makromoleküle voraus (max. makrobrownsche Molekülbewegung), wobei diese mit Solvathüllen aus Lösungsmittel umgeben sind. Das Quellen ist als begrenzter Lösevorgang aufzufassen, bei dem Quelldruck und Zusammenhaltkräfte des Polymeren im Gleichgewicht stehen. Ergebnis ist ein mehr oder weniger aufgequollenes Gel (Plastigel).

Völlige Unverträglichkeit zwischen Medium und Polymer ist für Forderungen nach Medienbeständigkeit wünschenswert. Es hat nicht an vielfältigen Versuchen gefehlt, zutreffende Voraussagen zur Löslichkeit oder Medienbeständigkeit mittels Kennwerten und Parameter zu machen. Für gute Löslichkeit gilt der Erfahrungssatz: Ähnliches löst sich in Ähnlichem. Eine groborientierende Quantifizierung ist mit dem Löslichkeitsparameter  $\delta$  möglich, wenn seine Geltungsgrenzen beachtet werden:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_V - R \cdot T}{V_m}}$$

$\Delta H_V$ : Molare Verdampfungswärme

$V_m$ : Molvolumen

$R$ : Allgemeine Gaskonstante

$T$ : Bezugstemperatur

Für niedermolekulare Medien ist der Löslichkeitsparameter nach Hildebrand direkt bestimmbar. Bei Polymeren ist eine indirekte Bestimmung nach verschiedenen Methoden möglich. Zahlenwerte des Löslichkeitsparameters können aus Dateien bzw. der Fachliteratur entnommen werden.

Weitgehend gleiche Parameter deuten auf Verträglichkeit zwischen Medium und Polymer hin, soweit die Molekülgestalt, Molekülassoziationen und Molekülgröße nicht gegenläufige Wirkungen hervorrufen. Gleiches gilt im umgekehrten Falle.

Für die Beurteilung der Polarität der Medien ist das Dipolmoment  $\mu$  geeignet. Für völlig unpolare Medien gilt  $\mu = 0$ . Für polares Wasser ist  $\mu = 1,84 D$ .

Bei chemisch ähnlich strukturierten Mediengruppen (z. B. FCKW) sind die Voraussetzungen für die Anwendung des Löslichkeitsparameters besonders günstig.

Der Autor konnte damit erfolgreich die Kältemittelbeständigkeit von Polymeren beschreiben und Auswahlrichtlinien formulieren (Luft- und Kältetechnik 1966/1, S. 24 bis 28. Herausgeber: ILK Dresden.).



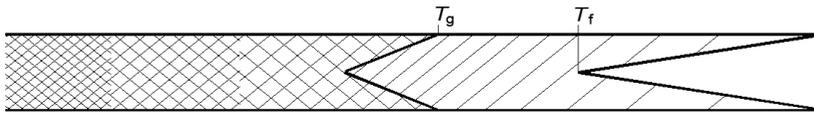
Eine weitere Anwendung für Treibmittel auf FCKW-Basis wurde vom Autor zu einem patentierten Verfahren für das Verschäumen eines neu entwickelten Aceton-Formaldehyd-Schaumstoffes geführt (DKK Scharfenstein, 1966).

## ■ 1.4 Dilatometrisches und mechanisches Eigenschaftsbild der Kunststoffe

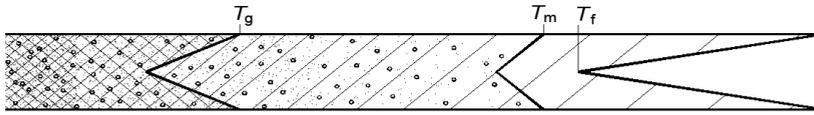
### 1.4.1 Thermische Zustände und Übergangsbereiche von Polymeren (außer LCP)

Aus der Überlagerung der thermischen Zustände der Polymerphasen ergeben sich die Zustände und Übergangsbereiche der realen Polymere. Deren konkrete Temperaturlage ist für die Anwendung und Verarbeitung von entscheidender Bedeutung, insbesondere bezüglich mechanischer, dilatometrischer und rheologischer Eigenschaften.

## Amorphe Thermoplaste und thermoplastische Elastomere



## Teilkristalline Thermoplaste und thermoplastische Elastomere



Ein gasförmiger Zustand ist nicht möglich, da vorher Zersetzung erfolgt.

 glasartig   
  thermoelastisch (gummiartig)   
  thermoplastisch   
  teilkristallin

$T_g$ : Glastemperatur

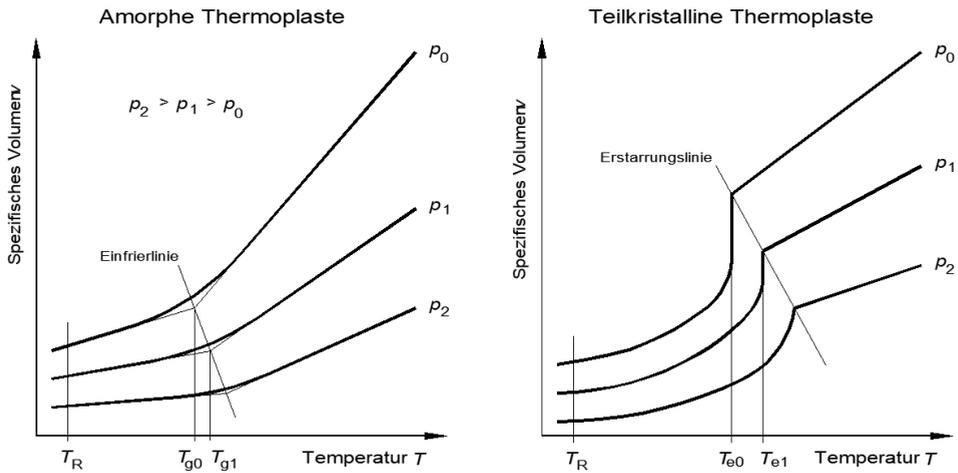
$T_m$ : Schmelztemperatur

$T_f$ : Fließtemperatur

Duroplaste sind immer amorph und haben je nach Vernetzungsgrad eine hohe Glastemperatur mit sehr wenig ausgeprägtem thermoelastischen Bereich. Thermoplastizität fehlt völlig.

## 1.4.2 p-v-T-Verhalten von Thermoplasten

Die Komprimierbarkeit des Volumens ( $v$ ) der Thermoplaste in Abhängigkeit von Druck ( $p$ ) und Temperatur ( $T$ ) ist u. a. eine wichtige Eigenschaft zur Steuerung der Maßhaltigkeit (z. B. Verarbeitungsschwindigkeit bei Verarbeitungsprozessen, wie Spritzgießen). Nachfolgend die Darstellung bei Abkühlung und Erstarrung von Thermoplastschmelzen unter hydrostatischem Druck.



### 1.4.3 Bereiche mechanischer und dilatometrischer Eigenschaften der Polymere (außer LCP)

Für Polymere ohne Füll- und Verstärkungsstoffe wird eine Zuordnung in Bereiche charakteristischer mechanischer und dilatometrischer Eigenschaften vorgenommen. Es handelt sich dabei um den Kurzzeit-E-Modul nach DIN EN ISO 527, der Shorehärte (A; D) nach DIN ISO 7619 und dem linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  nach ISO 11359-2.

Mechanische und dilatometrische Eigenschaften ungefüllter und unverstärkter Polymere				
Härtegrad	$E$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Shorehärte A; D	$\alpha$ [ $10^{-5} \times K^{-1}$ ]	Polymere
<b>hart</b>	> 1200 ... 5000	> 75D	12 ... 7	Zähnharte bis sprödharte Thermoplaste, Duroplaste, Hartgummi
<b>halbhart</b>	> 300 ... 1200	>60D ... 75D	17 ... 12	Weichelastische Thermoplaste, thermoplastische Elastomere und Gummi unterschiedlicher Härte
	> 30 ... 300	>35D ... 60D	26 ... 17	
<b>weich</b>	3 ... 30	50 A ... 90 A	35 ... 26	
<b>sehr weich</b>	< 3	<50 A	> 35	

Für „harte“ Polymere ist die Glastemperatur  $T_g > 30$  °C. Teilkristalline Thermoplaste mit  $T_g < 15$  °C (z.B. PP, POM), aber nach möglicher Realisierung eines sehr hohen Kristallisationsgrades, sind „hart“. Ansonsten gilt für alle weicheren Polymere  $T_g < 15$  °C.

Aus der Zusammenstellung ist für die Werkstoffauswahl ableitbar, dass geringere Steifigkeit bzw. Härte immer mit größerer Wärmeausdehnung verbunden sind. Diese Gesetzmäßigkeit gilt auch bei Zusätzen von Füll- und Verstärkungsstoffen.

#### **1.4.4 Orientierung molekularer und morphologischer Strukturen durch Reck- und Fließprozesse**

##### **Orientierung im Festzustand:**

Werden amorphe Thermoplaste im Festzustand durch hinreichend große Zugkräfte gereckt, so entsteht durch lokale Temperaturerhöhung an der Verstreckungsstelle (Einschnürung) plastisches (makrobrownsches) Fließen mit Parallellagerung der Makromoleküle (= Molekülorientierung), die eine Eigenschaftsanisotropie zur Folge hat. Beim Recken teilkristalliner Thermoplaste können infolge Umlagerung bzw. Neubildung orientierte kristalline Strukturen (z. B. Fibrillen, Shish-Kebab-Strukturen) mit noch größerem Anisotropieeffekt im Vergleich zu amorphen Linearpolymeren entstehen. In Verstreckungsrichtung werden Steifigkeit und Festigkeit u. U. erheblich erhöht, so dass dieses Verfahrensprinzip bei der Verarbeitung genutzt wird (z. B. Fadenrecken, biaxiale Folienverstreckung, Walzpressrecken). Bei entsprechender Temperaturerhöhung können diese Orientierungen durch Schrumpfung zurückgebildet werden (Entropieelastizität), da es sich um energetisch „eingefrorene“ Zwangszustände handelt.

Infolge der engmaschigen Molekülvernetzung sind Reckprozesse bei Duroplasten mit plastischer Verformung nicht möglich. Bei chemisch vernetztem Gummi ist begrenzte Verformung ohne plastische Deformation möglich, wobei die Parallellagerung der Moleküle eine Teilkristallisation (Dehnungskristallisation) erzeugen kann. Hingegen ist bei thermoplastischen Elastomeren wegen der energieärmeren physikalischen Vernetzungsstellen ein plastisches Fließen möglich.

##### **Orientierung im thermoplastischen Zustand:**

Fließvorgänge durch Scherströmungen erzeugen in der Thermoplastschmelze Molekülorientierungen in Fließrichtung, die wegen ihres geringeren Fließwiderstandes (Modell: Baumstämme im Fluss) eine Viskositätsabnahme bewirken. Dieser Effekt wird als Strukturviskosität bezeichnet und reduziert z. B. die erforderlichen Verarbeitungsdrucke beim Spritzgießen erheblich.

Wird die durch Strömung verursachte Molekülorientierung durch Abkühlung „eingefroren“, ist im Polymer ein entropiebedingter Spannungszustand fixiert, der bei entsprechender Temperaturerhöhung durch Schrumpfung abgebaut wird.

### 1.4.5 Zeitabhängiges Deformationsverhalten der Polymere

Werden Polymere einer mechanischen Belastung ausgesetzt, so ist eine zeitabhängige Verformungszunahme bei vorgegebener Spannung (Kriechen, Retardation) bzw. ein zeitabhängiger Spannungsabbau nach erfolgter Verformung (Entspannung, Relaxation) zu beobachten. Dieses Verhalten, auch als Viskoelastizität bezeichnet, lässt sich auf die gleichzeitige Wirkung von drei unterschiedlichen Deformationsmechanismen zurückführen:

Verformungsart	Molekulare Ursache	Zeitabhängigkeit der Verformung		Bedingungen für ideale Wirksamkeit		
		Belastung	Entlastung	Thermischer Zustand	Mikro-brownsche Beweglichkeit	Makro-brownsche Beweglichkeit
<b>energieelastisch</b> (auch: spontan-elastisch, stahl-elastisch)	Konfigurationsänderung ohne molekulare Platzwechsel	Spontane Verformung	spontane Rückverformung (reversibel)	glasartig	minimal	minimal
<b>entropieelastisch</b> (auch: gummi-elastisch)	Mikro-brownsche Konformationsänderung	Zeitverzögerte Verformung	zeitverzögerte Rückverformung (reversibel)	thermo-elastisch	maximal	minimal
<b>plastisch</b> (auch: viskos)	Makro-brownsche Konformationsänderung	Zeitverzögerte Verformung	bleibende Verformung (irreversibel)	thermo-plastisch	maximal	maximal

Das nichtnewtonsche Fließen (Strukturviskosität) von Polymerschmelzen und -lösungen ist gleichfalls dieser Deformationsmechanik geschuldet. Es ist anschaulich, makromolekulare Stoffe bezüglich ihres Verformungsverhaltens als Hybride aus Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen anzusehen. Die bereits mehrfach betonte Eigenschaftsvielfalt der Polymere wird dadurch verständlicher.

## ■ 1.5 Stoffliche Modifizierung der Polymere

### 1.5.1 Funktionsadditive und chemische Modifizierung

#### Eigenschaftsvergleich Kunststoffe – Stahl

Die Spannweite des Eigenschaftsbildes der Kunststoffe soll in Gegenüberstellung mit dem Werkstoff Stahl verdeutlicht werden, um Anwendungsbreite und Anwendungsschwerpunkte dieser Werkstoffgruppe und Motivationen für ihre stoffliche Modifizierung aufzuzeigen. Es handelt sich bei dem Vergleich um übliche Polymere, deren chemische und morphologische Struktur bereits beschrieben wurde. Chemisch modifizierte Spezialpolymere (z.B. elektrisch leitfähige Polymere) werden bei dem Vergleich nicht berücksichtigt. Es werden nur Eigenschaftsdaten angegeben, die bezüglich Prüfbedingungen und Aussagekraft vergleichbar sind. Nicht berücksichtigt ist die sehr begrenzte Wärmebeständigkeit der organischen Polymere im Vergleich zu Stahl.

Eigenschaft	Kompaktkunststoffe ohne Zusatzstoffe	Unlegierter Stahl
Dichte g/cm <sup>3</sup>	0,8 ... 2,2	7,85
Wärmeleitfähigkeit W/m K	0,15 ... 0,5	50
Elektrische Leitfähigkeit S/m	10 <sup>-11</sup> ... 10 <sup>-16</sup>	10 <sup>7</sup>
E-Modul N/mm <sup>2</sup>	3 ... 5000 LCP: 5000 ... 20 000	210 000
Wärmedehnzahl 10 <sup>-5</sup> × K <sup>-1</sup>	7 ... 35 (ohne LCP)	1,2
Brennbarkeit	<b>Von</b> leicht entflammbar mit großer Abbrandgeschwindigkeit <b>Bis</b> nicht oder schwer zündbar bzw. sofort selbstverlöschend	Nicht brennbar

Bei der Vielzahl von Methoden und Techniken zur stofflichen Modifizierung von Polymeren soll zunächst nur ein Überblick durch Aufzählung der möglichen Zusatzstoffe gegeben werden. Anschließend werden einige Modifizierungsvarianten von allgemeiner Bedeutung näher behandelt, wobei auch dabei nur eine inhaltliche Übersicht möglich ist. Bei den nachfolgenden Zusammenstellungen ist zu berücksichtigen, dass in der Nomenklatur der Zusatzstoffe begriffliche Überschneidungen möglich sind.

## Funktionsadditive

Regulierung der chemischen Stoffumwandlung	Erzeugung spezieller morphologischer, zellulärer oder kapillarer Strukturen
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Monomere, Vernetzungsmittel</li> <li>▪ Härter bzw. Aktivatoren (Katalysatoren)</li> <li>▪ Beschleuniger</li> <li>▪ Verzögerer (Inhibitoren)</li> <li>▪ Strukturregler</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Keimbildner (Nukleierungsmittel)</li> <li>▪ Treibmittel, Kicker</li> <li>▪ Porenregler</li> <li>▪ Kapillarbildner</li> <li>▪ Feuchtigkeitsabsorber</li> <li>▪ Haftvermittler (Compatibilizer)</li> </ul>

Erzielung gewünschter Verarbeitungs- und Anwendungseigenschaften
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Weichmacher, Flexibilisatoren</li> <li>▪ Verdünner, Extender, Thixotropiermittel, Antisedimentationsmittel</li> <li>▪ Flammschutzmittel, Rauchminderer</li> <li>▪ Farbmittel (Farbstoffe, Farbpigmente), Aufheller, Mattierungsmittel</li> <li>▪ Lichtschutzmittel (UV-Absorber, Quencher, Radikalfänger)</li> <li>▪ Wärme- und Hydrolysestabilisatoren, Antioxidantien, Alterungsschutzmittel, Metall-desaktivatoren</li> <li>▪ Antiradantien</li> <li>▪ Gleit-, Trenn-, Antiblock- und Anticakingmittel</li> <li>▪ Antistatika, Leitfähigkeitszusätze (Wärme, Elektrizität), Dotierungsmittel, Magnetisierungszusätze</li> <li>▪ Geruchsverbesserer, Fungizide, Biostabilisatoren</li> </ul>

## Chemische Modifizierung der Polymerstruktur

**Intrinsisch leitfähige Polymere** haben eine mit den Metallen vergleichbare elektrische Leitfähigkeit. Diese Leitfähigkeit wird durch konjugierte Doppelbindungen in Verbindung mit Dotierung von Fremdatomen erzielt. Auf diesem Wege sind auch Halbleiterpolymere darstellbar.

Beispiele für elektrisch leitfähige Polymere sind Polyacetylen, Poly-para-phenylen, Polyanilin.

**Polyelektrolyte** sind wasserlösliche Polymere, die anionische (Polysäuren) oder kationische (Polybasen) dissoziierbare Gruppen tragen. Auch das DNA-Molekül ist ein starker Polyelektrolyt. Weitere Beispiele sind Polystyrolsulfonat, Polyacrylsäure und Polyethylenimin. Anwendung finden Polyelektrolyte u. a. als Beschichtungsmittel für unterschiedliche elektrische und chemische Effekte sowie als Eindickungsmittel.

## 1.5.2 Füll- und Verstärkungstoffe

Füll- und Verstärkungstoffe sind Feststoffe mit unterschiedlichen Formen und Abmessungen, die nach Einarbeitung in die Polymermatrix durch deutliche Phasenabgrenzungen erhalten bleiben, also im Polymer unlöslich sind. Geringer Stoffaustausch durch Imprägnieren bzw. Tränken mit der Polymersubstanz ist u.U. möglich. Füll- und Verstärkungstoffe sollen dem Mischwerkstoff bestimmte Eigenschaften verleihen, die im Regelfall nur durch höhere Zugaben (meist über 10%) erreicht werden. Ziel von Füllstoffanwendungen kann auch die Senkung der Materialkosten sein, wobei die Füllstoffe dann die Funktion von Streckmitteln erfüllen. Eine eindeutig definierte Abgrenzung der Füll- und Verstärkungstoffe von den Funktionsadditiven ist nicht immer möglich. Desgleichen lassen sich Füll- und Verstärkungstoffe nicht klar voneinander unterscheiden. Wenn die Zugabe zum Polymer eine merklich zugfestigkeitserhöhende Wirkung hat, wird allgemein von Verstärkungstoffen gesprochen. Insbesondere faserförmige Zusatzstoffe und alle textilen Gebilde werden zu den Verstärkungstoffen gezählt. Auch Mischungen verschiedener Füll- und Verstärkungstoffe finden als Hybridfüllstoffe Anwendung (z. B. Glasfaser + Minerale).

Aus Sicht der stofflichen Basis lassen sich die meisten Füll- und Verstärkungstoffe wie folgt zuordnen:

Anorganische Stoffe	Organische Stoffe
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Gläser, Keramik, anorg. Oxide</li> <li>▪ Natürliche und synthetische Minerale</li> <li>▪ Metalle und Metalloxide</li> <li>▪ Kohlenstoffmodifikationen (Carbonfasern, Ruß, Graphit, C-Nanoröhren)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Natürliche oder stofflich abgewandelte Stoffe mit großen Cellulose- u./o. Ligninanteilen (z. B. Hölzer, Baumwolle, Sisal, Jute, Papiere), Stärkeprodukte.</li> <li>▪ Chemiefaserprodukte, sonstige Polymere (PTFE)</li> </ul>

### 1.5.2.1 Gefüllte und verstärkte Polymere

Um gewünschte Anwendungseigenschaften der Polymere zu erzielen, wurden von Anbeginn der Entwicklung der Polymerwerkstoffe Füll- und Verstärkungstoffe eingesetzt. Nachstehend können nur ausgewählte Aspekte dieser stofflichen Modifizierung behandelt werden. Verstärkungswirkung wird dabei im Sinne von Zugfestigkeitserhöhung betrachtet.

### **Einfluss der Partikelgestalt und des aspect ratio auf Anisotropie und Verstärkungswirkung**

Partikelgestalt	aspect ratio (a. r.) (Größenordnung)	Anisotropieausprägung Verstärkungswirkung
körnig	1 ... 10 (Kugel: a.r. = 1)	keine bzw. gering
flächig	> 10	deutlich
faserförmig	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Kurzfaser: &gt; 10</li> <li>▪ Langfaser: &gt; 1000</li> <li>▪ Endlosfaser: <math>\infty</math></li> </ul>	groß bis extrem

a. r.: Längen/Durchmesser (Dicken) – Verhältnis

### **Einfluss der Füll- und Verstärkungsstoffe auf Werkstoffsteifigkeit und Wärmedehnung**

- **Anorganische Füll- und Verstärkungsstoffe** erhöhen die Werkstoffsteifigkeit (z. B. E-Modul) wesentlich, während die Wärmedehnung (Wärmedehnzahl, Verarbeitungsschwindung u. a.) entsprechend verringert wird.
- **Organische Füll- und Verstärkungsstoffe** haben auf Werkstoffsteifigkeit und Wärmedehnung nur unwesentlich Einfluss.

### **Dichten und Wärmeleitahlen für anorganische Füll- und Verstärkungsstoffe**

Für ausgewählte Stoffbeispiele (außer Metalle) soll die Spannweite dieser anwendungstechnisch interessanten Eigenschaften aufgezeigt werden.

Stoffbeispiele	Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	Wärmeleitahl [ $\text{W}/\text{mK}$ ]
Kohlenstoffmodifikationen (Ruß, Graphit, Carbonfaser) abhängig von Kristallstruktur und Anisotropie	1,8 ... 2,3	7 ... 165 C-Nanoröhren: 6000
Glas	2,5	1
Leichtminerale (Kreide, Talkum, Wollastonit, Kaolin, Glimmer, Magnesit)	2,6 ... 3	ca. 3
Schwerminerale (Zirkonsilikat, Schwerspat, Lithopone, Zinkspat)	4 ... 4,6	ca. 4

### **Verschleißverhalten (Abrasionsverschleiß) fester Zusatzstoffe**

Das Verschleißverhalten von Füllstoffen, Verstärkungsstoffen und ausgewählten sonstigen

Funktionsadditiven kann in grober Näherung mit der Ritzhärte nach Mohs bewertet werden, wobei größere Härte größeren Verschleiß bedeutet. Dies gilt sowohl für Feststoffreibung als auch für Reibung als Bestandteil einer Schmelze (z. B. auf

Stahl). Neben der Stoffhärte haben noch der Volumenanteil in der Schmelze und die Stoffpartikelform einen mehr oder weniger großen Einfluss.

Ritzhärte nach Mohs	Stoffbeispiele
1 ... 2	Talkum, Kaolin, Gips, Blei, Kohlenstoffmodifikationen (Grafit, Ruß, Carbonfaser, C-Nanoröhren), Organische Zusatzstoffe (z. B. PTFE, Aramid, PE-UHMW, Cellulose, Holzmehl, Lignin), Molybdändisulfid
über 2 ... 4	Kreide, Serpentinasbest (Chrysotil), Glimmer, Schwerspat (BaSO <sub>4</sub> ), Lithopone, Magnesiumoxid, Aluminium, Kupfer, Bleibronze, Aluminiumhydroxid (Al(OH) <sub>3</sub> )
über 4 ... 6	Blauasbest (Krokydolith), Zinkoxid, Zinkspat (ZnCO <sub>3</sub> ), Titandioxid (Anatas, Rutil), Magnesit (MgCO <sub>3</sub> ), Wollastonit, Bariumferrit, Eisen, Magnetit (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ), Hochdisperse Kieselsäure (Aerosil)
über 6	Glas, Quarzglas, Quarz und quarzhaltige Gesteinsmehle, Zirkonsilikat <b>Hinweis:</b> Glas in Kugel- und Faserform kann aus Sicht des Verschleißes der vorstehenden Gruppe zugeordnet werden

### Steifigkeitserhöhung durch Füll- und Verstärkungsstoffe

Die Steifigkeitserhöhung durch Füll- und Verstärkungsstoffe gehört zu den wichtigsten Anwendungsaspekten dieser Stoffgruppe. Nachstehend werden dafür E-Module ausgewählter Füll- und Verstärkungsstoffe für Vergleichszwecke angegeben. Verstärkungswirkung als Zugfestigkeitserhöhung ist in nennenswertem Ausmaß nur bei Faserstoffen zu erwarten. In allen anderen Fällen handelt es sich um eine Härteerhöhung mit geringer zulässiger Verformbarkeit.

Stoffbeispiele (ohne Metalle)	E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]
Carbonfaser (HT)	230 000
E-Glasfaser	73 000
Aramidfaser verstreckt (NH)	60 000
Leichtminerale (Dichte unter 3 g/cm <sup>3</sup> )	ca. 90 000
Schwerminerale (Dichte über 4 g/cm <sup>3</sup> )	ca. 130 000
Cellulose- und Naturfaser	ca. 20 000
Holzmehl	ca. 10 000

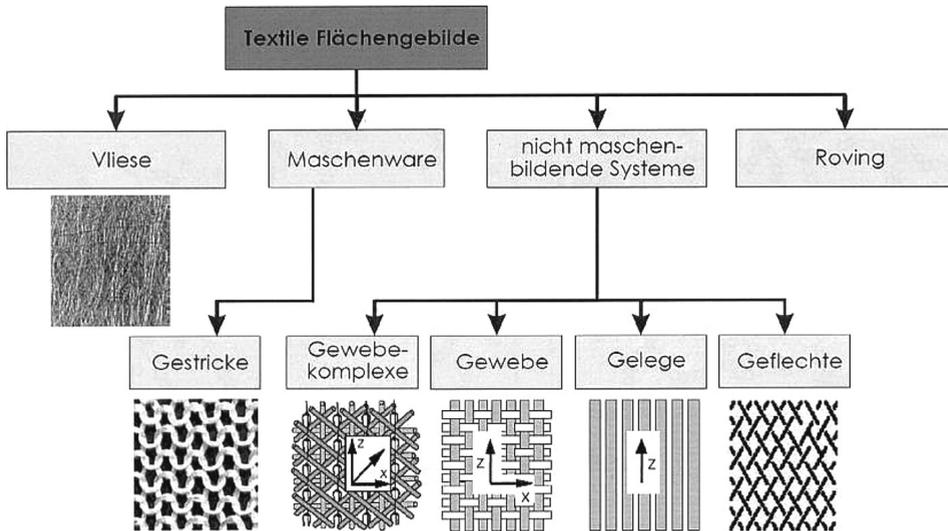
### Optimaler Füllungsgrad der Polymere

Durch Variation des Füllstoff- und Verstärkungsstoffanteils können die Eigenschaften im Sinne der aktuellen Anforderungen beeinflusst werden. Dabei können die Eigenschaftsfunktionen Extremwerte durchlaufen, die dann die Zusatzmenge begrenzen. Bei entsprechend hohem Füllungsgrad wird immer ein kritischer Grenzwert die Benetzbarkeit der dispersen Phase (Füll- und Verstärkungsstoff) in der Matrix (Polymer) und damit den Zusammenhalt begrenzen. Neben der Menge und

der Struktur der Komponenten werden die Adhäsionsbedingungen u.U. eine entscheidende Rolle spielen. Durch Oberflächenmodifizierung (z.B. Haftvermittler, chemische Kopplung) kann die Adhäsion ggf. deutlich verbessert werden. Extremwerte des kritischen Füllungsgrades sind wegen der komplexen Zusammenhänge nicht allgemeingültig angebar, dürften aber oft zwischen 50 bis 70 Vol. % liegen.

### Faserverstärkung:

Faserförmige Verstärkungsstoffe lassen sich nach der Richtungsabhängigkeit der Verstärkungswirkung in quasiisotrope (Matten/Vliese), unidirektionale (Rovings/Stränge) und orthogonale (Gewebe, Gestricke, Gelege, Geflechte) Verstärkungsstoffe einteilen. Carbonfasern in Verbindung mit textilen Verstärkungsstrukturen und geeigneten Kunstharzen bilden die z. Z. höchstbelastbaren Polymerwerkstoffe (Composite), die bereits in vielen Bereichen (z.B. Flugzeug-, Automobil- und Anlagenbau) angewendet werden.



### 1.5.3 Schaumstoffe

Polymerschaumstoffe sind künstlich hergestellte Stoffe mit zelliger Struktur und niedriger Dichte. Zur Schaumstoffherstellung eignen sich nahezu alle Polymere (Thermoplaste, Duroplaste, Elaste). Einzelheiten der Schäumverfahren und Treibtechniken sind nicht Gegenstand der nachfolgenden Betrachtungen. Eine Ausnahme bildet das MuCell-Verfahren.

### Strukturelle Einteilungsmerkmale der Schaumstoffe

- nach der Härte bzw. Steifigkeit: Hart-, Halbhart- und Weichschaumstoffe
- nach der Zellstruktur: Offenzellige, gemischtzellige und geschlossenzellige Schaumstoffe
- nach der Dichteverteilung im Querschnitt:
  - Homogenschaumstoffe: Annähernd gleichmäßige Dichteverteilung im Querschnitt. Dichtebereich meist zwischen  $200 \text{ kg/m}^3$  bis  $20 \text{ kg/m}^3$  ( $= 0,2 \text{ g/cm}^3$  bis  $0,02 \text{ g/cm}^3$ ).
  - Strukturschaumstoffe (Integralschaumstoffe): Hohe Dichte am Querschnittsrand und geringe Dichte in Querschnittsmitte mit unterschiedlichen Verteilungen. Daher auch als „randzonenverstärkte Schaumstoffe“ bezeichnet. Mittlere Querschnittsdichte meist im Bereich zwischen 70% bis 20% der Kompaktdichte des Polymeren.
- nach dem Verformungsverhalten: Spröde und flexible Schaumstoffe.
- nach der Porengröße (Zellgröße): Grobporige, feinporige bis mikrozelluläre Schaumstoffe. Die Zelldurchmesser liegen im mm-Bereich bis  $\mu\text{m}$ -Bereich.

### Eigenschaftsbild der Schaumstoffe

Die dichtebezogene Steifigkeit und Festigkeit sind meist sehr hoch, so dass Schaumstoffe als Kernmaterial für den Leichtbau in Form der Stützkernbauteile (Sandwichbauteile) angewendet werden. Neben der Gewichtsersparnis ist vor allem auch die sehr geringe Wärmeleitfähigkeit von Bedeutung.

Offenzellige Weichschaumstoffe werden wegen ihres günstigen Deformationsverhaltens als Polstermaterial verwendet. Strukturschaumstoff-Formteile können als tragfähige Leichtbauteile variabler Geometrie ohne zusätzliche Deckschichten hergestellt werden. Für Leichtschaumstoffe mit Dichten unter  $40 \text{ kg/m}^3$  (unter  $0,04 \text{ g/cm}^3$ ) ergeben sich Wärmeleitzahlen bis zum Niveau der Zellgasfüllung.

Bei trockenen luftgefüllten Schaumstoffen werden Wärmeleitzahlen bis zu  $\lambda = 0,03 \text{ W/mK}$  erreicht. Damit sind diese leichten Polymerschaumstoffe ein sehr gefragtes Wärmedämmmaterial (z. B. flammgeschützter EPS-Schaumstoff).

Ein Nachteil der üblichen Schaumstoffteile im Vergleich zu Kompaktteilen ist die geringere Maßhaltigkeit, insbesondere die geringe Fertigungsgenauigkeit.

### MuCell – Schaumstoffe

Zur Erzeugung vom MuCell-Schaumstoff wird in die Thermoplastschmelze ein Gas ( $\text{CO}_2$  oder  $\text{N}_2$ ) im überkritischen Zustand ( $\text{SCF} = \text{Super Critical Fluid}$ ) injiziert (z. B. Spritzgießen, Blasformen, Extrusion). Die Plastizierschnecke erzeugt daraus eine homogene niedrigviskose Einphasenlösung, die sich nach dem Übergang in das Formgebungswerkzeug entspannt, Dabei entsteht ein mikrozellulärer Integral-

schaustoff mit einer mittleren Dichte von 90% bis max. 80% der Kompaktdichte. Die gleichmäßige geschlossenzellige Struktur besteht aus Zellen mit 5 bis 80 µm Durchmesser.

Der im Vergleich mit üblichen Schäumverfahren bescheidene Aufschäumgrad wird z. B. beim Spritzgießen entscheidend durch verfahrens- und anwendungstechnische Vorteile ergänzt. Hier soll besonders die große Fertigungsgenauigkeit genannt werden, die das Niveau von Kompaktspritzgussteilen erreicht. Die Formteile sind verzugsarm sowie ohne Einfallstellen und Lunker.

## 1.5.4 Äußere Weichmachung und Brennbarkeitsminderung

### 1.5.4.1 Äußere Weichmachung der Polymere

Am Beginn der Kunststoffanwendung wurde der Bedarf an weichelastischen Werkstoffen zum größten Teil durch äußere Weichmachung von Thermoplasten gedeckt. Hierbei spielte das weichgemachte PVC (PVC-P) die weitaus größte Rolle. Eine herausragende Quelle zum Verständnis des Weichmachungsprinzips hinsichtlich aller relevanten Aspekte ist

Leuchs, O: Zur Weichmachung von Polyvinylchlorid. Kunststoffe 46 (1956), Heft 12, S. 547 bis 554.

Das Prinzip der äußeren Weichmachung folgt aus der Herabsetzung der Glastemperatur (Einfriertemperatur) durch Einarbeitung organischer Substanzen (Weichmacher **WM**) in das Polymer, wobei durch Anquellen ein Plastigel unterschiedlicher Weichheit bei Anwendungstemperatur entsteht. Typische niedermolekulare WM für PVC ( $M = 350$  bis  $450$  g/mol) sind Ester der Phthalsäure, Phosphorsäure und Dicarbonsäuren. Für optimale und stabile Plastigele gelten folgende Anforderungen an WM:

- leicht in das Polymer einzuarbeiten (gut gelierend),
- stark erweichend (Glastemperatur absenkend),
- geringe Verdunstungs- und Auswanderungstendenz (geringe WM-Migration).

Dafür muss die Art der WM (ZMK, Molekülgestalt und Molekülmasse) und deren Zusatzmenge (WM-Gehalt), ggf. auch als WM-Gemisch, gut abgestimmt werden.

Ein entscheidender Nachteil der äußeren Weichmachung der Polymere ist die WM-Migration, die bei Kontakt zu lästiger Klebrigkeit sowie ggf. zu toxikologischen und organoleptischen Beeinflussungen führt. Durch Einsatz höhermolekularer WM (sogenannter „Polymer-WM“) wurde die Migrationstendenz reduziert. Auf Grund derzeitiger Schutz- und Gesundheitsbestimmungen in vielen Branchen (z. B. Spielzeugindustrie, Medizin- und Pharmatechnik, Lebensmitteltechnik) ist aber der Einsatz von Plastigelen verboten bzw. eingeschränkt. In diesen Fällen

übernehmen thermoplastische Elastomere oder Blends die Rolle weichelastischer Polymere.

#### **1.5.4.2 Brennbarkeitsminderung durch Flammschutzmittel (FSM)**

Ein großer Teil der Polymere ist brennbar mit unterschiedlicher Brandausbreitungsgeschwindigkeit. Viele Anwendungen fordern nach Zündung ein Selbstverlösch des Brandes ohne nennenswerte Brandausbreitung, also möglichst auch kein brennendes Abtropfen. Bei dieser Forderung muss aber berücksichtigt werden, dass sich alle organischen Stoffe bei entsprechend hohen Temperaturen thermisch zersetzen und toxische Brandgase, Rauch sowie ggf. Glut bilden können. Brennbarkeitsminderung sollte die Verringerung der Zündbereitschaft und die Reduzierung der Brandausbreitung der Polymere zum Ziel haben.

Einige Polymergruppen erfüllen auf Grund ihrer chemischen Struktur (inhärenter Flammschutz) bereits diesbezügliche Anforderungen. Dazu gehören die halogenhaltigen Polymere (z. B. Polyfluorcarbone, Vinylchloridpolymere, chlorierte Polymere) sowie Polymere mit aromatischen Molekülkettenelementen (z. B. Arylpolymere, Polyimide, LCP).

Brennbarkeitsminderung durch Zugabe von FSM (additiver Flammschutz ergibt sogenannte FR-Typen) kann auf eine breite Palette der FSM zugreifen, die nach unterschiedlichen chemischen und physikalischen Wirkprinzipien funktionieren. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Fachliteratur verwiesen. Organische FSM sind halogen-, phosphor- und stickstoffbasierte Verbindungen, deren Wirkung u. U. durch Zusätze von Oxiden (z. B. Antimonoxid) synergistisch erheblich verstärkt werden kann. Für anorganische FSM ist als wichtigster Vertreter Aluminiumhydroxid zu nennen.

Im Vergleich zu den meisten Funktionsadditiven müssen FSM mit relativ hohen Anteilen eingesetzt werden, um erwünschte Wirkungen zu erzielen. Dadurch werden die Eigenschaften (z. B. mechanische, elektrische, thermische Eigenschaften) der Polymeren u. U. deutlich beeinflusst. Aus diesem Grund wird z. B. für POM keine FSM-Ausrüstung angeboten. Insbesondere sind gesundheitsgefährdende FSM von der Anwendung häufig ausgeschlossen.

### **1.5.5 Polymermischungen und Werkstoffkombinationen**

#### **1.5.5.1 Polymermischungen (Blends)**

Die Herstellung von Polymermischungen (Polyblends, Blends, Polymerlegierungen) ist fast so alt wie die Kunststofftechnik. Gezielte stoffliche Modifizierung durch Blends zur Verbesserung der Verarbeitungs- und Anwendungseigenschaf-

ten der Kunststoffe war naheliegend. Zunächst war die Schlagzähmodifizierung durch Kautschukkomponenten ein Schwerpunkt (elastomermodifizierte Polymere). Heute werden Polymerblends für das ganze Feld der Eigenschaftsverbesserung genutzt, wie z. B. Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit, Verringerung der Spannungsrissbildung, Lackierbarkeit, Galvanisierbarkeit, Brennbarkeitsminderung. Die Nutzung der Blendtechnologie für thermoplastische Elastomere sei besonders betont. Im Zusammenhang mit dem verstärkten Stoffrecycling hat die Blendtechnik einen weiteren Impuls erfahren.

### **Verträglichkeit und Phasenstruktur**

Aus energetischen Gründen ist die Mischbarkeit von Makromolekülen stark eingeschränkt, so dass homogene Mischungen auf molekularer Ebene (homogene Blends) als Einphasensysteme die Ausnahme sind, z. B. (PPE+SB). Die Bildung eines morphologischen Mehrphasensystems (heterogene Blends) ist nicht von vornherein ungünstig, da viele nützliche Eigenschaften der Blendkomponenten erhalten bleiben. Voraussetzung für qualitativ hochwertige Blends ist eine stabile Blendmorphologie. Dispergierte Phase und Matrix müssen in gleichmäßiger Verteilung bei guter Phasenhäsion vorliegen. Nach dem Stand der Misch- und Zerteiltechnik sind u. U. „Phasentröpfchen“ bis zur Wellenlänge des sichtbaren Lichts erreichbar (transparente Blends). Zur Verbesserung der Mischbarkeit und Adhäsion werden verschiedene Methoden praktiziert:

- Ausgangsverträglichkeit der Blendkomponenten aufeinander abstimmen.
- Verfahrenstechnische Optimierung der Blendtechnologie
- Chemische Modifizierung durch Ionenbindungen, durch dynamischer Phasenvernetzung, partielle Pfropfcopolymerisation u. a.
- Zugabe von Haftvermittler (Compatibilizer).
- Bildung von Durchdringungsnetzwerken (IPN) bei vernetzten Polymeren.

### **Thermoplastische Verarbeitbarkeit von Blends**

Die Verarbeitbarkeit von Polymermischungen aus Sicht der Verträglichkeit der Komponenten ist der nachfolgenden Zusammenstellung zu entnehmen. Diese Angaben gelten auch für Kombinationen mit Rezyclaten. Bei Anwendung von Haftvermittlern (C) ist zu prüfen, ob neben der meist guten Verarbeitbarkeit auch die geforderten Anwendungseigenschaften erfüllt sind. Der Autor hat im Zusammenhang mit PA-PP-Blends z. B. festgestellt, dass geringste Dehnungen des Materials die Adhäsionskräfte überfordern können (Rissbildung).