

HOCHSCHULE RHEINMAIN



SYNTHETISCHE MATERIALIEN

---

**Hausarbeit zum Thema**  
**Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS)**

---

Autor

DENNIS HUNTER

FACHBEREICH INGENIEURWISSENSCHAFTEN

STUDIENBEREICH ANGEWANDTE PHYSIK & MEDIZINTECHNIK

Datum: 9. Februar 2021

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Steckbrief</b>	<b>3</b>
1.1 Einordnung . . . . .	3
1.1.1 Varianten und Vergleich . . . . .	3
1.1.2 Preis . . . . .	5
1.2 Strukturformel . . . . .	5
1.3 Herstellung . . . . .	5
1.3.1 Acrylnitril . . . . .	5
1.3.2 Butadien . . . . .	5
1.3.3 Styrol . . . . .	6
1.3.4 Polymerisation . . . . .	6
1.4 Anwendung . . . . .	6
1.5 Eigenschaften . . . . .	7
1.6 Besonderheiten . . . . .	7
<b>2 Forschung und Entwicklung</b>	<b>8</b>
2.1 Geschichte . . . . .	8
2.2 Additive und Weiterentwicklung . . . . .	8
<b>3 Eigenreflexion</b>	<b>10</b>
<b>4 Zusammenfassung</b>	<b>11</b>
<b>5 Klausurfragen</b>	<b>12</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>13</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>14</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>15</b>
<b>Literatur</b>	<b>16</b>

# 1 Steckbrief

## 1.1 Einordnung

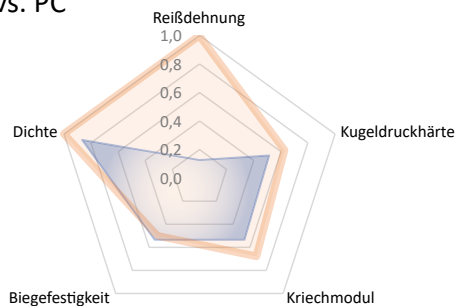
Acrylnitril-Butadien-Styrol oder kurz ABS ist ein Terpolymer, dass zur Gruppe der (amorphen) Thermoplasten gehört. Aufgrund der chemischen Struktur ist eine weitere Unterordnung in die „*hochschlagfesten Styrol-Copolymere*“ [6] möglich.

Weitere bekannte Vertreter der amorphen Thermoplaste sind das Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol (PS), Polycarbonat (PC) oder Polymethylmethacrylat (PMMA). Ihnen allen gemein ist eine gute bis sehr gute optische Transmissivität bedingt durch ihren amorphen Aufbau.

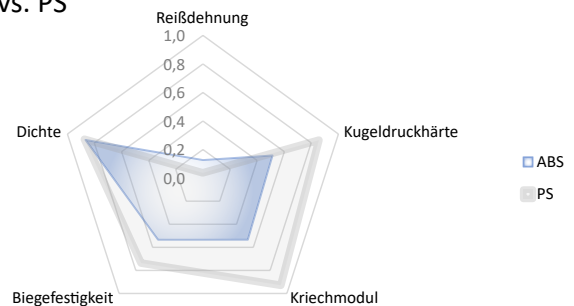
### 1.1.1 Varianten und Vergleich

Die folgenden Diagramme sollen einen Überblick über die wichtigsten Schlüsseleigenschaften des ABS im direkten Vergleich mit seinen Verwandten Derivaten und Polycarbonat als Referenz liefern. Werte wurden jeweils auf das in seiner Kategorie am besten abschneidende Material normiert und bilden damit relative Größen ab. Dies erschien sinnvoll, da es einen Vergleich „auf einen Blick“ zulässt.

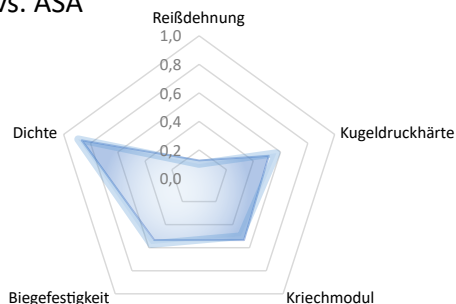
ABS vs. PC



ABS vs. PS



ABS vs. ASA



ABS vs. SAN

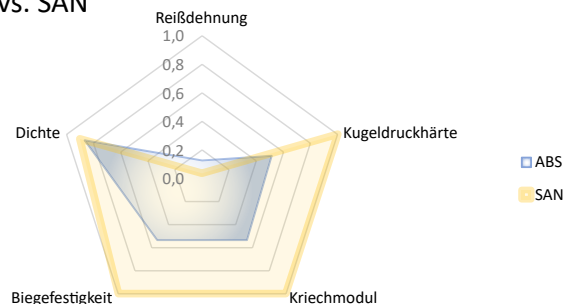
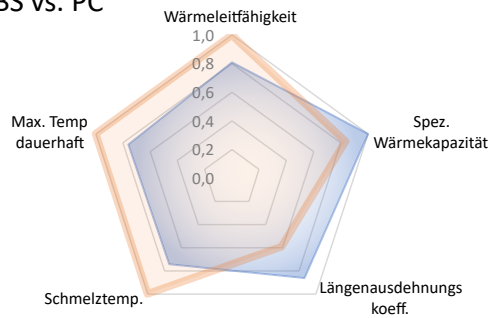


Abb. 1.1: Mechanisches Profil.

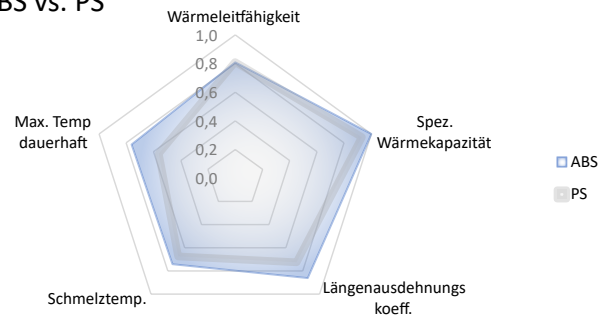
Figure 1.1 zeigt die mechanische Performanz des ABS. Neben anderen zur Auswahl stehenden Metriken wurde sich hier der Übersicht halber auf die Vergleichsgrößen Reißdehnung, Kugeldruckhärte, Biegefestigkeit und im Falle der Kunststoffe insbesondere dem Kriechmodul beschränkt.

Es ist zu erkennen, dass ABS hier selbst im Vergleich zu seinen Derivaten unterwältigt. Einzig das Acrylnitril-Styrol-Acrylat (ASA) liegt hier in etwa gleichauf. Die thermischen und insbesondere die chemischen Profile (fig. 1.2 und fig. 1.3) geben eine leicht differenzierteres Bild.

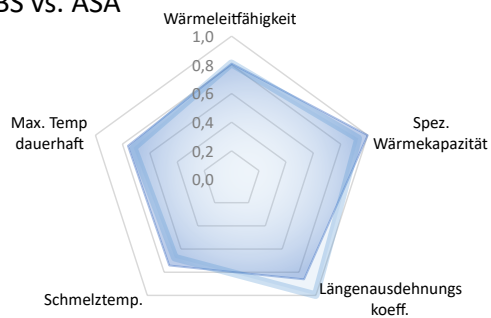
ABS vs. PC



ABS vs. PS



ABS vs. ASA



ABS vs. SAN

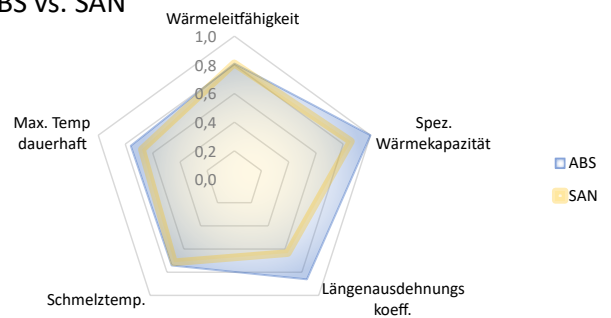
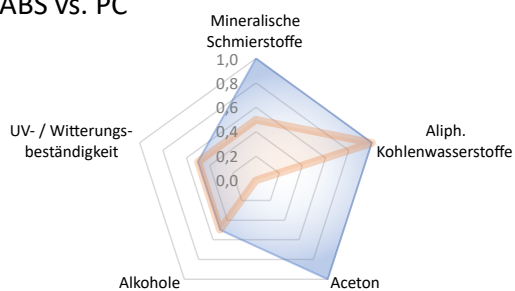


Abb. 1.2: Thermisches Profil.

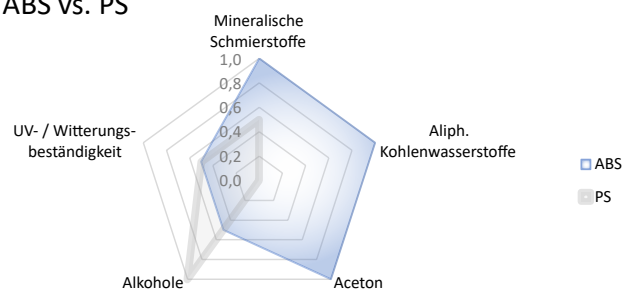
Auch thermisch unterliegt überwiegend das ABS. Es zeigt sich, dass die Stärke des Materials in seinem chemischen Profil verortet zu sein scheint.

Hier sei an dieser Stelle angemerkt, dass ASA als eine Weiterentwicklung des ABS zu verstehen ist (siehe section 2.1). So überrascht es wenig, dass dem gegenüber ABS in vielen Punkten unterliegt.

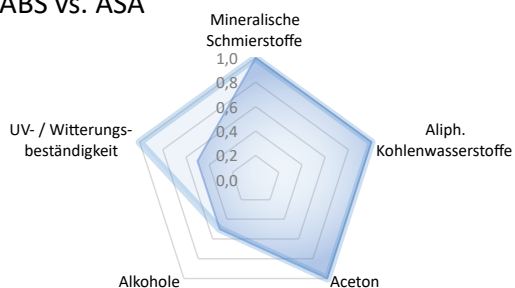
ABS vs. PC



ABS vs. PS



ABS vs. ASA



ABS vs. SAN

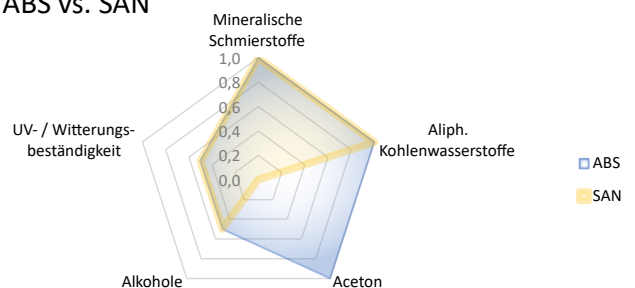


Abb. 1.3: Chemisches Profil.

### 1.1.2 Preis

In Westeuropa wird ABS derzeit – unabhängig davon, ob es sich um regranuliertes oder *virgin*<sup>1</sup> ABS handelt – zwischen ca. €0,85 und €3,00 je Kilogramm gehandelt.

## 1.2 Strukturformel

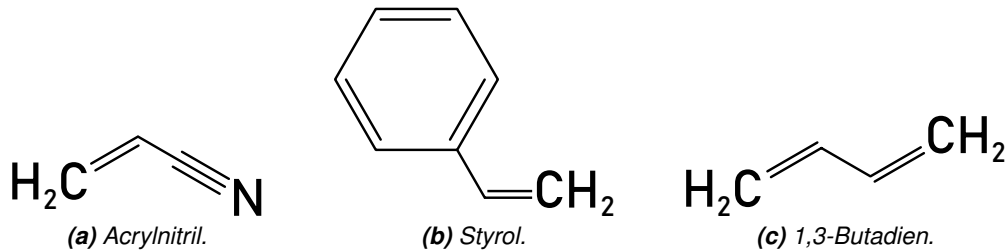


Abb. 1.4: Strukturformeln der monomeren Bestandteile des ABS.

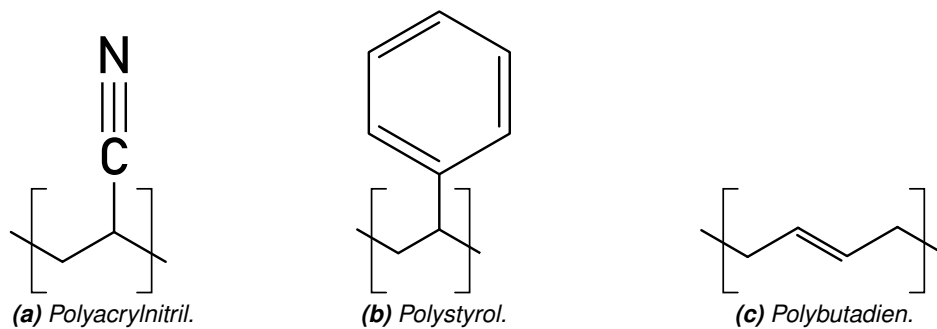


Abb. 1.5: Strukturformeln der polymeren Bestandteile des ABS.

## 1.3 Herstellung

ABS besteht aus den drei Monomeren Acrylnitril, Butadien und Styrol. Die folgenden Abschnitte sollen einen groben Überblick zur Synthese der jeweiligen Monomere verschaffen, um darauf aufbauend Verfahren zur Polymerisation aufzuzeigen.

### 1.3.1 Acrylnitril

Eine Möglichkeit der Synthese von Acrylnitril, die technisch heute noch in großem Maßstab umgesetzt wird, ist das nach dem gleichnamigen Unternehmen benannte SOHIO-Verfahren (siehe section 2.1).

Die Ausgangsstoffe sind hier Propen, (Luft-)Sauerstoff und Ammoniak. In Gegenwart eines mineralischen Katalysators wird der Wasserstoff des einfach gebundenen Kohlenstoffatoms abgespalten und der Stickstoff des Ammoniaks lagert sich an. Die Edukte der stark exothermen Reaktion sind das gewünschte Acrylnitril und Wasser [7].

### 1.3.2 Butadien

Das Monomer 1,3-Butadien findet in polymerisierter Form (Polybutadien) überwiegend in der Autoreifen-industrie als synthetischer Gummi Anwendung. Es ist ein Nebenprodukt bei der Aufspaltung langkettiger Kohlenwasserstoffe meist fossilen Ursprungs.

<sup>1</sup>Dt. jungfräulich – Material zum Erstgebrauch.

### 1.3.3 Styrol

Eines der heute wichtigsten Verfahren zur Produktion von Styrol ist die Dehydrierung von Ethylbenzol an einem mineralischen Katalysator in Gegenwart von Wasserdampf unter hohem Druck [2].

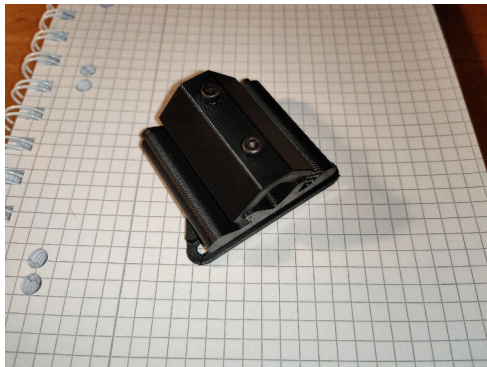
### 1.3.4 Polymerisation

- Pffropfpolymerisation von Styrol und Acrylnitril auf einen vorgelegten Polybutadienlatex; das erhaltene Pffropfpolymerisat wird mit einem getrennt hergestellten SAN-Latex abgemischt, koaguliert und getrocknet. [5, 6]
- Pffropfpolymer und SAN werden getrennt hergestellt, isoliert und getrocknet, schließlich nach dem Abmischen granuliert. [5, 6]

## 1.4 Anwendung

Aus der Kategorie der Kunststoffe ist Acrylnitril-Butadien-Styrol das meist verwendete Material für Produkt und Ingenieursanwendungen.

Aufgrund seiner Temperaturbeständigkeit und hohen Schlagfestigkeit findet es breite Anwendung insbesondere in der Automobilindustrie zur Fertigung von Interieur, als Gehäuseteile für Elektronikprodukte oder auch Spielzeug. So verdankt etwa der Hersteller LEGO seinen Siegeszug der besonderen Eigenschaftskomposition des Copolymers. Die thermoplastische Komponente des in hohen Anteilen vorhandenen Polystyrols macht die Produktion einfach, schnell, günstig und damit geeignet für die Massenproduktion. Die durch das 1,3-Butadien verliehene Elastizität sorgt für Formbeständigkeit auch bei wiederholter Nutzung der LEGO-Steine.



**Abb. 1.6:** Eine aus schwarzem ABS im FDM-Verfahren gefertigte Stififixierung für einen Eigenbau-Stiftplotter.

Eine weitere, heute nicht mehr zu vernachlässigende Anwendung findet ABS als Rohmaterial in der additiven Fertigung – speziell im *Fused Deposition Modeling*<sup>2</sup> – sowohl im Hobby- wie im professionellen Bereich. Hierbei wird das Material – zuvor zu einem Faden von üblicherweise 1,75 mm Durchmesser extrudiert und aufgespult – innerhalb einer Düse bei Temperaturen zwischen 240 und 260 °C aufgeschmolzen und durch selbige Schicht um Schicht aufgetragen um das gewünschte Teil zu Formen. Seine in diesem Prozess gute Verarbeitbarkeit verdankt das Material seinen günstigen thermischen Eigenschaften, sowie seiner Eigenschaft in Aceton gut löslich zu sein. Dem Fertigungsverfahren intrinsisch weisen die fertigen Teile eine relativ hohe Oberflächenrauigkeit auf. Wenn gewünscht lassen sich die Teile mit handelsüblichem Aceton bedampfen, um so dem Druckguss vergleichbare Oberflächen

glätte zu erreichen. Nachteilhaft wirkt sich jedoch sein in diesem Anwendungsgebiet vergleichsweise hoher Längenausdehnungskoeffizient aus. Während des Verarbeitungsprozesses muss die umgebende Luft auf Temperaturen deutlich über Raumtemperatur gehalten werden während nennenswerte Schwankungen der Temperatur möglichst unterdrückt werden müssen, um *warping*<sup>3</sup> zu verhindern.

liegt der Umstand, dass die fertigen Teile niemals völlig frei von einer gewissen Oberflächenrauigkeit sind.

<sup>2</sup>Dt.: Schmelzschichtmodellierung.

<sup>3</sup>Dt.: Verziehen/verwölben.

## 1.5 Eigenschaften

Chemische und thermische Standfestigkeit durch Acrylnitril, Thermoplastisch verformbar durch Polystyrol, Zähigkeit und Schlagfestigkeit durch 1,3-Butadien.

Als Nitrilkautschuk ist unter anderem in Form von Nitrilhandschuhen ist das Copolymer aus Acrylnitril und 1,3-Butadien gut bekannt. Der Butadienanteil verleiht dem Material seine Elastizität.

Mischungsverhältnisse dieser drei Komponenten beeinflussen die jeweils mit ihnen assoziierten Eigenschaften des Gesamtmaterials. Hierdurch lassen sich durch relativ einfache Weise eine Großzahl verschiedener Varianten zum spezialisierten Einsatz produzieren. Dies spiegelt sich in der Vielzahl der auf dem Markt erhältlichen und unter verschiedenen Handelsnamen vertriebenen Varianten wider.

Eine eher mäßige Wetterstandfestigkeit rührt vom Polybutadien-Rückrad her. Die konjugierte Doppelbindung (erkennbar in fig. 1.5c) des Butadiens wird durch einfallendes Licht im ultravioletten Spektralbereich angeregt. In Gegenwart von Sauerstoff werden Polymerketten unter Bildung von Hydroxyl- und Carboxylgruppen aufgespalten. Ultimatativ führt dies zu frühzeitiger Alterung des Materials was sich wiederum als Verfärbung und Minderung der mechanischen Eigenschaften äußert. Um dem entgegenzuwirken werden mitunter zwar Fotostabilisatoren und/oder Radikalfänger eingesetzt, in der Regel jedoch wird das ABS, um seine mechanischen Eigenschaften möglichst zu erhalten, mit einem schützenden Lack überzogen oder galvanisch behandelt [1, 5].

## 1.6 Besonderheiten

Wie bereits in den vorherigen Kapiteln erwähnt, ist bietet ABS eine Mischung günstiger mechanischer Eigenschaften bei gleichzeitig hoher Oberflächengüte, Kratzfestigkeit und lässt sich darüber hinaus besonders gut oberflächenbehandeln ohne dringende Notwendigkeit von potenziell umwelt- oder gesundheitsschädlichen Zusatzstoffen. Sollen seine Eigenschaften auf einen bestimmten Anwendungszweck hin abgestimmt werden kann dies durch bloßes ändern der Mischverhältnisse seiner Bestandteile erfolgen.

## 2 Forschung und Entwicklung

### 2.1 Geschichte

*Lawrence E. Daly* reichte 1948 ein Patent zu einem neuartigen Werkstoff ein, der hart, zäh, thermoplastisch verformbar und gleichzeitig in kochendem Wasser formbeständig sein soll. Die Idee war, dem damals bereits bekannten Acrylnitril-Styrol-Kopolymer das damals ebenfalls bekannte und kommerziell verfügbare 1,3-Butadien "homogen und untrennbar"<sup>1</sup> beizumischen. Als Nebeneffekt wurde das so erhaltene neuartige Material durch die neu hinzugefügte, elastomere Komponente deutlich schlagfester [4]. Die Synthese des hierzu notwendigen Acrylnitrils war aber aufwendig, teuer und ineffizient. Knapp 10 Jahre später reichten *James D. Idol Jr.* und *Shaker Heights* für das Unternehmen *Sohio* ein Patent zu einem verbesserten Verfahren der Synthese ein, das als Beiprodukte die damals ebenfalls teuren Stoffe Acrylaldehyd und Propensäure abwarf. Mit bereits festem Stand in der Erdölindustrie und einem Patent zur effizienten Produktion eines der notwendigen Monomere folgte eine umfassende Marketingkampagne rund um das neuartige Copolymer [8, 7].

### 2.2 Additive und Weiterentwicklung

Die Motivation Additive zu verwenden kann mannigfaltig sein. Im Falle des ABS werden jedoch häufig Gleitadditive hinzugesetzt um einerseits das aufgeschmolzene Material leichter verarbeitbar und aus der Urform trennbar zu machen und andererseits kosmetische Defekte entlang der Oberfläche des Teils zu minimieren oder gar gänzlich zu unterdrücken. Beispielfähig wären an dieser Stelle Stereate und Fettsäureamide zu nennen. Sie sind bei Raumtemperatur und bis etwa 150 °C fest/hochviskos was ungewollten Schwund durch etwa Diffusion oder Ausspülen mindert. Wenn das Material zur Verarbeitung aufgeschmolzen wird, lösen sie sich in der Styrol-Acrylnitril-Komponente des Kunststoffes, setzen so die Gesamtviskosität herab und machen damit den Kunststoff besser extrudierbar [3, 10].



**Abb. 2.2:** Unpigmentiertes, Naturfarbenes ABS-Granulat.



**Abb. 2.1:** Beispiel eines *Splay* genannten Defektes, der beim Spritzgießen auftreten kann [11].

Eine weiter entwickelte Form des ABS stellt das Acrylnitril-Styrol-Acrylat (ASA) dar. Während die mechanischen und thermischen Eigenschaften nahezu identisch bleiben verleiht der Tausch des 1,3-Butadien gegen ein Acrylsäureester dem Material eine deutlich höhere UV-Beständigkeit. Aus ASA gefertigte Teile, die häufig dem Sonnenlicht ausgesetzt werden, benötigen keine Schutzlackierung mehr. Auch die Produktion ist weitestgehend identisch. Es zeichnet sich bereits ein Anstieg der Nachfrage ab was die Vermutung zulässt, dass ASA dem ABS mittelfristig den Rang ablaufen wird.

<sup>1</sup> Aus der Patentschrift frei übersetzt.



Aufgrund des hohen Butadienanteils ist es nicht möglich, ABS völlig transparent herzustellen. Unpigmentiertes ABS ist gelblich bis weiß und leicht transluzent. Es lässt sich allerdings leicht einfärben, was insbesondere im Bereich des Produktdesigns von Vorteil ist.

Dem in section 1.4 angesprochenen Nachteil des relativ hohen Längenausdehnungskoeffizienten wird durch als flammhemmende Additive, sind organische Halogenide und Antimonoxid, zu nennen.

### **3 Eigenreflexion**

## **4 Zusammenfassung**

## **5 Klausurfragen**

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Mechanisches Profil. . . . .	3
1.2	Thermisches Profil. . . . .	4
1.3	Chemisches Profil. . . . .	4
1.4	Strukturformeln der monomeren Bestandteile des ABS . . . . .	5
1.5	Strukturformeln der polymeren Bestandteile des ABS . . . . .	5
1.6	Eine aus schwarzem ABS im FDM-Verfahren gefertigte Stiftfixierung . . . . .	6
2.1	Beispiel eines Defektes beim Spritzgießen . . . . .	8
2.2	Unpigmentiertes, Naturfarbendes ABS-Granulat . . . . .	8

## **Tabellenverzeichnis**

# Abkürzungsverzeichnis

<i>SAN</i>	Styrol-Acrylnitril
<i>ABS</i>	Acrylnitril-Butadien-Styrol
<i>PS</i>	Polystyrol
<i>PC</i>	Polycarbonat
<i>ASA</i>	Acrylnitril-Styrol-Acrylat

# Literatur

- [1] Adeniyi, J. B. und Kolawole, E. G. „Thermal and Photo-Degradation of Unstabilized ABS“. In: *European Polymer Journal* 20.1 (1984). PII: 0014305784902209, S. 43–47. ISSN: 00143057. DOI: 10.1016/0014-3057(84)90220-9.
- [2] Bellussi, G. u. a. „Liquid-Phase Alkylation of Benzene with Light Olefins Catalyzed by Beta-Zeolites“. In: *Journal of Catalysis* 157.1 (1995). PII: S0021951785712833, S. 227–234. ISSN: 00219517. DOI: 10.1006/jcat.1995.1283.
- [3] Blyler, L. L. „The influence of additives on the flow behavior of ABS“. In: *Polymer Engineering and Science* 14.11 (1974), S. 806–809. ISSN: 0032-3888. DOI: 10.1002/pen.760141113.
- [4] Daly, Lawrence E. „Composition of butadiene-acrylonitrile copolymer and styrene-acrylonitrile copolymer. US19460704541“. C08L9/02. US2439202 (A) (US). US RUBBER CO. 4. Juni 1948.
- [5] Domininghaus, Hans. *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998. ISBN: 978-3-662-06664-5. DOI: 10.1007/978-3-662-06663-8.
- [6] Eyerer, Peter und Schüle, Helmut. *Polymer Engineering I*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2020. ISBN: 978-3-662-59836-8. DOI: 10.1007/978-3-662-59837-5.
- [7] Jr, James D. Idol. „Process for the manufacture of acrylonitrile. CH19590070389;US19590794841“. B01J23/16;B01J23/28;B01J23/31;B01J27/188;B01J27/19;C07C45/34. US2904580 (A) (US). STANDARD OIL CO. 15. Sep. 1959.
- [8] Judah Ginsberg. *The Sohio Acrylonitrile Process*. Hrsg. von Office of Communications National Historic Chemical Landmarks Program. American Chemical Society. URL: <https://www.acs.org/content/dam/acsorg/education/whatischemistry/landmarks/acrylonitrile/sohio-acrylonitrile-process-commemorative-booklet-2007.pdf> (besucht am 02.02.2021).
- [9] *Riweta Datenblattsammlung | KERN*. 2021-02-01. URL: <https://www.kern.de/de/technische-datenblaetter-kunststoffe> (besucht am 01.02.2021).
- [10] Torrado, Angel R. u. a. „Characterizing the Effect of Additives to ABS on the Mechanical Property Anisotropy of Specimens Fabricated by Material Extrusion 3D Printing“. In: *Additive Manufacturing* 6 (2015). PII: S2214860415000111, S. 16–29. ISSN: 22148604. DOI: 10.1016/j.addma.2015.02.001.
- [11] Vyacheslav Lyashenko, Rami Matarneh, Svitlana Sotnik. „Defects of Casting Plastic Products: Causes, Recurrence, Synthesis and Ways of Elimination“. In: *International Journal Of Modern Engineering Research* 2 (2018). URL: <https://openarchive.nure.ua/bitstream/document/11778/1/A080L.pdf> (besucht am 02.02.2021).