

## ■ 2.1 Chemische Grundlagen

Im 5. Jahrhundert v. Chr. postulierte Demokrit kleine und nicht teilbare Partikel mit verschiedener Gestalt und Größe als Urkomponenten der Welt. Sein Lehrer Leukipp hatte bereits darüber philosophiert, wie oft man beispielsweise einen Würfel in jeweils acht Würfel der halben Kantenlänge teilen könne. Ohne einen praktischen Beweis zu haben, kam Leukipp zu dem Schluss, dass man schließlich nicht weiter teilbare Partikel erhält, die er Atome (atomos [griechisch]: unteilbar) nannte. Nach Demokrit gingen aus Verbindungen einer nur begrenzten Zahl solcher Atome alle Körper hervor. Allerdings war die Auffassung des Empedokles, die Welt bestehe nur aus den vier Elementen Feuer, Wasser, Erde und Luft, wesentlich beliebter, und hielt sich fast 2.000 Jahre. Eine erste Sortierung der damals bekannten 21 chemischen Elemente wurde schließlich von Antoine Laurent Lavoisier im Jahr 1789 vorgenommen. Durch die Beschreibung grundlegender chemischer Reaktionen wie Oxidation und Reduktion sowie die Einführung der Begriffe Element, Verbindung, Säure und Base erstellte Lavoisier die wissenschaftliche Basis der heutigen Chemie. John Dalton veröffentlichte im Jahr 1803 eine neue Atomtheorie. Lothar Meyer (1868) und Dimitri Mendelejew (1869) versuchten unabhängig voneinander, die mittlerweile 63 bekannten Elemente in Gruppen mit ähnlichen Eigenschaften zusammenzufassen. Das daraus resultierende heutige Periodensystem (115 Elemente, davon 94 natürliche) basierte ursprünglich auf Mendelejews Einteilung nach steigender Atommasse und Gruppen mit chemisch ähnlichem Verhalten, später wurden die Elemente nach steigender Kernladungszahl (Protonenzahl) sortiert. Die Elementsymbole wurden 1814 von Jöns Jakob Berzelius einge-

führt. Entstanden sind alle chemischen Elemente im Inneren von Sternen; sie werden vor allem durch Supernovaexplosionen freigesetzt.

Chemische Elemente sind Stoffe, die mit chemischen Reaktionen nicht weiter zerlegbar sind. Sie sind aus gleichartigen Atomen aufgebaut. Man kann sich den Aufbau eines Atoms vereinfacht als einen kugelförmigen Kern vorstellen, der von einer Wolke umgeben ist, in der sich Elektronen bewegen. Der Atomkern enthält die positiv geladenen Protonen, deren Anzahl als Ordnungszahl definiert ist, und die elektrisch neutralen Neutronen. In einem einzelnen Atom ist die Anzahl an Protonen und Elektronen identisch, sodass das Atom nach außen elektrisch neutral bleibt. Die Anzahl der Neutronen im Kern kann jedoch bei gleicher Ordnungszahl unterschiedlich sein. Man spricht in diesem Fall von Isotopen. Da Protonen und Neutronen etwa gleich schwer sind, Elektronen jedoch sehr viel leichter, wirken sich unterschiedliche Anzahlen von Neutronen direkt auf die Masse des Atoms auf. Daher wird die Summe der Anzahl von Neutronen und Protonen als sogenannte Massenzahl zur Charakterisierung eines bestimmten Atoms angegeben. Isotope eines chemischen Elementes zeigen aber identisches chemisches Verhalten, da dieses ausschließlich von der Elektronenhülle bestimmt wird.

Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts versuchte man zu klären, warum die negativ geladenen Elektronen nicht aufgrund elektromagnetischer Anziehung in den positiv geladenen Kern stürzten. Durch Kombination der klassischen Physik mit der zu dieser Zeit revolutionären und noch nicht überall anerkannten Quantenphysik gelang es schließlich Niels Bohr im Jahr 1913, ein brauchbares Atommodell zu entwickeln, bei dem die Elektronen den Kern auf festen Bahnen wie Planeten eine Sonne umkreisen sollten.

Wie sich später herausstellte, sind die tatsächlichen Begebenheiten jedoch wesentlich komplizierter. Die Elektronenhülle ist ein Konglomerat aus Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von Elektronen, den sogenannten Orbitalen. Räumlich gruppieren sich die Orbitale von innen nach außen in verschiedenen Schalen um den Atomkern. Die Schalen sind dabei nicht als Kreisbahnen zu verstehen, sondern als Gebiete mit der höchsten Elektronendichte oder Aufenthaltswahrscheinlichkeit der jeweiligen Elektronen. Obwohl Albert Einstein sich im Jahr 1916 des in der Quantentheorie verbreiteten Wahrscheinlichkeitsbegriffs bediente, um das Bohr'sche Atommodell zu verbessern, war er jedoch davon überzeugt, dass die Beschränkung auf statistische Gesetze nur vorübergehend sein würde: „Die Theorie liefert viel, aber dem Geheimnis des Alten bringt sie uns doch nicht näher. Jedenfalls bin ich überzeugt davon, dass *der* nicht würfelt.“

Die Grundlagen des Orbitalmodells beruhen auf der im Jahr 1925 von Werner Heisenberg, Erwin Schrödinger und Paul Adrien Dirac entwickelten Quantenmechanik, die auch als Wellenmechanik bezeichnet wird. Solange man aber berücksichtigt, dass das Schalenmodell nur einen bildhaften Vergleich für verschieden

Energiezustände der Elektronen darstellt, kann man es für viele Erläuterungen weiter verwenden. Für weitere Details sei auf die Fachliteratur verwiesen.

Von innen nach außen finden immer mehr Elektronen auf den Schalen Platz, die maximale Kapazität einer Schale berechnet sich nach  $2n^2$ . Auf der innersten Schalen ( $n = 1$ ) finden also nur zwei Elektronen Platz, auf der nächsten Schale acht, auf der dritten Schale bereits 18 Elektronen und so weiter. Obwohl aber die weiter außen gelegenen Schalen mehr als acht Elektronen fassen, werden sie mit steigender Ordnungszahl nicht kontinuierlich gefüllt. Sobald sie acht Elektronen enthalten, beginnt der Ausbau der nächsthöheren Elektronenschale mit bis zu zwei Elektronen. Erst dann wird bei den als Übergangselementen bezeichneten Atomen die noch unvollständige Schale weiter aufgefüllt. Ursache hierfür ist der energetisch besonders günstige Zustand einer Schale, die mit acht Elektronen gefüllt ist (mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium, da die innerste Schale nur zwei Elektronen fasst). Die entsprechenden Positionen im Periodensystem der Elemente werden von den äußerst reaktionsträgen Edelgasen besetzt, die im Gegensatz zu anderen Gasen atomar vorkommen. Die Elektronen der äußersten Schale eines Atoms sind in der Lage, Wechselwirkungen mit den entsprechenden Elektronen von Nachbaratomen einzugehen, und somit chemische Bindungen zu ermöglichen. Man nennt diese Elektronen Valenzelektronen.

Als Antriebskraft für die Bildung chemischer Bindungen gilt das Bestreben, durch Auffüllen der Valenzelektronenschale mit insgesamt acht Elektronen die sogenannte Edelgaskonfiguration zu erreichen. In der Natur liegen daher die meisten chemischen Elemente in gebundener Form vor, das heißt als chemische Verbindung aus Atomen. Diese werden als Moleküle bezeichnet. Auch Gase wie Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff liegen im Gegensatz zu den Edelgasen nicht atomar vor, sondern bilden chemische Verbindungen mit sich selbst ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ). Der in Form von Diamanten und Graphit natürlich vorkommende elementare Kohlenstoff stabilisiert sich über die Fähigkeit, chemische Bindungen mit sich selbst einzugehen.

Es gibt drei Arten chemischer Bindungen: die Metallbindung, die Ionenbindung und die kovalente Bindung.

### Metallbindung

Metalle liegen überwiegend als Atomrümpfe in bestimmter Anordnung mit relativ frei beweglichen Valenzelektronen ("Elektronengas") vor. Die Valenzelektronen sind also nicht bestimmten Atomkernen zugeordnet, aber ein einzelnes Atom kann statistisch betrachtet die Edelgaskonfiguration erreichen. Ein freies Elektron verteilt sich dabei auf bis zu zehn Metallatome, was die hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit der Metalle erklärt.

## Ionenbindung

Atome vermögen auch einzelne Elektronen aus der Elektronenhülle eines benachbarten Atoms herauszulösen, um die Edelgaskonfiguration zu erreichen. Hierdurch werden Atome elektrisch geladen, sie werden zu Ionen. Bei positiver Ladung (fehlende Elektronen) spricht man von Kationen, bei negativer Ladung (überschüssige Elektronen) von Anionen. Durch entsprechende Kombinationen von Kationen und Anionen erhält man nach außen elektrisch neutrale Moleküle, deren innerer Zusammenhalt auf elektromagnetischen Kräften beruht. Die Ionenbindung ist typisch für viele Salze, wie etwa Natriumchlorid (Kochsalz) und viele andere anorganische Verbindungen. Durch Abgabe eines Elektrons wird die Valenzelektronenschale des Natriums geleert, die darunterliegende Schale ist mit acht Elektronen besetzt und besitzt die angestrebte Edelgaskonfiguration. Das Natriumatom wird hierdurch zum einfach positiv geladenen Natriumkation. Das Chloratom füllt mit dem übernommenen Elektron seine Valenzelektronenschale mit einem achten Elektron auf, dadurch wird es zum einfach negativ geladenen Chloranion.

Nach diesem Prinzip stellt etwa Magnesium zwei und Aluminium drei Elektronen zur Verfügung, Phosphor kann drei, Schwefel zwei Elektronen aufnehmen. Auf diese Weise entstehen mehrfach geladene Ionen, das betreffende Element ist mehrwertig. Mit steigender Wertigkeit der beteiligten Atome zeigen ihre chemischen Verbindungen jedoch immer mehr kovalenten Charakter, insbesondere bei Verbindungen mehrwertiger Elemente untereinander.

## Kovalente Bindung

Auch durch die Überlappung von Elektronenhüllen benachbarter Atome kann die Edelgasstruktur erreicht werden. Hierzu bilden sich Elektronenpaare, wobei jedes Atom ein Elektron beisteuert. Durch die gemeinsame Anziehung der einzelnen Elektronen von beiden Atomkernen werden sie gewissermaßen auf diese Atome fixiert, wodurch die kovalente Bindung stabilisiert wird. Die kovalente Bindung ist typisch für Kohlenstoff und seine Verbindungen. Ein vollständig mit kovalenten Bindungen zusammengesetztes Großmolekül aus Kohlenstoff ist Diamant, der sich durch die höchste Festigkeit (ausgedrückt als Elastizitätsmodul) aller Stoffe auszeichnet.

Chemische Verbindungen lassen sich im Gegensatz zu Stoffgemischen nicht durch physikalische Methoden (sieben, destillieren, sortieren) trennen. Die für alle Lebewesen unseres Planeten wichtigste chemische Verbindung ist Wasser, das wichtigste Stoffgemisch ist Luft (im Wesentlichen Stickstoff und Sauerstoff).

Anorganische Verbindungen sind meist aus nur wenigen Atomen aufgebaut, in der Regel liegen einfache Strukturen vor. Daher sind anorganische Verbindungen über die in der Chemie übliche Schreibweise der Summenformel aus den Elementsymbolen relativ leicht zu charakterisieren. Die Nomenklatur anorganischer Verbin-

dungen ist daher meistens relativ einfach. So werden in der Summenformel nur die Art und Anzahl der Atome der betreffenden Verbindung genannt. Die Zahlen werden dabei tiefgestellt. Beispiele sind  $\text{H}_2\text{O}$  (Wasser), das demzufolge aus zwei Atomen Wasserstoff (H) und einem Atom Sauerstoff (O) aufgebaut ist,  $\text{NaCl}$  (Natriumchlorid, Kochsalz) aus je einem Atom Natrium (Na) und Chlor (Cl),  $\text{NaHCO}_3$  (Natriumhydrogencarbonat, Natron – Bestandteil von Backpulver) aus je einem Atom Natrium (Na), Wasserstoff (H), Kohlenstoff (C) und drei Atomen Sauerstoff (O).

Durch chemische Reaktionen lassen sich Stoffe umwandeln und neue Verbindungen erhalten. Eine solche chemische Reaktion ist beispielsweise das Entkalken eines Wasserkessels mit Essig. Die in Essig enthaltene Säure (sie wird daher Essigsäure genannt) ist in der Lage, den Kalkstein aufzulösen. Dabei kann man beobachten, dass sich Gasbläschen bilden. Bei genauerer Untersuchung stellt sich heraus, dass der Kalkstein nicht einfach verschwindet, sondern chemisch umgewandelt wurde. Eine Analyse der Komponenten ergibt, dass der Kalkstein (Calciumcarbonat,  $\text{CaCO}_3$ ), mit Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) unter Bildung von Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) und einer wasserlöslichen Verbindung, Calciumacetat ( $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), reagiert. In Form der in der Chemie üblichen Reaktionsgleichung stellt sich dieser Vorgang wie folgt dar:



Das Calciumcarbonat zerfällt also in das zweiwertige Calciumion, das sich mit zwei Molekülen der einwertigen Essigsäure zu Calciumacetat verbindet, sowie in Kohlendioxid. Das noch verbleibende Sauerstoffatom aus dem Calciumcarbonat verbindet sich mit zwei Wasserstoffatomen, die von der Essigsäure freigesetzt werden, zu einem Molekül Wasser. In einer chemischen Reaktion gehen also keine Atome verloren, mathematisch müssen solche Gleichungen auf beiden Seiten identisch sein. Etwas ungewohnt ist lediglich die Positionierung der Zahlen in chemischen Reaktionsgleichungen.

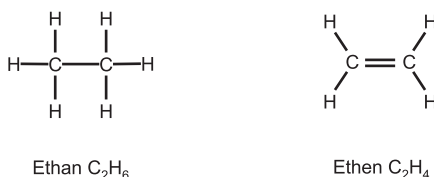
Aus den Ausgangsstoffen sind also durch die chemische Reaktion Endprodukte mit völlig anderen Eigenschaften entstanden. Allerdings sagt schon hier die Summenformel nichts über die Anordnung der Atome untereinander, also die Struktur des Moleküls, aus. Die Struktur ist jedoch entscheidend für das Verhalten gegenüber anderen Molekülen. Daher ist bei komplexeren Verbindungen – im Wesentlichen die der organischen Chemie und insbesondere bei Polymeren – die Strukturformel für die genaue Charakterisierung notwendig. Die Summenformeln der anorganischen Chemie sind dagegen meistens eindeutig.

Bei gleicher Summenformel zeigen unterschiedliche Anordnungen von Atomen zum Teil erhebliche Abweichungen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften (Isomerie). Allerdings kann man auch in der organischen Chemie eine

etwas einfachere Schreibweise verwenden, wenn man funktionell zusammengehörende Atome in Gruppen zusammenfasst. Beispiele für solche Kurzschreibweisen funktioneller Gruppen in der organischen Chemie sind  $-OH$  für Alkohole oder  $-COOH$  für Säuren. Viele Verbindungen der organischen Chemie basieren auf Kohlenwasserstoffen, erkennbar durch Kürzel wie  $CH_3-$ ,  $C_2H_5-$ , oder  $C_3H_9-$ . Durch Kombinationen dieser Gruppen lassen sich Verbindungen wie Ethanol (Ethylalkohol, früher: Äthanol,  $C_2H_5OH$ ) oder Essigsäure ( $CH_3COOH$ ) sehr einfach darstellen.

Fast alle chemischen Elemente verbinden sich nur in begrenztem Maß mit sich selbst. Eine große Ausnahme ist Kohlenstoff, der sich beliebig oft mit sich selbst verbinden kann. Das Kohlenstoffatom ist vierbindig, es kann sich also mit jeweils vier anderen Atomen verbinden. Dies erlaubt den Aufbau hochkomplexer organischer Verbindungen wie etwa Desoxyribonukleinsäure (DNA) oder anderen Polymeren.

Allerdings finden sich auch Kohlenstoffverbindungen, bei denen nicht alle Bindungsmöglichkeiten ausgeschöpft zu sein scheinen, wie etwa bei Ethen ( $C_2H_4$ ) im Vergleich zu Ethan ( $C_2H_6$ ). Von den vier möglichen Bindungen jedes Kohlenstoffatoms wird bei Ethan jeweils eine für die Verbindung zum benachbarten Kohlenstoffatom ausgenutzt, die restlichen drei für die Verbindungen mit Wasserstoff. Bei Ethen jedoch ist jedes Kohlenstoffatom nur mit zwei Wasserstoffatomen verbunden. Es scheinen also nicht alle Bindungsmöglichkeiten ausgeschöpft zu sein, weshalb man auch von ungesättigten Kohlenwasserstoffen spricht. Tatsächlich aber sind die beiden Kohlenstoffatome des Ethens nicht durch eine, sondern durch zwei chemische Bindungen miteinander verbunden. Man spricht hier von einer Doppelbindung (Bild 2.1).



**Bild 2.1** Vergleich von Einfach- und Doppelbindung am Beispiel Ethan/Ethen

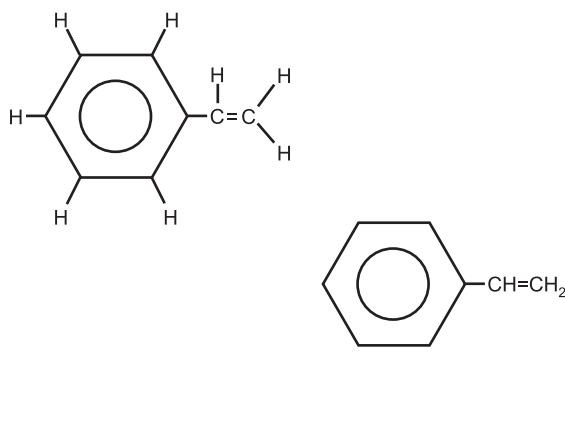
Charakteristisch für solche Doppelbindungen ist, dass ihre einzelnen chemischen Bindungen unterschiedliche Stabilität aufweisen, sich also eine davon relativ leicht öffnen lässt, um sich mit anderen Atomen zu verbinden. In der organischen Chemie ist dies meist wiederum Kohlenstoff. Aus diesem Grunde sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe wichtige Rohstoffe für die Herstellung von Polymeren. Liegen mehrere Moleküle einer solchen ungesättigten Verbindung vor, lassen sich diese unter geeigneten Reaktionsbedingungen zu einer einzigen, jedoch größeren Verbindung, zusammensetzen. Dabei geht die Doppelbindung verloren (vergleiche Polymerisation, Abschnitt 2.2).

Auf diese Weise lassen sich beispielsweise sehr viele Ethenmoleküle zu Polyethen zusammensetzen. (Aufgrund des früher gebräuchlichen Begriffs Ethylen für das Monomer hat sich der Name Polyethylen erhalten, dies gilt analog auch für Polypropylen). Die Reaktion läuft jedoch nicht von alleine ab, es sind geeignete Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur) und aktivierende Substanzen (Initiatoren) erforderlich, z.B. Verbindungen mit ungepaarten Elektronen (Radikale) oder Ionen. Eine andere Möglichkeit bedient sich spezieller Metallverbindungen, an denen sich Moleküle mit Doppelbindungen anlagern, wodurch diese geschwächt wird. Die von Ziegler und Natta gefundenen Katalysatoren gehören in diese Kategorie.

Weitere wichtige Monomere sind etwa Propen (früher: Propylen)  $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$ , Vinylchlorid  $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$  oder Butadien  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ . Bei Letzterem wird die Polymerisation durch die besondere Anordnung der Doppelbindungen im Monomer speziell begünstigt (konjugierte Doppelbindungen: die Doppelbindungen wechseln sich mit Einfachbindungen ab).

Aromatische Verbindungen fallen durch ihre vollkonjugierten Ringstrukturen auf. Die Lage der einzelnen Doppelbindungen ist in solchen Systemen nicht lokalisierbar. Wie schon erwähnt, sind die beiden Bindungen einer Doppelbindung unterschiedlich stark. Bei Aromaten sind die Elektronen der jeweils schwächeren Bindungen über das gesamte Ringsystem verteilt, etwa vergleichbar mit dem Elektronengas bei Metallen. Daher weicht das chemische Verhalten von Aromaten deutlich von dem ungesättigter aliphatischer Verbindungen ab. Die aromatische Ringstruktur wird durch einen Kreis gekennzeichnet. Nur, wenn der Zusammenhang eindeutig ist, werden Summenformeln verwendet (Bild 2.2).

Wie die meisten chemischen Reaktionen läuft auch die Polymerisation erst unter bestimmten Bedingungen ab. (Wenn alle chemischen Reaktionen spontan abliefen wäre Leben auf unserem Planeten nicht möglich). Zur Unterstützung chemischer



**Bild 2.2** Vereinfachte Schreibweise aromatischer Verbindungen am Beispiel Styrol

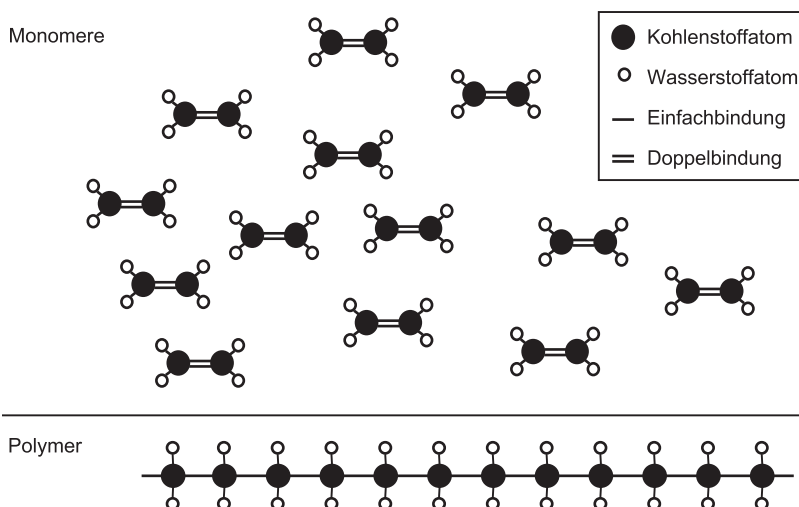


Reaktionen dienen oft erhöhte Temperatur und/oder erhöhter Druck; meist ist auch die Anwesenheit eines Katalysators erforderlich.

Katalysatoren unterstützen oder ermöglichen chemische Reaktionen, ohne dabei selbst an der Reaktion teilzunehmen. Also werden Katalysatoren theoretisch nicht verbraucht. In der Praxis zeigt sich jedoch, dass diese oberflächenaktiven Substanzen durch Ablagerungen auf ihrer Oberfläche oder eingeschleppte Substanzen im Laufe der Zeit inaktiv werden. So dürfen z.B. Kraftstoffe für Fahrzeuge mit Abgaskatalysator keine Bleiverbindungen zur Verbesserung der Klopfestigkeit enthalten. Abgesehen von ihrer Giftigkeit, würde der Katalysator diese zerlegen, wodurch sich metallisches Blei auf der Oberfläche des Katalysators abscheidet. Damit wird der Katalysator für die Abgasreinigung unbrauchbar. Für die meisten chemischen Prozesse in der Industrie werden Katalysatoren eingesetzt. Dabei erfordern unterschiedliche chemische Reaktionen auch verschiedene Katalysatoren.

## ■ 2.2 Grundlagen polymerer Werkstoffe

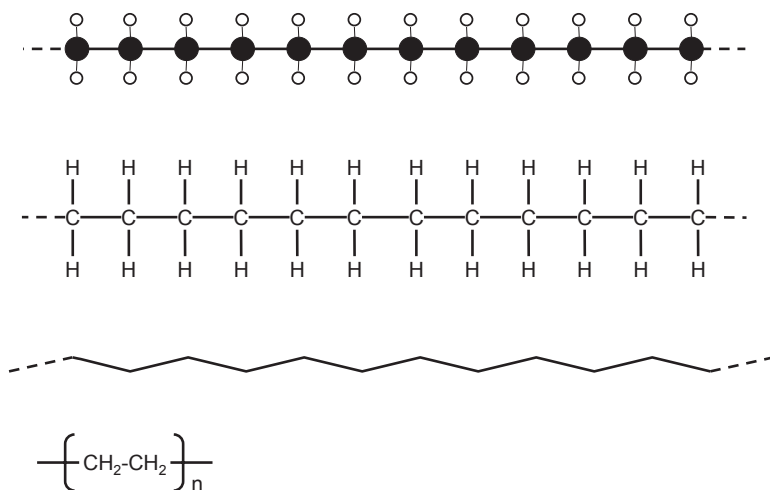
Polymere Werkstoffe sind aus langkettigen Molekülen aufgebaut, den sogenannten Makromolekülen (makros [griechisch] = groß). Diese setzen sich aus sehr vielen (etwa zwischen  $10^4$  bis  $10^6$ ) gleich aufgebauten Teilen, den sogenannten Monomeren (monos [griechisch] = allein) zusammen und werden daher Polymer (polys [griechisch] = viel, meros [griechisch] = Teil) genannt. Das entsprechende Verfahren heißt Polymerisation (Bild 2.3).



**Bild 2.3** Vergleich von Monomeren und Polymer am Beispiel Ethylen/Polyethylen



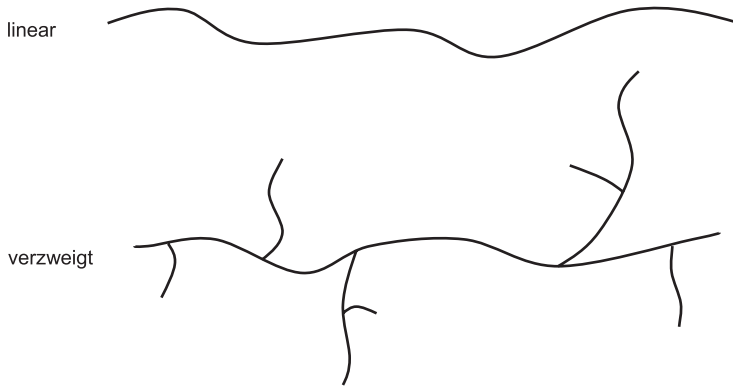
Zur einfachen und anschaulichen Darstellung der extrem großen Polymermoleküle bedient man sich ebenfalls einer Kurzschreibweise. Längere Moleküle werden als Zick-Zack-Ketten dargestellt, wobei Wasserstoff meist weggelassen wird. Jeder Knick sowie die Anfangs- und Endpunkte stehen für ein Kohlenstoffatom mit den dazugehörigen Wasserstoffatomen. Noch einfacher ist die Verwendung von Summenformeln mit Indizes für die Anzahl der jeweiligen Monomersegmente. Die Segmentgröße wird meist im Kontext angegeben, etwa  $n = 20.000$ . Allerdings sagen solche Schreibweisen nichts über die tatsächliche Verteilung der Monomere aus (statistisch, alternierend, in Segmenten/Blöcken oder gepfropft), Bild 2.4.



**Bild 2.4** Verschiedene Schreibweisen für Polyethylen

Monomere sind chemische Verbindungen, die die Eigenschaften der Polymere bestimmen. Durch entsprechende Wahl der Monomere und Steuerung der Polymerisation ist es möglich, gezielt Werkstoffe mit neuen Eigenschaften herzustellen. Je nach Monomer und Reaktionsbedingungen entstehen bei der Polymerisation bei gleicher Summenformel unterschiedliche räumliche Strukturen. Die Reaktionsbedingungen entscheiden beispielsweise über die durchschnittliche Kettenlänge, die Molmassenverteilung sowie die Entstehung linearer oder verzweigter Polymere (Bild 2.5). Aufgrund ihrer größeren räumlichen Ausdehnung haben verzweigte Polymere eine etwas geringere Dichte und eine geringere Kristallisationstendenz; das parallele Zusammenlagern der Makromoleküle wird durch die sperrigen Verzweigungen erschwert. Weiterhin weisen verzweigte Polymere höhere Schmelztemperaturen als lineare Polymere aus den gleichen Grundbausteinen auf.

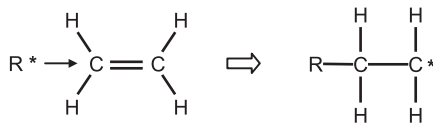
Bei der Polymerisation ungesättigter Verbindungen öffnet sich, ausgelöst durch spezielle Initiator-moleküle, jeweils eine der Bindungen aus der Doppelbindung und bindet sich an das nächste Monomermolekül. Auf diese Weise findet ähnlich



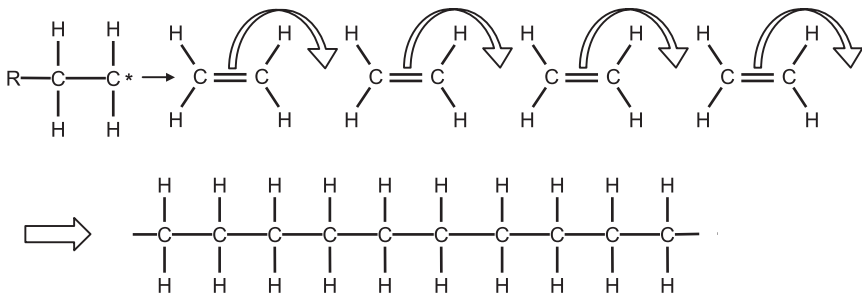
**Bild 2.5** Vereinfachte Darstellung eines linearen und eines verzweigten Polymeren

dem beliebigen Umwerfen von Dominosteinen eine Kettenreaktion statt, bis entweder keine Monomere mehr vorhanden sind oder die Reaktion durch spezielle Verbindungen abgebrochen wird (Bild 2.6).

Initiierung

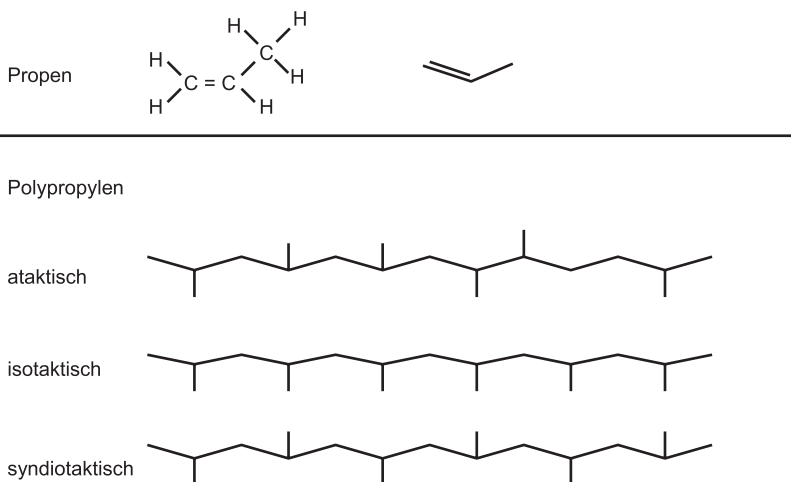


Kettenwachstum



**Bild 2.6** Polymerisation ungesättigter Verbindungen am Beispiel Ethen (schematisch)

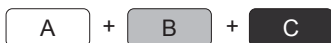
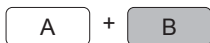
Bei größeren Monomermolekülen als Ethen verbleiben an jedem Monomersegment gewissermaßen Anhängsel an der Polymerkette. Die räumliche Anordnung dieser Seitengruppen führt zu abweichenden Eigenschaften. Man bezeichnet die möglichen Anordnungen als ataktisch (ungeordnet), isotaktisch (gleichförmig an einer Seite) oder syndiotaktisch (regelmäßig an beiden Seiten wechselnd). Die verschiedenen Anordnungen zeigt Bild 2.7.



**Bild 2.7** Ataktische, isotaktische und syndiotaktische Anordnung von Seitengruppen am Beispiel Polypropylen

Je nach Monomer sind verschiedene Polymerisationsverfahren in Gebrauch. Die Monomere werden entweder in Substanz (meist gasförmig oder flüssig, seltener als Schmelze), in Wasser oder Lösungsmitteln gelöst oder in Emulsion/Suspension polymerisiert. Fast immer ist dabei die Gegenwart von Katalysatoren erforderlich. Nach Erreichen des gewünschten Polymerisationsgrades (einer mittleren Kettenlänge) wird die Polymerisation abgebrochen. Schließlich werden die Polymere von den Hilfsstoffen getrennt und aufgearbeitet.

#### Monomere



#### Polymere



Beispiele:  
Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid

#### Copolymere



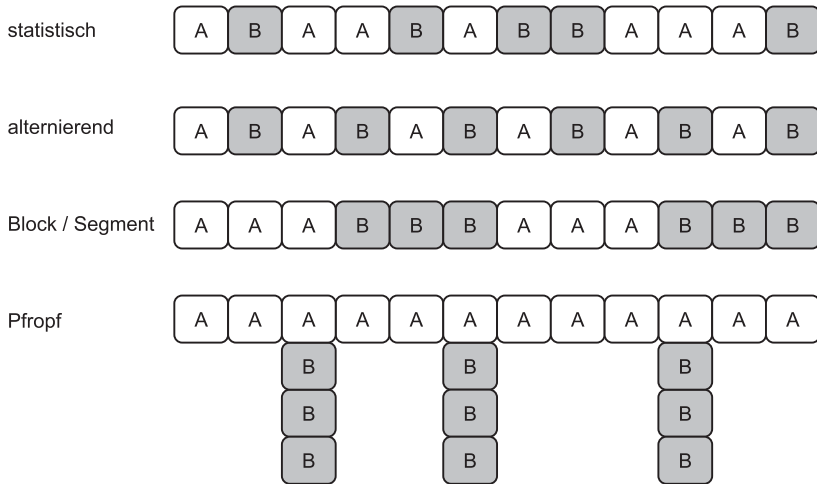
Beispiele:  
Styrol-Acrylnitril-Copolymer, Styrol-Butadien-Kautschuk

#### Terpolymere



Beispiel:  
Ethylen-Propylen-Dicyclopentadien-Kautschuk

**Bild 2.8** Co- und Terpolymerisation verwenden unterschiedliche Arten von Monomeren



**Bild 2.9** Verschiedene Anordnungen von Monomeren bei der Copolymerisation

Um Eigenschaften verschiedener Grundstoffe miteinander zu kombinieren, werden auch unterschiedliche Monomere miteinander polymerisiert (Copolymerisation, Bild 2.8). Dabei sind verschiedene Anordnungen der Monomere möglich (Bild 2.9).

Eine Copolymerisation ist jedoch nicht immer technisch möglich oder das entsprechende Verfahren wirtschaftlich nicht tragbar. In solchen Fällen kann man geeignete Thermoplaste in speziellen Mischaggregaten durch Aufschmelzen miteinander kombinieren und auf diese Weise sogenannte Blends herstellen (vergleichbar mit Mischungen von Kaffeebohnen, Teeblättern oder Weinsorten unterschiedlicher Herkunft). Die einzelnen Komponenten sind zwar homogen ineinander verteilt, aber chemisch nicht miteinander verbunden. Die verschiedenen Polymere liegen also nebeneinander vor. Bei nicht schmelzbaren Komponenten, etwa Butadienkautschuk (zur Herstellung von ABS), kann der Mischprozess bereits in der flüssigen Phase, parallel zur Polymerisation, erfolgen. Oft findet dann am Kautschuk eine Pfropfung mit den Thermoplastmonomeren statt, was die Verträglichkeit der Komponenten untereinander erhöht.

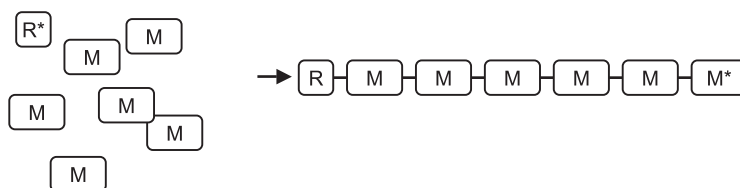
Blends stellen eine preisgünstige Methode dar, verschiedene Polymere miteinander zu kombinieren, und gewinnen vor allem bei technischen Thermoplasten immer weiter an Bedeutung. Durch das Mischungsverhältnis der Polymere lassen sich die Eigenschaften der Blends, wie etwa Fließfähigkeit, Wärmeformbeständigkeit, Schlagzähigkeit oder chemische Beständigkeit, in einem gewissen Rahmen variieren. Gelegentlich zeigen sich sogar synergetische Effekte (eine oder mehrere Eigenschaften übertreffen das Niveau der jeweiligen reinen Ausgangsstoffe).

## ■ 2.3 Polymerisation, Polyaddition, Polykondensation

Neben der Polymerisation lassen sich Polymere durch zwei weitere Reaktionsmöglichkeiten miteinander verbinden, die Polyaddition und die Polykondensation.

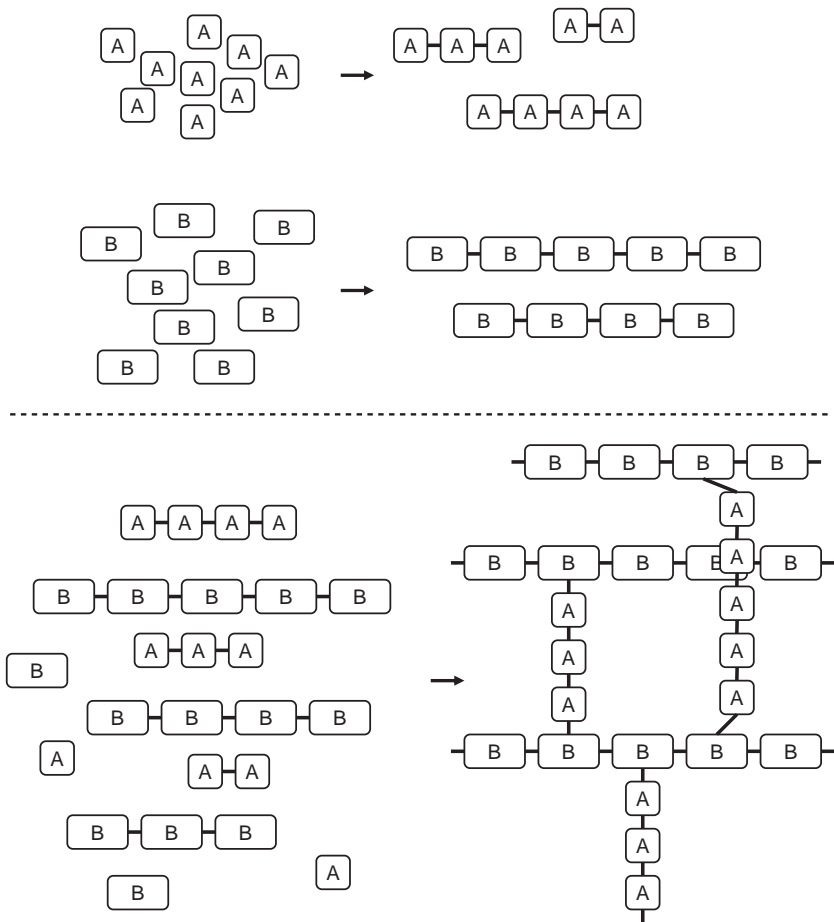
Bei der Polymerisation bilden sich Polymere durch Kettenwachstum auf Basis von Monomeren. Neuerdings verwendet man daher auch den Begriff Kettenpolymerisation. Zusätzlich wird noch eine aktive Substanz benötigt, die eine Startreaktion mit dem Monomer eingeht, worauf das Wachstum wie eine Kettenreaktion einsetzt. Diese Substanzen sind entweder Ionen (elektrisch positiv oder negativ geladene Moleküle) oder Radikale (Verbindungen mit einem freien, das heißt ungebundenen Elektron) (Bild 2.10).

Polymerisation:  $R^*$  = Initiator; M = Monomer



**Bild 2.10** Prinzip des Kettenwachstums bei der Polymerisation

Polyaddition und Polykondensation (auch: Kondensationspolymerisation) verlaufen nach einem anderen Mechanismus. Hier reagieren spezielle chemische Verbindungen mit aufeinander abgestimmten funktionellen Gruppen zunächst zu kleineren, dann immer größeren Molekülverbänden (Bild 2.11 a). Im Gegensatz zur Polymerisation laufen bei der Polyaddition und der Polykondensation viele voneinander unabhängige Einzelreaktionen ab. Auf diese Weise lassen sich räumlich dicht vernetzte Polymere herstellen (Bild 2.11 b). Der entscheidende Unterschied zwischen Polyaddition und Polykondensation ist die Freisetzung niedermolekularer Spaltprodukte bei der Polykondensation, z. B. Wasser (hierauf ist der Name Polykondensation zurückzuführen), Alkohole oder andere (Bild 2.12). Wichtige Polyadditionsprodukte sind Polyurethane, Polyharnstoffe und Epoxidharze, bedeutende Polykondensationsprodukte sind Polyamide, Polyester (z. B. Polycarbonat), Phenoplaste und Aminoplaste.



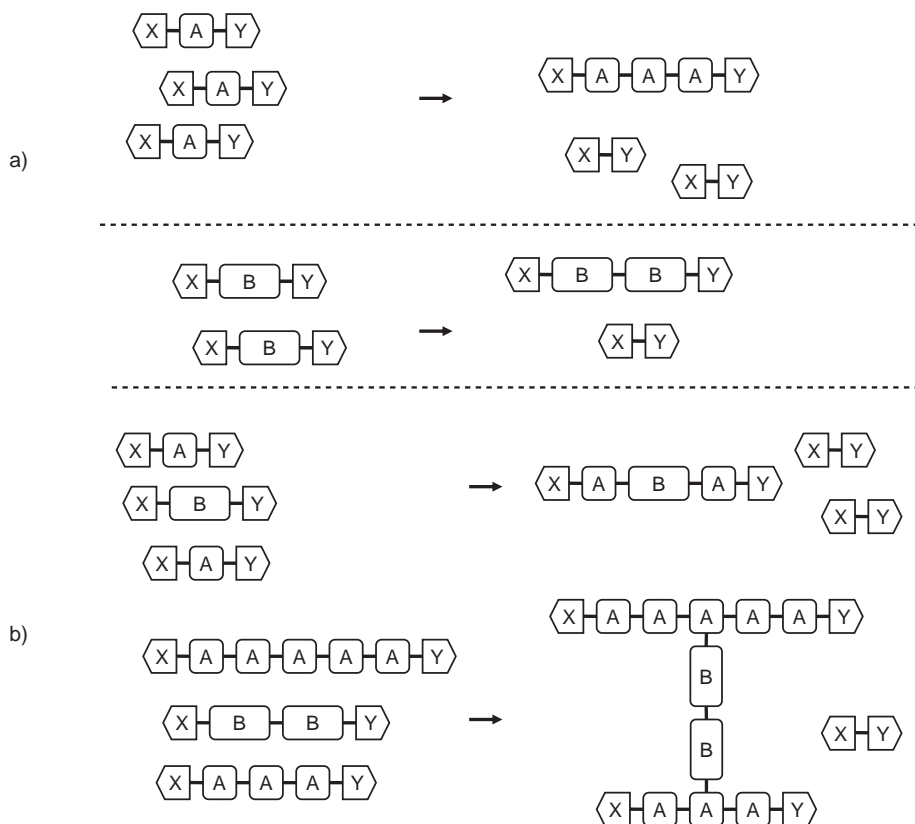
**Bild 2.11** Schematische Darstellung der Polyaddition

- Bildung von Präpolymeren aus den Komponenten A und B
- Kombination der Präpolymere untereinander sowie mit restlichen Monomeren zum räumlich vernetzten Duroplasten

## ■ 2.4 Arten polymerer Werkstoffe

### 2.4.1 Klassifizierung

Polymere Werkstoffe lassen sich in Elastomere, Thermoplaste und Duroplaste aufteilen. Elastomere grenzen sich durch ihre Gummielastizität von Thermoplasten und Duroplasten ab. Thermoplastische Elastomere vereinen thermoplastische Verarbeitbarkeit mit Gummielastizität. Umgangssprachlich wird der Begriff Kunststoffe (oder Plastik, abgeleitet vom englischen Wort plastics) auch als Sammelbe-



**Bild 2.12** Schematische Darstellung der Polykondensation

- a) Freisetzung niedermolekularer Verbindungen XY bei der Bildung von Präpolymeren  
 b) Freisetzung niedermolekularer Verbindungen XY bei der Kombination beider Komponenten oder von Präpolymeren

griff für Thermoplaste und Duroplaste verwendet. Allerdings zählen Elastomere (Gummi) ebenfalls zu den Kunststoffen, obwohl sie auf Naturkautschuk basieren.

Eine grundsätzliche Klassifizierung ist anhand des Verhaltens bei mechanischer Belastung unter verschiedenen Temperaturen sowie des Verhaltens gegenüber Lösungsmitteln möglich. Die Makromoleküle von Thermoplasten und thermoplastischen Elastomeren üben lediglich physikalische Wechselwirkungen aufeinander aus. Bei entsprechender Temperaturerhöhung gleiten sie voneinander ab, daher sind Thermoplaste und thermoplastische Elastomere wärmeformbar. Die Makromoleküle von Elastomeren und Duroplasten sind allerdings chemisch miteinander vernetzt, was ihre Beweglichkeit stark reduziert. Aus diesem Grund muss die Formgebung vor Ablauf der Vernetzungsreaktion erfolgen. Die Quellbarkeit durch Lösungsmittel hängt ebenfalls vom Vernetzungsgrad ab. Dies wird praktisch ausgenutzt, um den Vernetzungsgrad über die Quellung in Lösungsmitteln zu bestimm-



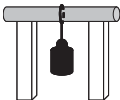
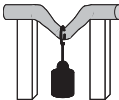
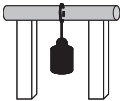
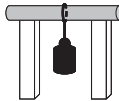


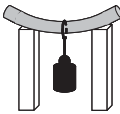

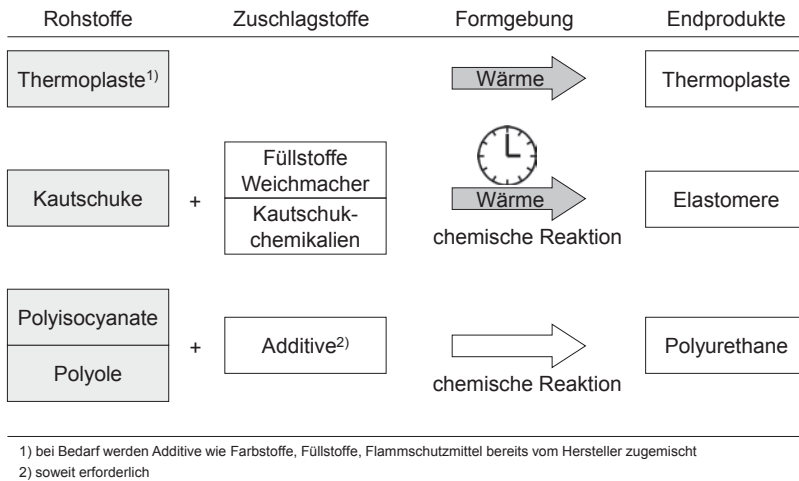
Werkstoffklasse	Charakteristik	Raumtemperatur	erhöhte Temperatur
Thermoplaste	<ul style="list-style-type: none"><li>- wärmeformbar</li><li>- in Lösungsmitteln gering bis stark quellbar oder löslich</li></ul>		
Duroplaste	<ul style="list-style-type: none"><li>- Formgebung vor der Vernetzung</li><li>- in Lösungsmitteln nicht quellbar oder löslich</li></ul>		
Elastomere	<ul style="list-style-type: none"><li>- Gummielastizität</li><li>- Formgebung vor der Vernetzung</li><li>- in Lösungsmitteln gering bis stark quellbar, aber nicht löslich</li></ul>		
Thermoplastische Elastomere	<ul style="list-style-type: none"><li>- Gummielastizität</li><li>- wärmeformbar</li><li>- in Lösungsmitteln gering bis stark quellbar oder löslich</li></ul>		

Bild 2.13 Prinzipieller Vergleich verschiedener polymerer Werkstoffe

men. Thermoplaste und thermoplastische Elastomere zeigen in Abhängigkeit von Polymer und Lösungsmittel geringe bis starke Quellung oder lassen sich sogar auflösen. Die weitmaschig vernetzten Elastomere quellen – je nach Zusammensetzung, Vernetzungsgrad und Lösungsmittel – mäßig bis stark, lassen sich jedoch nicht mehr vollständig auflösen. Duroplaste sind dagegen engmaschig vernetzt; aufgrund dieser hohen Vernetzungsdichte sind sie weder quellbar noch löslich (Bild 2.13).

Auch hinsichtlich der Fertigungsverfahren sind spezifische Unterschiede vorhanden. Thermoplaste und thermoplastische Elastomere werden als Granulate angeboten und enthalten in der Regel bereits alle erforderlichen oder gewünschten Zuschlagstoffe wie etwa Farbmittel, Glasfasern oder Flammschutzmittel. Gelegentlich werden die Zuschlagstoffe auch vom Verarbeiter selbst eingearbeitet. Die Granulate werden nach Trocknung aufgeschmolzen und in die gewünschte Form überführt, die sie nach Abkühlung beibehalten.

Zur Herstellung von Elastomeren werden die üblicherweise als Ballen erhältlichen Kautschuke mit weiteren, pulverförmigen oder flüssigen Komponenten vermengt. Analog müssen zur Herstellung von Duroplasten die meist flüssigen Ausgangsstoffe und gegebenenfalls Additive vermischt werden. Nach der Formgebung erfolgt die notwendige Vernetzung; bei Duroplasten, etwa Polyurethanen, kann diese bereits relativ schnell bei Raumtemperatur ablaufen. Für die Vernetzung von Kautschuken zu Elastomeren sind in der Regel eine hohe Temperatur und eine gewisse Verweilzeit erforderlich (Bild 2.14).



**Bild 2.14** Verarbeitung verschiedener polymerer Werkstoffe

### 2.4.2 Temperaturabhängige Charakteristik

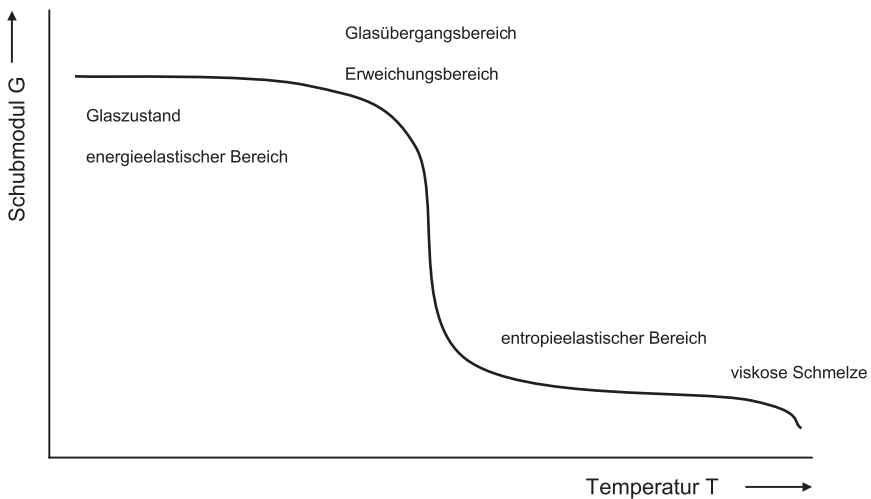
Polymere Stoffe bestehen aus Makromolekülen, deren Atome durch die starken kovalenten Bindungen zusammengehalten werden. Zwischen den Makromolekülen wiederum wirken die im Vergleich dazu schwächeren Nebenvalenzkräfte. Sie sind relativ leicht (beispielsweise durch Temperaturerhöhung) zu überwinden, was die Verschiebung von Makromolekülen untereinander ermöglicht. Außerdem vermögen unvernetzte Makromoleküle (Thermoplaste) zu fließen, somit haben diese Stoffe auch zeitabhängige Eigenschaften. Daher zeigen polymere Werkstoffe im Gegensatz zu Metallen oder keramischen Werkstoffen, deren innerer Zusammenhalt ausschließlich über kovalente Bindungen oder Ionenbindungen erfolgt, erheblich geringere Elastizitätsmoduln, Festigkeiten und Härte. Durch chemische Vernetzung (Elastomere, Duroplaste) lassen sich diese Werte bei Makromolekülen erhöhen, sie steigen mit der Vernetzungsdichte. Diamant, der den höchsten Elastizitätsmodul aller Materialien zeigt, kann auch als vollständig kovalent vernetzter Kohlenstoff betrachtet werden.

Die praktische Verwendung von Werkstoffen setzt voraus, dass sie innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs nahezu konstante Eigenschaften aufweisen. Diese Temperaturspanne wird als Gebrauchstemperaturbereich bezeichnet. Seine Breite, sowie die jeweiligen Grenztemperaturen, sind für jeden Werkstoff spezifisch. Bei Kunststoffen liegt die untere Grenze in den meisten Fällen unterhalb des Gefrierpunkts von Wasser, die Obergrenze in der Größenordnung von 70 bis 120 °C, in Ausnahmefällen sind bis zu mehrere hundert Grad Celsius möglich.

Niedermolekulare Stoffe treten fest, flüssig und gasförmig auf, wobei die Schmelz- und Siedepunkte scharfe Grenzen zwischen diesen Aggregatzuständen bilden. Da-

gegen weisen Polymere ausgeprägte Übergangsbereiche zwischen ihren mechanischen Zuständen auf. Die Temperaturgrenzen der Zustandsbereiche und die Breite der Übergangsbereiche werden durch Aufbau und Molmasse (präziser: Molmassenverteilung) bestimmt, sind also für jeden polymeren Werkstoff spezifisch. Eine genauere Betrachtung erlaubt der Verlauf des Schubmoduls in Abhängigkeit von der Temperatur (Bild 2.15).

Bei sehr tiefen Temperaturen verhalten sich alle Kunststoffe zunächst energieelastisch, sie sind hart bis glasartig spröde und setzen mechanischer Verformung eine hohe Widerstandskraft entgegen. Duroplaste bleiben bis zur Zersetzungstemperatur in diesem Zustand.



**Bild 2.15** Prinzipieller Verlauf der Schubmodulkurve polymerer Werkstoffe

Mit steigender Temperatur erlangen die Makromoleküle eine höhere Beweglichkeit, das Polymer dehnt sich insgesamt aus und die Nebenvalenzbindungen verlieren an Stärke. Die bisher eingefrorenen amorphen Bereiche tauen auf, der Schubmodul verringert sich, das Polymer wirkt insgesamt lederartig. Die verknäuelten Moleküle lassen sich nun immer einfacher gegeneinander verschieben und strecken, streben aber bei Entlastung zunächst wieder den verknäuelten, ungeordneten Zustand an; sie sind entropieelastisch. Der Übergang zwischen dem glasartig harten Zustand und dem entropieelastischen Bereich wird als Glasübergangsbereich bezeichnet. Bei den dicht vernetzten Duroplasten spielen Nebenvalenzkräfte nur eine untergeordnete Rolle, daher weisen Duroplaste keinen Glasübergangsbereich auf.

Kautschuke weisen ein breites entropieelastisches Plateau auf, daher besitzen sie auch im unvernetzten Zustand schon hohe Rückstellkräfte. Durch weitmaschige

dreidimensionale chemische Vernetzung (kovalente Bindungen) werden die Rückstellkräfte enorm erhöht, da die Vernetzungen die Bewegungsfreiheit einschränken. Die auf diese Weise erhaltenen Elastomere sind daher gummielastisch. Sie lassen sich um bis zu mehrere hundert Prozent dehnen und gehen nach Entlastung fast vollständig wieder in ihren Ausgangszustand zurück.

Da Elastomere typischerweise Glasübergangsbereiche bei sehr niedrigen Temperaturen aufweisen, ist das entropieelastische Plateau ihrer Schubmodulkurve und damit ihr Gebrauchstemperaturbereich relativ breit. Elastomere werden also grundsätzlich oberhalb ihrer Glastemperatur eingesetzt, da eingefrorene Molekülketten nicht gummielastisch sind. Die Glastemperatur von Elastomeren lässt sich durch Zusatz spezieller Weichmacher zu noch tieferen Temperaturen hin verschieben. Naturkautschuk und Chloroprenkautschuk zeigen außerdem eine ausgeprägte Kristallisationstendenz. Diese ist, wenn auch nur im verminderten Maße, auch im vernetzten Zustand noch wirksam und verringert daher die Gummielastizität. Die Kristallisation ist jedoch reversibel und lässt sich durch Erwärmen sowie dynamische Beanspruchung wieder vollständig aufheben. Bei Anwendungen, die über längere Zeiträume tiefen Temperaturen ausgesetzt sind, wird sie über den Rezepturaufbau und – im Fall von Chloroprenkautschuk – spezielle Kautschuktypen weitgehend unterbunden.

Auch wenn der Vernetzungsgrad von Elastomeren deutlich geringer als der von Duroplasten ist, lassen sich Elastomere bei weiter steigenden Temperaturen nicht schmelzen und daher auch weder thermoformen oder schweißen; sie verbleiben bis zu ihrer Zersetzung im entropieelastischen Bereich.

Thermoplastische Elastomere weisen einen ähnlichen Verlauf der Schubmodulkurve wie chemisch vernetzte Elastomere auf. Ihr Gebrauchstemperaturbereich liegt im Gegensatz zu Thermoplasten oberhalb der Glastemperatur. Der große Vorteil dieser Produkte liegt darin, dass sie bei einer Erwärmung über den Gebrauchstemperaturbereich hinaus erweichen und sich somit wie ein Thermoplast verarbeiten lassen. Wie chemisch vernetzte Elastomere zeigen thermoplastische Elastomere einen sehr steilen Abfall des Schubmoduls und damit auch eine extreme Abnahme des Elastizitätsmoduls.

Amorphe Thermoplaste sind unterhalb des Glasübergangsbereichs energieelastisch; mit zunehmender Annäherung an die Glasübergangstemperatur sinkt der Schubmodul deutlich ab und sie lassen sich mit immer geringerem Kraftaufwand verformen. Oberhalb der Glasübergangstemperatur beginnen amorphe Thermoplaste langsam zu erweichen.

Im Gegensatz dazu nimmt der Schubmodul teilkristalliner Thermoplaste bei Erreichen der Glastemperatur aufgrund der starken Wechselwirkungen innerhalb der kristallinen Bereiche zunächst nur unwesentlich ab. Erst bei Überschreiten der sogenannten Kristallit-Schmelztemperatur setzt eine merkliche Erweichung ein,

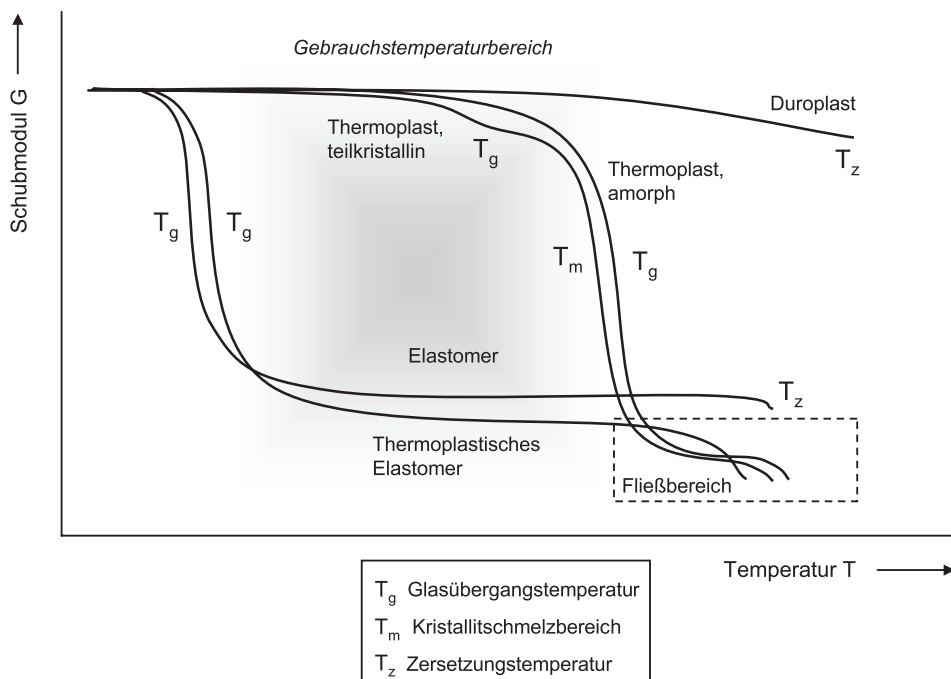
daher sind teilkristalline Thermoplaste auch oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur einsetzbar. Präziser ist der Ausdruck Kristallitschmelzbereich. Die teilkristallinen Strukturen sind nicht einheitlich und weisen demzufolge unterschiedliche Schmelztemperaturen auf, außerdem spielt die Molmassenverteilung eine Rolle.

Zu Beginn des nun erreichten Erweichungsbereichs liegen Thermoplaste und thermoplastische Elastomere zunächst zäh-plastisch vor und erreichen mit immer weiterer Temperaturerhöhung schließlich den schmelzflüssigen Zustand. Die Viskosität der Schmelze sinkt also mit steigender Temperatur, die Fließfähigkeit steigt an, da zur Verformung immer kleinere Kräfte erforderlich sind. Eine exakte Schmelztemperatur lässt sich analog zur Glasübergangstemperatur und Kristallitschmelztemperatur aufgrund der verschiedenen Kettenlängen der Makromoleküle jedoch nicht bestimmen. Allerdings korreliert die Viskosität mit der durchschnittlichen Kettenlänge. Übliche Verarbeitungstemperaturen (Massetemperaturen) betragen etwa das zwei- bis dreifache der maximalen Gebrauchstemperatur.

Während die Erweichung thermoplastischer Materialien bei höheren Temperaturen ihre relativ leichte und wirtschaftliche Verarbeitung ermöglicht, ist eine merkliche Erweichung von Elastomeren oder Duroplasten bei hohen Temperaturen bereits Zeichen einsetzender thermischer Zersetzung. Das scheinbare Schmelzen von Gummi bei hohen Temperaturen ist tatsächlich also das Auftreten niedermolekularer und damit flüssiger Zersetzungsprodukte. Die Gasphase wird bei polymeren Werkstoffen aufgrund der hierfür unzureichenden Beweglichkeit der Makromoleküle sowie einsetzender Zersetzung bei weiterer Temperaturerhöhung nicht erreicht.

Makromolekulare Stoffe zeigen also eine deutliche Abhängigkeit ihres mechanischen Verhaltens von der Temperatur. Der mechanische Zustand eines Polymeren bei einer gegebenen Temperatur hängt von deren Verhältnis zur Glastemperatur ( $T/T_G$ ) ab. Der Elastizitätsmodul eines Polymeren kann sich aufgrund von Temperaturänderungen bis um den Faktor 1.000 ändern. Zur Abschätzung der Gebrauchstemperatur eines Kunststoffs ist die Schubmodulkurve daher gut geeignet. Es soll aber darauf hingewiesen werden, dass die Gebrauchstemperaturen auch von der Höhe der mechanischen Belastung und deren Dauer abhängt. Dies erklärt die unterschiedlichen Formbeständigkeitstemperaturen, die mit verschiedenen Prüfverfahren ermittelt werden (wie etwa Erweichungstemperatur, HDT, Kugeleindrucktemperatur). Das Bild 2.16 zeigt einen Vergleich typischer Schubmodulkurven verschiedener polymerer Werkstoffe.

Durch höhere Temperaturen lassen sich außerdem die durch äußere Beanspruchung eintretenden Änderungen beschleunigen. Diesen Effekt macht man sich bei der Prüfung des Langzeitverhaltens zu Nutze, indem man Spannung, Temperatur oder Medienkonzentration (bei der Prüfung auf chemische Beständigkeit) deutlich über die in der Praxis erwarteten Beanspruchungsgrenzen erhöht. Durch Extra-

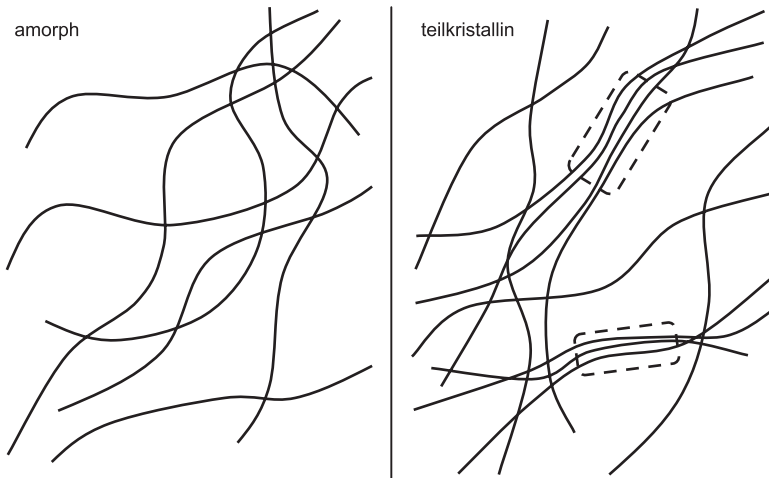


**Bild 2.16** Vergleich typischer Schubmodulkurven verschiedener polymerer Werkstoffe

polarisation der Ergebnisse werden Aussagen über das Langzeitverhalten bei geringerer Beanspruchung möglich.

### 2.4.3 Thermoplaste

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen amorphen und teilkristallinen Thermoplasten (Bild 2.17). Amorphe Thermoplaste weisen eine vollständig ungeordnete Struktur der Polymerketten auf. Diese gleiten unter Wärmeeinwirkung relativ leicht voneinander ab, wodurch die Thermoplaste zunächst erweichen und bei weiterer Temperaturerhöhung eine zunehmend leichter fließende Schmelze bilden, bis schließlich Zersetzung eintritt. Bei teilkristallinen Thermoplasten sind die Polymerketten in größerem Umfang parallel zueinander ausgerichtet, sodass kristallähnliche Strukturen (Kristallite) entstehen. Diese üben aufgrund von Nebenvalenzkräften starke physikalische Wechselwirkungen aufeinander aus, was das Abgleiten im Vergleich zu den ungeordneten Bereichen deutlich erschwert. Eine vollständige Kristallisation ist jedoch aufgrund der großen Länge der Makromoleküle nicht möglich. Teilkristalline Thermoplaste beginnen daher erst dann unter Wärmeeinwirkung zu fließen, wenn die Kristallite aufgeschmolzen wurden. Durch die teilkristallinen Bereiche werden Dichte, Festigkeit, Steifigkeit sowie Schmelz-



**Bild 2.17** Anordnung der Makromoleküle von Thermoplasten

und Gebrauchstemperaturbereiche erhöht. Bei der Verarbeitung zeigen teilkristalline Thermoplaste ein besseres Fließverhalten der Schmelze, jedoch auch höhere Werte für die Schwindung als amorphe. Ein hoher Kristallinitätsgrad bewirkt sowohl hohen Schub- als auch Elastizitätsmodul; die Neigung zum Kriechen wird reduziert.

Thermoplaste werden üblicherweise als Granulate angeboten, da sich diese hervorragend pneumatisch fördern lassen. Sie werden unmittelbar vor der Verarbeitung getrocknet, um Schlieren oder Fehlstellen durch Wasserdampfblasen zu vermeiden. Anschließend werden die Granulate aufgeschmolzen und in die gewünschte Form gebracht, die nach dem Abkühlen bestehen bleibt. Allerdings lassen sich die meisten Thermoplaste nicht gießen. In der Regel setzen die Makromoleküle auch im geschmolzenen Zustand der Verformung einen gewissen Widerstand entgegen, sie verhalten sich teilweise elastisch (viskoelastisches Verhalten). Daher sind im sogenannten Spritzgussverfahren hohe Drücke von mehreren hundert bar (in Extremfällen, wie PE-HD-UMW, bis über 1.000 bar) und Temperaturen weit über der Glasübergangstemperatur erforderlich, um Thermoplastschmelzen in ein Werkzeug (Form) einzuspritzen. Um eine rasche Erstarrung zu bewirken, wird das Werkzeug in Abhängigkeit vom verarbeiteten Thermoplasten auf eine Temperatur im Bereich von etwa 40 - 100 °C temperiert.

Das Spritzgießverfahren ist für große Stückzahlen extrem wirtschaftlich und erlaubt eine rationelle Fertigung von Formteilen, auch mit komplizierter Geometrie. Aufgrund der hohen Werkzeugkosten (je nach Komplexität bis in den fünf- oder sechsstelligen Euro-Bereich) ist es für kleine Stückzahlen jedoch nicht rentabel.

Weitere wichtige Verfahren sind die Extrusion (beispielsweise für Rohre, Stangen, Platten) und das Blasformen (für Hohlkörper).



Die Fähigkeit der Thermoplaste, bei hoher Temperatur zu schmelzen, ist reversibel. Sie begünstigt zwar die rationelle Verarbeitung, begrenzt aber auch die Wärmebeständigkeit. Die Dauergebrauchstemperatur von Thermoplasten reicht von etwa 65 °C für PVC bis über 200 °C für Polymere wie POM oder PEEK. Mit steigender Wärmebeständigkeit eines Thermoplasten erhöht sich auch die erforderliche Verarbeitungstemperatur. Eine für die Verarbeitung ausreichend dünnflüssige Schmelze wird erst weit über der maximalen Gebrauchstemperatur erreicht. Diese sogenannte Massetemperatur liegt je nach Zusammensetzung des Polymeren zwischen etwa 160 °C und bis über 400 °C.

Allerdings setzt bei den zur Verarbeitung erforderlichen Temperaturen mit jedem erneuten Aufschmelzen langsam, aber sicher thermische Zersetzung ein. Daher sind auch sortenreine Kunststoffabfälle nur begrenzt recycelbar.

Die Beständigkeit eines Polymeren gegenüber Chemikalien hängt von seiner chemischen Zusammensetzung ab. Aggressive Chemikalien, wie etwa starke Säuren, Basen oder Oxidationsmittel, können durch Kettenabbau zur teilweisen oder vollständigen Zerstörung des Polymeren führen. Weiterhin können kleine Moleküle, etwa von Lösungsmitteln, zwischen die Polymerketten gelangen und sich dort anreichern, was eine Volumenzunahme (Quellung) bewirkt. Je nach Zusammensetzung und Kettenlänge lassen sich einige Thermoplaste mit geeigneten Lösungsmitteln daher sogar vollständig auflösen. Dieser Effekt findet seine praktische Bedeutung beim Einsatz von Additiven. Flüssige Additive, wie etwa Weichmacher (fast nur bei PVC), oder bestimmte Flammschutzmittel, basieren auf kurzkettigen Verbindungen und lassen sich daher relativ leicht in Thermoplaste einarbeiten. Da sie chemisch nicht gebunden werden, gelangen sie bei hoher Dosierung oder erhöhten Temperaturen allerdings oft wieder an die Oberfläche, wodurch ihre Wirksamkeit verringert wird. Auch bei der Verarbeitung spielt dies eine Rolle, da sich insbesondere Weichmacher bei den hier üblichen hohen Temperaturen zersetzen und die Abbauprodukte sich an der Werkzeugoberfläche niederschlagen (Formverschmutzung). Da die Oberflächengüte der Formteile darunter leidet, ist bei Einsatz von Weichmachern oder niedermolekularen Flammschutzmitteln von Zeit zu Zeit ein Reinigen der Werkzeugoberfläche erforderlich. Auch die Zugabe fester Additive wie Glasfasern oder mineralischer Füllstoffe wird durch die nicht vernetzten Polymerketten begünstigt. Formverschmutzung tritt hier zwar nicht auf, jedoch führen die vergleichsweise harten Glasfasern und Füllstoffe meist zu abrasiven Effekten, also einer mechanischen Zerstörung der Werkzeugoberfläche.

Die meisten Thermoplaste besitzen keine oder nur wenige Doppelbindungen in der Hauptkette und sind daher relativ wenig anfällig gegenüber Ozon. Bodennahe Ozonkonzentrationen erreichen im Sommer oft beachtlich hohe Werte. Daneben entsteht dieses auch in geringen Konzentrationen sehr aggressive Gas bei elektrischen Entladungen, etwa in Geräten, die mit Hochspannung arbeiten, aber auch bei Fotokopierern, wo die Übertragung der Farbpartikel über elektrostatische Auf-

ladung erfolgt. Dagegen führt das energiereiche UV-Licht nach längerer Einwirkung bei vielen Thermoplasten zur Vergilbung und schließlich zur Rissbildung. Dies kann durch Zugabe spezieller UV-Absorber auch mittelfristig unterbunden, jedoch bei Außenanwendungen, vor allem in Regionen mit hoher Sonneneinstrahlung, nie vollständig vermieden werden.

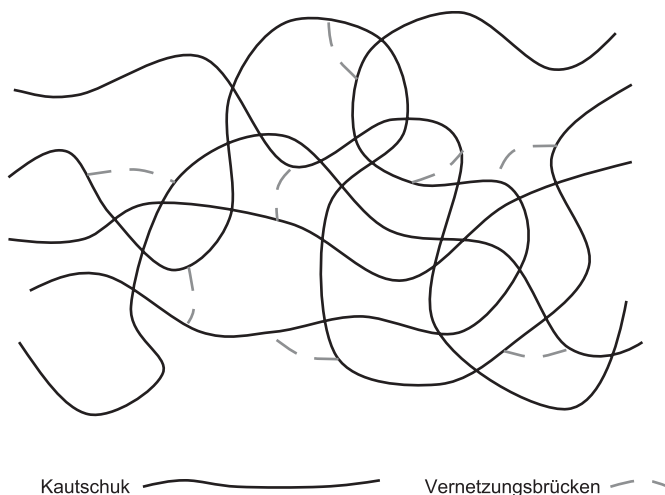
Die heute zur Verfügung stehenden Thermoplaste reichen von preiswerten Standardkunststoffen über verschiedenste technische Thermoplaste mit unterschiedlichen Eigenschaftsprofilen bis hin zu wärme- und chemikalienbeständigen Spezialpolymeren. Daher sind ihre Einsatzgebiete extrem vielfältig und reichen von Verpackungsfolien (einschließlich der berühmten „Plastiktüte“), Bauelementen wie Scheiben, Profilen oder Rohren, Kabeln, Gehäusen für Elektrogeräte, Innen- und Außenteilen an Kraftfahrzeugen, Datenträgern (CD, DVD) und medizinischen Funktionsteilen sowie diversen Gebrauchsgegenständen in Kontakt mit Lebensmitteln (Behälter, Bestecke) bis hin zu Hochleistungsfunktionsteilen in allen technischen Bereichen.

#### 2.4.4 Elastomere

Elastomere bestehen aus weitmaschig vernetzten Kautschukmakromolekülen. Die klassische Schwefelvernetzung erfordert eine hohe Anzahl von Doppelbindungen im Polymer und lässt sich daher nur mit ungesättigten Kautschuken durchführen. Besonders wichtige Ausgangsstoffe sind Isopren (wie in Naturkautschuk) und Butadien, die konjugierte Doppelbindungen (im Wechsel mit Einfachbindungen) aufweisen. Die im Vergleich zu den Makromolekülen sehr kurzen Vernetzungsbrücken bestehen bei ungesättigten Kautschuken aus einer Kette von bis zu acht Schwefelatomen. Bei gesättigten Kautschuken (ohne Doppelbindungen) werden die Polymerketten über Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen direkt miteinander verbunden (Bild 2.18). Als Vernetzungsmittel dienen hier in der Regel organische Peroxide, die über die Freisetzung von Radikalen die Vernetzungsreaktion einleiten. Die chemische Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen ist stabiler als die zwischen Kohlenstoff und Schwefel; die chemische Bindung zwischen zwei Schwefelatomen ist noch weniger stabil und lässt sich schon unter dem Einfluss von Wärmespalten. Auf der anderen Seite steigt die Beweglichkeit der Vernetzungsbrücken mit der Anzahl an Schwefelatomen an. Somit besitzen peroxidvernetzte Kautschuke eine höhere Wärmebeständigkeit, sie sind schwefelvernetzten Kautschuken jedoch hinsichtlich ihrer dynamischen Belastbarkeit unterlegen.

Die Vernetzung ist Voraussetzung für die gummielastischen Eigenschaften von Elastomeren (auch: Vulkanisate, Gummi), allerdings ist der Vernetzungsgrad relativ gering bezogen auf die Gesamtmenge vernetzungsfähiger Stellen. Es werden also nur wenige Prozent der theoretisch möglichen Vernetzungsstellen ausgenutzt.

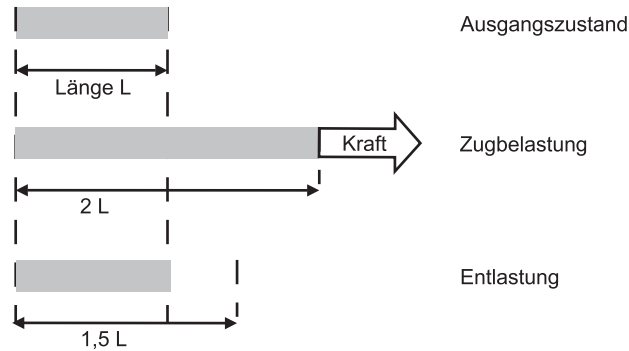
Auf 100 Teile Kautschuk werden daher maximal 5 Teile Schwefel eingesetzt. Dadurch bleibt die Beweglichkeit der Kautschukmakromoleküle im Gegensatz zu den dicht vernetzten Duroplasten in weiten Grenzen erhalten, allerdings ist das Abgleiten einzelner Makromoleküle im Gegensatz zu Thermoplasten nicht mehr möglich. Daher sind Elastomere nicht schmelzbar; bei zu hohen Temperaturen zersetzen sie sich. Wird der Schwefelanteil jedoch auf etwa 15 - 20 % erhöht, entstehen wesentlich mehr Vernetzungsstellen, man erhält den duroplastischen Hartgummi (Ebonit).



**Bild 2.18** Verknäuelte und weitmaschig vernetzte Makromoleküle von Elastomeren

Werden Elastomere gedehnt und damit die verknäuelten Makromoleküle gestreckt, bewirken die kurzkettingen Vernetzungsstellen sehr hohe Rückstellkräfte. Bei Entlastung streben die Makromoleküle wieder den ungeordneten, verknäuelten Zustand an (Entropieelastizität). Nach gängiger Definition ziehen sich füllstofffreie Elastomere, die eine Minute bei Raumtemperatur auf doppelte Ausgangslänge gedehnt wurden, nach anschließender Entlastung wieder auf weniger als das 1,5-fache der Ausgangslänge zusammen. Die in der Praxis eingesetzten füllstoffhaltigen technischen Elastomere ziehen sich jedoch nahezu vollständig wieder bis auf die Ausgangslänge zurück; die nach Streckung um 100 % verbleibende Dehnung liegt in der Regel unterhalb von 2 % (Bild 2.19).

Aufgrund der hohen Rückstellkräfte lassen sich Elastomere also nicht mehr dauerhaft plastisch verformen. Daher muss die Formgebung grundsätzlich vor der Vernetzung erfolgen. Hierbei findet eine chemische Reaktion zwischen Schwefel oder anderen Vernetzungsreagenzien und den Kautschukmakromolekülen statt. Für die Schwefelvernetzung müssen die Makromoleküle Doppelbindungen in der Hauptkette enthalten. Obwohl die Vernetzungsreaktion von Kautschuken üblicherweise bei hohen Temperaturen ("Vulkanisation"; etwa 150 °C bis über 200 °C) ab-



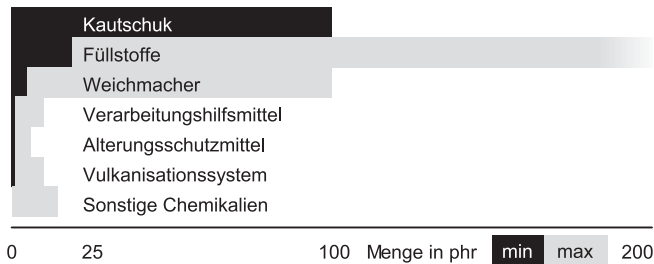
**Bild 2.19** Charakterisierung von Elastomeren durch ihre Entropieelastizität

läuft, sind zusätzlich spezielle Chemikalien (basische Verbindungen, sogenannte Vulkanisationsbeschleuniger) erforderlich, damit die Vernetzung in wirtschaftlich vertretbaren Zeiten durchgeführt werden kann.

Allerdings besitzen auch unvernetzte Kautschuke bereits ein merkliches entropieelastisches Verhalten, da bei diesen Polymeren der entsprechende Bereich der Schubmodulkurve relativ breit ist. Dadurch besitzen sie eine im Vergleich zu Thermoplasten hohe Viskosität, die sich auch durch höhere Temperaturen nur geringfügig reduzieren lässt. Die Verarbeitung von Kautschuken erfordert also eine vergleichsweise hohe mechanische Arbeit und entsprechend leistungsfähige Maschinen. Feste Mischungsbestandteile wie Füllstoffe und verschiedene Kautschukchemikalien werden alleine durch Reibung (Friktion) zwischen den Polymerketten verteilt. Die für gleichmäßige Qualität und damit optimale mechanische und dynamische Eigenschaften erforderliche Homogenisierung nimmt also eine gewisse Zeit in Anspruch.

Die Gesamtmenge an Zuschlagstoffen erreicht bei hochwertigen Mischungen etwa die Menge an eingesetztem Kautschuk, wobei Füllstoffe den Löwenanteil ausmachen, gefolgt von den Weichmachern. Haben die mechanischen Eigenschaften nur untergeordnete Priorität, werden Füllstoffmengen bis zum Mehrfachen der Menge an Kautschuk eingesetzt. In solchen Fällen ermöglichen die hier eingesetzten sogenannten Extenderfüllstoffe eine erhebliche Reduzierung des Mischungspreises (Bild 2.20).

Im Vergleich zu Thermoplasten ist die Herstellung von Elastomeren also ungleich komplexer. Sie erfolgt üblicherweise in einem Zweistufen-Prozess. Dabei werden zunächst Füllstoffe, Weichmacher und spezielle Chemikalien wie Alterungsschutzmittel in einem sogenannten Innenmischer ("Knetter") in den Kautschuk eingearbeitet. Die Mischtemperatur kann hier Werte bis deutlich über  $100^\circ\text{C}$  erreichen. Die zur Vernetzung erforderlichen Chemikalien (Vulkanisationsbeschleuniger, Vernetzer und Aktivatorer), zusammengefasst als Vulkanisations- oder Vernet-



**Bild 2.20** Prinzipielle Zusammensetzung einer Kautschukmischung

zungssystem bezeichnet) werden anschließend auf einem Mischwalzwerk nachgemischt, dessen großflächige, wassergekühlte Walzen niedrigere Mischtemperaturen (um 80 °C) ermöglichen. Zu hohe Mischtemperaturen führen in der Regel zu ersten Vernetzungsreaktionen (Anvulkanisation), die die Mischung für die weitere Verarbeitung (Formgebung) unbrauchbar machen. Schließlich erfolgt die Formgebung, meist durch Spritzgießen oder Extrusion. Beim Spritzgießen von Kautschuken ist das Werkzeug auf die gewünschte Vulkanisationstemperatur aufgeheizt, die Verweilzeit kann aber bis zu 20 Minuten und mehr betragen. Die Formgebung findet hier also gleichzeitig mit der Vernetzung statt. Im Vergleich dazu wird die Extrusion bei etwa 100 - 120 °C durchgeführt, um Anvulkanisation zu vermeiden. Die Vulkanisation erfolgt dann in einem nachgeschalteten Heizkanal. Verbundwerkstoffe wie Schläuche, Reifen oder Riemen erfordern zusätzlichen Aufwand durch die sogenannte Konfektion, bei der die vorgeformten Einzelteile vor der Vulkanisation zusammengesetzt werden.

Obwohl mechanische und dynamische Eigenschaften, Gebrauchstemperatur und chemische Beständigkeit der Elastomere zunächst durch die zugrunde liegenden Kautschuke bestimmt werden, lassen sich einige Eigenschaften durch den Rezepturaufbau noch weiter variieren. Das wichtigste Beispiel hierfür ist die enorme Verstärkung der Rückstellkräfte durch sogenannte aktive Füllstoffe, was sich wiederum positiv auf die mechanischen Eigenschaften, wie etwa die Zugfestigkeit, von Elastomeren auswirkt. Daher gibt es bis auf sehr wenige Ausnahmen keine ungefüllten Elastomere. Die wichtigsten (und preiswertesten) Füllstoffe sind Ruße, daher sind weit über 90 % aller Elastomere schwarz. Weichmacher dienen meist als Verarbeitungshilfsmittel; spezielle Produkte verbessern beispielsweise auch die Flexibilität in der Kälte. Weitere Zusätze sind Kautschukchemikalien wie Alterungsschutzmittel und Verarbeitungshilfsmittel. Daneben gibt es spezielle Additive wie Haftmittel, um die Haftung zu Textilien oder Metallen zu verbessern (wesentlich für Verbundwerkstoffe wie Reifen, Antriebsriemen oder Fördergurte), Treibmittel für die Herstellung von Moos- und Zellgummi, und andere.

Alle Mischungskomponenten müssen sorgfältig aufeinander abgestimmt werden, um ein optimales Eigenschaftsprofil zu erhalten. So haben beispielsweise einige

Alterungsschutzmittel auf die Vulkanisation bestimmter Kautschuke einen beschleunigenden Effekt. Ein anderes Beispiel sind übliche Haftmittel auf Basis von Resorcin-Formaldehyd-Harzen, die parallel zum Ablauf der Vulkanisation ausreagieren müssen, um optimale Haftung durch Ausbildung eines Sekundärnetzwerks zu erzielen. Dies wird dadurch erschwert, dass sie gleichzeitig auch die Vernetzungsreaktion beschleunigen. Schließlich muss diese Mischung, insbesondere hinsichtlich Fließfähigkeit und Vernetzungsgeschwindigkeit, an das jeweilige Verarbeitungsverfahren angepasst sein, welches durch die Funktion und damit die Form des Elastomerwerkstoffs festgelegt ist.

In Abhängigkeit vom zugrunde liegenden Kautschuk (und in weit geringerem Maße durch Füllstoffe, Weichmacher und Vernetzungsgrad) sind auch Elastomere mehr oder weniger gegen den Angriff von Chemikalien empfindlich. Wie bei Thermoplasten hängen potenzielle Reaktionen mit aggressiven Chemikalien und damit die Zersetzung von Elastomeren vom chemischen Aufbau ab. Das Eindringen von Lösungsmitteln kann ebenfalls zu einer hohen Volumenzunahme (Quellung) führen. Aufgrund der weitmaschigen räumlichen Vernetzung sind Elastomere allerdings im Gegensatz zu Thermoplasten nicht vollständig in Lösungsmitteln löslich. Nachteilig sind die bei den meisten Elastomeren vorhandenen Doppelbindungen. Da viele Kautschuke auf Butadien basieren, ist nach der Polymerisation noch eine Doppelbindung je Butadieneinheit vorhanden. Der dadurch verbleibende hohe Ungesättigtheitsgrad ist zwar unabdingbar für die Vulkanisation mit Schwefel, aber andererseits auch die Ursache für die Empfindlichkeit der meisten Elastomere gegenüber Oxidationsmitteln, sowie Sauerstoff und Ozon. Daher sind spezielle Alterungs- und Ozonschutzmittel Bestandteil nahezu jeder Kautschukmischung.

Der für die Erzielung guter mechanischer und dynamischer Eigenschaften in fast allen Kautschukrezepturen enthaltene Ruß ist ein exzellenter UV-Absorber, daher sind rußgefüllte Elastomere weitgehend vor dem Angriff durch UV-Licht geschützt.

Durch die gestiegenen Anforderungen an elastische Materialien steht heute eine Vielzahl von Synthesekautschuken zur Verfügung, die sich in ihrem Eigenschaftsprofil teilweise erheblich von Naturkautschuk unterscheiden (Tabellen 2.1 und 2.2).

**Tabelle 2.1** Übersicht der wichtigsten Elastomere und ihrer Abkürzungen

Kautschuk/Elastomer	Kurzbezeichnung
Naturkautschuk	NR
Butadienkautschuk	BR
Styrol-Butadien-Kautschuk	SBR
Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (Nitrilkautschuk)	NBR
Hydrierter Nitrilkautschuk	HNBR
Chloroprenkautschuk	CR

**Tabelle 2.1** Übersicht der wichtigsten Elastomere und ihrer Abkürzungen (Fortsetzung)

Kautschuk/Elastomer	Kurzbezeichnung
Butylkautschuk, Brombutylkautschuk, Chlorbutylkautschuk	IIR, BIIR, CIIR
Chlorierter/Chlorsulfonierter Ethylenkautschuk	CM, CSM
Ethylen-Propylen-Kautschuk/Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk	EPM, EPDM
Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk	EVM
Acrylatkautschuk	ACM
Ethylen-Acrylat-Kautschuk	EAM
Chlorhydrinkautschuk/Epichlorhydrinkautschuk	CO, ECO
Silikonkautschuk/Fluorsilikonkautschuk	VMQ/PVMQ/FVMQ
Fluorkautschuk/perfluorierter Fluorkautschuk	FKM/FFKM

**Tabelle 2.2** Auswahl charakteristischer Eigenschaften und typische Anwendungsbeispiele von Elastomeren

Elastomer	charakteristische Eigenschaft	Anwendungsbeispiel
NR	mechanische und dynamische Eigenschaften	Reifen, Motorlager, Baulager
BR	Elastizität	Reifen (Blend mit NR oder SBR)
SBR	Kompromiss Abrieb – Nassrutschfestigkeit, Preis	Reifen, technische Gummiwaren
NBR	Öl- und Kraftstoffbeständigkeit	Dichtungen, Schläuche, Membranen
HNBR	Wärme-/Öl-/Ozonbeständigkeit sowie mechanische Eigenschaften	wärmebeständige Dichtungen und Schläuche, Zahn- und Keilriemen
CR	Witterungs-/Ozonbeständigkeit sowie mittlere Wärme- und Ölbeständigkeit, dynamische Eigenschaften, Flammwidrigkeit	Dichtungen und Schläuche für die Kfz- und Bauindustrie, Keilriemen, Kabelisolationen
IIR	geringe Gasdurchlässigkeit, Chemikalienbeständigkeit, Wärmebeständigkeit	Luftschläuche für Reifen, Chemikalienschläuche, Schutzkleidung, Dichtungen, Heizbälge
BIIR, CIIR	geringer Bedarf an Vernetzungschemikalien	pharmazeutische Artikel
CM, CSM	Wärme-/Witterungs-/Ozonbeständigkeit sowie Farbstabilität	Kabelisolationen, beschichtete Gewebe, Dachfolien, Schlauchdecken, farbige Produkte
EPM, EPDM	Wärme-/Witterungs-/Ozonbeständigkeit sowie Glykol-/Alkoholbeständigkeit, Laugenbeständigkeit	Dichtungsprofile für die Kfz- und Bauindustrie, Schläuche für die Kfz-Industrie, Dichtungen und Schläuche für Waschmaschinen
EVM	Wärme-/Witterungs-/Ozonbeständigkeit sowie Flammwidrigkeit (rezepturabhängig)	Kabel
ACM	Wärme- und Ölbeständigkeit	Dichtungen, Membranen und Schläuche für die Kfz-Industrie

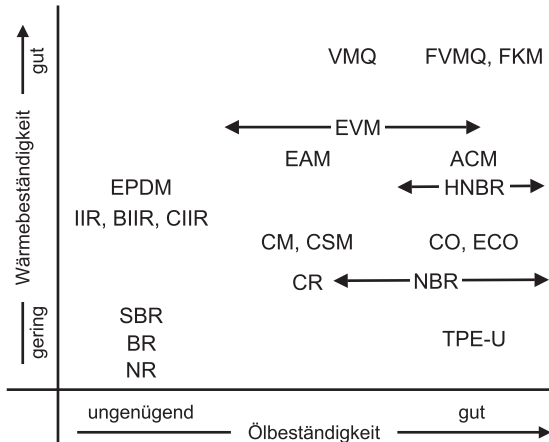


**Tabelle 2.2** Auswahl charakteristischer Eigenschaften und typische Anwendungsbeispiele von Elastomeren (Fortsetzung)

Elastomer	charakteristische Eigenschaft	Anwendungsbeispiel
EAM	Wärme-/Witterungs-/Ozonbeständigkeit sowie Wasser- und Glykolbeständigkeit	Dichtungen, Membranen und Schläuche für die Kfz-Industrie
CO, ECO	Wärme-/Witterungs-/Ozon- sowie Öl- und Kraftstoffbeständigkeit	Dichtungen für die Kfz-Industrie
VMQ / PVMQ / FVMQ	Wärme-/Witterungs-/Ozonbeständigkeit, physiologisch inert	Kabelisolierungen, Schläuche, Dichtungen, medizinische Anwendungen
FKM / FFKM	Wärme-, Witterungs-, Ozonbeständigkeit, Chemikalien-, Öl- und Kraftstoffbeständigkeit, mechanische Eigenschaften in der Wärme	Dichtungen für die Kfz-Industrie und Raumfahrt

Elastomere aus Naturkautschuk haben mit etwa 70 bis 80 °C zwar nur eine relativ geringe Wärmebeständigkeit, sie zeigen aber die geringste Aufwärmung durch dynamische Beanspruchung (Heat-build-up, etwa durch Walkarbeit beim Reifen). Butylkautschuke erlauben die Herstellung wärme- und chemikalienbeständiger Artikel, Elastomere auf Basis von Nitril-, Acrylat- und Chlorhydrinkautschuken weisen gute Kraftstoff- und Ölbeständigkeit auf. Chloroprenkautschuk verleiht den daraus hergestellten Elastomeren gute dynamische Eigenschaften und galt wegen seiner Witterungsbeständigkeit und der zwar nicht hervorragenden, jedoch für viele Anwendungen ausreichenden Ölbeständigkeit sowie seiner Flammwidrigkeit lange Zeit als Allzweckkautschuk. Er wurde mittlerweile aber in zunehmendem Maß durch die zwar nicht ölbeständigen, aber preiswerteren Ethylen-Propylen-Kautschuke ersetzt. Silikon- und vor allem Fluorkautschuke ermöglichen Elastomere mit sehr hoher Wärmebeständigkeit (bis über 200 °C) bei gleichzeitig hoher Chemikalienbeständigkeit. Eine übliche Einteilung von Elastomeren nach Hitze- und Ölbeständigkeit zeigt Bild 2.21.

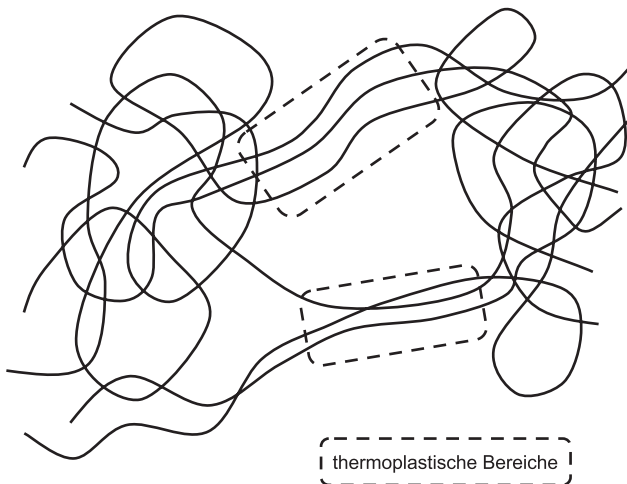
Elastomere finden sich in allen Anwendungsbereichen, wo flexibles Verhalten gefordert ist. Mengenmäßig am bedeutendsten sind Autoreifen, daneben technische Gummiwaren wie Dichtungen und Bälge, Schläuche, Zahn- und Keilriemen, Kabel, Förderbänder, Walzenbeläge und viele weitere. Die Entwicklung spezieller chemikalien-, hitze- oder ölbeständiger Elastomere erweitert das Anwendungsspektrum dieser Stoffklasse von allen Bereichen des täglichen Lebens bis hin zu Spezialwerkstoffen für die Luft- und Raumfahrt. Trotz hochentwickelter Spezialkautschuke ist jedoch Naturkautschuk, vor allem in der Reifenindustrie, auch heute noch unverzichtbar, und deckt über 40 % des Weltkautschukverbrauchs ab.



**Bild 2.21** Vergleich von Wärme- und Ölbeständigkeit von Elastomeren

### 2.4.5 Thermoplastische Elastomere

Thermoplastische Elastomere weisen gummielastisches Verhalten auf, obwohl keine chemischen Vernetzungen wie bei Elastomeren vorliegen. Die elastischen Eigenschaften beruhen also auf rein physikalischen Wechselwirkungen. Gleichzeitig sind thermoplastische Elastomere wie Thermoplaste formbar. Man kann dieses Verhalten entweder durch Blends aus Thermoplasten und Elastomeren oder durch Copolymerisation erzielen, wobei thermoplastische, kettenförmige Bereiche mit kautschukartig verknäuelten Bereichen kombiniert werden (Bild 2.22). Je nach Monomer werden beispielsweise Strukturen der Form AAA-BBB-AAA (SBS, SEBS) erzielt. Bei anderen Produkten, wie etwa den thermoplastischen Polyurethanen, sind die unterschiedlichen Segmente statistisch verteilt.



**Bild 2.22** Schematische Darstellung des Aufbaus thermoplastischer Elastomere

Die thermoplastischen Bereiche schmelzen bei Wärmeeinwirkung und ermöglichen dadurch die thermoplastische Verarbeitung; gleichzeitig verleihen die verknäuelten Bereiche diesen Materialien gummielastische Eigenschaften. Auch bei thermoplastischen Elastomeren ist der chemische Aufbau entscheidend für das Eigenschaftsspektrum. So zeigen Produkte auf Basis von Polyurethanen einen hohen Widerstand gegen Verschleiß. Weiterhin zeichnen sie sich durch eine gute Beständigkeit gegenüber Ölen und nicht aromatischen sowie nicht halogenierten Lösungsmitteln aus, sind aber je nach Aufbau wiederum hydrolyseempfindlich.

Analog zu Thermoplasten besitzen thermoplastische Elastomere eine eingeschränkte Wärmeformbeständigkeit, spezielle Typen erreichen aber Dauergebrauchstemperaturen weit über 100 °C. Aufgrund des wirtschaftlichen Fertigungsverfahrens haben thermoplastische Elastomere in vielen Anwendungsbereichen bereits konventionelle Elastomere verdrängt. Thermoplastische Elastomere werden für verschiedene Formteile, Kabel, Riemen oder Schläuche verwendet, ein weiteres wichtiges Einsatzgebiet sind Schuhsohlen.

### 2.4.6 Duroplaste

Duroplaste bestehen aus engmaschig vernetzten Makromolekülen, die nicht mehr plastisch formbar sind (Bild 2.23). Sie besitzen im Gegensatz zu Elastomeren auch keinen Glasübergangsbereich. Solche dichten Netzwerke entstehen durch Polyaddition oder Polykondensation; im Vergleich dazu weisen die flexiblen schwefel- oder peroxidvernetzten Elastomere eine erheblich niedrigere Anzahl an Vernetzungsstellen auf. Wie alle vernetzten Polymere lassen sich auch Duroplaste nicht schmelzen und zersetzen sich bei zu großer Wärmeeinwirkung. Daher muss die Formgebung wie bei Elastomeren vor der Härtung erfolgen. So werden beispielsweise bei Polyurethanen kombinierte Misch- und Austrageinheiten verwendet, in denen alle Komponenten unmittelbar vor der Formgebung zusammengeführt und dosiert werden.

Ausgangsstoffe sind im Wesentlichen Zwei-Komponenten-Systeme mit Additiven. Eine technisch immer bedeutender werdende Technologie ist die Herstellung von Duroplasten durch Vernetzung von Thermoplasten mit energiereichen Strahlen. So wird beispielsweise PE thermoplastisch zu Kabeln verarbeitet und anschließend mit Beta- oder Gammastrahlung zu einem Duroplast vernetzt, um das Schmelzen im Brandfall zu vermeiden. Bei technischen Kunststoffen wird die Strahlenvernet-



**Bild 2.23** Engmaschig vernetzte Makromoleküle von Duroplasten

zung auch zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bei höheren Temperaturen eingesetzt.

Die engmaschige Vernetzung verleiht den Duroplasten in vielen Fällen eine gute chemische Beständigkeit, allerdings werden insbesondere Aminoplaste, Phenoplaste, Epoxidharze und ungesättigte Polyesterharze von starken Säuren oder Laugen sowie von heißem Wasser angegriffen.

Die Dauereinsatztemperatur von Duroplasten kann 150 bis 200 °C erreichen, durch Einsatz von Glasfasern lassen sich die maximalen Einsatztemperaturen noch weiter erhöhen.

Typische Vertreter der Duroplaste sind Phenoplaste, die im Wesentlichen aus Phenol und Formaldehyd aufgebaut sind (PF) und zu den ältesten synthetischen Produkten gehören, sowie Aminoplaste (aus Harnstoff und Formaldehyd, UF), Melaminharze (aus Melamin und Formaldehyd, MF) sowie – als größte Gruppe – Epoxidharze (EP) und ungesättigte Polyesterharze (UP). Diese Produkte werden in großem Maß in Kombination mit Füll- und Verstärkungsstoffen wie Mineral- oder Glasfasern eingesetzt. Eine immer größere Bedeutung erhalten die vielseitigen Polyurethane (PUR). Sie werden aufgrund ihrer Herstellung durch Polyaddition zwar zu den Duroplasten gezählt, ihr Eigenschaftsbild reicht jedoch von elastischen Schäumen und Elastomeren bis hin zu harten, unflexiblen Produkten.

Phenoplaste dienen etwa zur Herstellung hochmaßhaltiger und hitzebeständiger Artikel, wie etwa Griffe von Haushaltsgeräten wie Töpfen oder Pfannen, Teilen für die Kfz-Zündelektronik, Spulenkörper und Röhrensockel. Glasfaserverstärkte Phenoplaste sind bis etwa 300 °C wärmebeständig und schwer entflammbar, deshalb werden sie im Flugzeugbau eingesetzt. Spezielle Produkte für Brems- und Kuppelungsteile widerstehen sogar kurzzeitig Temperaturen bis zu 600 °C. Durch Pyrolyse von kohlenstofffaserverstärkten Phenoplasten erhält man sogenannten kohlenstofffaserverstärkten Kohlenstoff (CFC), der aufgrund seiner extremen Temperaturbeständigkeit bis zu 3.000 °C für Raketenbauteile verwendet wird.

Anorganische gefüllte Aminoplaste können bis etwa 130 °C eingesetzt werden und sind praktisch nicht brennbar. Daher werden sie für feuergefährdete Räume sowie im Schiffbau eingesetzt. Weitere Anwendungsgebiete sind Sanitärteile, hoch beanspruchtes elektrisches Isolationsmaterial wie z.B. Lampensockel sowie Gehäuse für Haus- und Küchengeräte. Melaminharze dienen größtenteils als Deckschicht für Schichtpressstofftafeln, außerdem werden sie für elektrische Isolierteile verwendet.

Epoxidharze finden Verwendung für technische Präzisionsteile und Ummantelung von elektronischen Bauteilen wie Computerchips. Weitere Anwendungsgebiete sind Bauteile für Flugzeuge und Raumfahrzeuge, Strukturbauteile für Fahrzeuge, Trägermaterial für Leiterplatten (dem Basismaterial für gedruckte Schaltungen, im Computerjargon als Karten bezeichnet), hochbeanspruchte Sportgeräte sowie

hochwertige Verklebungen für Luft- und Raumfahrt. Mit Glasfasern verstärkte Epoxidharze widerstehen Temperaturen von bis zu 240 °C. Auch in der chemischen Industrie werden Epoxidharze aufgrund der guten Beständigkeit gegen nicht halogenierte aliphatische Lösungsmittel für Rohrleitungen und Behälter eingesetzt. Fast die Hälfte der hergestellten Epoxidharze wird jedoch für Flüssig- oder Pulverlacke verwendet.

Ungesättigte Polyesterharze weisen aufgrund der vielen möglichen Harztypen und Verstärkungsfasern ein breit gefächertes Eigenschaftsspektrum auf. Unverstärkte Gießharze sind bis etwa 140 °C einsetzbar, Lamine erreichen bis 160 °C. Wie bei Aminoplasten, Phenoplasten und Epoxidharzen werden auch ungesättigte Polyesterharze in der Elektrotechnik eingesetzt, etwa zur Einbettung elektronischer Bauteile oder zur Herstellung von Spulen- und Relaiskörpern. Weiterhin werden sie für großflächige Formteile in der Kfz-Industrie sowie im Flugzeug- und im Schiffbau verwendet. Komplette Karosserien für Automobile, Verkleidungen für Segelflugzeuge oder Bootsrümpfe werden aus Laminaten in Form von Harzmatten hergestellt.

Besonders vielseitige Vertreter der Duroplaste sind Polyurethane. Sie bestehen im Wesentlichen aus (Poly)Isocyanaten und Polyolen (durch Polyaddition entstandene langkettige, bifunktionelle Alkohole). Bei der Reaktion dieser Stoffe entsteht die charakteristische Urethangruppe, die dieser Stoffklasse ihren Namen verleiht. Durch geeignete Auswahl und mengenmäßige Variation der Ausgangsstoffe sowie durch exakte Steuerung des Verfahrens, lassen sich etliche Polyurethanvarianten herstellen, sodass es keine einheitliche Produktcharakteristik der Polyurethane gibt. Das Eigenschaftsspektrum reicht von spröden und harten bis hin zu hochelastischen Produkten, deren Spannungs-Dehnungs-Kurve sogar den typischen S-förmigen Verlauf von Elastomeren annehmen kann.

Etwa 80 % der Polyurethane finden als Weichschaum für Polster, Matratzen und Fahrzeugausstattung sowie als Hartschaum für Dämmmaterialien im Bauwesen oder für Kühl- und Heizgeräte Verwendung. Durch entsprechende Dosiereinrichtungen lassen sich Integralschäume mit unterschiedlicher Zellstruktur in einem Bauteil herstellen (Hart-/Weichkombinationen, etwa für Fahrzeugsitzpolster). Weitere Anwendungsbereiche sind Formteile aus Polyurethanelastomeren, die aufgrund der großen Bandbreite möglicher Härtegrade für Feder- und Dämpfungselemente, aber auch als Gießelastomere für verschleißfeste Rollen (etwa für Rollerskates) Einsatz finden.

Auch für großvolumige Formteile werden Polyurethane anstelle von Thermoplasten verwendet. Mit steigendem Volumen eines Formteils wird eine immer höhere Schließkraft für das Werkzeug erforderlich. Gleichzeitig ist der maximale Fließweg für die Thermoplastschmelze im Werkzeug begrenzt (die Werkzeugtemperatur liegt deutlich unter der Glasübergangstemperatur). Damit werden immer komple-

xere Einspritzsysteme erforderlich; an den Zusammenfließstellen können sich jedoch Bindenähte bilden, die in der Regel eine reduzierte Festigkeit aufweisen. Ab einer bestimmten Größe sind Spritzgussmaschinen daher nicht mehr realisierbar. Für extrem großformatige Teile werden dann Polyurethane verwendet, die einfachere Werkzeuge erfordern, dafür aber höhere Rohmaterialkosten mit sich bringen.

Polyurethane sind bis etwa 150 °C einsetzbar, durch spezielle Formulierungen lässt sich auch eine Temperatur von bis zu 200 °C erreichen. Polyurethanschäume werden von konzentrierten Säuren und Basen angegriffen, sind aber gegen eine Reihe von Lösungsmitteln beständig. Spezielle Polyurethane werden zur Herstellung thermoplastischer Elastomere (TPE-U) verwendet.

## Literatur

- 1 Abts, G.: Einführung in die Kautschuktechnologie. München: Hanser 2007
- 2 Ashby, M. F.; Jones, D. R. H.: Werkstoffe 1: Eigenschaften, Mechanismen und Anwendungen. München: Elsevier 2006
- 3 Ashby, M. F.; Jones, D. R. H.: Werkstoffe 2: Metalle, Keramiken und Gläser, Kunststoffe und Verbundwerkstoffe. München: Elsevier 2007
- 4 Bargel, H.-J.; Schulze, G.: Werkstoffkunde. Berlin/Heidelberg: Springer 2008
- 5 Einstein, A.: Einstein sagt. München: Piper 2000
- 6 Hollemann, A.F.; Wiberg, N.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. Berlin: Walter de Gruyter 2007
- 7 Kaiser, W.: Kunststoffchemie für Ingenieure. München: Hanser 2006
- 8 Leppkes, R.: Polyurethane: Werkstoff mit vielen Gesichtern. Landsberg/Lech: Verlag Moderne Industrie 1993
- 9 Menges, G. Haberstroh, E. Michaeli, W. Schmachtenberg, E.: Werkstoffkunde Kunststoffe. München: Hanser 2002
- 10 Neubauer, D.: Demokrit lässt grüßen. Reinbeck: Rowohlt 1999
- 11 Saechtling, H.-J.: Kunststoff-Taschenbuch. München: Hanser 2007
- 12 Schwister, K.: Taschenbuch der Chemie. München: Hanser 2005
- 13 Uhlig, K.: Polyurethan Taschenbuch. München: Hanser 2006