

Walter Michaeli

Einführung in die Kunststoff- verarbeitung



TDI
M621
E.3

9464441

Einführung in die Kunststoffverarbeitung

von Walter Michaeli

unter Mitwirkung von Mitarbeitern des Instituts
für Kunststoffverarbeitung (IKV) an der RWTH Aachen
und Mitarbeitern des Süddeutschen
Kunststoff-Zentrums (SKZ), Würzburg

3., neubearbeitete und erweiterte Auflage des Werkes
Menges, Einführung in die Kunststoffverarbeitung



E9464441



Carl Hanser Verlag München Wien

Der Autor:

Prof. Dr. Walter Michaeli
Institut für Kunststoffverarbeitung
5100 Aachen

CIP-Titelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Michaeli, Walter:

Einführung in die Kunststoffverarbeitung / Walter Michaeli.
Unter Mitwirkung von Mitarb. des Instituts für
Kunststoffverarbeitung (IKV) an der RWT Aachen und Mitarb.
des Süddeutschen Kunststoff-Zentrums (SKZ), Würzburg.
3., neubearb. und erw. Aufl. – München, Wien : Hanser, 1992
Bis 2. Aufl. u.d.T.: Menges, Georg: Einführung in die Kunststoffverarbeitung
ISBN 3-446-15635-6

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt.

Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des Nachdruckes und der Vervielfältigung des Buches oder von
Teilen daraus, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in
irgendeiner Form (Fotokopie, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren), auch nicht für Zwecke der Unter-
richtsgestaltung, reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt
oder verbreitet werden.

© 1992 Carl Hanser Verlag München Wien
Satz und Druck: Joh. Walch, Augsburg
Bindung: Augsburgsberger Industrie Buchbinderei
Umschlaggestaltung: Kaselow Design
Printed in Germany

Michaeli

Einführung in die Kunststoffverarbeitung

Studientexte Kunststofftechnik

Ehrenstein Faserverbund-Kunststoffe

Gnauck/Fründt Einstieg in die Kunststoffchemie

Knappe/Lampl/Heuel Kunststoffverarbeitung und Werkzeugbau

Menges Werkstoffkunde Kunststoffe

Michaeli Einführung in die Kunststoffverarbeitung

Michaeli/Wegener Einführung in die Technologie der Faserverbundwerkstoffe

Rao Formeln der Kunststofftechnik

Retting/Laun Kunststoff-Physik

Retting Mechanik der Kunststoffe



Dieses Buch entstand mit Unterstützung des Verbandes
Kunststoffherzeugende Industrie e.V. Frankfurt

Vorwort

Viele Jahre lang hat mein Vorgänger in der Leitung des Instituts für Kunststoffverarbeitung (IKV) an der RWTH Aachen, Herr Professor Dr.-Ing. G. Menges, seinen Studenten und Studentinnen mit seinem Buch „Einführung in die Kunststoffverarbeitung“ einen ersten, umfassenden Einblick in die Faszination der Kunststoffe und ihre Verarbeitungstechniken vermittelt. Er nutzte dieses Buch als Basis für seine Vorlesungsreihe „Kunststoffverarbeitung I“. Sein Buch hat sich dabei vielfach bewährt.

So wundert es auch nicht, daß Professor Menges eines Tages vom Verband Kunststoffherzeugender Industrie (VKE), Frankfurt, angesprochen wurde, auf seinem Fachwissen und seinen Lehrerfahrungen aufbauend ein Buch zu schaffen, welches weiterhin die Kunststoffverarbeitung in ihrer Breite darstellt, zum Eigenstudium geeignet ist und auch für Nicht-Techniker und Menschen ohne wissenschaftliche Vor- und Ausbildung gut verständlich ist.

Zur Umsetzung dieser Idee lag es nahe, dies zusammen mit dem Süddeutschen Kunststoffzentrum (SKZ) in Würzburg zu machen, mit dem unser Institut eng fachlich und freundschaftlich verbunden ist.

Mit meiner Rückkehr an die RWTH Aachen zum Wintersemester 1987/1988 lagen schon erhebliche Vorarbeiten zu diesem Projekt vor, die nun in den Folgejahren mit meinen eigenen Erfahrungen in der Fortsetzung der ehemaligen Vorlesungen von Professor Menges verknüpft und abgerundet wurden.

So liegt vor dem Leser nun ein Buch, welches versucht, in gut verständlicher Form und Sprache Lernenden und Studierenden sowie Praktikern aus Industrie und Handwerk eine Einführung und einen umfassenden Überblick über die wesentlichen Kunststoffverarbeitungsprozesse, ihre Funktionsweise und verfahrenstechnischen Hintergründe zu vermitteln. Hierbei werden nach einer Einführung in die Herstellung der Kunststoffe und ihrer Eigenschaften die wesentlichen, ihr Verarbeitungsverhalten beeinflussenden Größen aufgezeigt und die Grundprinzipien der wichtigsten Kunststoffverarbeitungs- und Weiterverarbeitungsverfahren dargestellt. Ein Stichwortverzeichnis dient der schnelleren Orientierung bei seiner Nutzung als Nachschlagewerk; auch wurde wesentlicher Wert auf die umfassende Darstellung weiterführender Literatur gelegt.

Wie eingangs dargelegt, ist dieses Buch ein Gemeinschaftswerk. Besonderer Dank gilt zunächst Herrn Professor Menges für die Vorarbeiten und die Tatsache, daß wir hierauf aufbauen durften. Weiterhin sei allen Mitarbeitern des SKZ und des IKV für ihren Beitrag zum Gelingen dieses Buches ganz herzlich gedankt.

Der VKE unterstützte uns großzügig – fachlich und finanziell – bei der Realisierung dieser Buchidee. Ihm, seinen Mitarbeitern und hierbei besonders Herrn Abele, sei besonders herzlich gedankt.

Dank gilt auch dem Carl Hanser Verlag, der unseren Text letztlich erst zu einem Buch werden ließ, von dem ich hoffe, daß seine Leser viel aus ihm lernen mögen und dabei auch Spaß haben.

Aachen, im Juli 1992

Prof. Dr.-Ing. W. Michaeli

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Aufbau und Einteilung der Kunststoffe	3
2.1	Aufbau der Kunststoffe	3
2.1.1	Herstellung von Kunststoffen	3
2.1.1.1	Polymerisation	4
2.1.1.2	Polykondensation	9
2.1.1.3	Polyaddition	10
2.1.2	Bindungskräfte in Polymeren	11
2.2	Einteilung der Kunststoffe	12
2.2.1	Thermoplaste	14
2.2.2	Duroplaste und Elastomere	17
2.2.3	Copolymere und Polymergemische	18
2.2.4	Zuschlagstoffe	19
3	Physikalische Eigenschaften der Kunststoffe	22
3.1	Thermodynamische Werkstoffeigenschaften	22
3.1.1	Dichte	22
3.1.2	Wärmeausdehnung	23
3.1.3	Wärmeleitfähigkeit	24
3.1.4	Spezifische Wärmekapazität	25
3.2	Fließeigenschaften von Polymerschmelzen	27
3.2.1	Newtonsche und Nicht-Newtonsche Fluide	28
3.2.2	Ansätze zur Beschreibung des strukturviskosen Schmelzeverhaltens	29
3.2.3	Einfluß der Temperatur auf das Fließverhalten	32
3.2.4	Messung viskoser Fließeigenschaften	33
3.2.4.1	Kapillarviskosimeter	34
3.2.4.2	Rotationsviskosimeter	38
3.3	Elastische Eigenschaften von Polymer-Schmelzen	38
3.4	Abkühlen aus der Schmelze	39
3.4.1	Erstarrung amorpher Thermoplaste	39
3.4.2	Erstarrung teilkristalliner Thermoplaste	39
3.4.3	Nukleierung	42
3.4.4	Bestimmung des Kristallisationsgrades	43
4	Werkstoffkunde der Kunststoffe	44
4.1	Allgemeines Werkstoffverhalten	44
4.2	Spannungs-Dehnungs-Verhalten	46
4.2.1	Kurzzeit-Verhalten	47
4.2.2	Stoßartige Beanspruchung	48
4.2.3	Verhalten bei langzeitiger und ruhender Beanspruchung	49
4.2.4	Schwingende Beanspruchung	51

4.3	Eindruck-, Verschleiß- und Reibverhalten	52
4.3.1	Härte	53
4.3.2	Abrieb	55
4.3.3	Reibverhalten.	55
4.4	Elektrisches Verhalten	56
4.4.1	Dielektrisches Verhalten	56
4.4.2	Elektrische Leitfähigkeit	57
4.4.3	Durchschlagfestigkeit	58
4.4.4	Elektrostatische Aufladung	58
4.5	Optisches Verhalten	59
4.5.1	Brechung und Dispersion	59
4.5.2	Transparenz	59
4.5.3	Glanz	60
4.5.4	Farbe	60
4.6	Akustisches Verhalten	61
4.7	Verhalten gegen Umwelteinflüsse	63
4.7.1	Widerstandsfähigkeit gegen Medien	63
4.7.2	Spannungsrißbeständigkeit	64
4.7.3	Diffusion und Permeation	66
4.7.4	Bewitterung	66
4.7.5	Biologisches Verhalten	67
4.7.6	Brandverhalten	68
4.8	Gebrauchstauglichkeit und Qualitätssicherung	68
5	Aufbereitung von Kunststoffen	73
5.1	Einleitung.	73
5.2	Aufbereitungsmaschinen	74
5.3	Additive	80
6	Verarbeitungsverfahren für Kunststoffe.	83
6.1	Extrusion	83
6.1.1	Der Extruder	83
6.1.1.1	Der Einschneckenextruder	84
6.1.1.2	Die Schnecke	86
6.1.1.3	Der Plastifizierungsvorgang	90
6.1.1.4	Der Doppelschneckenextruder	91
6.1.1.5	Temperiersystem.	94
6.1.2	Extrusionsanlagen	94
6.1.2.1	Extrusionswerkzeug	94
6.1.2.2	Nachfolgeeinrichtung	96
6.1.2.3	Anlagenbeispiele	97
6.1.3	Coextrusion	99
6.2	Extrusionsblasformen und Streckblasen	99
6.2.1	Extrusionsblasformen	100
6.2.1.1	Der Verfahrensablauf	100
6.2.1.2	Die Maschine	101
6.2.1.3	Das Mehrfachblasformen	105
6.2.1.4	Coextrusion.	105

6.2.2	Streckblasen	106
6.2.2.1	Vorformlingherstellung	106
6.2.2.2	Verfahren aus erster und zweiter Wärme	107
6.2.2.3	Vor- und Nachteile des Streckblasverfahrens	107
6.3	Spritzgießen	107
6.3.1	Maschine und Verfahrensablauf	108
6.3.2	Baugruppen	111
6.3.2.1	Plastifiziereinheit	111
6.3.2.2	Schließeinheit	119
6.3.2.3	Werkzeug	122
6.3.2.4	Werkzeugtemperierung	126
6.3.2.5	Maschinenbett und Steuereinheit	126
6.3.2.6	Besonderheiten bei der Elastomer- und Duromerverarbeitung	127
6.3.3	Verfahrensvarianten	128
6.4	Herstellung von Formteilen aus duroplastischen Preßmassen	130
6.4.1	Der Werkstoff „Duroplastische Preßmasse“	130
6.4.2	Das Preßverfahren	130
6.5	Schäumen von Kunststoffen	135
6.5.1	Schäumen von Reaktionskunststoffen	137
6.5.2	Verarbeitung von niedrigviskosen Reaktionskunststoffen	139
6.6	Verstärken von Kunststoffen	143
6.6.1	Materialien	144
6.6.2	Verarbeitungsverfahren	146
6.6.2.1	Handlaminierverfahren	146
6.6.2.2	Prepregverarbeitung, Tapelegen, Autoklavieren	147
6.6.2.3	Faserspritzen	148
6.6.2.4	Faserwickeln	148
6.6.2.5	Pultrusionsverfahren	150
6.6.2.6	Pressen faserverstärkter Kunststoffe	150
6.6.3	Bauteilkonstruktion und -auslegung	156
6.7	Kalandrieren	157
6.8	Verarbeitung durch Gießen	162
7	Weiterverarbeitungstechniken für Kunststoffe	170
7.1	Thermoformen	170
7.1.1	Maschinen	170
7.1.2	Verfahrensschritte	172
7.2	Schweißen von Kunststoffen	176
7.2.1	Heizelementschweißen (HE-Schweißen)	178
7.2.1.1	Direkte Heizelement-Schweißverfahren	179
7.2.1.2	Indirekte HE-Schweißverfahren	182
7.2.2	Wärmgasschweißen	183
7.2.3	Reibschweißverfahren	185
7.2.3.1	Verfahren mit äußerer Reibung	185
7.2.3.2	Verfahren mit innerer Reibung	186
7.2.4	Strahlungsschweißverfahren	189
7.2.5	Induktionsschweißen (Elektromagnetisches Schweißen)	190

7.3 Kleben von Kunststoffen	190
7.3.1 Mechanismus der Klebung	191
7.3.2 Einteilung der Klebstoffe	192
7.3.2.1 Physikalisch abbindende Klebstoffe	192
7.3.2.2 Chemisch abbindende Klebstoffe (Reaktionsklebstoffe)	193
7.3.3 Werkstoffeinflüsse auf die Klebbarkeit von Kunststoffen	193
7.3.4 Verfahrensablauf beim Kleben	195
7.4 Mechanische Bearbeitung	196
7.4.1 Sägen	197
7.4.2 Fräsen	199
7.4.3 Schleifen und Polieren	199
7.4.4 Bohren	200
7.4.5 Drehen	201
Stichwortverzeichnis	207

1 Einleitung

Die Beschäftigung des Menschen mit organischen, hochmolekularen Werkstoffen wie Holz, Textilien oder Leder ist seit alters her dokumentiert. Dabei beschränkte er sich auf die Verarbeitung vorhandener Materialien. Die gezielte Umwandlung von Naturstoffen in die heute unter dem Begriff „Kunststoffe“ bekannten Materialien begann erst im vergangenen Jahrhundert. Seit den dreißiger Jahren kamen die Kunststoffe jedoch erst zu größerer wirtschaftlicher Bedeutung, nachdem Herrmann Staudinger Anfang der zwanziger Jahre das Modellbild vom Aufbau der Kunststoffe und den daraus resultierenden Synthesemöglichkeiten entwickelte hatte.

Der weltweite Aufschwung der Kunststoffindustrie begann nach dem Zweiten Weltkrieg. Als Ausgangsbasis diente zuerst die Kohle, bis Mitte der fünfziger Jahre die Umstellung auf das billigere Erdöl erfolgte. Der Vorteil dieser Umstellung lag darin, daß bis dato wertlose Raffinationsanteile, die beim Cracken von Rohöl als Spaltprodukte anfielen, sinnvoll verwendet werden konnten. Damit begann parallel zum steigenden Benzin- und Heizölverbrauch ein schnelles Wachstum der Kunststoff-Produktion, das erst mit der Erdölkrise 1973 eine gewisse Dämpfung erhielt. Zwar hat sich seither die Wachstumsrate beim Verbrauch von Kunststoffen verlangsamt, dennoch verzeichnen diese Werkstoffe weiterhin eine überdurchschnittliche, dynamische Entwicklung.

Die heutige Anwendung der Kunststoffe erstreckt sich auf nahezu alle Lebensbereiche. Sowohl bei Massenartikeln, wie sie in den Bereichen Bauwesen, Verpackung, Landwirtschaft, Haushaltsgeräte und Freizeit als auch bei höherwertigen Artikeln, wie in der Elektrotechnik, im Fahrzeug- und Feingerätebau bis hin zu High-Tech-Anwendungen in der Luft- und Raumfahrtindustrie hat sich der Einsatz polymerer Werkstoffe in hohem Maße bewährt.

Bei der Eroberung neuer Einsatzgebiete tritt immer mehr die Substitution von klassischen (metallischen) Werkstoffen durch Kunststoffe in den Vordergrund. Die vielfältigen Möglichkeiten der Einflußnahme auf die Materialeigenschaften lassen den Kunststoff zum „Werkstoff nach Maß“ avancieren. Ein weiterer Vorteil ist der, daß Kunststoffe typische „Großserienwerkstoffe“ sind. Die Gründe hierzu liegen in der leichten Verarbeitbarkeit zu auch komplizierter gestalteten Formkörpern in sehr wenigen Arbeitsgängen – beim Spritzgießen z. B. ist es nur ein Arbeitsgang – und dies bei einem vergleichsweise niedrigen Temperaturniveau, was niedrige Energiekosten bedeutet. Trotz einer leichten manuellen Bearbeitbarkeit, findet man in der Kunststoffverarbeitung nur in geringem Umfang handwerkliche Einzelfertigung oder eine den Metallen entsprechende spanende Fertigung aus Halbzeugen.

Es ist durchaus nicht unbegründet, daß Kunststoffe eine so rasante Entwicklung durchlaufen haben. Denn Kunststoffe sind Werkstoffe mit einem außergewöhnlichen Leistungsspektrum. Ihre Eigenschaften lassen sich knapp zusammenfassen:

- Kunststoffe sind leicht. Ihre Dichte liegt zwischen 0,8 und 2,2 g/cm³. Damit sind sie leichter als Metalle und auch Keramiken.
- Kunststoffe zeigen ein breites, einstellbares Spektrum an mechanischen Eigenschaften. Sie können weich und dehnbar wie auch hart und steif sein.
- Kunststoffe lassen sich einfach und wirtschaftlich bei niedrigen Verarbeitungstemperaturen zu oft nachbearbeitungsfreien, komplexen Teilen verarbeiten. Kunststoffe lassen sich mit

relativ geringem Energieeinsatz erzeugen und verarbeiten. Kunststoffe sind jedoch thermisch begrenzt beständig.

- Kunststoffe sind gute thermische und elektrische Isolatoren. (Wobei in einigen Anwendungsfällen auch genau das Entgegengesetzte gefordert wird und auch in Grenzen erzielbar ist.)
- Kunststoffe sind häufig transparent und lassen sich beliebig einfärben.
- Kunststoffe haben eine hohe chemische Beständigkeit.
- Kunststoffe sind durchlässig (Permeation und Diffusion). Dies ist nicht immer gewünscht, jedoch werkstoffspezifisch unterschiedlich. So gibt es Anwendungen, bei welchen gerade dies notwendig ist, z. B. bei Membranen zur Meerwasserentsalzung.
- Kunststoffe lassen sich nach unterschiedlichen Verfahren wiederverwenden bzw. -verwerten.

Der Einsatz polymerer Werkstoffe ist nur dann erfolgreich, wenn auf die besonderen Merkmale dieser Materialien Rücksicht genommen wird. Gerade bei der Substitution von klassischen Werkstoffen ist die Umstellung von der bisher üblichen Strategie, z. B. bezüglich Werkstoffauswahl und Bauteilkonstruktion, auf eine „kunststoffgerechte“ Vorgehensweise von essentieller Bedeutung. Dies erfordert die eingehende Beschäftigung mit dem Werkstoff, und zwar sowohl mit der Synthese und den Syntheseverfahren, als auch mit den Materialkennwerten und dem Werkstoffverhalten sowie auch mit der Vielfalt der Urform- und Weiterverarbeitungsverfahren.

Hierzu eine einfache und übersichtliche Einführung zu geben, ist Zielsetzung dieses Buches.

Literatur zu Kapitel 1

Menges, G.: Werkstoffkunde Kunststoffe, 3. Aufl., Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1990

2 Aufbau und Einteilung der Kunststoffe

2.1 Aufbau der Kunststoffe

Das Wort „Kunststoff“, in dem die Definition „künstlicher Stoff“ steckt, wurde für eine zunächst noch nicht klar definierte Stoffgruppe erstmalig von der Zeitschrift Kunststoffe (gegründet 1911) eingeführt und so im deutschen Sprachraum festgeschrieben.

Die ersten Kunststoffe wurden in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts durch chemische Umwandlung hochmolekularer Naturstoffe entwickelt (Galalith, Celluloid, Kunstseiden), zum Teil als Ersatz der teureren und hochwertigen Naturprodukte. 1905 gelang es Baekeland die Harzbildung aus Formaldehyd und Phenolen so zu steuern, daß die dabei gebildeten Produkte als Werkstoffe verarbeitet werden konnten. Die ersten Versuche zur Herstellung eines synthetischen Elastomers („Gummi“, Methyl-Kautschuk) – wiederum als Ersatz des durch die Blockade im 1. Weltkrieg nicht mehr zur Verfügung stehenden Naturkautschuks – wurden bereits auch zur Zeit des 1. Weltkrieges in Deutschland unternommen. Die Entwicklung der Kunstfasern geht vor allem auf Arbeiten von *Carothers* (USA) zurück, dem es gelang, aus Dicarbonsäuren und Diaminen Polyamide zu erhalten, welche sich zu Fasern verspinnen ließen.

Ein echter Fortschritt allerdings wurde durch das Fehlen jeglicher Grundkenntnisse über die Struktur dieser Werkstoffe verhindert. Lange Zeit war man allgemein der Ansicht, daß auch Stoffe wie Cellulose, Gummi oder Vinylpolymere im wesentlichen aus Molekülen von relativ niedriger Molekülmasse bestehen würden. Man sah die besonderen Eigenschaften dieser Materialien als eine Folge der Zusammenlagerung der Moleküle zu Kolloidteilchen, sogenannten Micellen, an.

Erst durch die energische Pionierarbeit des deutschen Chemikers *Hermann Staudinger*, der 1922 den Begriff „*Makromolekül*“ einführte, begann der eigentliche Fortschritt. Staudinger erkannte, daß die Hochpolymere aus Molekülen von sehr hoher Molmasse, den sog. Makromolekülen, aufgebaut sind, in welchen die einzelnen Kohlenstoffatome untereinander in genau derselben Weise miteinander verknüpft sind wie in irgendeinem niedermolekularen organischen Stoff. Für diese die Polymerwissenschaft begründenden Arbeiten erhielt *Staudinger* 1953 den Nobelpreis. Der „Normausschuß Kunststoffe“ schlug für diese Werkstoffklasse folgende Begriffsbestimmung vor:

„Kunststoffe sind Materialien, deren wesentliche Bestandteile aus solchen makromolekularen organischen Verbindungen bestehen, die synthetisch oder durch Umwandlung von Naturprodukten entstehen. Sie sind in der Regel bei der Verarbeitung unter bestimmten Bedingungen (Wärme, Druck) plastisch formbar oder sind plastisch geformt worden“.

Anstelle von „Kunststoff“ findet man auch häufig in der Literatur die Bezeichnung „Plaste“, d. i. ein in der ehemaligen DDR offiziell eingeführter Begriff für Kunststoffe.

2.1.1 Herstellung von Kunststoffen

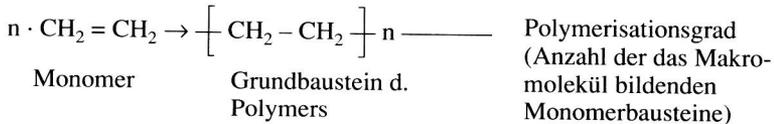
Die Herstellung von Kunststoffen basiert auf drei Reaktionsvorgängen:

1. Polymerisation
2. Polykondensation
3. Polyaddition

2.1.1.1 Polymerisation

Darunter versteht man eine *Kettenreaktion*, bei der ungesättigte Moleküle zu Makromolekülen (Polymeren) verknüpft werden. Es bilden sich hierbei keine Reaktionsnebenprodukte.

Die niedermolekularen Ausgangsmoleküle bezeichnet man als *Monomere*. Sie besitzen aufspaltbare Doppel- bzw. auch Dreifachbindungen. Als einfaches Beispiel sei die Entstehung von Polyethylen erwähnt:



Jedes Monomer geht bei der Polymerisation in einen Grundbaustein der Polymerkette über. Die Anzahl n der Grundbausteine, die eine Molekülkette bilden, nennt man auch Polymerisationsgrad. Die entstehenden Moleküle bilden das Polymer, d. h. den Kunststoff.

Der Ausdruck „Kettenreaktion“ hat nichts damit zu tun, daß in diesem Falle Molekülketten entstehen. Er bezeichnet vielmehr die Kinetik einer Reaktion, die aus drei zeitlich aufeinanderfolgenden Phasen, bzw. Reaktionsteilschritten besteht:

- der Startreaktion,
- der Kettenfortpflanzungsreaktion und
- der Abbruchreaktion.

Je nach Art der reaktionsfähigen Teilchen, die die Polymerisation auslösen, unterscheidet man die folgenden Polymerisationsarten voneinander:

- radikalische Polymerisation
- kationische Polymerisation
- anionische Polymerisation
- Metallkomplexpolymerisation

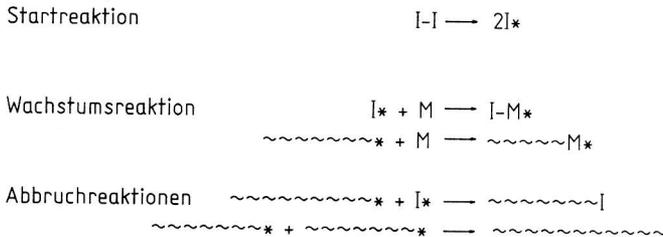
(Die Reaktionsteilschritte für die Metallkomplexpolymerisation können nicht ohne Einschränkung formuliert werden, da es bis heute noch nicht gelungen ist, den Reaktionsablauf dieser Polymerisationsart restlos aufzuklären.)

Radikalische Polymerisation

Zum Start der Polymerisation zerfallen sogenannte Initiatoren durch Energiezufuhr in sehr reaktionsfähige Radikale, die dann mit den Monomeren reagieren, z. B. Peroxide wie Wasserstoffperoxid (H_2O_2) oder Dibenzoylperoxid.

Reaktionsablauf (Bild 2.1.1):

1. Startreaktion, d. h. die Initiatoren zerfallen in ihre Radikale durch Energiezufuhr
2. Wachstumsreaktion
 - a) Die Radikale reagieren nun mit doppeltgebundenem Kohlenstoff
 - b) Die neue Gruppe reagiert weiter mit anderen Doppelbindungen



- aktives Ende
- I Initiator
- M Monomer
- ~ Monomerkette

Bild 2.1.1 Polymerisation

3. Abbruch, d. h. die Polymerisation kommt zum Stillstand durch:
- a) Reaktion zweier Radikal-Enden von Polymerketten
 - b) Reaktion eines Radikal-Endstücks von Polymerketten mit dem Radikal des Initiators
 - c) Übertragung eines Wasserstoffatoms von einem Makroradikal zum anderen
 - d) Eliminierung eines bindungsfähigen Wasserstoffatoms

Ionische Polymerisation

Im Gegensatz zur radikalischen Polymerisation, bei der die wachsenden Ketten an einem Ende eine reaktive Stelle (Radikal) besitzen, liegen letztlich bei der ionischen Polymerisation am Kettenende immer positiv (Kationen) oder negativ (Anionen) geladene Ionen vor.

Kationische Polymerisation (Bild 2.1.2)

Katalysatoren für die kationische Polymerisation sind Säuren (z. B. Schwefelsäure H_2SO_4 ; Phosphorsäure H_3PO_4) und sogenannte Friedel-Crafts-Katalysatoren (z. B. Bortrifluorid BF_3 ; Aluminiumchlorid $AlCl_3$) in Verbindung mit Wasser. Diese Substanzen geben Protonen ab, die infolge ihrer positiven Ladung elektronenanziehend sind.

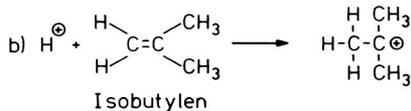
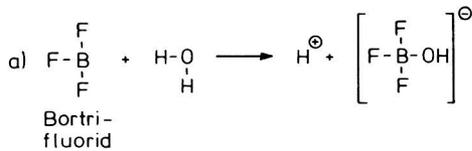
Kationische Polymerisation von Isobutylen mit Bortrifluorid/Wasser zu Polyisobutylen, Bild 2.1.2:

1. Startreaktion, d. h. die Ionenbildung mit saurem Katalysator
2. Wachstumsreaktion
3. Kettenabbruch; dieser kann durch Anlagerung eines Anions (z. B. aus dem Katalysator) erfolgen, wenn man nicht eine willkürliche Beendigung der Reaktion durch Zusatz von Basen oder analogen Stoffen herbeiführt.

Anionische Polymerisation

Katalysatoren für die anionische Polymerisation sind starke Basen (z. B. Natronlauge, $NaOH$; Kalilauge, KOH). In der Praxis werden häufig starke Basen auf Basis der metallorganischen Verbindungen (z. B. Natriumalkoholate, $R-ONa$; Natriumamid, $NaNH_2$) angewendet. Diese Substanzen sind nucleophil („kernsuchend“). Sie sättigen mit ihrem freien Elektronenpaar das positiv polarisierte C-Atom der Monomeren ab. Dadurch entsteht ein Anion, das sofort mit

1) Startreaktion



2) Wachstumsreaktion

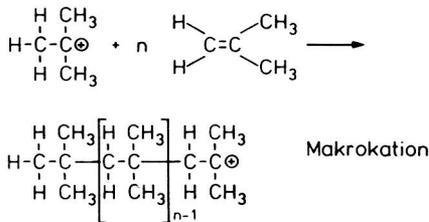


Bild 2.1.2 Kationische Polymerisation

weiteren Monomeren eine wachsende Kette ergibt. Durch Anlagerung eines Protons z. B. aus einem Lösungsmittelmolekül erfolgt jeweils der Kettenabbruch. Anionische Polymerisation von Acrylsäuremethylester mit Natriumamid zu Polymethacrylat (Bild 2.1.3).

Metallkomplexpolymerisation

Die große Bedeutung dieser Polymerisationsmethode besteht darin, daß sehr regelmäßig aufgebaute Ketten entstehen. Das nach diesem Verfahren hergestellte Polyethylen (Niederdruckpolyethylen) hat z. B. im Unterschied zum radikalisch hergestellten (Hochdruckpolyethylen) keine oder nur wenige Kettenverzweigungen und damit infolge stärkerer Kristallisation eine höhere Dichte, Bild 2.1.4. Als *Katalysatoren* verwendet man sog. *Metallkomplexverbindungen*, z. B. ein Gemisch aus Titantrichlorid und Triethylaluminium.

Der Mechanismus dieser Polymerisation ist noch nicht in allen Einzelheiten bekannt.

Jedoch muß man aufgrund unterschiedlicher Polymerisationsmöglichkeiten sowie verschiedener Kettenabbruchreaktionen, welche parallel zueinander ablaufen, davon ausgehen, daß der so synthetisierte Kunststoff nicht nur aus Ketten mit einer einheitlichen Länge (Molekulargewicht) besteht. Man findet in Kunststoffen immer eine mehr oder weniger breite Molekulargewichtsverteilung der Ketten vor. Diese beeinflusst ganz wesentlich das Eigenschaftsbild des Werkstoffes.

Die Technik der Polymerisation

Um eine Kettenbildung zu starten, ist eine gewisse Aktivierungsenergie, meist in Form von zugeführter Wärme bzw. Strahlung notwendig. Man unterscheidet folgende technische Polymerisationsverfahren (s. auch Tab. 2.1).

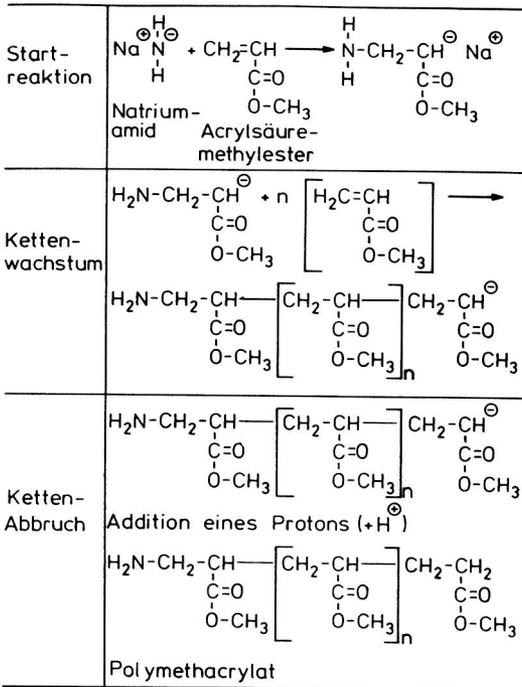


Bild 2.1.3 Anionische Polymerisation

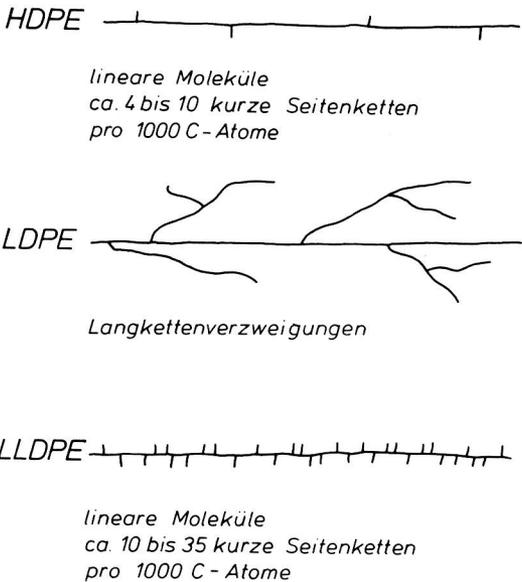


Bild 2.1.4 Molekülaufbau der verschiedenen PE-Typen