

Polymerverarbeitung II - Additivierung und Stabilisierung von Polyolefinen

Skriptum erstellt von Astrid-Caroline Knall

Betreuerin SoSe 2017: Katrin Jammerneegg

Einleitung

Obwohl Kunststoffe erst seit etwa 100 Jahren bekannt sind, sind sie aus dem heutigen Alltag nicht mehr wegzudenken. Durch ihre leichte Verarbeitbarkeit und ihr geringes Gewicht bei gleichzeitig ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften finden sie in vielen Bereichen Einsatz.

Dabei kann man die Materialeigenschaften (mechanische und thermische Stabilität, optische Eigenschaften wie Farbe und Transparenz) nicht nur durch die Auswahl geeigneter Monomere (Einfluß auf Löslichkeit, chemische Stabilität) sowie die Polymerisationsbedingungen (Molekulargewicht, Polydispersität beeinflussen die Mikrostruktur im Werkstoff) bestimmen. Vielmehr können auch durch Additivierung und Polymerverarbeitung die Eigenschaften der Werkstoffe an die jeweiligen Aufgabengebiete angepasst werden. Bei der (Weiter)verarbeitung können einzelne Parameter wie die Steifigkeit eines Werkstücks noch weiter beeinflusst werden (Abkühlraten, Streckung). Insgesamt gibt es sehr viele Möglichkeiten ein Kunststoffprodukt an die gestellten Anforderungen anzupassen (Abbildung 1).



Abbildung 1: Vom Monomer zum Produkt

Neben der Möglichkeit, Kunststoffe über ihre chemische Zusammensetzung (Polyolefine, Polyester, Polyamide...) oder über den Syntheseweg zu klassifizieren (Stufenwachstum und Kettenwachstum), kann man sie auch aufgrund ihrer Eigenschaften in Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste einteilen (Abbildung 2). **Duroplaste** bestehen aus einem makromolekular aufgebauten Raumnetzwerk, das über chemische Bindungen engmaschig verknüpft ist. In **Elastomeren** sind die Makromoleküle durch wenige chemische Bindungen zu einem weitmaschigen Raumnetzwerk verbunden, durch die geringere Anzahl der Quervernetzungen zeigen sie gummielastisches Verhalten. Weder Elastomere noch Duroplaste können ohne Zersetzung des Materials geschmolzen oder gelöst werden. **Thermoplaste** bestehen aus Makromolekülen, die von intermolekularen Kräften zusammengehalten werden. Dadurch sind diese Kunststoffe oft schmelzbar oder sogar löslich. Ein Sonderfall sind **thermoplastische Elastomere (TPE)**, die sich bei Raumtemperatur vergleichbar den klassischen Elastomeren verhalten, sich jedoch unter Wärmezufuhr plastisch verformen lassen.

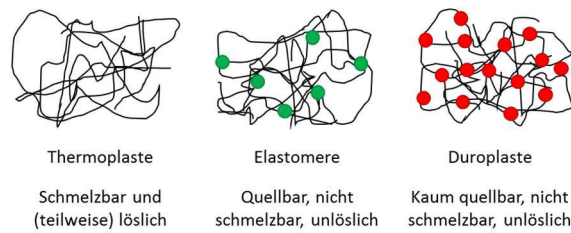


Abbildung 2: Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste

Thermoplastische Kunststoffe können in amorphe und teilkristalline Kunststoffe eingeteilt werden (mit welcher Messmethode kann man bestimmen ob ein Kunststoff amorph oder teilkristallin ist?). In Abbildung 3 ist diese Einteilung sowie eine weitere Aufteilung nach Preis und Produktionsvolumen gezeigt („Kunststoffpyramide“). An der Spitze dieser Pyramide stehen Hochleistungskunststoffe, die vor allem in High-Tech-Anwendungen (Medizin, Raumfahrt, Luftfahrt) eingesetzt werden. Technische Kunststoffe, die für höherwertige technische Artikel (Maschinenbau, Elektrotechnik, Fahrzeugbau) eingesetzt werden, sind etwas kostengünstiger und werden auch mit größeren Produktionsvolumina hergestellt. Massenkunststoffe finden großflächig im Verpackungsbereich, Bauwesen, Haushalt oder Sport Einsatz, jedoch können für diese durch gezieltes Design der Polymerstrukturen sowie Compoundierung mit geeigneten Füllstoffen oder anderen Polymeren durchaus auch Anwendungen im Bereich der technischen Kunststoffe erschlossen werden. Ein Beispiel sind Stoßstangen und Armaturenblecher in der Fahrzeugindustrie sowie Bauteile in Haushaltsgeräten, die heute größtenteils aus Polypropylen-Compounds bestehen.

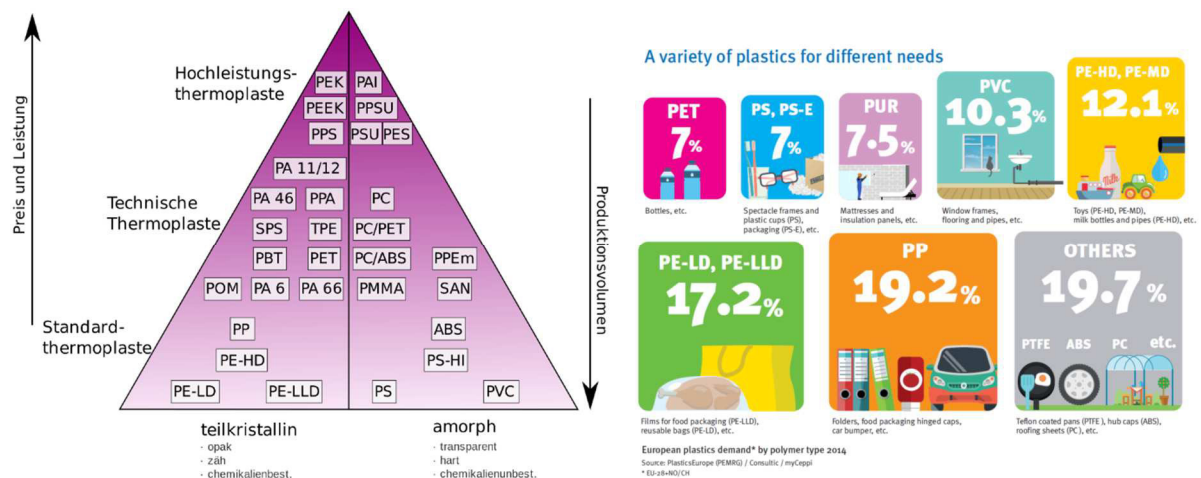


Abbildung 3: Kunststoffpyramide und Einsatz von Kunststoffen in der EU (2014). PS-E = expanded polystyrene (Schäume, Styropor®) [1]

Polyolefine

Aufgrund ihrer Vielseitigkeit gehören Polyolefine heute zu den beliebtesten Kunststoffen. Wie in Abbildung 3 veranschaulicht, machen Polyolefine mit 11,2 Millionen Tonnen derzeit den größten Anteil (47%) der Kunststoffproduktion in der EU (24,1 Millionen Tonnen) aus [1]. Polyolefine sind der Sammelbegriff für Kunststoffarten, die Polyethylen – **LDPE** (Low Density Polyethylen), **LLDPE** (Linear Low Density Polyethylen) und **HDPE** (High Density Polyethylen) – und Polypropylen (**PP**) enthalten. Weiters sind Polymethylpenten (PMP), Polyisobutylen (PIB) und Polybutylen (PB, Polybuten-1) industriell hergestellte und eingesetzte Polyolefine. [2-4]

Herstellung

Hochdruckpolymerisation (Hochdruckverfahren): Die **Hochdruckpolymerisation** des Ethens zu **LDPE** wird bei 140–350 MPa und Temperaturen von 150–350 °C durchgeführt, wobei die als radikalische Polymerisation ablaufende Reaktion durch Sauerstoff oder Peroxide (10–80 ppm) gestartet wird. Das Ethen befindet sich unter den Reaktionsbedingungen im überkritischen Zustand, in dem es mit dem entstehenden PE eine homogene Phase bildet. Die Polymerisation findet kontinuierlich im Rohrreaktor oder im Rührautoklav statt. Charakteristisch für diesen radikalischen Prozeß ist die Entstehung sogenannter **Kurzkettenverzweigungen**. Sie haben ihre Ursache in intramolekularen Kettenübertragungsreaktionen, die zu den typischen Ethyl- und Butyl-Seitengruppen des LDPE führen.

Niederdruckpolymerisation (Niederdruckverfahren): Die **Niederdruckpolymerisation** zum **HDPE** erfolgt bei <6 MPa mit heterogenen Übergangsmetall-Katalysatoren initiiert entweder in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase. Die Temperaturen liegen je nach Methode zwischen 60 und 250 °C. Auch homogene Katalysatoren sind verfügbar, z.B. auf der Basis von Zirconium-organischen Verbindungen. Für die HDPE-Herstellung werden entweder Titan- und Mangan-haltige Ziegler-Natta-Katalysatoren oder Chrom(II)-haltige, auf Kieselsäure-Trägern fixierte Katalysatoren (sogenannte Phillips-Katalysatoren) eingesetzt. Ähnliche Katalysatorsysteme werden auch für die Herstellung von LLDPE verwendet, dabei werden 1-Alkene als Comonomere eingesetzt.

Polypropylen wird mittels Ziegler-Natta-Katalysatoren, in zunehmendem Maße aber auch durch Metallocen-Katalysatoren polymerisiert. Die technisch verwendeten Polypropylene sind meistens isotaktisch und damit hoch kristallin. Je nach eingesetztem Katalysator können auch weniger kristalline syndiotaktische bzw. amorphe ataktische Polypropylene hergestellt werden, was sich auch in den Materialeigenschaften äußert. Polypropylen wird zum größten Teil mit dem Gasphasenpolymerisations-Verfahren hergestellt. Daneben ist noch das Suspensions- (Slurry-) Verfahren in Gebrauch, das eigentlich einer Fällungspolymerisation entspricht. Dabei wird Propen verflüssigt oder in aliphatischen Kohlenwasserstoffen gelöst und beispielsweise bei Temperaturen von 30–80°C und Drücken von 1–5 bar katalytisch polymerisiert, wobei das entstandene Polymer ausfällt. Somit entfällt die Abtrennung der (überaus geringen) Katalysatorreste, und das nicht umgesetzte Propen kann zurückgewonnen werden. Die Regelung der mittleren relativen Molmasse (ca. 150000–1500000 g/mol) kann durch Einstellung eines bestimmten Wasserstoff-Partialdruckes während der Polymerisation des Propens erfolgen. In heutigen PP-Prozessen werden mehrere Reaktoren kombiniert, wodurch auf die Anwendung zugeschnittene Eigenschaftsprofile erhalten werden können: Multimodale Molekulargewichtsverteilungen ermöglichen gute mechanische Stabilität der erhaltenen Werkstücke bei gleichzeitiger hoher Fließfähigkeit für hohen Durchsatz im Spritzgußverfahren. Ein anderes Beispiel ist die Versprödung von Polypropylen bei niedrigen Temperaturen, die jedoch durch Copolymerisation des Propens mit Ethen (EPM, EPDM, siehe Ethylen-Propylen-Elastomere) zu wesentlich tieferen Temperaturbereichen verschoben werden kann.

Eigenschaften

Die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Polyolefine werden durch ihren Charakter als partiell kristalline („teilkristalline“) Kohlenwasserstoffe sowie das oft hohe Molekulargewicht bestimmt. Die Chemikalienbeständigkeit ist wie bei allen Polyolefinen gut, sodass sie bis zu 60°C in allen üblichen Lösemitteln praktisch unlöslich sind. Aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe und deren Halogen-Derivate können erhebliche Quellung bewirken, polare Flüssigkeiten wie Alkohole, Ester und Ketone bei 20°C dagegen bewirken kaum Quellung. Gegen Wasser, Laugen und Salzlösungen sowie anorganische Säuren, mit Ausnahme der stark oxidierenden, verhalten sich Polyolefine völlig indifferent. Polyolefine sind

geschmacksfrei, geruchlos, gesundheitlich unbedenklich und für den Kontakt mit Lebensmitteln geeignet.

Für alle Polyolefine gilt, dass die mechanischen Eigenschaften stark von Molekülgröße und -struktur abhängen. Generell steigen Kristallinitätsgrad und Dichte von PE mit abnehmendem Verzweigungsgrad und mit Verkürzung der Seitenketten. Mit der Dichte steigen Schubmodul, Härte, Streckgrenze und Schmelzbereich; Schockfestigkeit, Transparenz, Quellbarkeit und Löslichkeit nehmen ab. Bei gleicher Dichte nehmen mit steigender Molmasse der PE Reißfestigkeit, Dehnung, Schockfestigkeit, Schlagzähigkeit und Dauerstandfestigkeit zu. Je nach Prozessführung bei der Polymerisation kann man Produkte mit Paraffinwachs-ähnlichen Eigenschaften (M_n um 2000) und Produkte mit höchster Zähigkeit ($M_n > 1\text{Mio.}$) erhalten.

Bei HDPE liegt die obere Gebrauchstemperatur bei ca. 100°C , die von LDPE bei ca. 75°C . Die Schmelztemperatur von LDPE ist relativ niedrig und steigt mit zunehmender Dichte von 104 auf 120°C . In ungefärbtem Zustand und in Abhängigkeit von der Dicke sind PE milchig weiß bis transparent opak. Bei sehr dünnen Folien ist eine fast glasklare Einstellung möglich. PE ist zäh, elastisch und kältefest bis ca. -50°C . Polyethylene besitzen allgemein ausgezeichnete elektrische Isolationseigenschaften und eine sehr geringe Wasserdampfdurchlässigkeit, die Diffusion von Gasen sowie von Aromastoffen und etherischen Substanzen durch PE ist relativ hoch.

Isotaktisches Polypropylen ist hoch kristallin und besitzt eine Dichte von $0,936\text{ g/cm}^3$ (syndiotaktisches Polypropylen: $0,898\text{ g/cm}^3$), eine Schmelztemperatur von ca. 184°C (syndiotaktisches Polypropylen: ca. 160°C) und zeichnet sich durch große Härte und Steifheit aus. Die Einsatzgrenzen gebräuchlicher Produkte liegen zwischen 0 und 100°C (mit Glasfaserverstärkung bis 110°C), kurzfristig bis 150°C . Für Tieftemperaturanwendungen kann der Einsatzbereich über das Einmischen von Elastomeren oder Copolymerisation auch nach unten hin verändert werden. Die Spannungsfestigkeit von Polypropylenen beträgt $\leq 100\text{ V}/\mu\text{m}$, was auch den Einsatz als Dielektrikum in Kondensatorfolien ermöglicht.

Aufgrund ihrer Vielseitigkeit sind Polyolefine nicht nur im Bereich der Massenkunststoffe einsetzbar sondern übernehmen immer mehr auch Aufgaben im Bereich der technischen Kunststoffe. LDPE wird in Frischhaltefolien, Tragetaschen, landwirtschaftlichen Folien, Milchkartonbeschichtungen, Kabelbeschichtungen, hochleistungsfähigen Industrieverpackungen, Blasfolien, Schrumpffolien, Schrumpfschläuche, Beschichtungen und Verpackungen eingesetzt. LLDPE verwendet man für Verpackungen und Plastikbehälter, dehnbare Folien, Folien für die Industrieverpackung, Dünnwandbehälter und hochleistungsfähige mittlere und kleine Beutel. HDPE ist ein Rohstoff für die Herstellung von Behältern, Spielzeug sowie Benzintanks, Rohre und Haushaltswaren, Kisten und Behälter, Flaschen (für Nahrungsmittelprodukte, Reinigungsmittel, Kosmetik), Industrieverpackung und -folien. PP findet Verwendung in Lebensmittelverpackungen, wie unter anderem Joghurt- und Margarinebechern, Süßigkeiten- und Imbissverpackungen, mikrowellengeeigneten Behältern, Teppichfasern, Gartenmöbeln, medizinischen Verpackungen und Geräten, Koffern und Rohren. Durch den Einsatz von Füllstoffen und Elastomeren können darüber hinaus auch Bauteile für die Fahrzeugindustrie (Stoßstangen, Armaturenbretter) sowie in Haushaltsgeräten (Waschmaschinen, Geschirrspüler) erzeugt werden.

Extrusion und Compoundierung

Die Extrudertechnik hat sich mittlerweile als wichtigstes verfahrenstechnisches Element in der kontinuierlichen Produktion von thermoplastischen Kunststoffartikeln etabliert. Bei der Extrusion werden Kunststoffe kontinuierlich durch eine Düse gepresst. Dazu wird der Kunststoff im **Extruder** (Abbildung 4) unter hohem Druck und hoher Temperatur geschmolzen und homogenisiert.

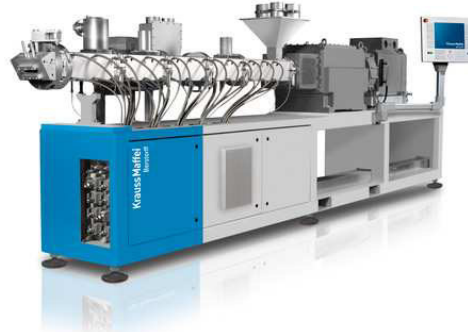
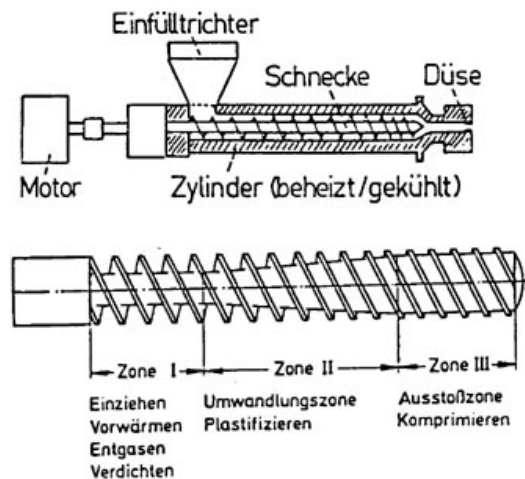


Abbildung 4: Extruder [5,6]

Der **Trichter** hat die Aufgabe, dem Extruder das zu verarbeitende Material gleichmäßig zuzuführen. Die **Schnecke** erfüllt eine Vielzahl von Aufgaben wie Einziehen, Fördern, Aufschmelzen und Homogenisieren des Kunststoffes und ist damit das Kernstück eines Extruders. Am meisten verbreitet ist die Dreizonen-Schnecke.

In der **Einzugszone** wird das noch als Feststoff vorliegende Material eingezogen und weitergefördert sowie vermischt und erwärmt. In der **Kompressions- bzw. Umwandlungszone** wird das Material durch die abnehmende Gangtiefe der Schnecke verdichtet, aufgeschmolzen und homogenisiert. In der **Ausstoßzone** wird das aufgeschmolzene Material auf die gewünschte Verarbeitungstemperatur gebracht und in einem konstanten, homogenen Strom unter gleichmäßigem Druck in das Werkzeug gepresst.

Am Ende des Extruders befindet sich das Werkzeug (z.B. eine Spritzgussmaschine), das dem extrudierten Polymermaterial seine Form gibt und die notwendige Oberflächenqualität geben soll. Bei Aufbereitungsextrudern wird das Produkt entweder strangförmig gewonnen und dann mit einem rotierenden Messer zerschnitten (Stranggranulierung, Kaltabschlag) oder direkt nach der Düse durch ein mit Wasser überströmtes rotierendes Messer abgehackt (Heißabschlag oder Unterwassergranulierung). Diese Granulate werden dann von kunststoffverarbeitenden Betrieben weiterverwendet (z.B. im Spritzguss).

Es gibt keine Universalschnecke, die für die Verarbeitung aller Materialien geeignet wäre. Abbildung 5 zeigt verschiedene Schneckentypen mit verschiedenen Gehäusen, unterschiedlicher Gangzahl und unterschiedlicher Gangtiefe. Auch die Drehzahl der Schnecke richtet sich nach dem zu verarbeitenden Material; sie liegt meist zwischen 3 bis 90 U/min und kann bei schnell laufenden Maschinen bis zu 1500 U/min liegen. Je nach Produkt wird mit Drücken von 10 bis zu 300 (700) bar und Temperaturen zwischen 60 bis 300° C gearbeitet. Einige Materialien werden von Einzelschnecken nicht in die Umwandlungszone befördert, sondern kleben an der Schnecke und blockieren den Durchgang. Das wird bei Extrudern mit zwei sich kämmenden Schnecken vermieden, wobei der Drehsinn gleich- oder gegenläufig sein kann. Die Förderung und der Druckaufbau werden beim Einschnecken- und gleichläufigen Doppelschneckenextruder durch die Reibung der mit der Schnecke rotierenden Masse an der stehenden Gehäusewand bewirkt. Die so in der Rotation zurückbleibende Masse wird von den wendelförmigen Schneckengängen zur Auslassdüse geschoben.


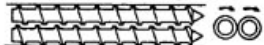
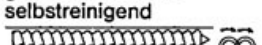
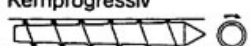
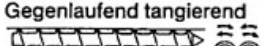

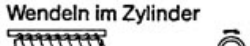
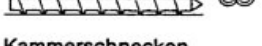
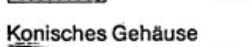
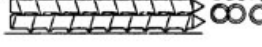
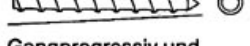
Einwellenschnecken	Doppelschnecken (nicht ineinandergreifend)	Doppelschnecken (ineinandergreifend)
Gangprogressiv 	Gleichlaufend tangierend 	gleichlaufend und selbstreinigend 
Kernprogressiv 	Gegenlaufend tangierend 	teilweise selbstreinigend 
Wendeln im Zylinder 		Kammerschnecken 
Konisches Gehäuse 		Konische Schnecken und Konisches Gehäuse 
Gangprogressiv und Konisches Gehäuse 		

Abbildung 5: Beispiele für konventionelle Einschnecken- und Zweischnckenextrudertypen [6]

Je nach Anwendung, zu verarbeitendem Kunststoff und Extrudertyp können verschiedene Schneckenelemente eingesetzt werden (siehe Abbildung 6).

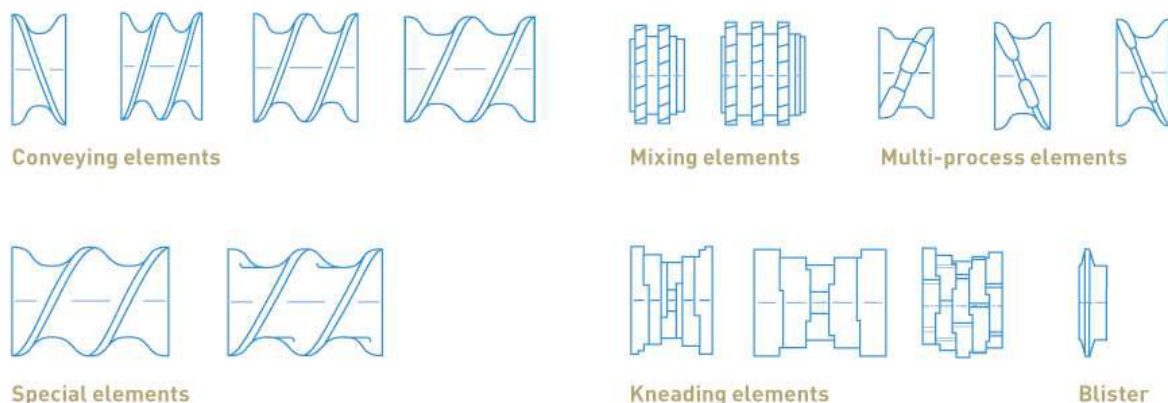


Abbildung 6 Schneckenelemente [6]

Verarbeitung

Thermoplaste können durch kontinuierliche **Extrusion** oder **Spritzguss** verarbeitet werden. Bei der Extrusion wird das Polymer erhitzt (wie auch schon bei der Aufbereitung) und im geschmolzenen Zustand durch eine Matrize in Form gepresst, um dünne Folien, dünnen Film oder Fasern zu erzeugen. Für die Herstellung von Rohren und Profilen wird auch kontinuierliche Extrusion angewandt, dabei muss die aus dem Extruder kommende Form aber während der Abkühldauer der Rohre stabil bleiben. Das erfordert eine sehr zähflüssige, dicke Polymerschmelze, besonders bei dickwandigen Rohren mit großem Durchmesser. Für die Herstellung sehr breiter und schlauchförmiger Folien werden Blasfolienanlagen eingesetzt. Dabei tritt die Folie senkrecht nach oben aus und wird durch Luftzuführung im Inneren auf den gewünschten Umfang aufgeblasen.

Folienextrusion (mehrlagig) <https://www.youtube.com/watch?v=RY--RP0kEjU>

Rohrextrusion https://www.youtube.com/watch?v=zcBv_JvFDBI

Blasfolienanlage <https://www.youtube.com/watch?v=TTVyOFQ8Dlw>

Im absoluten Gegensatz zu den zähflüssigen Produkten für Rohrextrusion stehen Produkte die für den **Spritzguß** eingesetzt werden. In diesem diskontinuierlichen Prozeß wird ein Reservoir am vorderen Ende des Extruders mit Schmelze aufgefüllt, das dann in die vorbereitete Form gedrückt wird. Dabei handelt es sich um ein zyklisches Verfahren, das durch die Steuereinrichtung der Maschine koordiniert wird (Abbildung 7).

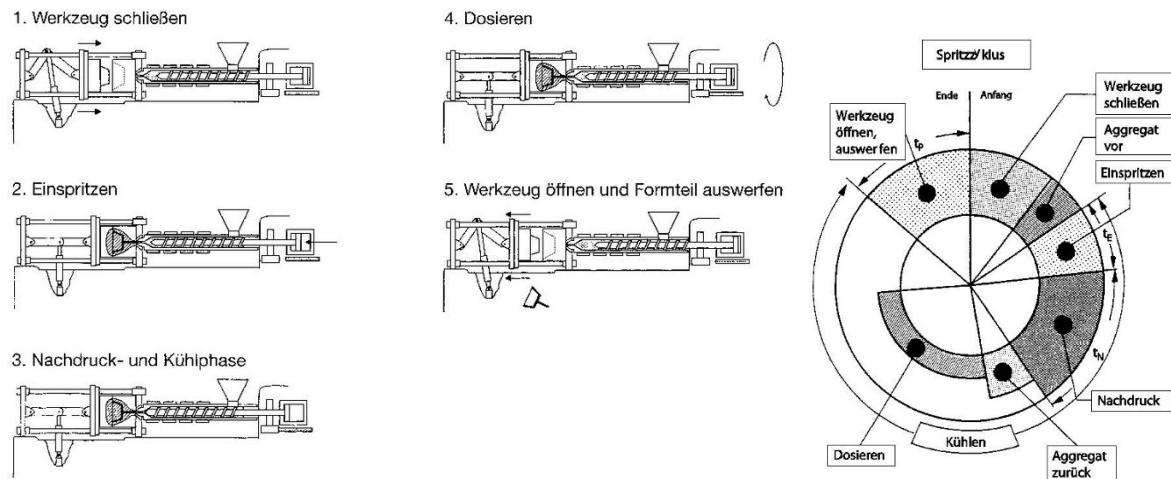


Abbildung 7: Verfahrensablauf beim Spritzguß [5]

Funktionsweise Spritzguß <https://www.youtube.com/watch?v=eUthHS3MTdA>

Hier ist eine besonders fließfähige Schmelze von Vorteil die die Form auch bis in feinste Strukturen vollständig ausfüllt, um eine möglichst geringe Zykluszeit beziehungsweise einen hohen Durchsatz zu gewährleisten. Ein Messverfahren dafür ist der sogenannte **Schmelzflussindex** (MFI). Bei diesem Test wird die Probe bei einer vorgegebenen Temperatur (meist 230°C) durch eine Kapillare gepresst und die Menge an Polymerschmelze, die innerhalb einer Minute durch diese fließt gemessen.

Weiterverarbeitung

Nach der Extrusion/dem Spritzgießen können die erhaltenen Folien oder Vorformlinge noch weiter verarbeitet werden, indem sie auf ihre Erweichungstemperatur erhitzt und verformt werden. Durch die so erzeugte Verstreckung (Moleküle werden parallel ausgerichtet) können hohe Festigkeiten erzeugt werden. Die entsprechenden Prozesse heißen **Tiefziehen** (eingesetzt für z.B.: oder Verpackungsartikel), **Thermoforming** (mittels eines Stempels werden Formen in eine erweichte Folie gepresst, üblich für z.B. Blumentöpfe) und **Blasformen** (übliches Verfahren für PET-Flaschen). Dabei kann die Wärme aus dem Spritzguss/Extrusionsverfahren genutzt werden (aus erster Wärme) oder die Vorformlinge werden erneut erhitzt (aus zweiter Wärme). Beim Extrusionsblasformen werden kontinuierlich Formkörper vom Extruder abgenommen, die sogleich aufgeblasen werden. Weitere Verarbeitungsschritte wie Lackieren, Drucken, Schweißen, Kleben, Bohren, Beschichten und Fügen können dann noch angeschlossen werden.

Tiefziehen

<https://www.youtube.com/watch?v=4s-aW0-aeY0>

Thermoforming

<https://www.youtube.com/watch?v=dfp6wxyRKp0>

Streckblasen

<https://www.youtube.com/watch?v=eyiu18Dsltk>

Extrusionsblasformen

<https://www.youtube.com/watch?v=dstjoPyiYhU>

Additivierung und Stabilisierung

Wie alle Polymere sind Polyolefine oxidations- und lichtempfindlich (Polypropylene in noch stärkerem Maße als Polyethylene), wobei die C–H-Bindung am tertiären Kohlenstoff-Atom die Schwachstelle ist. Spaltung dieser C-H Bindungen führt zu der Bildung von Radikalen, was in weiterer Folge zur Spaltung von Ketten (bei PP) beziehungsweise zur Quervernetzung (vor allem bei PE) führt, was sich auf die makroskopischen Eigenschaften auswirkt (Abbildung 8). Bei der Reaktion mit Luftsauerstoff bilden sich aus den Radikalen Peroxide, die ihrerseits wieder zu weiteren Radikalen reagieren können. Als Folge daraus findet man in gealterten Polymeren Sauerstofffunktionalitäten vor (Ketone, Alkohole, Säuren).

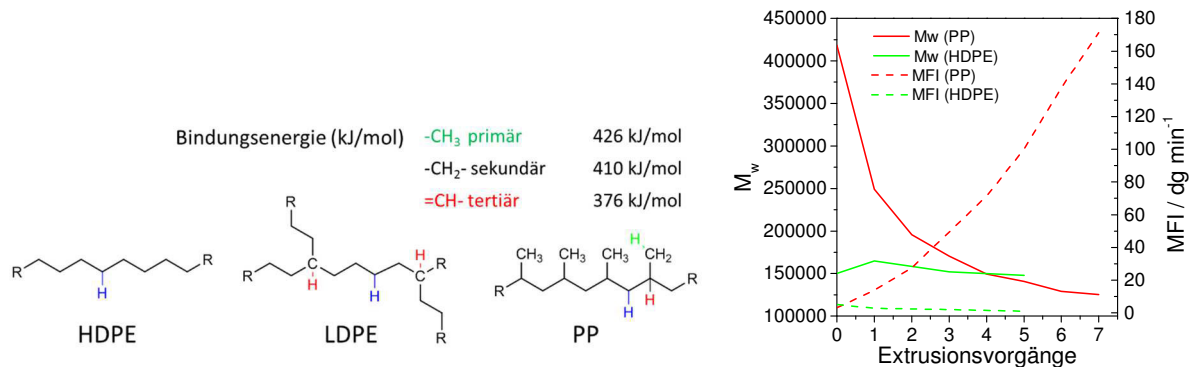


Abbildung 8: Angriffspunkte in Polyolefinen und Vergleich zwischen unstabilisiertem HDPE und PP [8,9]

Sowohl bei der Verarbeitung (thermisch und durch Scherkräfte) als auch während der Anwendung und Lagerung (Sauerstoff und andere Umwelteinflüsse wie Wasser, Luftfeuchtigkeit, UV-Licht, Wärme) bilden sich reaktive Spezies wie Radikale und Peroxide, die einen Kettenabbau der Polymere hervorrufen. Der damit einhergehende Verlust der mechanischen Eigenschaften muss dabei so gebremst werden, dass das Werkstück die erforderlichen Parameter über seine Lebensdauer erfüllt. Je nach Anwendungsbereich können das bis zu mehreren Jahrzehnten sein – z.B. Wasserrohre aus Polyethylen). Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, werden Stoffe zugesetzt, die den thermischen Abbau der Polymere bei der Extrusion reduzieren und auch die Bildung sowie die Weiterreaktion der Radikale und Peroxide vermeiden (Abbildung 9). Diese **Additive**, die in geringen Mengen (ungefähr 1000 ppm oder 1g/kg) zugesetzt werden um bestimmte Eigenschaften zu erhalten, werden **Stabilisatoren** genannt.

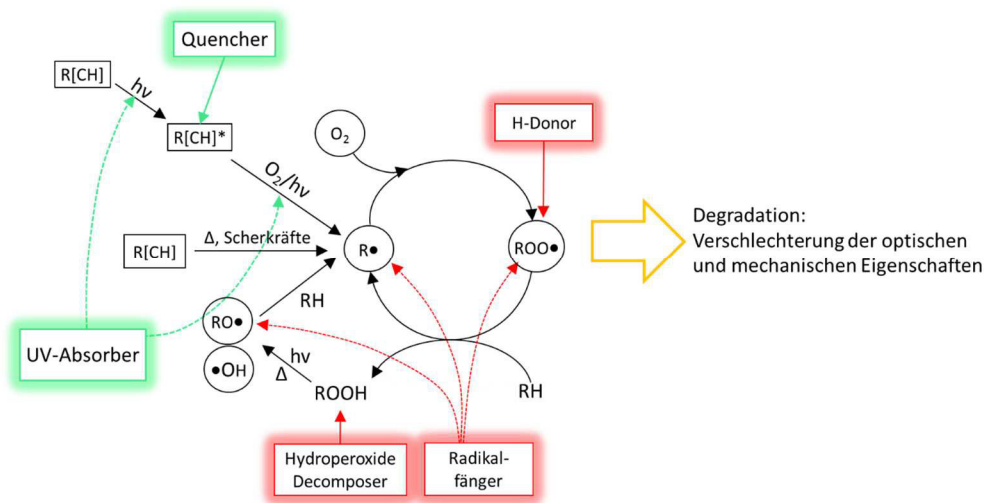


Abbildung 9: Degradierung von Polymeren (am Beispiel von Polyolefinen) und Eingriffsmöglichkeiten durch Stabilisatoren [3,8]

Die verschiedenen Stabilisatorklassen reagieren mit den gebildeten Radikalen und Peroxiden zu weniger schädlichen Spezies, wobei sowohl die eingesetzten Strukturen als auch die Reaktionsmechanismen für die Stabilisierung sehr unterschiedlich sind. Zwei Stabilisatortypen, die auch im Rahmen unserer Praktikumsübung eingesetzt werden sind in Abbildung 10 und Abbildung 11 gezeigt. Phenolische Antioxidantien enthalten meistens von BHT (di-*tert*-Butylhydroxytoluol) abgeleitete Elemente. Wenn diese ein Proton auf die während der Degradierung gebildeten Radikale übertragen, resultiert dies in einem sterisch abgeschirmten und delokalisierten und damit unreaktiven Phenoxyradikal, das mit einem zweiten Radikal zu quinoiden Strukturen abreagiert, die zu Vergilbungen älterer Kunststoffartikel führen können. Sie zählen zu den **primären Stabilisatoren**, da diese ohne zusätzliche andere Additive für die Stabilisierung eingesetzt werden können. Ein anderes Beispiel für Stabilisatoren sind HALS (hindered amine light stabilizers) die von TEMPO (Tetramethylpiperidinoxyl) abgeleitet werden können und ähnlich wie phenolische Antioxidantien Radikale durch Delokalisierung und sterische Hinderung stabilisieren. Diese Stabilisatoren können auch für UV-Stabilisierung genutzt werden.

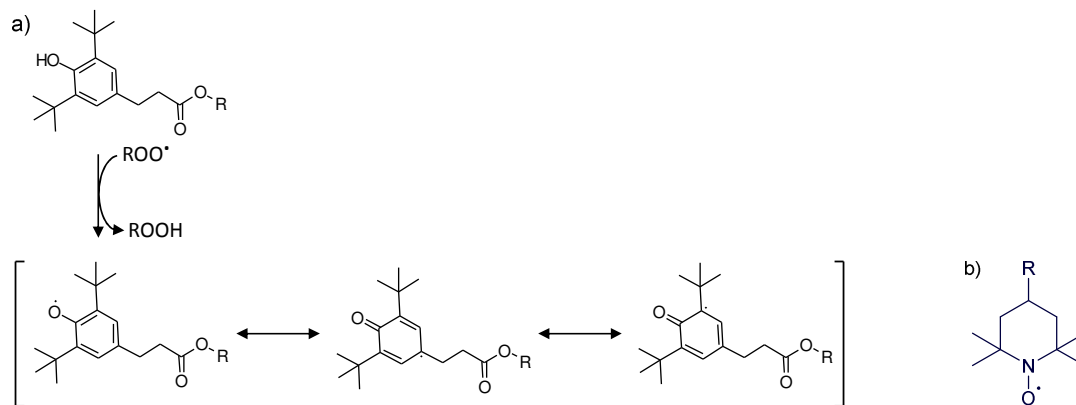


Abbildung 10: a) Phenolische Stabilisatoren und ihre Wirkungsweise b) Funktionelle Gruppe in HALS [8]

Triarylphosphite reagieren mit Hydroperoxiden und Radikalen zu den jeweiligen oxidierten Analoga wobei bei den Radikalen eine Umwandlung in weniger reaktive und damit weniger schädliche Spezies erfolgt. Sie sind **sekundäre Antioxidantien** und müssen immer mit einem primären Stabilisator kombiniert werden, da sonst keine Lagerstabilität gegeben ist.

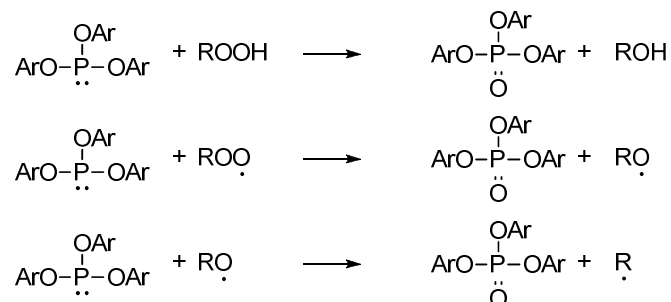


Abbildung 11: Zersetzung von Hydroperoxiden und Umwandlung von Radikalen mit Phosphiten [8]

Neben diesen beiden Gruppen von Stabilisatoren werden auch Schwefelverbindungen, aromatische Verbindungen, Säurefänger oder Chelatbildner (zur Deaktivierung von Katalysatorspuren) eingesetzt. Darüber hinaus werden Stabilisatoren in verschiedener Ausführung eingeknetet (z.B. lange hydrophobe Seitenketten, Polymere oder hochmolekulare Strukturen) um Migration von Antioxidantien aus dem Polymer zu vermeiden oder die Löslichkeit der Stabilisatoren im Polymer zu verbessern. So vielfältig wie die Stabilisatoren

selbst sind auch ihre Einsatzbereiche und die Umgebungsbedingungen. Man braucht etwa für die Stabilisierung der Kunststoffschmelze während der Aufbereitung und Verarbeitung (**Prozessstabilisierung**) Stabilisatoren, die besonders mit den gebildeten Alkylradikalen reagieren und das bei höheren Temperaturen. Hier werden vor allem die in Abbildung 11 gezeigten Triarylphosphite eingesetzt. Während der Lebensdauer des Kunststoffes sind die Produkte tendenziell eher niedrigeren Temperaturen aber höheren Sauerstoffkonzentrationen ausgesetzt so dass Peroxid-, Oxy- und Hydroxylradikale dominieren.

Prüfverfahren und Tests für die Stabilisierung

Um die Lebensdauer von Kunststoffen abschätzen zu können, verwendet man beschleunigte Alterungsverfahren, bei denen Prüfkörperserien aus dem zu untersuchenden Werkstoff extremen Bedingungen ausgesetzt werden (erhöhte Temperatur, starke UV-Einstrahlung, hohe Durchflußraten und Drücke für Rohre). Dabei werden in regelmäßigen Abständen Prüfkörper entnommen und mittels geeigneter Verfahren (z.B. Zugversuche, Biegeversuche, UV-Spektroskopie, Kolorimetrie, thermische Messverfahren, Veränderung des Schmelzflußindex sowie anwendungsspezifische Tests) getestet. Aus der Lebensdauer bei beschleunigten Alterungsbedingungen wird eine Lebensdauer unter Normalbedingungen extrapoliert. Üblicherweise werden neue Stabilisatoren sowie neue Kombinationen von Additiven gleichzeitig mit bekannten Rezepturen verglichen, da auch die Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Additiven positiv (**synergistisch**) oder negativ (**antagonistisch**) sein können.

Literatur

1. Plastics Europe; <http://www.plasticseurope.de/>
2. D. Jeremic, Polyethylene. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2014, 1–42.
3. M. Gahleitner and C. Paulik, Polypropylene. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2014, 1–44.
4. Römpf Chemielexikon, Einträge „Polypropylen“ und Polyethylen
5. W. Micheli, Einführung in die Kunststoffverarbeitung, 3. Auflage, 1992 Carl Hanser Verlag München Wien
6. Kraus Maffei Berstorff homepage, <http://www.krausmaffeiberstorff.com/de/schneckenelemente-2.html>
7. O. Schwarz, F.-W. Ebeling, B. Furth, Kunststoffverarbeitung, 7. Auflage, 1997, Vogel Verlag, Würzburg.
8. H. Zweifel, R. D. Maier, M. Schiller, Plastics Additives Handbook, 6. Auflage, 2009, Carl Hanser Verlag München
9. H. Hinsken, S. Moss, J.-R. Pauquet, H. Zweifel, Polym. Degrad. Stab., 1991, 34, 279-293.

Versuchsübersicht Polymerverarbeitung II

In dieser Übung soll der Einfluss von Additiven, insbesondere von Stabilisatoren und Füllstoffen, auf die mechanischen Eigenschaften von Polypropylen untersucht werden. Dazu werden 3 verschiedene Mischungen

1. Reines Polypropylen
2. Stabilisiertes Polypropylen
3. Stabilisiertes Polypropylen mit unterschiedlichem Gehalt an Füllstoff

im Microcompounder extrudiert und mit Hilfe einer Spritzgussmaschine Zugprüfstäbe hergestellt.

Charakterisierung

Von jeder Probe werden 2 Schulterstäbe hergestellt die anschließend mit einer Zugprüfmaschine untersucht werden.

Protokoll

- Kurze Einleitung
- Durchführung inkl. Geräteeinstellungen
- Ergebnisse und Diskussion

Abgabe des Protokolls bis spätestens 1 Woche nach dem Übungstag als PDF-Datei per email an katrin.jammerneegg@tugraz.at