

## Grilon als Kunststoff\*

VON DR. R. GÄRLER

Holzverzuckerungs-AG., Domat/Ems

### I. Herstellung und Eigenschaften

#### Einleitung

Unter den Kunststoffen bilden die *Thermoplasten* wohl die jüngste und interessanteste Untergruppe. Erst in den letzten ein bis zwei Dezennien wurden die thermoplastischen Stoffe zur technischen Reife geführt und Verarbeitungsverfahren und Maschinen für die Großproduktion entwickelt. Im Laufe dieser Entwicklung schälte sich ein gewisser Stamm von Thermoplasten heraus, die sich heute einen festen Platz in der Kunststofftechnik gesichert haben. Dazu sind neben den bereits in großem Umfang verarbeiteten Vinylpolymerisaten auf Basis von Vinylchlorid, Styrol, Acrylsäure, Äthylen usw., ferner den Cellulosederivaten, Acetylcellulose, Butylcellulose usw. in jüngster Zeit auch die *Polyamide* zu zählen.

Die chemische Veredlung und Modifizierung der Thermoplasten mit dem Ziele, bestimmte Eigenschaften zu fördern und zu entwickeln, ist noch in vollem Fluß. Man braucht nur die Fachzeitschriften und die Patentliteratur zu verfolgen und man wird feststellen, daß neue Kunststoffe in nicht abbreißender Folge beschrieben, propagiert und geschützt werden. Im großen und ganzen kann man aber sagen, daß sich die Kunststoffchemie heute weitgehend stabilisiert hat und sich auf dem Niveau der planmäßigen gezielten Synthese befindet. Mehr und mehr kommt der Kunststoffchemiker in die Lage, Wünschen aus Anwender- und Verarbeiterkreisen nachzukommen durch Abwandlung oder Züchtung der einen oder anderen Kunststoffeigenschaft.

Jüngste Erzeugnisse solcher Kunststoffzüchtung, die besonders in Amerika mit beachtlicher Konsequenz verfolgt wird, sind u. a. die Silicone, das Teflon, das Nylon, in Deutschland das Perlon, als Kunststoff Igamid, heute Ultramid genannt, die sich durch ganz ungewöhnliche chemische, thermische und mechanische Eigenschaften auszeichnen. Angesichts solcher Spitzenerzeugnisse erscheint es nicht mehr angebracht, von Kunststoffen im Sinne von *künstlichem Stoff* zu sprechen – man muß hier noch allzusehr an minderwertige Ersatzware denken – als vielmehr im Sinne von *kunstvoll*. Die modernen Kunststoffe wollen nicht – wie früher einmal – Naturstoffe kopieren, was immer ein fragwürdiges Unterfangen ist, als vielmehr Eigenschaften entwickeln, wie sie bei Natur-

stoffen gar nicht vertreten sind. Diese grundsätzliche Wandlung vom *Ersatzstoff* zum *Ergänzungstoff*, die sich in der Gegenwart beinahe unmerklich vollzieht, findet ihren Niederschlag u. a. auch in den Produktionsstatistiken (Abb. 1). Betrachtet man die auf den Kopf der Bevölkerung gerechnete Kunststoffherzeugung, so wird ersichtlich, daß Amerika und England die bei weitem größten Kunststoffproduzenten sind, also gerade die Länder, denen die Naturstoffquellen in reichem Maße zur Verfügung stehen. Die eigentlichen Pionierländer in

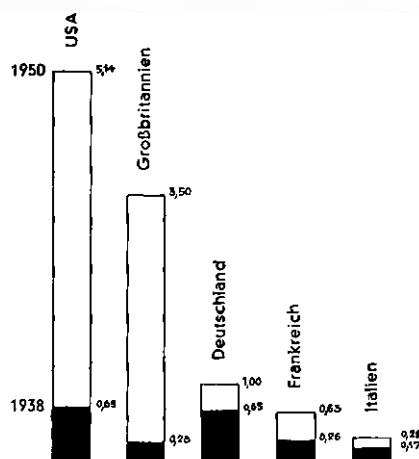


Abb. 1. Verbrauch an Kunststoffen in Kilogramm pro Kopf der Bevölkerung 1938 und 1950<sup>1</sup>

der Kunststoffentwicklung, Deutschland, Frankreich, Italien, sind gegenüber Amerika und England stark zurückgeblieben, was zum Teil als Folge der noch nicht normalisierten Wirtschaftslage dieser vom Kriege stärker betroffenen Länder zu werten ist.

#### Chemische Struktur und Herstellung von Grilon

Man kann die thermoplastischen Massen nicht ohne engsten Zusammenhang mit den auf gleicher chemischer Grundlage hergestellten *Kunstfasern* abhandeln. Aus mehreren Gründen ist es nützlich, sich auch die Fasereigenschaften immer wieder zu vergegenwärtigen, und zwar:

1. weil die Fasern meist viel früher mit aller Gründlichkeit und mit allen Hilfsmitteln der modernen Meßtechnik untersucht werden, als es bei den eigentlichen *Plastics* der Fall ist.

\* Vortrag, gehalten am 7. November 1951 auf dem Fachkurs des Verbandes Schweizerischer Gummi- und Thermoplastindustrieller, Zürich.

<sup>1</sup> Ref. Kunststoffe 41, 235 (1951).

2. weil manche zum Plastic-Sektor gehörigen Verarbeitungsverfahren, wie beispielsweise das Schlauch- und Strangpressen, eng mit dem Spinnvorgang von Fasern verwandt ist, so daß man die dort gewonnenen Erkenntnisse mit großem Nutzen verwerten kann.

Die Fähigkeit der meisten Thermoplasten, haltbare Fasern und Fäden ausbilden zu können, verdanken sie einer besonderen Eigenart des chemischen Feinbaues.

Die elementaren Bausteine, die Moleküle dieser fadenbildenden Thermoplasten, sind vorwiegend eindimensional aufgebaut, d. h. die Länge solcher Moleküle beträgt ein Viertelhundert- bis Tausendfaches der Breite bzw. Dicke. Man bezeichnet solche Moleküle als Ketten- oder Fadenmoleküle. Im Faden liegen dann diese Moleküle gestreckt parallel nebeneinander, etwa wie in einem Bündel Spaghetti. Nach dem gleichen Bauprinzip sind übrigens auch die Naturfasern aufgebaut, die Seide, die Wolle und Baumwolle, nur liegt es noch völlig im dunkeln, wie die Natur ihre Kettenmoleküle aufbaut. Die Methoden der Chemie sind vorläufig noch wesentlich plumper und gröber als diejenigen der Natur, werden doch im allgemeinen Temperaturen von 100–300° benötigt, Temperaturen also, bei denen jede lebende Substanz vernichtet würde, um fadenbildende Stoffe aufzubauen.

Eines der neuesten und interessantesten chemischen Verfahren zum Aufbau von Kettenmolekülen ist die sogenannte *Polykondensation*. Diese geniale, vom Amerikaner CAROTHERS entdeckte Synthese wurde zum Schlüsselverfahren für die Herstellung der großen und wertvollen Klasse der linearen Kondensationspolymeren, zu der neben den bekannten Vertretern Nylon, Perlon, Terylen auch das *Grilon* gehört.

Zunächst als rein wissenschaftliche Arbeit und ohne die geringste Ahnung von der Tragweite seiner Forschungen begann W. H. CAROTHERS<sup>2</sup> im Jahre 1929 seine Studien über die Ringbildung von bifunktionellen Verbindungen. Was es damit für eine Bewandnis hat, soll anhand der Abb. 2 gezeigt werden.

Im oberen Teil der Abbildung sind drei bifunktionelle Verbindungen dargestellt, die sich nur durch die Länge des aliphatischen Molekülumpfes unterscheiden. Die in diesem Falle endständigen reaktionsfähigen Gruppen können verschiedener Natur sein, z. B. Amino-, Hydroxyl-, Sulphydryl-, Isocyanat-Gruppen u. a. m. Die bisher größte praktische Bedeutung haben Verbindungen mit Aminogruppen einerseits und Carboxylgruppen andererseits erlangt. Diese Gruppen haben die Tendenz, bei

höherer Temperatur Wasser abzuspalten und sich zu –CO–NH–Gruppen zu vereinigen. Naheliegender wäre nun, daß Carboxyl- und Aminogruppe ein und desselben Moleküls unter Ringschluß zusammentreten. Bis zum Beginn der CAROTHERSchen Arbeiten war diese Reaktionsweise der bis dahin bekannten  $\alpha$ - $\omega$ -Aminocarbonsäuren mit 4 oder 5 Kohlenstoffatomen (Typ A<sub>1</sub>) die Regel. CAROTHERS machte nun weiter nichts, als daß er den Rumpf der Moleküle verlängerte, an sich eine naheliegende Maßnahme, aber von eminenter Tragweite. Es stellte sich nämlich überraschenderweise heraus, daß von einer bestimmten Rumpflänge an, und zwar von 7 Kohlenstoffatomen aufwärts, die Moleküle nicht mehr mit innerem Ringschluß reagieren, sondern mit benachbarten Molekülen zusammentreten. Diese Reaktionsweise zeigt z. B. die  $\omega$ -Aminoheptancarbonsäure (Typ A<sub>3</sub>). Bei der Polykondensation dieser Verbindung kommt eine Kettenbildung in Gang, die theoretisch erst dann zum Stillstand kommen sollte, wenn auch das letzte Molekül in die Kette eingegliedert ist. Praktisch ist dies nun nicht der Fall, da infolge spurenweiser Verunreinigung oder Zersetzung nicht alle Endgruppen reaktionsfähig bleiben. Man hat auch gar kein Interesse daran, daß die Polykondensation allzu weit fortschreitet, die Verarbeitung solcher Massen würde nämlich Schwierigkeiten bereiten und man setzt deshalb in der Praxis noch kettenabbrechende Mittel zu, um die durchschnittliche Länge der Fadenmoleküle auf ein mittleres Maß zu begrenzen. Immerhin sind dann in den Polyamidketten gegen 150–200 Grundmoleküle enthalten, was ein Molekulargewicht von 15–20000 ergibt.

Eine besondere Stellung nimmt bei diesen Betrachtungen die 6 Kohlenstoffatome enthaltende  $\epsilon$ -Aminocapronsäure (Typ A<sub>2</sub>) ein. Von dieser Aminosäure leitet sich das ebenfalls 6 C-Atome besitzende Caprolactam ab, das in Domat/Ems auf Grilon verarbeitet wird. Caprolactam ist eine ringförmige Verbindung vom Typ B der Abb. 2. Daß auch solche Ringverbindungen unter bestimmten Bedingungen zu 85–90 % in Kettenpoly-

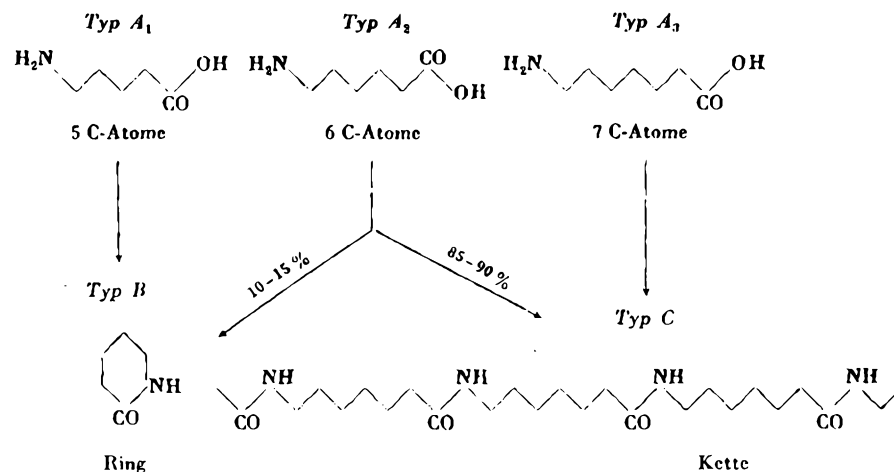


Abb. 2. Ring-Kettenbildung von  $\omega$ -Aminocarbonsäuren

<sup>2</sup> Coll. Papers of W. H. CAROTHERS in *High Polymers*, Vol. I, Interscience Publishers, Inc., New York 1940.

merisate vom Typ C übergeführt werden können, wurde von P. SCHLACK<sup>3</sup>, Deutschland, aufgefunden. Diese Erfindung hatte erhebliche Bedeutung, da dadurch ein neuer Weg zu Polyamiden erschlossen wurde, und vor allem auch deshalb, weil das Caprolactam wirtschaftlicher hergestellt werden kann als die entsprechende offenkettige Verbindung, die  $\epsilon$ -Aminocapronsäure. Das nicht völlige Durchreagieren des Caprolactams ist eine besondere Eigenart dieses Polymeren. Die verbliebenen 10–15 % niedermolekularen Anteile werden vor der Weiterverarbeitung im allgemeinen ausgewaschen.

Man wird nun die Frage aufwerfen, weshalb man angesichts dieser Rückbildung von Monomeren gerade auf das 6 Kohlenstoffatome enthaltende Caprolactam gekommen ist. Theoretisch sollte ja ein Lactam mit 7 oder mehr Kohlenstoffatomen, das nach dem vorhin Gesagten hundertprozentig polymerisiert, das zweckmäßigere Ausgangsmaterial für Polyamide sein. Dies ist richtig. Leider kann man bis heute geeignete Verbindungen mit 7, 8 oder 9 Kohlenstoffatomen noch nicht wirtschaftlich herstellen. Die Zahl von 6 Kohlenstoffatomen ist dagegen in natürlichen, reichlich zugänglichen Rohstoffen bereits vorgebildet, z. B. im Benzol und dessen Abkömmlingen und dem Phenol und dessen Abkömmlingen, so daß es naheliegend war, die technische Großproduktion auf diese Basis zu stellen. Trotz mannigfacher Umstellungstendenzen auf Furfurol, Acetylen und andere Stoffe sind heute noch immer das Phenol und das Benzol die vorwiegend eingesetzten Rohstoffe für Polyamide.

Der Weg vom Phenol zum Caprolactam geht über vier Reaktionsstufen (Abb. 3). In der ersten wird das

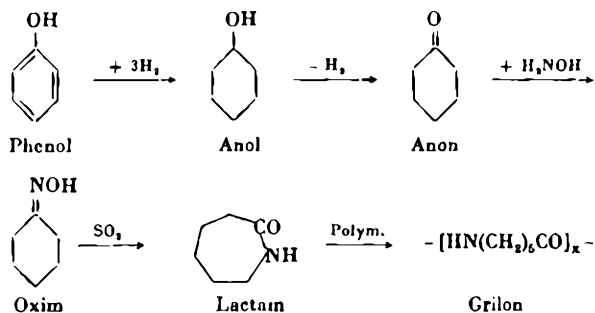


Abb. 3. Eine der Lactamherstellungsmöglichkeiten, die zum Grilon führen

Phenol in einem katalytischen Prozeß zum Cyclohexanol – kurz Anol genannt – hydriert. In der zweiten Stufe wird das Anol ebenfalls unter Anwendung eines Katalysators zum Cyclohexanon – kurz Anon genannt – dehydriert. In der nächsten Stufe wird das Anon mit Hydroxylamin zum Cyclohexanonoxim umgesetzt. Die Herstellung des Hydroxylamins ist nicht ganz einfach, sie erfordert recht umfangreiche Fabrikationsanlagen. Das Hydroxylamin wird aus Schwefeldioxyd, Ammoniak und Sauerstoff hergestellt.

Vom Oxim führt nun die vierte und letzte Stufe zum Caprolactam. Die Umwandlung geschieht durch bloße

Umlagerung des Moleküls mit  $SO_3$ . Es wird also nichts zugeführt und nichts abgespalten, wie es in der Mehrzahl der chemischen Reaktionen üblich ist. Die Säure muß am Schluß der Umlagerung neutralisiert werden, um das Caprolactam in Freiheit zu setzen. Dazu benutzt man Ammoniak, das mit der Schwefelsäure zusammen Ammoniumsulfat bildet; letzteres findet als Stickstoffdünger Verwendung.

Das Rohlactam bedarf noch der sorgfältigen Reinigung, worauf das Caprolactam in farblosen, großen Kristallen erhalten wird. Mit der Polymerisation erfolgt dann als letzter rein chemischer Prozeß die Umwandlung des Lactams in den Grilon-Kunststoff.

Die Polymerisation des Lactams geschieht in großen Autoklaven von 1–2 Tonnen Fassungsvermögen bei Temperaturen von 250°. Die Reaktion braucht etwa 12 Stunden, danach befindet sich im Autoklaven eine sehr zähe, helle, klar durchsichtige Masse. Bei der Verarbeitung auf Kunststoffschneitzel zieht man den Autoklav-Inhalt in Form eines einige Millimeter dicken und mehrere Zentimeter breiten Bandes ab, das in einer Kühlwanne zum Erstarren gebracht und gleich anschließend einer Schneitzelmaschine zugeführt wird. Die nicht polymerisierenden 10 % Lactam werden aus den Schneitzeln ausgewaschen und letztere darauf im Vakuum getrocknet. Nach einer weiteren Granulierung auf 1–5 mm Korngröße ist das Material für Spritzzwecke versandfertig. Normalerweise ist das Grilon hell durchscheinend, es kann aber auch in beliebigen Farbtönen temperaturbeständig eingefärbt werden.

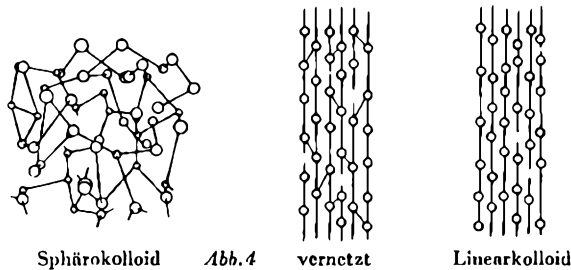
Bereits am Grilon-Band treten die hervorragenden mechanischen Eigenschaften der Polyamide klar zutage. Die Bänder sind elastisch und biegsam, dabei aber von ungewöhnlicher Reißfestigkeit. Selbst dünne Bänder kann man von Hand kaum zerreißen, was bei gewöhnlichen Thermoplasten immer in der einen oder anderen Weise möglich ist.

Bevor die Eigenschaften des Grilon-Plastic-Materials im einzelnen erörtert werden, ist es zweckmäßig, sich einmal die Stellung der Polyamide in einer allgemeinen Systematik aller Kunststoffe zu vergegenwärtigen. Hierzu ist nun freilich zu sagen, daß die Kunststofftechnik sich noch nicht zu einer umfassenden, international anerkannten Systematik hat entschließen können. In neuerer Zeit sind Vorschläge hierzu, vor allem von Prof. NITSCHÉ, Berlin, zur Diskussion unterbreitet worden. Nach dieser Nomenklatur der «Polyplaste» wären die Polyamide in die Gruppe der Carbazoplaste (C–N-Plaste) einzureihen<sup>4</sup>.

Zu einheitlicheren Auffassungen haben die Untersuchungen der Kolloidchemie und -physik geführt, wobei weniger die Aufbaukomponenten der Kunststoffe als deren molekulare Struktur als ordnendes Prinzip bestimmt wurde. Es besteht ja heute kein Zweifel mehr darüber, daß die Eigenschaften eines Kunststoffs in erster Linie von der Molekülstruktur abhängen und

<sup>3</sup> Schweiz. Pat. Nr. 228 439, Deutsche Priorität, 10. Juni 1938.

<sup>4</sup> DIN-Normblattentwurf Nr. 7731.



viel weniger von den Komponenten, die am Aufbau des Kunststoffes beteiligt sind.

Man unterscheidet bei den Hochpolymeren im wesentlichen drei Strukturen (Abb. 4), die kugeligen Strukturen der sogenannten Sphärokolloide, die faserigen Strukturen der Linearkolloide und dazwischen die Netzstrukturen<sup>5</sup>. In diese drei Gruppen lassen sich ohne Schwierigkeit die meisten natürlichen und synthetischen Polymeren einordnen. Man kann innerhalb der Gruppen noch feiner differenzieren, wenn man die Bildungsweise berücksichtigt (Tab. 1).

Die horizontale Auftragung der drei Molekülstrukturen und die vertikale Anordnung von vier Bildungsweisen ergibt bereits zwölf Polymerklassen, ohne daß chemische Reaktionskomponenten überhaupt nur genannt wären. Mit jedem dieser zwölf Felder verknüpfen sich nun ganz bestimmte Vorstellungen über deren Aufbau, Eigenschaften, Verformungsmechanismen usw.

Was nun die Bildungsweisen betrifft, so verbergen sich hinter dem Begriff «Naturstoffe» vorläufig zumeist unbekannte Aufbaumechanismen. Übersichtlicher sind schon die chemisch modifizierten Naturstoffe. Die verschiedenen Derivate der Cellulose, Nitrocellulose usw., aber auch vulkanisierter Kautschuk und Caseinharze

pelbindungen, wie beispielsweise Vinylchlorid, Styrol, Acrylsäure, Butadien und viele andere, befähigt sind. Aus diesen Stoffen bilden sich die Additionspolymeren durch einfache Aneinanderlagerung, ohne daß dabei sekundäre Reaktionsprodukte abgespalten werden. Bei der Polykondensation dagegen tritt stets ein flüchtiger Stoff, meist Wasser, aber auch Alkohol, Ammoniak usw., aus, der entfernt werden muß, um die Kunststoffbildung zu Ende zu führen. Die Bildung der Bakelite aus Phenol und Formaldehyd ist ein bekanntes Beispiel einer solchen Polykondensation. Die Polyamide finden sich zusammen mit den Polyestern in der Spalte «lineare Kondensationspolymere».

Was mit dieser Systematik vor allem gezeigt werden sollte, ist die Tatsache, daß sich die gemeinhin als Thermoplasten bezeichneten Kunststoffe bei einheitlicher Struktur doch auf Grund ihrer Bildungsweisen in drei Gruppen teilen lassen, von denen sich besonders die beiden letzten deutlich in ihren mechanischen Eigenschaften unterscheiden. Leider gibt es noch keinen prägnanten *terminus technicus* für die linearen Kondensationspolymeren, so daß es angesichts dieses komplizierten Ausdrucks verständlich ist, daß sie üblicherweise mit zu den Thermoplasten gerechnet werden.

#### Allgemeine Eigenschaften der Polyamide

Eine ganze Reihe typischer Eigenschaften distanziert die Polyamide (und Polyester) von den eigentlichen Thermoplasten. Es sind dies:

1. Die vorwiegend kristalline Natur der linearen Kondensatharze. Nachgewiesen wurde die Kristallstruktur der Polyamide und Polyester durch Röntgenstrukturanalyse, und zwar nicht nur am Faden oder irgendwie

Tab. 1. Systematik der Hochmolekularen

	Naturstoffe	Chemisch modifizierte Naturstoffe	Additions-polymeren	Kondensierte Polymere
Linearkolloide	Cellulose Seidenfibroin u. a. m.	Viscose Celluloseacetat u. a. m.	Polystyrol- Polyvinyl- chlorid	Polyester Polyamide (Grlon)
Netzstrukturen	gelierete Pektinstoffe u. a. m.	vulkanisierter Kautschuk u. a. m.	Styrol- Divinylbenzol- Mischpolymerisat	vernetzte Polyamide
Sphärokolloide	Globulin Glykogen	Caseinharz		Bakelit Glyptalharze

gebören zu dieser Bildungsgruppe. Etwas tieferes chemisches Verständnis erfordert die Unterscheidung zwischen Additionspolymerisation und Kondensation. Ein näheres Eingehen auf diese an sich interessanten Vorgänge verbietet sich in diesem Rahmen, es soll nur soviel gesagt sein, daß zur Additionspolymerisation in erster Linie monomere Stoffe mit reaktionsfähigen Dop-

verformten Material, sondern am festen Stoff schlechthin. Rein äußerlich manifestiert sich die Kristallisation in Form einer schwachen, milchigen Trübung, die bei fast allen Polyamiden und Polyestern vorhanden ist. Unter dem Polarisationsmikroskop kann die Kristallstruktur der Polyamide sehr gut sichtbar gemacht werden. Eine Mikroaufnahme<sup>6</sup> von kristallisiertem Nylon

<sup>5</sup> F. H. MÜLLER, Koll.-Z. 100, 66 (1944).

<sup>6</sup> R. GABLEN, Naturwiss. 35, 284 (1948).

(Polyhexamethyldiammoniumadipat) zeigt Abb. 5. Einen gespritzten, gegossenen oder gepreßten Körper aus Polyamid hat man sich als einen überaus feinen Filz solcher Kristalle vorzustellen. Die eigentlichen Thermoplasten, wie Polyvinylchlorid, Polystyrol, Plexiglas, die Cellulosederivate u. a. mehr, sind nicht in der Lage, solche Kristalle zu bilden. Sie sind ihrer Struktur nach als erstarrte Flüssigkeiten anzusehen.



Abb. 5. Mikronaufnahme der Kristallstruktur eines Polyamids Vergrößerung 500×, Nicola gekreuzt

2. Ein zweiter Unterschied der Polyamide und Polyester gegenüber den Thermoplasten ist der relativ hohe und scharfe Schmelzpunkt der ersteren. Die Thermoplasten haben keinen Schmelzpunkt, sondern ein mehr oder weniger breites Erweichungsintervall. Dies prägt sich im Viskositätsverhalten der Polyamide einerseits und Thermoplasten andererseits aus, was bei der Verarbeitung berücksichtigt werden muß. In Abb. 6 ist das

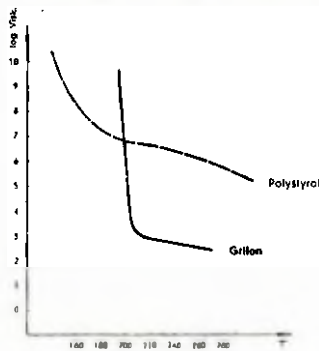


Abb. 6

Viskositätsverhalten von Grilon demjenigen eines typischen Thermoplasten, in diesem Falle Polystyrol, gegenübergestellt. Auf der Abszisse ist die Temperatur, auf der Ordinate die Viskosität in Zehnerpotenzen aufgetragen. Man erkennt beim Grilon deutlich zwei Bereiche: Einen oberhalb 215°, in dem die Viskosität niedrig ist (unterhalb 10<sup>4</sup> Poise) und relativ wenig temperaturabhängig zeigt. In der Nähe des Schmelzpunkts da-

gegen von 215–195 nimmt die Viskosität um viele Zehnerpotenzen zu, um schließlich beim Erstarrungspunkt unmeßbar groß zu werden. Die Thermoplasten zeigen ein ganz anderes Viskositätsverhalten. Sie haben bei relativ tiefen Temperaturen noch endliche Viskositätswerte, bleiben dagegen auch bei hohen Temperaturen immer noch recht dickflüssig. Die gebräuchlichen Spritzviskositäten liegen bei Thermoplasten etwa bei 10<sup>4</sup>–10<sup>6</sup> Poise. Die Kurve von Grilon zeigt, daß bei der Verarbeitung der Viskosität besondere Beachtung geschenkt werden muß. Im Bereich oberhalb 10<sup>4</sup> Poise verursachen schon geringe Temperaturschwankungen von einigen wenigen Grad eine beträchtliche Viskositätsänderung. Andererseits ist es für viele Zwecke, z. B. für das Pressen dicker Profile, Schläuche, Umhüllungen usw., notwendig, nahe beim Erstarrungspunkt und mit höchstmöglichen Viskositäten zu arbeiten. Man kann das nur erreichen, wenn die Presse thermisch stabil und gleichmäßig durchgeheizt ist. Für andere Zwecke wiederum kann der ausgedehnte Bereich niedriger Viskosität der Polyamide von Vorteil sein. So bereitet beispielsweise das Spritzen sehr dünnwandiger Teile bis unterhalb 0,1 mm keine besonderen Schwierigkeiten.

3. Als weitgehend kristalline Festkörper besitzen die Polyamide eine deutlich meßbare Kristallisations- bzw. Erstarrungswärme. Dies ist die dritte Eigenschaft, die die kristallinen Polymeren von den typischen Thermoplasten unterscheidet. In den Schmelz- und Erstarrungskurven prägt sich das folgendermaßen aus (Abb. 7).

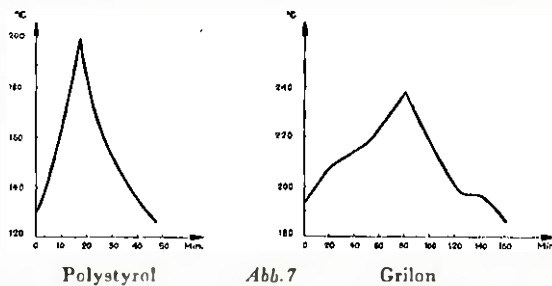


Abb. 7

Senkt man ein Thermometer in eine Kunststoffschmelze und führt pro Zeiteinheit eine konstante Wärmemenge zu, so erhält man beim Polystyrol die Kurve im Bild links ohne jede Unstetigkeit. Im Erweichungsintervall ist keine Unstetigkeit zu finden, die auf den Verbrauch einer definierten Schmelzwärme deuten würde. Anders ist es beim Grilon. Zunächst werden im festen Zustand ca. 0,4 cal, das ist der Betrag der spezifischen Wärme, pro Gramm Substanz gebraucht, um sie um 1° zu erwärmen, bis dann im Schmelzintervall zusätzlich 20 cal verbraucht werden. Temperaturabwärts ist die Unstetigkeit in der Abkühlungskurve noch ausgeprägter. Nach beträchtlicher Unterkühlung von rund 20° wird plötzlich die Erstarrungswärme frei und verhindert minutenlang die weitere Abkühlung des Polyamids. Beim Spritzen dicker Formteile und beim Pressen massiver Profile ist der Abführung der Wärme besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Für das Strangpressen interessant ist der

Unterkühlungsbereich von rund 20° beim Grilon, in dem Viskositäten von 10<sup>4</sup>-10<sup>10</sup> Poise erzielt werden können. Die Unterkühlung ist zwangsläufig. Dem Arbeiten im Unterkühlungsgebiet ist aber durch die Steilheit der Viskositätstemperaturkurve die erforderliche Beachtung zu schenken.

Schließlich sei noch auf die Sauerstoffempfindlichkeit der Polyamide in hohen Temperaturbereichen hingewiesen. Tritt eine Oxydation in der Spritzmaschine ein, z. B. beim Aufheizen des teilweise mit Material gefüllten Spritzzylinders, so muß man anfänglich mit gelb bis braun gefärbten Spritzlingen rechnen. Es empfiehlt sich deshalb, die Maschine erst mit minderwertigem Material, z. B. Angußresten, zu spülen. Gelegentlich kann die von dem Spritzpulver eingeschlossene Luft Anlaß zu geringfügigen Vergilbungen geben. Dort, wo besonderer Wert auf farbreine Spritzlinge gelegt wird, ist eine Inertgaspülung mit Stickstoff oder Kohlensäure in den untersten Teil des Fülltrichters zu empfehlen.

### Eigenschaften von Grilon als Plastic-Material

Im vorangehenden Abschnitt waren die charakteristischen Eigenschaften von Grilon bzw. der Polyamide allgemein beschrieben worden, die in erster Linie bei der *Verarbeitung* dieser Kunststoffklasse berücksichtigt werden müssen.

Tab. 2. *Physikalische Eigenschaften von Grilon-Spritzgußmasse*

Spezifisches Gewicht	1,14
Schmelzpunkt	214°
Entflammbarkeit	selbst auslöschend
Wärmefestigkeit nach SEV bei 110°	6000
"    "    "    150°	250
in kg/cm <sup>2</sup>	
Spezifische Wärme cal/°C/cm <sup>3</sup>	0,4
Schmelzwärme cal/g	ca. 20
Wärmeleitfähigkeit cal/cm <sup>2</sup> /sec/°C	5 · 10 <sup>-4</sup>
Linearer Wärmeausdehnungskoeffizient	9 · 10 <sup>-5</sup>
Härte Vickers (20°)	15-20
Kugeldruck (VDE) kg/cm <sup>2</sup>	750
Zugfestigkeit kg/cm <sup>2</sup> (20°)	600
Schlagbiegefestigkeit cmkg/cm <sup>2</sup> (-30°C)	52
(+20°C)	85
Biegefestigkeit kg/cm <sup>2</sup> (+22°C)	1085
Elastizitätsmodul kg/cm <sup>2</sup>	3,5 · 10 <sup>4</sup>
Kriechstromfestigkeit nach SEV	> 50 Tropfen
Durchschlagspannung KV/mm	30-54
Volumenwiderstand Ohm/cm (20°)	10 <sup>8</sup> -10 <sup>14</sup>
Dielektrizitätskonstante 50 kHz	3,47
500 kHz	3,17
1000 kHz	3,14
5000 kHz	3,04
Verlustfaktor 50 kHz	0,0699
500 kHz	0,0520
1000 kHz	0,0502
5000 kHz	0,0753
Schrumpfung beim Spritzen (linear)	1,35 %
Wasseraufnahme durch Quellung in Wasser ausgedrückt in Milligramm je 100 cm <sup>2</sup> Oberfläche nach 7 Tagen	60-80

Im folgenden ist von solchen Eigenschaften die Rede, die speziell den *Anwendungstechniker* interessieren. Die wichtigsten mechanischen und elektrischen Daten des Grilons sind in Tab. 2 aufgeführt.

Grilon ist mit einem spezifischen Gewicht von 1,14 einer der leichtesten Kunststoffe. Im Verein mit den guten Festigkeitseigenschaften sind die Polyamide geeignet, im Flugzeug- oder Fahrzeugbau gewisse Metallteile zu ersetzen und damit eine Gewichtersparnis zu ermöglichen. Daß Grilon im Gegensatz zu den meisten Thermoplasten die Verbrennung nicht unterhält, ist solchen Anwendungen nur förderlich. Grilon schmilzt ziemlich scharf bei 214°. Die Wärmefestigkeit nach SEV ist mit 6000 kg/cm<sup>2</sup> bei 110° für den elektrischen Apparatbau ohne weiteres ausreichend. Einer Dauerbeanspruchung bei 110° sind jedoch Polyamide nicht gewachsen, wenn sie dem Luftsauerstoff ausgesetzt sind. Es tritt dann eine oxydative Schädigung ein. Unter Luftausschluß, beispielsweise unter Wasser, hat Grilon schon überraschende Stabilität bewiesen, z. B. als Lagermaterial in Niederdruck-Heißwasserpumpen. An der Luft dürften 60-70° die höchst zulässige Dauerbeanspruchung sein.

Die spezifische Wärme von Grilon liegt im Rahmen der übrigen Kunststoffe.

Die Schmelzwärme von etwa 20 cal/g ist als Besonderheit der kristallinen Polymeren bereits erwähnt worden.

Die Wärmeleitfähigkeit von Grilon ist gering, wie bei allen Kunststoffen. Der Wärmeausdehnungskoeffizient ist etwa zehnmal so groß wie bei Metallen. Dieser Umstand verlangt Beachtung, wenn Grilon als Reibungsfläche, beispielsweise in Lagern, verwendet wird und wenn mit dem Auftreten von Reibungswärme zu rechnen ist. Graphitiertes Grilon verhält sich wesentlich besser, indem es etwa die doppelte Wärmeleitfähigkeit und den halben Ausdehnungskoeffizienten besitzt. Trotzdem sollte man das Lagerspiel größer halten, als es bei Metallgleitlagern üblich ist, etwa drei- bis fünfmal so groß, und die Kunststoffschale dünnwandig halten, am besten in eine als Träger dienende Metallschale einspritzen. Solche Lager können bei nicht zu großen spezifischen Lagerbelastungen ungeschmiert laufen. Besser laufen sie in Öl und beinahe ebenso gut in Wasser, Alkohol, Benzin und anderen nicht oder nur schwach quellenden Flüssigkeiten.

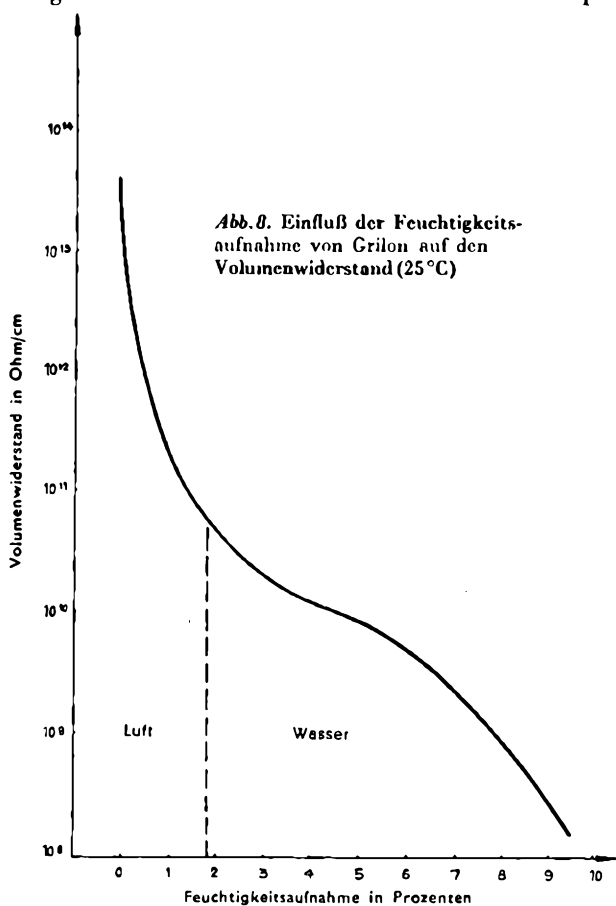
Genauere Härteangaben zu machen, ist vorläufig noch nicht möglich, da die von der Metallprüfung her eingeführten Härteprüfmethoden nicht ohne weiteres auf Kunststoffe übertragen werden dürfen, weil neben der rein plastischen Deformation auch elastische Verformungen auftreten. Eine Härteprüfmethode, die beiden Verformungsarten einwandfrei Rechnung trägt, ist erst in der Entwicklung<sup>7</sup>. Wenn man aber unter Härte in erster Linie die Oberflächenverletzlichkeit verstehen will, so ist die *Vickers*-Härte wohl die brauchbarste

<sup>7</sup> W. KUNTZE, Zusammenfassende Darstellung in *Wiss. Abh. dtsh. Materialprüfungsanstalt*, II. Folge, Heft 1, J. Springer, Berlin 1941.

Prüfung, die bis jetzt mit handelsüblichen Instrumenten gemessen werden kann und die einen einigermaßen verlässlichen Vergleich der Werkstoffe untereinander zuläßt. Etwa die gleiche Härte wie Grilon zeigen Acetylcellulose, Polyvinylchlorid und Celluloid. Etwas härter sind Nylon, Polystyrol, Acrylharze mit 20–25 Vickers-Härtegraden, dann vor allem die Phenolharze und Aminoplaste mit 40–50 Vickers-Härte. Die Vickers-Härte ist jedoch nicht maßgeblich für das Verhalten eines Kunststoffes als Lagerwerkstoff. Hier kann nur die Erprobung im Prüfstand Auskunft geben. Die Eigenschaft der Polyamide, harte Fremdkörper in ihrer nachgiebigen Oberfläche einzubetten und unschädlich zu machen, ist ein besonderer Vorteil dieses Werkstoffes.

Die Festigkeit des Grilons gegen Zug-, Schlag- und Biegebeanspruchung ist hervorragend. In diesen universellen Festigkeitseigenschaften werden die Polyamide von anderen Kunststoffen kaum übertroffen, vor allem deshalb, weil auch in der Kälte keine Versprödung eintritt, wie beispielsweise bei manchen Polyvinylharzen.

Die elektrische Isoliereigenschaft ist vom Feuchtigkeitsgehalt abhängig. Grilon nimmt, wie mehr oder weniger alle Polyamide, an der Luft Feuchtigkeit auf, je nach Formkörper 1,5 bis 4%. Dadurch sinken die im trockenen Zustand guten dielektrischen Eigenschaften ab. Diese Umstände erklären die schwankenden Werte, die man bei der elektrischen Prüfung erhält. Dagegen ist die Isolierfähigkeit des Grilons ausreichend, um es als Träger stromführender Teile zu verwenden. Als Beispiel,



wie die Feuchtigkeitsaufnahme die elektrischen Eigenschaften von Grilon verändert, ist in Abb. 8 die Abnahme des Volumenwiderstandes mit der Wasserabsorption dargestellt. An der Luft nehmen dickwandige Spritzteile aus Grilon etwa 1,5 bis 2,0 % Wasser auf, wobei der spezifische Widerstand von  $10^{14}$  Ohm/cm auf etwa  $10^{11}$  Ohm/cm absinkt. Beim Einlegen von Grilon-Teilen in Wasser erreicht die Quellung 10–11 %. Bei diesem hohen Wassergehalt des Kunststoffes sinkt der Volumenwiderstand unter  $10^8$  Ohm/cm. Ein entsprechendes Verhalten findet man bei der Dielektrizitätskonstante, dem Verlustfaktor und der Durchschlagsspannung.

Die Wasseraufnahme von Grilon an der Luft und im Wasser ist stark von den Dimensionen des Prüfkörpers abhängig. Bei der Quellung in Wasser ist auch die Volumenänderung des Grilon-Körpers zu berücksichtigen. Als grobe Faustregel kann man sich merken, daß für jedes Prozent Wasseraufnahme auch ungefähr mit 1 % Zuwachs der Wandstärke gerechnet werden muß. In vielen Fällen empfiehlt es sich, wenn Grilon unter Flüssigkeiten verwendet werden soll, den Formkörper erst vorzuquellen und dann die genaue Einpassung vorzunehmen. Beim Einsatz von Grilon im technischen Apparatebau muß man sich Rechenschaft darüber geben, daß Grilon – wie übrigens alle Kunststoffe – nicht die Maßhaltigkeit von Metallen besitzt, und wo es auf Einhaltung sehr genauer Toleranzen ankommt, muß man sehr vorsichtig zu Werke gehen. Am besten ist die Maßhaltigkeit bei massiven, gedruckten Körpern, die nach spanabhebenden Verfahren, beispielsweise durch Drehen, recht genau bearbeitet werden können und dann Toleranzen von einigen Hundertstelmmillimetern auch innehalten, wenn sie nicht zu krassen Temperatur- und Klimaschwankungen ausgesetzt sind. Schwieriger ist es bei vorwiegend eindimensional oder flächig ausgebildeten Formkörpern. Hier muß man oft Kunstgriffe anwenden, wie Versteifungsrippen, Verankerungen, Kombination mit Metallen usw., um die Formbeständigkeit zu verbessern.

In chemischer Hinsicht sind die Polyamide und damit auch das Grilon beständig gegen die meisten organischen Flüssigkeiten, wie niedere Alkohole, Äther, Ketone, Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Öle usw. Auch mit verdünnten Alkalien ist Grilon noch verträglich, dagegen wird es durch Säuren – auch verdünnte – geschädigt und sollte mit solchen möglichst nicht in Kontakt gebracht werden. Direktes Gift für Polyamide sind Phenole, Kresole usw., die den Kunststoff in kürzester Zeit auflösen.

Die Polyamide geben dem Anwendungstechniker manch schwieriges Problem auf, das oft nicht auf Anhieb gelöst werden kann. Manchmal sind langwierige Vorstudien nötig, bis es gelingt, den Polyamidkunststoff völlig werkstoffgerecht einzusetzen. Ist das aber dann gelungen, so wird die aufgewandte Mühe in den meisten Fällen durch ganz überraschende Resultate belohnt, und zwar vor allem bezüglich Lebensdauer, Anspruchslosigkeit in der Pflege und Robustheit in der Beanspruchung.

(Schluß folgt)