

Technologie vernetzender Kunststoffe *

Von HANS BATZER

Kunststoff-Forschungslaboratorien der CIBA Aktiengesellschaft, Basel

Summary

A survey discussing the development and the status of the technology of crosslinkable plastics is presented from a synthetic chemists point of view. Continuous or at least automatic procedures and processes are a necessary condition not only for thermoplastic resins, but also for thermosettings, if a product is to be commercially successful. Special attention is given to the physical properties of the monomers and to those properties which depend on the reaction type. The following processes are particularly discussed: trickle impregnation, powder coatings, filament winding and injection moulding. Construction details of some process machines and of apparatus that depend on the cure mechanism (crosslinking) of the endproduct formation are also presented.

Ein signifikantes Merkmal unserer Kulturepoche stellt die Erfassung des Parameters Zeit durch eine historische Betrachtungsweise und ein dadurch beeinflusstes Denken dar. Dabei ist es interessant, daß große Zeiträume durch den jeweils vorherrschenden Werkstoff abgegrenzt werden: So unterscheidet man eine Steinzeit, eine Bronze- und Eisenzeit. In der näheren Vergangenheit differenziert man dann weiter und benutzt andere Kriterien. Allen Zeitabschnitten gemeinsam war die Benützung natürlicher organischer Stoffe, wie Holz, Leder, Wolle, Knochen usw. Neu und in der Entstehungsgeschichte und Herstellungsmethode für unsere Zeit typisch sind die synthetischen organischen Substanzen, von denen die Kunststoffe der verschiedensten Art als Werkstoffe eine stetig steigende Bedeutung einnehmen. Sie ersetzen nicht nur zu einem gewissen Teil andere Materialien, sondern eröffnen durch ihre spezielle Verarbeitungstechnik und Entwicklung neue Möglichkeiten in Form und eigenschaftsbedingter Anwendung; hier sei besonders an den Einsatz in der Technik, wie Elektro- und Elektronikindustrie, Raketentechnik, Bausektor usw., gedacht.

Es ist naheliegend, daß die Maschinen zur Verarbeitung der neuartigen Werkstoffe sich zunächst an bestehende und bekannte Einrichtungen anlehnten, wie sie insbesondere aus der eisen- und metallverarbeitenden Industrie bekannt waren, dabei sollen die spanabhebenden Methoden, wie Drehen, Fräsen, Bohren, Sägen usw., außer Betracht gelassen werden. Der Schlaghammer der Schmiede, der bei der Eisen- und Stahlverarbeitung eine große Bedeutung besitzt, ließ sich für die Kunststoffverarbeitung nicht adaptieren, wohl aber die Walze, die zum folienziehenden Kalander für Thermoplaste wurde. Währenddem sie bei den Metallen nicht nur zur

Herstellung von flächenförmigen Gebilden, sondern auch für Formkörper, Profile usw. zum Einsatz kommt, wird sie bei der Kunststoff-Fertigung praktisch nur für Folien und Filme verwendet. Am Beispiel der Herstellung nahtloser Rohre sieht man leicht, wie sehr die Eigenschaften des jeweiligen Materials im Zustand der Verarbeitung die Technologie beeinflussen: Hier ist es die Mannesmannsche Schrägwalze mit Kern, beim Kunststoff der Extruder mit Ringdüse. Der Extruder mit verschiedenen Düsen, eventuell mit anschließender mechanischer oder pneumatischer Expansion (Reckprozeß bzw. Blasverfahren), ist eine typische Maschine zur Verarbeitung der neuen Werkstoffe. Durch seine kontinuierliche Arbeitsweise kann er die Metallverarbeitung konkurrenzieren, was der Pressmethode für die Amino- und Phenoplaste nicht in dem Maße möglich war; hier wird die Diskontinuität noch durch die notwendige Rücksichtnahme auf die chemische Reaktion während des Verarbeitungsvorganges verstärkt – auf die Bedeutung dieses Faktors soll noch zurückgekommen werden. Extruder und Spritzgußmaschine waren jedoch bis vor kurzer Zeit für die Verarbeitung von Thermoplasten reserviert; gerade diese rationellen Methoden haben im Zeitalter der Massenproduktion und Lohnintensivierung die wirtschaftliche Bedeutung thermoplastischer Kunststoffe im letzten Jahrzehnt mitbeeinflusst und lassen andererseits das langsame Wachstum der «alten» Kunststoffe, die sich während des Pressvorganges durch Polykondensation bilden, erklärlich erscheinen, so lange für diese Stoffe keine andere Verarbeitung gefunden wird. Dies betrifft nur die Herstellung von Formstoffen, denn das Laminieren und Beschichten wie alle anderen Methoden des Oberflächenschutzes lassen sich auch für thermohärtende, also vernetzende Stoffe kontinuierlich einrichten.

Wenn thermoplastische und vernetzende Stoffe nach einer ökonomisch vergleichbaren Methode verarbeitet werden können, so entscheiden nur Endeigenschaften und Preis, und es zeigt sich in diesen Fällen ganz eindeutig der Trend, vermehrt vernetzende Kunststoffe zu benutzen. Damit ergibt sich auch für den Konstrukteur von Verarbeitungsmaschinen die Notwendigkeit, sich mit dem Wesen vernetzender Kunststoffe und der Tatsache, daß außer den physikalischen Vorgängen auch chemische Prozesse mit ihren physikalischen Folgeerscheinungen auftreten, vertraut zu machen, um der Ökonomie durch Schaffung kontinuierlich arbeitender Maschinen entsprechen zu können.

Die Verarbeitungsverfahren werden durch die physikalischen, besonders die rheologischen Eigenschaften

* Vorgetragen am 4. Symposium über makromolekulare Stoffe, Brunnen/Schweiz, 7./8. September 1967.

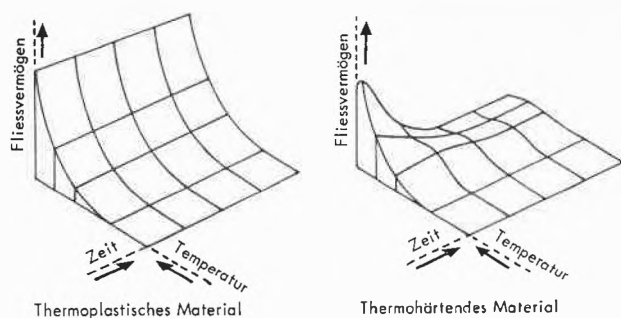


Abb. 1. Dreidimensionale Fließcharakteristiken von thermoplastischen und von thermohärtenden Stoffen (nach J. DELMONTE)

der Stoffe unter den Verarbeitungsbedingungen maßgeblich beeinflusst*. Die Abhängigkeit des Fließvermögens von Zeit und Temperatur wird für thermoplastische und thermohärtende Stoffe in Abb. 1¹ wiedergegeben. Es ist daraus klar ersichtlich, daß die rheologischen Eigenschaften bei Thermoplasten so lange eine Funktion der Temperatur sind, als diese nicht die chemische Struktur verändert (Zersetzungstemperatur). Bei den Duroplasten hingegen überlagern sich zwei entgegengesetzte Effekte. Einerseits bewirkt die Temperaturerhöhung eine Viskositätserniedrigung, andererseits wird die Härtung beschleunigt, was sich in einer Molekülvergrößerung (und damit Viskositätssteigerung) bis zur dreidimensionalen Vernetzung demonstriert. Die Vernetzung ist ein irreversibler Vorgang – wir wollen bei der Definition bleiben, die in einer Vernetzung eine Verknüpfung durch Hauptvalenzbindungen in der Art sieht, daß unlösliche und nicht unzersetzbar schmelzbare, einaggregatige Stoffe entstehen² –, so daß der Zeit-Temperatur-Charakteristik insbesondere im Hinblick auf eine kontinuierliche oder wenigstens automatische Ausgestaltung des Verarbeitungsvorganges besondere Bedeutung zukommt. Die «Schrotprobleme» und die Verwertung von Verarbeitungsabfällen bei vernetzten Kunststoffen, insbesondere wenn sie nicht brennbar sind, stellen schwierige Fragen, die jedoch hier nicht erörtert werden sollen.

Die wichtigsten Methoden, nach denen heute thermohärtende Kunststoffe verarbeitet werden, faßt Tabelle 1 zusammen; eine Einteilung in drucklose Verfahren und solche mit Druck erscheint dabei sinnvoll. Von größerer Bedeutung für die Anwendung ist jedoch die ökonomisch entscheidende Frage, ob sich ein Verfahren kontinuierlich oder zum mindesten automatisch, d. h. arbeitssparend, einrichten läßt.

* Die Behandlung des Themas erfolgte im Hinblick des Zuhörerkreises vom chemischen Standpunkt aus.

¹ J. DELMONTE, *Modern Plastics* 17 (März 1940) 50.

² In neueren Arbeiten wird verschiedentlich der Begriff der Vernetzung durch Hauptvalenzbindung mit anderen «vernetzend» wirkenden Systemen vermischt. Wir halten dies insbesondere bei technologischen Betrachtungen für eine Ursache von Verwirrungen und möchten daher im weiteren Text eine Vernetzung ausschließlich als eine Verbrückung durch Hauptvalenzbindung verstehen. Vgl. z. B. W. KERN, *Kunststoffe* 57 (1967) 465.

Tabelle 1. Verfahren zur Verarbeitung vernetzender Kunststoffe

Verfahrensweise	Verarbeitungsmethode
A. Drucklos	
diskontinuierlich	Gießen Verschäumen Schleudern
teilweise diskontinuierlich	Laminieren a) Papierlaminat b) Glasfaserlaminat Prepregs
kontinuierlich möglich	Beschichten Oberflächenschutz Elektrophorese Pulverlackierung a) Wirbeln b) Flammstutzen c) elektrostatisch Tauchen Träufeln Filament Winding
B. Unter Druck	
diskontinuierlich	Kleben Pressen
semikontinuierlich	Spritzpressen
automatisch einrichtbar	Spritzguß

Bei der Einzelbesprechung sollen nun einige Verfahren herausgegriffen werden, ohne mit der getroffenen Wahl sagen zu wollen, daß diesen Methoden gegenüber den anderen besondere Bedeutung zukommt. Immer muß das Verfahren

- nach den Eigenschaften und dem Verhalten des zur Anwendung kommenden Kunststoffes und
- nach der Form des herzustellenden Körpers ausgewählt werden.

Die diskontinuierlichen Verfahren können ihre Bedeutung immer dort behalten, wo Körper mit speziellen Eigenschaften benötigt werden und in der Eigenschaft/Preis-Relation die Größe über dem Bruchstrich dominiert. Über glasfaserverstärkte Kunststoffe, bei denen als Harzkomponenten thermohärtende Verbindungen, insbesondere Polyester- und Epoxidharze, im Vordergrund stehen, ihre Eigenschaften und Applikationen, wurde in letzter Zeit viel publiziert, und es wurden auch Monographien veröffentlicht⁴. Hier sollen das Träufeln, die Pulverlackierung, das Filament Winding und das Spritzpressen bzw. Spritzgießen als Beispiele herausgegriffen werden. Auf Details für den Spezialisten muß verzichtet werden, vielmehr soll an diesen Beispielen das Charakteristische der Verarbeitung eines thermohärtenden Kunststoffes erläutert werden.

Das Träufeln ist ein Verfahren, das für eine ganz spezielle Verwendung, nämlich für das Imprägnieren von

³ Entnommen der Firmenschrift der CIBA Aktiengesellschaft, Basel. Anwendungsbeispiel für @Araldit Nr. 21.

⁴ Über eine Imprägnierung durch das Träufelverfahren: vgl. W. BENDEL, *ETZ-B* 15 (1963) 600; H. ADAM, *Kunststoffe* 54 (1964) 490; K.-H. LUTZ, *ETZ-B* 18 (1966) 8.

Spulen von Elektromotoren, insbesondere Kleinmotoren, den Gieß- oder Tauchprozeß kombiniert und kontinuierlich ausgestaltet. Das Charakteristikum ist eine genaue Berücksichtigung der Temperatur- und Zeitabhängigkeit der rheologischen Eigenschaften der thermohärtenden Harzkombination, also des Verhältnisses von Imprägnierzeit zu Gelierzeit bei gegebener Temperatur.

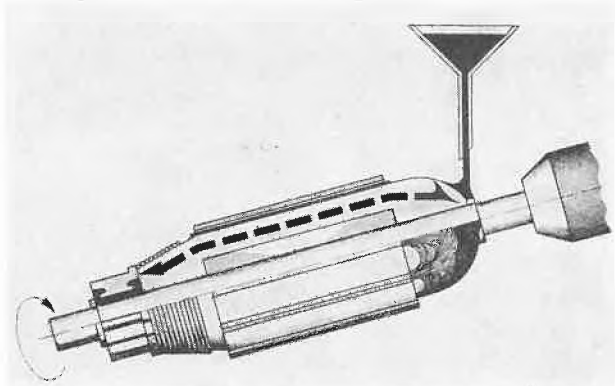


Abb. 2. Schematische Darstellung des Träufelns eines Rotors nach dem Einstromprinzip

Abb. 2 zeigt das Prinzip des Träufelvorganges an einem Rotor, Abb. 3 den analogen Imprägniervorgang an einem Stator³. Die Vorteile einer Imprägnierung mit Isolationsharzen ohne Verwendung von Lösungsmitteln sind offensichtlich. Da zunächst eine niedrige Viskosität, nach der Imprägnierung aber wegen der Beanspruchungen eines Elektromotors eine relativ hohe Wärmebeständigkeit benötigt wird, sind thermohärtende Harzkombinationen, wie Polyester oder Epoxidharze, besonders geeignet. Der Arbeitsablauf der Imprägnierung nach dem Träufelverfahren⁴ setzt sich bei Verwendung von Epoxidharzen aus folgenden Operationen zusammen:

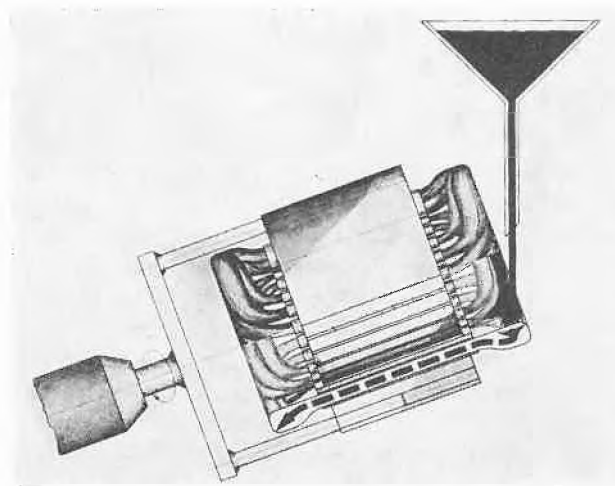


Abb. 3. Schematische Darstellung des Träufelns eines Stators nach dem Einstromprinzip

1. Die Wicklung wird auf 120 bis 130°C aufgewärmt (dies geschieht in einem Ofen durch Infrarotstrahler oder durch Induktions- bzw. Widerstandserwärmung); dabei erfolgt auch eine mehr oder weniger gute Trocknung.
2. Die Wicklungen läßt man um 15 bis 35°C geneigt mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 3 bis 5 m/min (15 bis 20 U/min) um die Längsachse rotieren. Dabei wird die Imprägnierharzmischung achsnahe auf das rotierende Werkstück aufgeträufelt (vgl. Abbildungen 2 und 3). Durch die erhöhte Temperatur wird das Gemisch dünnflüssig, so daß es die Leiterbündel lunkerfrei durchdringen und fehlerfrei isolieren kann.
3. Nach vollständiger Durchtränkung werden die Teile in waagrechter Stellung rotiert, bis die Imprägnierharzmasse geliert, wobei eine Wärmezufuhr je nach der Kombination des Harzes vorteilhaft ist.
4. Eine Nachhärtung bei erhöhten Temperaturen (bis 150°C) verbessert die Eigenschaften, insbesondere die Wärmefestigkeit.

Eine kontinuierliche Anordnung der vier Vorgänge, in die sich das Verfahren gliedert (Vorwärmen, Imprägnieren, Gelieren, Aushärten), und der Operationen in den einzelnen Stufen ist möglich. Maschinen, die die Aufgabe erfüllen, sind auf dem Markt, sollen hier aber nicht besprochen werden.

Als zweite Methode soll das Aufbringen von Schichten für den Oberflächenschutz oder als Isolationsschicht insbesondere auf strukturierten Körpern unter Benutzung von Kunststoffpulvern etwas näher betrachtet werden. Die Oberflächenveredelung besteht grundsätzlich darin, daß man die Körper mit einer gleichmäßigen, porenfreien Schicht, meist einem Kunststoff-Film, umhüllt. Die Lackindustrie hat schon früh Kunststoffe, meist Thermoplaste oder Cellulosederivate, als Rohstoffe gewählt und sie als Lösungen appliziert, da für die bekannten Verarbeitungsmethoden nur flüssige Stoffe geeignet waren (die Schrumpffolie ist eine Verpackungsmöglichkeit, wird aber nicht zur Oberflächenvergütung eingesetzt). Die Notwendigkeit des Verdampfens der Lösungsmittel bringt die Beschränkung, nur in dünnen Schichten blasenfrei auftragen zu können. Negative Einflüsse auf die Unterlagen (z. B. Feuchtigkeit bei Eisen und Stahl) fallen dann weg, wenn es gelingt, Stoffe lösungsmittelfrei aufzubringen. Dies ist grundsätzlich möglich:

- a) Wenn die Kunststoffe in flüssiger Form appliziert werden können. Das ist bei Thermoplasten nur bei erhöhten Temperaturen möglich, was eine genügende Wärmebeständigkeit bei der Erweichungstemperatur bedingt. Von den thermohärtenden Stoffen sind insbesondere solche Substanzen geeignet, die ohne Abspaltung von Molekülen den einaggregativen Überzug bilden, also Kombinationen mit Epoxiden, Polyisocyanaten oder ungesättigten Polyesterharzen. Mit ihnen kann eine lösungsmittelfreie Beschichtung auch in dickeren Lagen erfolgen. Der anschließende

Vernetzungsprozeß bildet dann den wärmebeständigen Überzugsfilm, der unlöslich und meist korrosionsbeständig ist. Diese Methoden sollen nicht besprochen werden.

- b) Wenn der Kunststoff in Pulverform appliziert werden kann. Diese Möglichkeit wurde durch die Erfindung des Wirbelsinterns erstmalig eröffnet und durch andere Verfahren weiter ausgebaut. Alle Verfahren sind für Thermo- und Duroplaste geeignet, so seien speziell PVC-Sorten, Cellulosemischester, Hochdruckpolyäthyl neben Polyamiden, insbesondere Rilsan, dem Polyamid der Aminoundekansäure, und chlorierte Polyäther genannt; von den härtenden Stoffen stehen Polyepoxide im Vordergrund. Die Pulverlackierung umfaßt heute insbesondere folgende Verfahren:

1. Wirbelsintern⁵
2. Flammgespritzen⁶
3. Elektrostatische Beschichtung⁷

1. Wirbelsintern

Durch eine geregelte und auf die Schwere der Körnchen abgestellte Gas-, meist Luftströmung werden im Wirbelbett die einzelnen Körnchen zum Schwimmen gebracht. In diesem Schwebestand verhält sich das Pulver praktisch wie eine Flüssigkeit. Eingebrachte Formkörper werden umspült. Die zu beschichtenden Körper werden vorher über den Erweichungspunkt des zur Anwendung kommenden Kunststoffes erhitzt. Beim Eintauchen in das Wirbelbad schmilzt eine gleichmäßige Schicht Kunststoff an, wobei die Schichtdicke durch die Eintauchdauer und die Wärmekapazität, die Gleichmäßigkeit durch die Tatsache, daß Gas bzw. Luft und die Kunststoffpartikel schlechte Wärmeleiter sind, beeinflußt werden. Nach dem Herausnehmen verursacht die Restwärme oder ein Nachwärmen im Ofen durch Verschmelzen der Teilchen eine gleichmäßige Oberfläche bzw. zusätzlich den Härtungsvorgang. Wichtig ist, daß durch die hohe Viskosität, die beim Thermoplast durch das hohe Molekulargewicht erreicht wird und sich beim Duroplast durch die Härtungsreaktion ergibt, ein Abfließen vermieden wird und eine homogene Schicht resultiert. Der ganze Vorgang läßt sich leicht kontinuierlich gestalten, wie das der Firmenschrift von Knapsack-Griesheim entnommene Schema (Abb. 4) zeigt.

⁵ DBP 933 019 Knapsack-Griesheim, E. GEMMER, Prior. 8. 5. 53. DBP 972 650 Knapsack-Griesheim, E. GEMMER, Prior. 12.12.54. Firmenschrift der Firma Knapsack-Griesheim, daraus auch Abb. 6. H. LANGENBACHER, *Galvanotechn. u. Oberflächenschutz* 5 (1964) Heft 5 und 6.

⁶ Verschiedene Zusammenfassungen von H. REININGER: Über Spritzgeräte, *Metalloberfläche* 18 (1964) 46; über spritzbare Stoffe, *Metalloberfläche* 18 (1964) 77.

⁷ D. ALBRECHT, *Kunststoff-Berater* 12 (1967) 196. R. V. JONES und R. L. REES, *SPE-Journal* 23 (Juni 1967) 80. Firmenschriften der SAMES, Carmaux, Ransburg, CIBA usw.

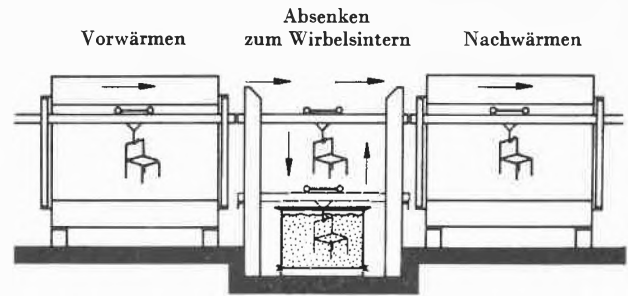


Abb. 4. Horizontalbeschichtungsanlage nach Knapsack-Griesheim (Wirbelsintern)

2. Das Flammgespritzen

ist ein Verfahren, das auch zum Aufbringen von Metall- und Keramikoberflächen dient. Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, daß der aufzubringende Stoff in Pulverform durch eine erhitzte Zone geblasen wird, in der die Teilchen schmelzen, bzw. zum mindesten auf Sintertertemperatur gebracht werden. Diese Wärmezone kann technisch auf verschiedene Art erzeugt werden:

- a) Gasflamme,
- b) Plasmastrahl,
- c) Explosionsenergie im Detonations- bzw. Explosionsgespritzverfahren.

Es kommen Pulver von Metallen, anorganischen, keramischen Materialien und Kunststoffen, und zwar von Thermo- und Duroplasten, zur Anwendung. Die Werkstücke werden meist vorher aufgeheizt; eine Nacherwärmung dient zur Glättung der Oberfläche und gegebenenfalls zur Ausreaktion, wobei häufig die Flamme allein bei abgestellter Pulverzufuhr verwendet wird.

Die apparative Lösung besteht darin, daß das Pulver in einem Gasstrom und die die Flamme tragenden oder nährenden Gase in einem als Pistole bezeichneten Gerät gemischt und auf die zu behandelnde Oberfläche geschleudert werden. Bei Verwendung einer Gasflamme wird das Gasgemisch, z. B. Wasserstoff und Sauerstoff, getrennt zugeführt, gezündet und das aufgewirbelte Pulver durch die Flamme geblasen, wobei das Intervall zwischen Fließ- und Zersetzungstemperatur berücksichtigt werden muß. Beim Plasmabrenner wird ein neutrales Gas durch einen Flammenbogen gepreßt (die stiftförmige Kathode ist aus Wolfram, die Anode ist die wassergekühlte Wandung der Einschnürungsdüse), wobei das erhitzte beschleunigte Gas als hell leuchtender Plasmastrahl aus der Düse austritt. Die Fluggeschwindigkeit der Spritzpartikel im Plasmastrahl beträgt etwa 220 m/sec bei einer Temperatur des Trägergases von wahrscheinlich 8000 bis 10000 °C, bei einer mit Acetylen und Sauerstoff betriebenen Gaspistole mit 2600 °C maximaler Betriebstemperatur etwa 60 m/sec. Die Erwärmung und Beschleunigung der Partikel kann auch durch Verpuffung geeigneter Substanzen erzeugt werden; die erreichbaren Temperaturen sind vergleichsweise niedriger.

3. Die elektrostatische Beschichtung

ist ein Verfahren zum Aufbringen von Schichten auf eine (auch kalte) Oberfläche, indem Pulver mit Hilfe eines elektrischen Feldes aufgetragen wird. Eine pulverisierte, elektrisch nicht leitende, trockene Substanz wird zerstäubt, mit Druckluft durch eine Düse geblasen und mittels hochgespanntem Gleichstrom (50 bis 150 kV) aufgeladen. Die geerdeten Teile (sie müssen aus leitendem Material sein), die in die Wirkungszone kommen, werden nun bepudert, wobei meist unabhängig von der Spritzrichtung eine gleichmäßige Belegung erfolgt; dies ist gegenüber dem Flammgespritzen ein bedeutender Vorteil. Hat das Werkstück eine Temperatur über dem Erweichungs- oder Sinterpunkt des Materials, so können dicke Schichten aufgebracht werden. Bei kalten Körpern haftet das aufgestäubte Pulver um so besser an der Oberfläche, je höher der spezifische Widerstand des Materials des zu beschichtenden Körpers ist. Die Bepuderung bleibt mehrere Stunden haften; in dieser Zeit muß durch Erwärmen die Deckschichtbildung durch Zusammenfließen der Teilchen und bei Duroplasten zusätzlich die Härtingsreaktion erfolgen. (Das elektrostatische Aufbringen kann auch zur Bepuderung allein – etwa mit Talkum – verwendet werden.) Der Vorgang kann wie meistens auch das Flammgespritzen diskontinuierlich oder kontinuierlich in Anlagen entsprechend dem Wirbelsintern durchgeführt werden.

Formkörper aus Glasfaser-verstärkten Kunststoffen finden immer größeres Interesse, da ihre Materialeigenschaften Anwendungen erschlossen haben, die früher für Kunststoffe außer Betracht fielen. Die hohen Festigkeitswerte, insbesondere die Zugfestigkeit der Glasfaser längs der Faserachse, gibt bei entsprechender Anordnung der «Armierung» bemerkenswerte Daten:

	Spezifisches Gewicht g/cm ³	Zugfestigkeit kg/mm ²	Festigkeit Gewicht cm × 10 ⁶
Stahl	7,8	200	2,5
Glasfaser-gewickelter Körper 80% Glas	2	100–120	5–6

Es ist also nicht weiter verwunderlich, daß man sich viel mit der Kombination Glasfaser und Kunststoff beschäftigt hat, wobei insbesondere die Anwendung von Duroplasten, wie Epoxidharzen und Polyestern, an Bedeutung gewonnen hat. Eine große Zahl von Monographien⁸ und Detailpublikationen sind erschienen. Eine kontinuierlich ausgestaltbare Methode der Applikation, die durch entsprechende geometrische Anordnung der Glasfasern deren hohe Zugfestigkeit auszunutzen ge-

⁸ H. HAGEN, *Glasverstärkte Kunststoffe*, Verlag Springer, 1961; W. BEYER, *Glasverstärkte Kunststoffe*, Verlag Hanser, 1963; Vortragstexte der Jahrestagungen der Arbeitsgemeinschaft verstärkte Kunststoffe, *Kunststoffe* 55 (1965) 3, 56 (1966) 818.

stattet, ist das *Präzisions-Faden-Wickelfahren* oder *Filament Winding*⁹, das als neuartige Technik etwas näher betrachtet werden soll.

Unter dem Präzisions-Fadenwickelfahren versteht man das Umwickeln eines Kerns mit vorgespannten, in Kunststoff getränkten Fäden oder Bändern, meist aus Glasfasern. Das Bedecken des Kerns wird nach einem geometrischen Muster in der Weise vorgenommen, daß die hohe Zugfestigkeit der Glasfasern, bezogen auf die Beanspruchung des hergestellten Hohlkörpers, voll ausgenutzt werden kann.

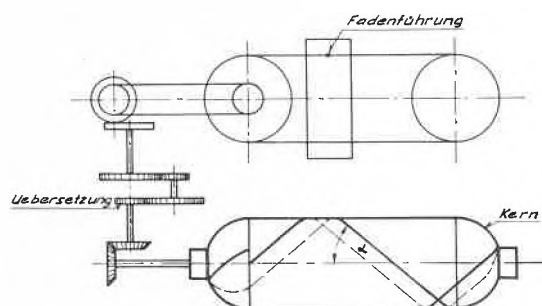


Abb. 5. Schraubenförmiges oder biaxiales Wickeln

Die einfachste Ausführung einer Wickelmaschine ermöglicht das Aufbringen durch schraubenförmiges oder biaxiales Wickeln, hierbei kann – wie aus Abb. 5 ersichtlich ist – mittels einer Übersetzung der Winkel α zwischen 15° und 90° variiert werden. Die Glasfäden werden nach einer Hin- und Herbewegung um einen Betrag, der der Bandbreite entspricht, verschoben; so kann der Kern vollständig überdeckt werden. Eine Laboratoriumsmaschine, die nach diesem Prinzip arbeitet, zeigt Abb. 6.

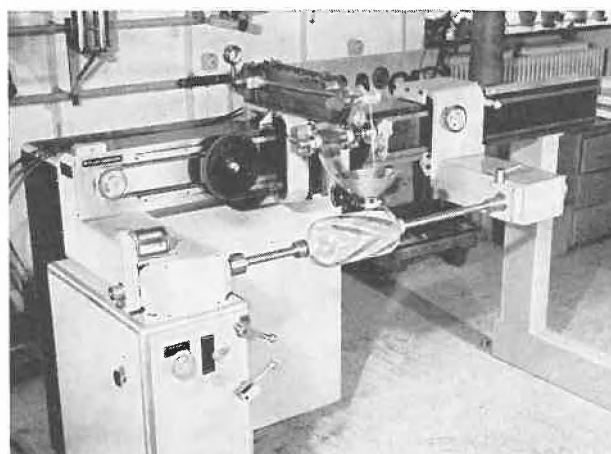


Abb. 6. Wickelmaschine Typ W-1 von McCLEAN-ANDERSON. Anwendungstechnisches Laboratorium des Departementes Kunststoffe der CIBA AG, Basel

⁹ D. V. ROSATO und C. S. GROVE, *Filament Winding*, New York/London/Sydney 1964; P. ZOLLER, *Techn. Rdsch.* 1964, Nr. 25, W. KUHN, *Kunststoffe* 55 (1965) 375.

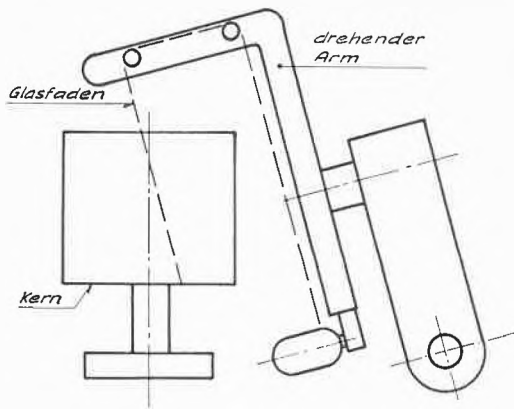


Abb. 7. Wickelmaschine mit rotierendem Arm

Ein anderes System ist das Wickeln von Pol zu Pol, das sehr kleine Wickelwinkel ermöglicht. Bei der Maschine mit rotierendem Arm, die schematisch in der Abb. 7 dargestellt wird, dreht sich der Kern langsam um seine Achse, während der Arm mit dem imprägnierten Faden um den Körper rotiert. Aus diesen Beispielen ist die Variationsmöglichkeit des Verfahrens ersichtlich, dessen Vorgang sich grundsätzlich in die fünf Operationen unterteilt:

1. Herstellen und Präparieren des Kernes.
2. Umwickeln des Kernes mit imprägnierten Fäden.
3. Gelieren und Aushärten der Harze.
4. Entformen des Wickelkörpers und eventuelle Bearbeitung.
5. Prüfen.

Außer dem Wickelvorgang ist die Frage nach der Herstellung und Präparierung des Kernes sehr interessant, da dadurch auch die Operation 4, das Entformen, betroffen wird. Feste Kerne werden bei der Rohrfabrikation und beim Bau von Konen benutzt und erlauben das kontinuierliche Ausgestalten der Fertigung. Zu den festen Formen zählen auch zusammensetzbare, z. B. aus Segmenten bestehende Kerne, die zum Teil aus raffiniert ausgeklügelten Leichtmetallkonstruktionen für sehr große Wickelkörper bestehen. Muß der Kern aus einem Hohlkörper mit kleiner Öffnung entfernt werden, so müssen lösliche oder verflüssigbare Kerne verwendet werden. Dafür eignen sich z. B. Salzmischungen, mit wasserlöslichen Bindern und Sand hergestellte Körper, aus Thermoplasten hergestellte Hohlkerne, die entweder innerhalb des Körpers verbleiben oder nach dem Aushärten ausgeschmolzen werden, eutektische Metall-Legierungen usw. Weitere brauchbare Kernmaterialien zu finden, ist eine lohnenswerte Aufgabe.

Wird von einem Gas- oder Flüssigkeitsdruckbehälter absolute Dichtigkeit verlangt, so ist die aus Glasfäden und dem als Bindemittel dienenden Kunststoff allein bestehende Hülle häufig nicht genügend. Es werden daher vor dem Wickeln Einlagen auf den Kern gebracht,

die nach dem Entformen als Dichtungsmaterial im Hohlkörper verbleiben. Es werden hierfür meist Gummi- oder Thermoplastfolien vorgeschlagen, die nach den verschiedensten Methoden aufgebracht werden können. So werden bereits Druckkessel, Transport- und Druckbehälter nach dem Filament-Winding-Verfahren hergestellt.

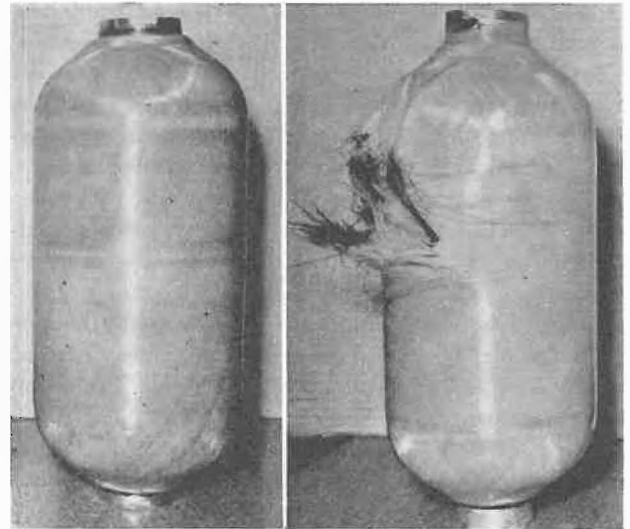


Abb. 8. Druckbehälter von 15 mm Durchmesser und 3 mm Wandstärke, alternierend gewickelt, rechts nach dem Bersten bei 250 atü

Abb. 8 zeigt einen Druckbehälter von 15 cm Durchmesser mit metallischen Verschlußteilen, welcher in je drei Lagen mit einem Winkel von 25° und 90° gewickelt wurde und im zylindrischen Teil eine Wandstärke von 3 mm besitzt. Bei 250 atü wurde er zum Bersten gebracht. Außer dem Behälterbau, der wegen seines günstigen Gewichts-Druckbeanspruchungs-Verhältnisses insbesondere für Spezialeinsätze, z. B. im Raketenaufbau, Anwendung findet, werden als bevorzugte Applikationen die Herstellung von Rohren insbesondere für Ölleitungen genannt – da diese Rohre nicht der Elektrokorrosion unterliegen – sowie für die Elektroindustrie; hier werden die guten mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Formkörper beim Bau von Isolatoren, Schaltergehäusen, Löschkammern usw. ausgenützt.

Zum Abschluß der Einzelbesprechung der speziellen Verfahren sei kurz auf das *Spritzgießen*¹⁰ von Duroplasten eingegangen, das als besonders rationelle Arbeitsmethode neue Absatzgebiete für die thermohärtenden Kunststoffe zu erschließen beginnt. Die Spritzgußmaschine ist in den Konstruktionsmerkmalen für Thermo- und Duroplaste gleich. Wenn aber die Charakteristik des Fließverhaltens in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur für diese zwei Kunststofftypen (Abb. 1) betrachtet

¹⁰ B. BIELFELDT, H. HADEBALL, W. LOHMANN, W. SCHOENTHALER und K. NIEMANN, *Kunststoffe* 56 (1966) 177, 263, 346; B. BIELFELDT, *Plastverarbeiter* 17 (1966) 541; D. R. LIPPARDT, *Modern Plastics* 44 (Juli 1967) 114; *Kunststoff-Berater* 11 (1966) 26.

Tabelle 2. Eigenschaften von thermoplastischen und thermohärtenden Kunststoffen

Kunststoff	Dichte	Schlagzähigkeit	Kerbschlagzähigkeit	E-Modul	Formbeständigkeit
	g/cm ³	cm kg/cm ²	cm kg/cm ²	kg/cm ²	nach MARTENS °C
		DIN 53453	DIN 53453	VSM 77111	DIN 53458
Polypropylen	0,906	ohne Bruch	etwa 5	12 000–13 000	40
6,6-Polyamid	1,14		20–40	17 000–19 000	55–60
Polycarbonat	1,20	ohne Bruch	> 20	22 000–25 000	120
Melaminharz Melopas MD*	1,60	8–11	etwa 2	110 000–140 000	135
Harnstoffharz Cibanoïd HSD*	1,60	9–12	etwa 1,8	100 000–130 000	110
Epoxidharz Araldit GL 128*	1,75	9–12	etwa 5	150 000	125
Diallylisaphthalat-Preßmasse	etwa 1,8	6–7	3–4	etwa 170 000	> 200

* Handelsprodukte der CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

wird, so erkennt man, daß insbesondere im Hinblick auf die Irreversibilität des Härtungsvorganges speziell auf die Stelle in der Maschine geachtet werden muß, in der das Material verflüssigt wird und zur Injektion kommt: Ist es zu lange in dieser Zone, so beginnt die Härtung, es wird zu viskos oder blockiert die Schnecke, bei zu schnellem Durchsatz entsteht keine homogene Schmelze, was sich auf Qualität und Aussehen des Formteiles auswirkt. Eine genaue Temperatur-Zeit-Einstellung des Härtungsablaufes muß also vom Chemiker für den Stoff reproduzierbar erreicht und vom Konstrukteur berücksichtigt werden. Dies ist der heute zur Verfügung stehenden Regeltechnik durchaus mit der nötigen Differenzierbarkeit möglich, wenn der Chemiker die Reaktionskinetik seines Stoffes kennt und beherrscht. Von der Maschinenseite aus wurde der heikle Punkt, den Spritzzylinder so zu konstruieren, daß die Masse nicht vorzeitig aushärten kann, durch drei Maßnahmen angegangen:

1. Konstruktion einer Schnecke spezieller Geometrie.
2. Temperaturregulierung mit großer Temperaturkonstanz in den Segmenten (meist mittels Umlauftemperierung).
3. Regelung des Funktionsablaufes während des Zyklus auf 1/10 sec genau (meist elektronisch durch Digital-Timer).

Diesem Aufwand von der mechanischen Seite steht die Forderung zur Einhaltung enger Spezifikationen von der chemischen Seite gegenüber, die insbesondere bei schnellhärtenden Kombinationen nicht einfach realisierbar und reproduzierbar sind.

Tabelle 2 gibt einen Vergleich der Eigenschaften von Formkörpern, welche aus Thermo- oder Duroplasten nach dem Spritzgußverfahren¹¹ hergestellt wurden. Der Vorteil des thermogehärteten Stoffes in der Formstabilität demonstriert sich im E-Modul. Die Chemikalien- und Lösungsmittelbeständigkeit sind beim einaggreatigen, vernetzten Kunststoff im allgemeinen besser als beim thermoplastischen. Eine Verwendung vernetzender Kunststoffe bzw. vernetzter Formkörper entspricht also

¹¹ Verarbeitet mit Spritzgußautomat Meiki-Bucher RJ-75 in der Anwendungstechnischen Abteilung der CIBA.

dem allgemeinen Trend nach erhöhter Wärmebeständigkeit, besserer Maßhaltigkeit, geringem Schwund, hoher Chemikalienbeständigkeit und geringer Wasseraufnahme, wobei häufig die Klebefähigkeit und relativ gute elektrische Eigenschaften die Palette zum Vorteil ergänzen.

Zur Herstellung von vernetzten Stoffen bedient man sich aller Reaktionen, die zur Bildung von Makromolekülen geeignet sind, also der Polymerisation, Polyaddition und Polykondensation. Zum Schluß sollen noch die Einflüsse der Chemie der härtenden Stoffe auf ihre Technologie behandelt werden.

Die Polymerisation kann zur Bildung vernetzter Stoffe nur dann eingesetzt werden, wenn mindestens di- oder polyfunktionelle Verbindungen mitverwendet werden, wobei deren zweite Funktionalität nicht von der gleichen Art sein darf wie die erste. So werden Mono-vinyl- oder Acrylverbindungen z.B. mit einer Epoxidgruppe, die nach dem Additionsmechanismus, oder mit einer Methylolgruppe, die durch Kondensation weiterreagieren kann, in Polymerisate eingebaut, die im Oberflächenschutz Anwendung finden. Beim Produzenten wird das Makromolekül durch Polymerisation der Doppelbindung aufgebaut, die zweite Funktionalität benutzt der Verbraucher, der mit ihrer Hilfe den vernetzten Stoff erhält, hier den Lösungsmittel- und chemikalienbeständigen Überzug. Diese Kombinationen haben nur zur Herstellung flächenartiger Gebilde – also bei Körpern geringer Dicke – Anwendung gefunden. Eine Verwendung der Polymerisation allein zur Herstellung von vernetzten Körpern scheint bis heute keinen Eingang in die Technik gefunden zu haben, wohl aber die Anwendung von Lösungen linearer Polymerer im gleichen oder ähnlichen Monomeren (z.B. zur Herstellung von prophetischen Körpern nach dem Gießverfahren). Durch die Zumischung des Polymeren wird der Reaktionschwund vermindert; dieser und die Exothermie des Reaktionsablaufes stehen einem Einsatz der Polymerisationsreaktion im besonderen für die in der Tabelle 1 genannten Verfahren entgegen. In den letzten zwanzig Jahren konnte nur eine Methode technisch erfolgreich entwickelt werden. Sie besteht in der Synthese ungesättig-

ter Polyester, die mehrmals im Molekül Malein- bzw. Fumarsäureestergruppen enthalten, die dann leicht mit anderen Monomeren eine Kopolymerisation eingehen und dadurch gestatten, die Vernetzungsdichte zu regulieren. Die ungesättigten Polyesterharze¹² sind nun technisch die bedeutungsvollsten, die mittels der Polymerisationsreaktion in den einaggregativen Zustand übergeführt werden können. Der größte Teil der «Polyreaktionen» zum Aufbau des Moleküls wird dabei vor der Verarbeitung durchgeführt, so daß die Schrumpfung in noch erträglichem Maße bleibt und die Reaktion in der Art gesteuert werden kann, daß viele Verfahren der Tabelle 1 zur Anwendung kommen können. Von besonderer Bedeutung ist die Kombination der ungesättigten Polyesterharze mit Glasfasern, wo sie zusammen mit den Epoxidharzen die Einführung dieses neuen Werkstoffes in erster Linie ermöglichten. Sie werden aber u. a. auch als Laminier-, Gieß-, Tauch-, Träufel-, Wirbelsinter-, Filament-Winding-Harze sowie als Grundstoffe für Spritzguß- und Preßmassen genannt. Neben den erwähnten, durch die Polymerisation bedingten, unvermeidbaren Nachteilen bestehen auch große Vorteile, nämlich die Tatsache, daß die Reaktion ohne Bildung flüchtiger Reaktionsprodukte, die entfernt werden müssen, abläuft. Solche Produkte gibt es hingegen bei der Polykondensation. Nach diesem Reaktionstyp werden die meisten klassischen Harze hergestellt, die u. a. als Laminierharze, Preßmassen und Klebstoffe in großen Mengen Verwendung finden; von spezieller Bedeutung sind die Methylolverbindungen der Phenole, des Harnstoffes und der Triazine. Das bei der Vernetzungsreaktion sich bildende Wasser stellt besondere Probleme für die Chemie und Technologie des Verfahrens. Ein Teil des Reaktionswassers läßt sich durch Vorreaktion entfernen; dann kann aber auch durch Auswahl des Füllstoffes und durch Einstellung des Verarbeitungsvorganges das Entstehen von Wassertropfen bzw. Dampfblasen weitgehend vermieden werden. Mit der Vergrößerung der Formteile bzw. der zu verklebenden Flächen bei undurchlässigem Material wachsen die Schwierigkeiten. Dies ergibt eine große Beschränkung in der Anwendung des Spritzgußverfahrens, wie sie bei Thermoplasten selbstverständlich nicht besteht. Der größte Vorteil dieser Verbindungsklasse liegt jedoch in ihrem relativ niedrigen Preis. Die neuen Verbindungen, wie die Polyimide, die Polybenzimidazole und die Polychinazolindione, die ebenfalls durch Polykondensation entstehen, verlangen wegen ihren hohen Schmelzpunkten eine eigene Technologie, die bisher ihre Anwendung auf den Oberflächenschutz bzw. auf die Isolierung beschränkte. Die Makromoleküle werden darüber hinaus meist linear ausgebildet, die Unlöslichkeit und thermische Beständigkeit sind durch die Konstitution der Grundbausteine bedingt.

¹² Grundlegende Patente: AP 2 195 362 (Prior. 21.5.36); AP 2 255 313 (Prior. 6.8.37) C. ELLIS.

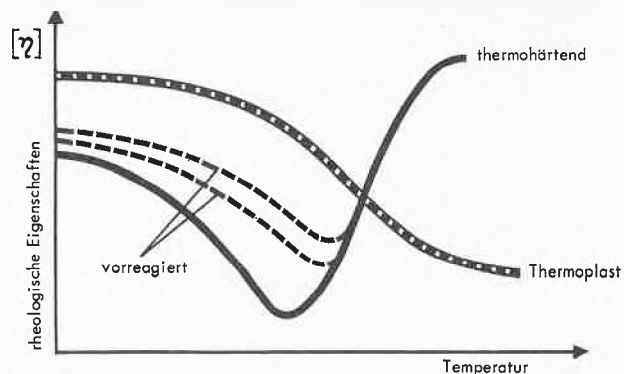


Abb. 9. Schematische Darstellung der Beziehung zwischen rheologischen Eigenschaften und Temperatur für thermohärtende und thermoplastische Kunststoffe

Die technologische Schwierigkeit des Einsatzes der Polyadditionsreaktion zur Herstellung vernetzter Formkörper liegt vor allem in der Exothermie der Reaktion. Der Vorteil, daß das ganze Verfahren praktisch nur mit geringer Dichteänderung verknüpft ist, wird durch die starken Wärme- und Abkühlungsdilatationen in Frage gestellt. Man hilft sich hier dadurch, daß man die Zahl der aktiven Gruppen durch Vorreaktionen herabsetzt, z. B. den Epoxygehalt von 8 auf 4 Epoxyäquivalente/kg reduziert. Wie die Fließcharakteristik der Abb. 1 zeigt, verschieben wir damit gewissermaßen den Parameter Zeit. Die Abb. 9 zeigt nochmals schematisch die rheologischen Eigenschaften von Thermo- und Duroplasten in Abhängigkeit von der Temperatur, wobei der für Duroplaste wichtige Zeitfaktor als optimales betrachtet wurde. Lassen wir eine Substanz, die mehr als eine additionsfähige Gruppe besitzt, mit einem Unterschuß des als Härter verwendeten Stoffes reagieren, und zwar in einem solchen Mengenverhältnis und unter solchen Reaktionsbedingungen, daß ein immer noch schmelzbarer Stoff entsteht, so ergibt sich ein neues Zwischenprodukt, das mit diesem oder einem anderen Härter unter Bildung eines Formkörpers zur Ausreaktion gebracht werden kann. Seine entsprechenden rheologischen Eigenschaften sind ebenfalls in Abb. 9 schematisch wiedergegeben, wobei hier auf die bedeutungsvolle Frage, ob und unter welchen Bedingungen der ansteigende Ast der Kurve nach rechts oder links verschoben ist, nicht eingegangen werden soll. Experimentell läßt sich z. B. folgendes beobachten: Wird ein konventionelles Epoxidharz (Araldit CY 205) mit Hexahydrophthalsäure direkt ausgehärtet und in einem zweiten Versuch zunächst mit einem Teil des Anhydrides umgesetzt und mit dem Rest in einer zweiten Stufe ausgehärtet (die Reaktionszeiten und -temperaturen waren identisch), so zeigt das Produkt des ersten Versuchs eine höhere Umwandlungstemperatur und einen höheren Schubmodul im kautschukelastischen Bereich (Dämpfung praktisch null) als der vorreagierte Körper, was eindeutig auf eine niedrigere Vernetzungsdichte schlie-

Tabelle 3. Reaktionsabhängige Eigenschaften, die die Technologie beeinflussen

Eigenschaft	Reaktion zur Bildung des vernetzten Formkörpers		Polyaddition
	Polymerisation	Polykondensation	
Flüchtige Reaktionsprodukte	nein	ja	nein
Schrumpfung	ja	ja	nein
Exothermie beim Reaktionsablauf	ja	nein	ja
Reaktionstemperatur	kalt und heiß	heiß	kalt und heiß
Einkomponentensystem	ja	ja	möglich im allge- meinen nein
Variationsmöglichkeit der Struktur	groß	klein	groß
Beispiele	ungesättigte Polyester	Methylolverbindungen Phenole, Harnstoff, Triazin	Epoxide Isocyanate

ßen läßt. Der zeitliche Ablauf und die Reaktionsführung als Ganzes haben also auf die technologisch wichtigen Eigenschaften einen großen Einfluß (im dargestellten Fall eine Verbreiterung des Temperaturbereiches im Anwendungsgebiet). Über experimentelle Ergebnisse und die sich daraus ergebenden Folgerungen über Reaktionen von Epoxiden mit verschiedenen Härtern und die Abhängigkeit der Eigenschaften der entstandenen Formkörper von der Geschichte wird demnächst ausführlicher berichtet werden. – Dieses ebenfalls sehr variations- und kombinationsfähige Vorgehen eröffnet weitere Möglichkeiten, das genannte zentrale Problem der Verarbeitung von vernetzenden Kunststoffen zu lösen, nämlich kontinuierliche Methoden zur Anwendung zu bringen.

Zusammenfassend kann man feststellen: Bei den thermoplastischen Kunststoffen werden die Methoden ihrer Verarbeitung lediglich durch ihre physikalischen Eigenschaften, speziell durch die Umstände des Überganges des einen Aggregatzustandes in den anderen, bedingt; hierin entsprechen sie den Metallen. Bei den thermohärtenden Stoffen spielen diese Parameter primär ebenfalls eine entscheidende Rolle, dann werden sie aber dominiert durch chemische Reaktionen, die während der

Verarbeitung ausgelöst werden müssen, um Formkörper der gewünschten Endigenschaften zu erhalten. Die drei genannten Reaktionstypen beeinflussen in verschiedener Art die für die Verarbeitungstechnik wichtigen Voraussetzungen, von denen die Tabelle 3 eine Auswahl wiedergibt. Soll also der vernetzende Kunststoff eine Renaissance erleben – und diese kann mit gutem Grunde erwartet werden –, so muß der Ingenieur, Konstrukteur und Regeltechniker seine differenziertesten Methoden mit den Arbeiten und Erkenntnissen der Chemiker kombinieren; dabei muß er nicht nur im engsten Rahmen typenkonforme Ausgangsharze herzustellen in der Lage sein, sondern auch die chemischen Vorgänge während des Fertigungsprozesses zum Formkörper beherrschen. Nur im Hinblick auf diese Tatsache war es vielleicht gestattet, einen synthetisch arbeitenden Chemiker mit einem Übersichtsreferat über Technologie vernetzender Kunststoffe zu beauftragen. Darüber hinaus steht beim Jubilar, zu dessen Ehren das Symposium abgehalten wurde, und bei einem Großteil der Hörer die Chemie im Vordergrund.

Zum Schluß möchte ich vielen Kollegen und Mitarbeitern, insbesondere Herrn Dr. E. FORSTER, für kritische und anregende Gespräche meinen herzlichen Dank sagen.