

# Die mechanische Verarbeitung von thermoplastischen Polymeren<sup>[\*\*]</sup>

Von Turner. Alfrey<sup>[\*]</sup>

Die räumliche Anordnung der Polymermoleküle in einem Gegenstand ist von größter Wichtigkeit für sein mechanisches Verhalten. Es gibt inzwischen Verfahren, um die Polymermoleküle räumlich zu orientieren, z. B. das Verstrecken von Folien und das Spritzgießen in Formen mit rotierendem Kern.

## 1. Einleitung

Die mechanische Verarbeitung von thermoplastischen Polymeren umfaßt einen weiten Bereich von Prozessen. Einige Vorgänge wie Extrusion und Spritzgießen werden bei hohen Temperaturen ausgeführt, wobei sich die Polymeren wie viskoelastische Flüssigkeiten verhalten. Bei anderen Prozessen, beispielsweise dem Blasen von Flaschen und der Vakuumverformung, wird die Form nur geringfügig verändert, so daß sie bei Temperaturen durchgeführt werden können, bei denen sich die Polymere wie viskoelastische Festkörper verhalten. Manche thermoplastische Polymere lassen sich bei noch tieferen Temperaturen verarbeiten (unterhalb der Glasübergangstemperatur bei amorphen Polymeren, unterhalb des Schmelzpunktes bei kristallinen Polymeren), und zwar durch Prozesse, die dem Walzen, Schmieden und Ziehen von Metallen ähneln. Bei einigen Prozessen wird ein kristallisierbares Polymeres in einem metastabilen, unterkühlten, amorphen Zustand bearbeitet; die Kristallisation erfolgt dann während der mechanischen Deformierung.

Der Hauptgrund für einen jeglichen Verarbeitungsvorgang ist natürlich die Überführung des Polymeren in eine gewünschte geometrische Form. Ein weniger offensichtliches, aber äußerst wichtiges Merkmal, das gleichzeitig festgelegt wird, ist die räumliche Anordnung der Polymermoleküle im hergestellten Gegenstand. Dazu gehören die Orientierung in amorphen Polymeren, die Morphologie und Orientierung in kristallinen Polymeren und die Phasengeometrie in Multiphasensystemen, wie beispielsweise bei gemischten Materialien (Verbundstoffen, Schichtstoffen) und Schäumen.

Die physikalischen Eigenschaften und das Verhalten der hergestellten thermoplastischen Gegenstände hängen von der Molekülstruktur (die sich hauptsächlich während der Polymerisation bildet) und von der räumlichen Anordnung der Polymermoleküle ab (die während der Verarbeitung festgelegt wird).

## 2. Amorphe Thermoplaste

Betrachten wir zunächst den Einfluß der molekularen Orientierung in amorphen Thermoplasten am Beispiel von ataktischem Polystyrol. Bei Raumtemperatur ist nicht orientiertes Polystyrol

spröde, glasartig und amorph. Einachsrig (in einer Richtung) orientiertes Polystyrol ist stark *anisotrop*. In Richtung der Orientierung kann es eine hohe Zugfestigkeit und eine hohe Dehnbarkeit haben sowie widerstandsfähig gegen umweltbedingte Haarrissbildung unter Belastung und Rissbildung sein<sup>[1]</sup>. Dagegen ist es in der Querrichtung noch schwächer und empfindlicher gegen Spannungsrißbildung als nicht orientiertes Polystyrol<sup>[2]</sup>. Die Zugfestigkeit in der Orientierungsrichtung nimmt mit höherem Orientierungsgrad gleichmäßig zu, während die Bruchdehnung auf ein Maximum ansteigt und dann abfällt.

Eine Orientierung der Moleküle ist bei den meisten mechanischen Verarbeitungsprozessen nicht zu vermeiden; das Orientierungsmuster wird zum Teil durch die *Prozeß-Kinematik* gesteuert – die Kräfte und Bewegungen, denen das Polymere während der Verarbeitung ausgesetzt ist. Die *Auswirkungen* der Orientierung können vorteilhaft oder nachteilig sein; dies hängt von der Orientierungsrichtung in bezug auf die Belastung ab, die während des Gebrauchs auftritt. Eine eingeleitete, kontrollierte Orientierung kann eine wertvolle Hilfe sein, um optimale Eigenschaften und optimales Verhalten zu erreichen. Vorteilhafte Effekte bei unkontrollierter Orientierung sind zufälliger Natur; normalerweise ist dies die Ursache für schwache Stellen und Brüche. Die kontrollierte molekulare Orientierung bei verarbeiteten polymeren Gegenständen kann einachsrig, zweiachsrig oder „gekreuzt“ sein.

Fasern und Einzelfäden sind beim Gebrauch in der Hauptsache Zug- und Biegespannungen ausgesetzt; deshalb wird die einachsige Orientierung ein zufriedenstellendes mechanisches Verhalten erbringen. In natürlichen Fasern wie Baumwolle und Seide sind die Moleküle orientiert, und die meisten synthetischen Fasern werden während der Herstellung kontrollierter einachsiger Orientierung unterworfen.

Abgesehen von Fasern und Einzelfäden werden die meisten thermoplastischen Gegenstände während des Gebrauchs in vielen Richtungen verstreckt. Bei Folien, Blättern (Bogenware) und dünnwandigen Gefäßen sind zweiachsige Verstreckungen üblich. Deshalb ist bei solchen Gegenständen die einachsige Orientierung oft von Nachteil, während die zweiachsige oft zum Vorteil gereicht. Zweiachsrig orientierte Polystyrolblätter (Bögen) (z. B. 3:1 in beide Richtungen bei 110°C verstreckt) sind in der Bogenebene in allen Richtungen reißfest und zäh. Zugfestigkeit, Schlagzähigkeit und Beständigkeit gegen Spannungsrißbildung sind sehr viel besser als bei nicht orientiertem Polystyrol<sup>[3]</sup>. Zweiachsrig verstrecktes, hoch schlagfestes Polystyrol zeigt verbesserte Festigkeit und Schlagzähigkeit sowie erhöhten Widerstand gegen Ermüdung.

Eine „gekreuzte“ molekulare Orientierung wurde von *Cleemann* erzielt, indem er den Kern der Gießform während des

[\*] Dr. T. Alfrey  
The Dow Chemical Company  
Midland, Michigan 48640 (USA)

[\*\*] Nach einem Vortrag anläßlich der Eröffnung des Midland Macromolecular Institute in Midland, Michigan (USA) am 29. September 1972. Der Text wird auch in der Zeitschrift „International Journal of Polymeric Materials“ und in *H.-G. Elias: Trends in Macromolecular Science* (Midland Macromolecular Monographs, Vol. 1) bei Gordon & Breach, New York-London, erscheinen.

Spritzgießens von dünnwandigen Polystyroltrommeln rotieren ließ<sup>[4]</sup>. Dadurch entsteht innerhalb der Wand eine unterschiedliche molekulare Orientierung ähnlich wie in querverleimtem Sperrholz. Dies führte zu einer dreifach höheren Rundfestigkeit und zu einer zehntausendfachen Verlängerung der Zeit bis zum Bruch in einer Bruchspannungsprüfung, bei welcher die Trommeln mit Getreide- oder Motorenöl gefüllt und unter Druck gesetzt wurden. Solche Trommeln mit gekreuzter molekularer Orientierung eignen sich als Material für die maschinelle Herstellung von Flaschen. Die Flaschen haben überlegene mechanische Eigenschaften.

### 3. Kristalline Thermoplaste

Die molekulare Orientierung ist auch für kristalline Polymere von Bedeutung, wenn auch ihr Verhalten nicht genau dem von glasartigen amorphen Polymeren entspricht. So hat z. B. Kresser<sup>[5]</sup> berichtet, daß die Zugfestigkeit von Polypropylen bei steigender einachsiger Orientierung systematisch anwächst (etwa auf das Vierfache), während die Bruchdehnung systematisch abfällt. Für jeden Verwendungszweck ist der optimale Orientierungsgrad ein Kompromiß, bei welchem sowohl die Festigkeit als auch die Zähigkeit in Betracht gezogen werden müssen. Überdies kann bei kristallinen Polymeren die Orientierung auf zwei grundsätzlich verschiedenen Wegen eingeführt werden:

1. Eine kristallisierte Probe kann bei einer Temperatur verstreckt werden, die über der Glasübergangstemperatur, aber unter dem Schmelzpunkt der Kristalle liegt. Dies erfordert eine starke Umordnung der ursprünglichen Kristallmorphologie.
2. Ein geschmolzenes Polymeres kann orientiert und anschließend zur Kristallisation gebracht werden. Die Kristallmorphologie derart behandelter Proben und die daraus resultierenden physikalischen Eigenschaften unterscheiden sich von denen, die man erhält, wenn bereits kristallines Polymeres verstreckt wurde.

Clark und Garber<sup>[6]</sup> haben nachdrücklich auf die Auswirkungen der mechanischen Verarbeitung auf die Morphologie und die Eigenschaften von kristallinen Polymeren hingewiesen, besonders bei geblasenen Folien, spritzgegossenen Teilen und gesponnenen Fasern. Beispielsweise zeigt geblasene Polyoxymethylenfolie eine durch Bündelkeime initiierte („Shishkebab“) Morphologie und eine viel höhere Dehnung als sphärolithisches Polyoxymethylen. Durch Spritzgießen von Polyoxymethylen erhält man eine „Haut-Kern“-Struktur: Die obere Schicht ist aus multiplen Keimen unter hoher Scherbelastung während des Füllens gebildet worden; es folgt nach dem Füllen der Preßform ein nach innen gerichtetes Wachstum von verdrillten Lamellen, und schließlich kristallisiert ein sphärolithischer Kern.

### 4. Folien

Saranfolie wird bei ihrer Herstellung als Blase zweiachsig orientiert, und zwar unterhalb des kristallinen Schmelzpunktes. Das geschmolzene (aber kristallisierfähige) Polymere wird als Schlauch extrudiert und rasch auf Temperaturen unterhalb des Kristallisationsbereiches abgeschreckt. Dieser metastabile,

unterkühlte, amorphe Schlauch läuft zwischen zwei Haltewalzen in eine Zone aus Schaum mit eingeschlossener Luft. Hier wird der Schlauch in Maschinenrichtung und dem Umfang nach verstreckt, was die Kristallisation einleitet. Dieses Material, ein zweiachsig orientierter, kristalliner, dünnwandiger Schlauch, läuft über zusammenlaufende Walzen und Haltewalzen und wird entweder aufgeschlitzt oder als flacher Schlauch aufgewickelt. Die Orientierung in Maschinenrichtung kann größer, gleich groß oder kleiner gemacht werden als die Orientierung in Richtung des Umfangs, indem man die mechanischen Veränderlichen in der Schaumzone entsprechend steuert. Die mechanischen Eigenschaften in den beiden Richtungen sowie die Schrumpfeigenschaften können ausgeglichen oder nicht ausgeglichen werden, je nachdem, wie es für spezifische Anwendungen verlangt wird<sup>[7]</sup>.

Derartige Blasenverfahren gehören zu einer Klasse von Prozessen, die einer mechanischen Gesamtanalyse zugänglich sind – nämlich solchen, an denen rotationssymmetrische Membranen beteiligt sind<sup>[16]</sup>. Diese Klasse umfaßt sowohl die Verarbeitung in Einzelansätzen, z. B. bei der Vakuumverformung, als auch Versuche zur kontinuierlichen Verarbeitung. Alle diese Ansätze, ob diskontinuierlich oder kontinuierlich, haben gemeinsame Merkmale – nämlich die Geometrie rotationssymmetrischer Oberflächen und die Gleichungen für den Gleichgewichtszustand rotationssymmetrischer Membranen.

Die Richtungen der „Längen-“ und „Breitenkreise“ sind aufgrund ihrer Symmetrie ebenfalls Hauptrichtungen der Spannung und Dehnung (sowie auch der Krümmung). Die dritte Hauptrichtung befindet sich senkrecht zur Oberfläche; die Spannung in dieser Richtung kann gleich Null gesetzt werden. Die Spannung an einem beliebigen Punkt wird somit durch zwei Komponenten beschrieben:  $\sigma_M$  und  $\sigma_H$ <sup>[\*]</sup>. Diese Hauptspannungen sind bei den betrachteten Prozessen überall größer als Null. Da wir es im allgemeinen mit großen Deformationen von nahezu inkompressiblem Material zu tun haben, ist es am einfachsten, den Zustand der Deformation mit Hilfe von zwei Haupt-Dehnungsverhältnissen  $\lambda_M$  und  $\lambda_H$  zu definieren. Wenn die Materialeigenschaften einfach sind, läßt sich die mechanische Gesamtanalyse im voraus abschätzen, indem man die geometrischen Gesetze, die Gleichungen für den Gleichgewichtszustand und die Materialeigenschaften miteinander kombiniert. Bei der Saranfolienherstellung, bei welcher während der Deformation eine Kristallisation stattfindet, ist dies unmöglich. Trotzdem kann man eine mechanistische Gesamtanalyse durchführen, wenn man unter stationären Bedingungen folgendes mißt: a) den Luftdruck in der Blase, b) die Maschinenspannung, c) den Längenskreis  $r(z)$  und d) den Ort eines sich bewegenden Teilchens entlang dem Längenskreis als Funktion der Zeit.

Mit diesen Werten kann man dann aus den Gleichungen für den Gleichgewichtszustand die Spannungen  $\sigma_M(z)$  und  $\sigma_H(z)$  berechnen. Die Dehnungsverhältnisse  $\lambda_M$  und  $\lambda_H$  lassen sich ebenfalls für jeden Punkt der Dehnungszonen berechnen. Nun können die  $\sigma$ -Werte und die  $\lambda$ -Werte in den entsprechenden Ebenen aufgetragen und mit den gerichteten physikalischen Eigenschaften des Produktes korreliert werden.

Einige thermoplastische Polymere können bei relativ niedrigen Temperaturen hergestellt werden, und zwar durch Methoden, die denen der Metallverarbeitung ähneln (kristalline Polymere

[\*] Index M: „Längenskreise“, Index H: „Breitenkreise“.

unterhalb ihres Schmelzpunktes, amorphe Polymere unterhalb ihrer Glasübergangstemperatur). Diese Tieftemperaturverarbeitung, wie das Kaltwalzen<sup>[8]</sup>, Ziehen<sup>[9]</sup> und „Schmieden“ (Warmverformen)<sup>[10]</sup>, bewirken auf jeden Fall eine größere Orientierung, welche wiederum das mechanische Verhalten der hergestellten Teile stark beeinflusst. Bei der Tieftemperaturverformung muß sich das Polymere in einer geschmeidigen Art und Weise verformen, anstatt zu brechen. Dies schließt viele thermoplastische Materialien aus; manchmal kann jedoch eine mechanische Vorbehandlung einen unbrauchbaren Thermoplast in einen brauchbaren umwandeln. Beispielsweise ist Polystyrol zu spröde zum Kaltwalzen, *orientiertes* Polystyrol kann jedoch kaltgewalzt und weiter orientiert werden<sup>[8]</sup>.

## 5. Vielphasensysteme

In Vielphasensystemen, wie zusammengesetzten Materialien und Schäumen, ist ein anderer Aspekt der räumlichen Anordnung zu beachten, und zwar die geometrische Verteilung der Phasen, die sich während der Verarbeitung ausbildet.

Der Gebrauch von gemischten Fasern mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften geht bis in alte Zeiten zurück; vor einigen Jahren ist der Einfluß der Fasergeometrie intensiv untersucht worden<sup>[12]</sup>. In Verbundmaterial mit gewobener Einlage hängen die Eigenschaften der Einlage von den mechanischen Eigenschaften der Faser, der Matrix und der geometrischen Anordnung innerhalb der Einlage ab; für die Eigenschaften des Verbundes sind die anisotropen Eigenschaften der einzelnen Lagen und ihre geometrische Anordnung im Verbund verantwortlich. Die geometrische Anordnung der Fasern ist in biegsamen Verbundstoffen wie Autoreifen ein ebenso entscheidender Faktor wie in Verbundstoffen mit starrer Struktur.

Die Phasengeometrie ist auch in laminaren Schichtstoffen (Verbundstoffen) von Bedeutung. Einige Schwertschmiede hämmerten in der Vergangenheit abwechselnd Schichten von hartem und weicherem Stahl zusammen, wobei sie Klingen erhielten, die eine scharfe Schneide hatten und doch stark und bruchfest waren<sup>[13]</sup>. Heute werden viele thermoplastische Mehrschichten-Kunststoffe hergestellt, die Kombinationen von Eigenschaften aufweisen, welche von keinem der Bestandteile allein erreicht werden. So kann es in Folien, die abwechselnd „harte“ und „weiche“ Schichten enthalten, zu einer gegenseitigen mechanischen Verstärkung der Schichten kommen. Dünne Schichten mit hohem Modul sowie geringer Dehnung, zwischen dünnen Schichten mit hoher Dehnung eingelagert, ergeben keinen Querbruch, sondern erleiden eine starke geschmeidige Verformung, wenn der Verbund belastet wird<sup>[14]</sup>. Solch ein geschichteter Verbund hat sowohl einen hohen Modul als auch eine hohe Bruchdehnung; man benötigt viel mehr Arbeit bis zum Bruch als bei jeder einzelnen Schicht. Es ist möglich, Vielschichten-Plastikfolien herzustellen, die mehrere hundert parallele Schichten enthalten, und zwar durch Koextrusion aus der Schmelze. Die geometrische Anordnung der Phasen in solch einer Vielschichtenfolie wird durch das

Fließverhalten während des mechanischen Herstellungsvorgangs gesteuert. Eine Methode dafür beschrieben Schrenk et al.<sup>[11]</sup>. Mehrere geschmolzene Polymere werden als radiale Schichten in den Raum zwischen zwei ineinandergestellten Zylindern gepumpt, während man den inneren oder den äußeren Zylinder oder beide rotieren läßt. Das geschmolzene Polymere bildet dann schraubenförmige Linien von verschiedener Steigung, und die ursprünglich dicken radialen Schichten werden zu dünnen spiralförmigen Schichten auseinandergezogen. Die endgültige Schichtenverteilung in dem schlauchartigen Film hängt in vorhersehbarer Weise von der Geometrie der Zufuhr-Düse, den Volumenverhältnissen der Polymeren sowie den Winkelgeschwindigkeiten der beiden drehbaren Oberflächen ab.

Schließlich stellen die polymeren *Schäume* ein breites Spektrum von Mehrphasensystemen dar, deren Eigenschaften sowohl von der Phasengeometrie als auch von den Materialeigenschaften der festen Polymeren abhängen. Geschäumte Polymere können vom elastischen Zustand über den halbfesten (z.B. Polyäthylen) bis zum festen reichen<sup>[15]</sup>. Sie können hohe oder niedrige Dichten aufweisen, offene oder geschlossene Zellen haben, linear oder vernetzt sein, amorph oder kristallin. Man kann sie direkt als Endprodukte einsetzen oder in Strukturen einbauen wie in Schichtplatten, wobei ihre einzigartige Dichte vorteilhaft ist.

In den letzten Jahren sind viele Fortschritte beim Verständnis der molekularen Struktur der Polymeren sowie bei der gesteuerten Synthese von erwünschten molekularen Strukturen erzielt worden. Molekulargewichtsverteilungen, Ausmaß der Stereoregularität, Verteilung der Copolymerblöcke und damit verwandte molekulare Merkmale sind für die mechanischen Eigenschaften äußerst wichtig. In vielen Fällen jedoch ist die übermolekulare Struktur, die anschließend durch mechanische Einwirkungen erhalten wird, von ebenso großer Bedeutung für das Verhalten eines gefertigten Gegenstandes.

Eingegangen am 15. Juni 1973 [A 987]  
Übersetzt von Dr. Horst Wieder, Wolfschlugen

- [1] K. J. Cleereman, H. J. Karam u. J. L. Williams, *Mod. Plast.* 30, Nr. 5, S. 119 (1953).
- [2] L. J. Broutman u. F. J. McGarry, *J. Appl. Polym. Sci.* 9, 609 (1965).
- [3] L. S. Thomas u. K. J. Cleereman, *SPE (Soc. Plast. Eng.) J.* 28, Nr. 4, S. 2, Nr. 6, S. 9 (1972).
- [4] K. J. Cleereman, *SPE (Soc. Plast. Eng.) J.* 23, Nr. 10, S. 43 (1967); 25, Nr. 1, S. 56 (1969).
- [5] T. O. Kresser: *Polypropylene*. Reinhold, New York 1960.
- [6] E. S. Clark u. C. A. Garber, *AIChE Materials Eng. and Sci. Div., Biennial Conference* 1970.
- [7] W. R. R. Park: *Plastics Film Technology*. Reinhold, New York 1969.
- [8] L. J. Broutman u. R. S. Patil, *Polym. Eng. Sci.* 11, 165 (1971).
- [9] H. L. Li, P. J. Koch, D. C. Prevorsek u. H. J. Oswald, *J. Macromol. Sci. (Phys.) B* 4, 687 (1970).
- [10] K. F. Wissbrun, *Polym. Eng. Sci.* 11, 28 (1971).
- [11] W. J. Schrenk u. T. Alfrey, Jr., *ACS Symposium on Coextruded Plastic Films, Fibers, and Composites*, Boston, April 1972.
- [12] J. E. Ashton u. J. C. Halpin: *Primer on Composite Materials*. Technomic Publishing Company, Stamford 1969.
- [13] G. Slayter, *Sci. Amer.* 206, Nr. 1, S. 124 (1962).
- [14] W. J. Schrenk u. T. Alfrey, Jr., *Polym. Eng. Sci.* 9, 393 (1969).
- [15] R. E. Skochdopole, *Encycl. Polym. Sci. Technol.* 3, 80 (1965).
- [16] T. Alfrey, *Appl. Polym. Symp.* 17, 3 (1971).