

Wir haben uns an Kunststoffe gewöhnt, sie rosten oder korrodieren nicht, können bruchfest sein und dauerhaft eingefärbt werden. Für viele Anwendungsbereiche sind sie weitaus besser geeignet als Metalle; beispielsweise ist im Flugzeug- und Fahrzeugbau ihre Leichtigkeit von Vorteil, denn diese bewirkt unmittelbar eine Treibstoffeinsparung. Als Verpackungen sind Kunststoffe besonders gut geeignet, da sie luftdicht, transparent, unzerbrechlich und chemikalienresistent sind. Die Bauindustrie wurde durch Kunststoffe revolutioniert; sie verrotten nicht wie Holz, sie rosten nicht wie Eisen und sie brauchen keinen Schutzanstrich. In der Medizin erhöhen Kunststoffprodukte die Sicherheit: Keimfreie Einwegspritzen, -schläuche und -beutel können nach Gebrauch ohne Infektionsrisiko verbrannt werden. Schließlich wäre die moderne Kommunikations- und Unterhaltungselektronik ohne Kunststoffe völlig undenkbar.

Diese in der Praxis gestellten vielfältigen Anforderungen erzwingen eine Vielzahl von polymeren Werkstoffen mit unterschiedlichsten Eigenschaftsspektren.

Um die Anwendungsbreite dieser Werkstoffe zu erweitern, sind chemische Modifizierungen der Standardpolymere notwendig. Standardkunststoffe

Kunststoff-modifizierung

Eine Methode zur Gewinnung neuartiger Produkte

Von Gudrun Schmidt-Naake

wie Polypropylen, Polyethylen und Polystyrol können mit diesen Verfahren diversifiziert und höherwertigen Anwendungen zugeführt werden, ohne daß neue Monomerbausteine oder Polymerisationsverfahren erforderlich sind.

Unter chemischer Modifizierung von Polymeren sind alle chemischen Reaktionen an bereits fertigen Kunststoffen zu verstehen. Wichtige technische Anwendungen von chemischen Umsetzungen an Makromolekülen sind z.B. die Vulkanisation, das Ver-

netzen von Kautschuk mit Schwefel oder Peroxiden und die Herstellung von teilvernetzten Polyvinylalkoholen, die als Emulgatoren breite Anwendung finden, oder die Herstellung von Ionenaustauschern.

Modifizierungen werden in Lösung oder dispergierter Form durchgeführt. Alternative Technologien zur lösungsmittelfreien Modifizierung von Polymeren sind die reaktive Extrusion und tribochemische Reaktionen. Unter reaktiver Extrusion versteht man Umsetzungen in der Schmelze. Mit tri- ➤

bochemischen Reaktionen werden Reaktionen am Festkörper, die durch Einwirkung mechanischer Energie hervorgerufen werden, bezeichnet.

Polymermodifizierung in einer Schwingmühle

Nur wenige systematische Untersuchungen sind bisher über mechanochemisch induzierte Polymermodifizierungen und Feststoffpolymerisationen bekannt.

Die tribochemischen Umsetzungen an fertigen Kunststoffen führen zu interessanten Eigenschaftsänderungen. Dabei werden Löslichkeit, thermisches Verhalten, Chemikalienresistenz, Quellungsfähigkeit, Zugfestigkeit, Elastizität und Plastizität beeinflusst.

Im Sonderforschungsbereich (SFB 180) der TU Clausthal „Konstruktion verfahrenstechnischer Maschinen bei besonderen mechanischen, thermischen oder chemischen Belastungen“ wurde gemeinsam mit dem Institut für Maschinenwesen eine hochbeschleunigende Schwingmühle entwickelt, die als Reaktor für die Verarbeitung von Feststoffen und Feststoff-/Flüssigkeitsgemischen dient. Dabei erfolgen simultan mit der Zerkleinerung und Vermischung der Reaktionskomponenten mechanochemisch induzierte Reaktionen an den Kunststoffen.

Es werden Amplituden von 0,75 bis 3,0 mm bei Beschleunigungen bis zum 84-fachen der Erdbeschleunigung verwirklicht. Diese Mühle ermöglicht erstmalig, die Beschleunigung als völlig neuen Parameter in die Betrachtung mechanochemischer Polymerreaktionen einzubeziehen.

Der hohe mechanische Energieeintrag bewirkt eine homolytische Spaltung der Polymerketten, d.h. Bildung von Radikalen und damit in Anwesenheit von geeigneten Monomeren eine radikalische Feststoffpolymerisation. Im Ergebnis entstehen Pfropf- und Blockcopolymere.

Um das Eigenschaftsprofil der Polymere gezielt zu variieren, ist der kontrollierte Molmassenabbau eine weitere sehr interessante Einsatzmöglichkeit einer Schwingmühle. Der Mahlprozeß dauert maximal eine Stunde.

Untersucht wurde der zeitabhängige Schwingmahlabbau [1] von Homopolymeren wie Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polyethylen, Polyvinylchlorid und verschiedenen kommerziellen Styrolcopolymeren bei Variation der Betriebsbedingungen (Reaktionstemperatur, Amplitude, Beschleunigung, Kugelfüllgrad, Kugelgröße usw.).

Die Parameter der Schwingmühle wirken sich auf die Geschwindigkeit der tribochemischen Umsetzung (Abbau und Modifizierung) aus. Der Einfluß der Temperatur ist geringer, er hängt natürlich von der Größe der Aktivierungsenergie der jeweiligen Reaktion ab. Bei den Polymeren ist zu beachten, ob die Reaktion oberhalb oder unterhalb der Glasempertemperatur stattfindet.

Bild 1 zeigt schematisch die in der Mühle möglichen chemischen Reaktionen zur Polymermodifizierung, die verwendete Reaktionsmühle und die Molmassenverteilungen während des Abbauprozesses.

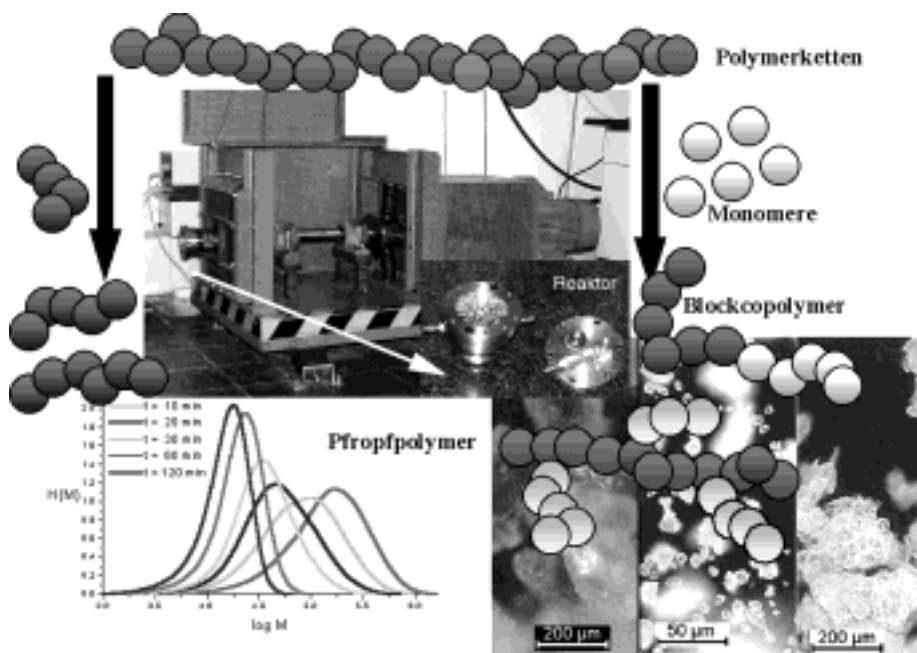


Bild 1: Mechanochemische Polymermodifizierung in einer Schwingmühle

Durch mechanochemische Polymersynthese [2], d.h. durch Schwingmahlung von Polymeren (z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Styrolcopolymeren) in Gegenwart von Monomeren wie z.B. Acrylsäure entstehen neuartige Kunststoffe mit interessanten mechanischen Eigenschaften, verbunden mit außerordentlich hoher Wasseraufnahme. Der Einbau von Monomeren mit sauren Gruppen kann zur besseren Anfärbbarkeit von Polyolefinen (Polyethylen, Polypropylen) oder zur Erzeugung von Polyelektrolyten genutzt werden.

Polymermodifizierung in der Schmelze

Alle Thermoplastverarbeitungsverfahren beginnen mit dem Aufschmelzen von Granulat oder Pulver in einem Extruder, der nach dem Fleischwolfprinzip funktioniert. Reaktionen an Polymeren in der Schmelze werden bei der Verarbeitung im Knetter (diskontinuierlich) und im Extruder (kontinuierlich) durchgeführt.

Bei der reaktiven Extrusion werden chemische Prozesse wie Polymersynthese und Modifizierung der Kunststoffe durch chemische Umsetzungen mit Extrusionsprozessen wie Schmelzvorgang, Bildung von Polymermischungen (Blends), Veränderung der übermolekularen Strukturen und Verformung zu gewünschten Formkörpern miteinander gekoppelt. Voraussetzung ist allerdings, wenn der Extruder auch gleichzeitig zum chemischen Reaktor werden soll, daß die Reaktionskomponenten und eventuelle Katalysatoren und Zusätze unter den vorgegebenen Bedingungen mischbar sind, eine weitgehende homogene Schmelze bilden und die thermische Zersetzung noch nicht beginnt. Wichtig dabei ist die Kontrolle der Molmassen, um einen Polymerabbau möglichst zu vermeiden. **Bild 2** zeigt den verwendeten Doppelschneckenextruder.

In den letzten 15 Jahren ist die Entwicklung der reaktiven Extrusion zunehmend mehr auch auf industrielles Interesse gestoßen. Seit 1980 liegen mehrere hundert Patente auf diesem Forschungsfeld vor, besonders auf dem Gebiet der Herstellung von Polymerblends mit kontrollierter Struktur und Morphologie, wobei gleichzeitig die Verträglichkeit durch chemische Umsetzungen an den Komponenten der Polymermischungen gesteigert wird. Unterschiedliche Polymere sind fast ausnahmslos nicht miteinander mischbar.

Ziel unserer Forschung ist es, die Kombination von verschiedenen Polymeren durch Synthese sogenannter Mischungsvermittler zu ermöglichen. Mit Polymerblends, die auch als „Kunststofflegierungen“ bezeichnet werden, kann man in neue Eigenschaftskombinationen wie z. B. von Wärmeformbeständigkeit, Festigkeit, Steifigkeit, leichte Verarbeitbarkeit usw. vordringen. Blends können mehr als die Summe der Einzelkomponenten, falls es gelingt, die verschiedenen Polymere in der physikalisch optimalen Mikrostruktur ineinander zu verteilen.

Unsere Arbeiten basieren dominierend auf Reaktionen an Styrolpolymeren mit reaktiven funktionellen Gruppen in der Seitenkette unter Erhalt des Makromolekülgerüsts.

Ausführlich wurde von uns die Umsetzung von Maleinsäureanhydrid [3], das im Polystyrol eingebaut ist, mit niedermolekularen Verbindungen wie Alkoholen und sekundären Aminen untersucht. Diese Produkte senken durch den Weichmachereffekt der langen Seitenketten die Schmelztemperatur und können damit die Verformbarkeit erleichtern.

Verwendet man primäre Amine, so erhält man Kunststoffe mit Imidstrukturen in der Seitenkette, die gezielt erhöhte Wärmeformbeständigkeit, ▶

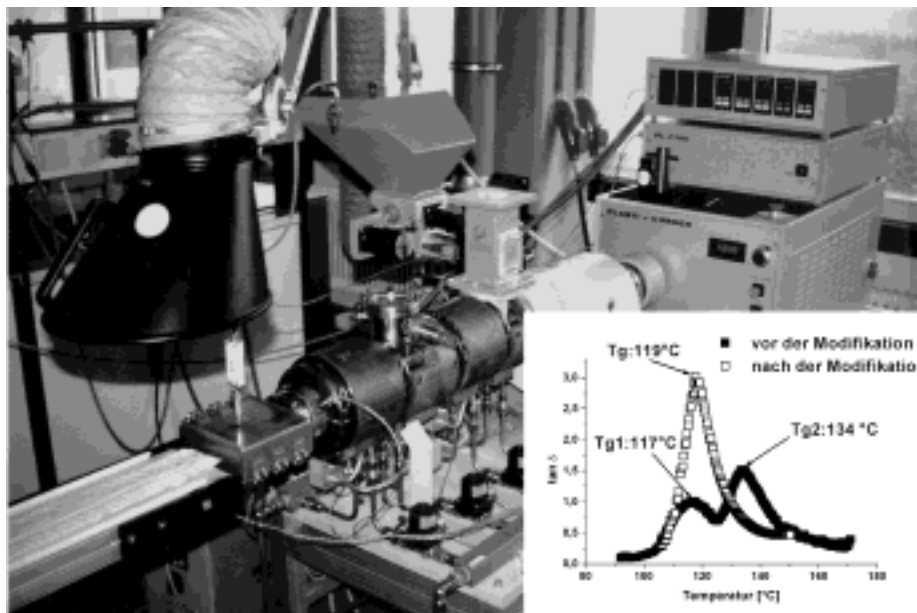


Bild 2: Doppelschneckenextruder und rheologisches Verhalten: Verlustfaktor ($\tan \delta$) in Abhängigkeit von der Temperatur führt zu Glastemperaturen (T_g)

hohe Haftung auf metallischen Oberflächen und gute Elektroisolationseigenschaften zeigen.

Bei der Umsetzung mit Aminosäuren entstehen Polymere, die in der Seitenkette aliphatisch oder aromatisch gebundene Säuregruppen tragen.

Diese Polymere können durch Salzbildung z.B. mit Natronlauge in wasserlösliche neuartige Polyelektrolyte überführt werden, die als Dispergierhilfsmittel und Verdicker eingesetzt werden können.

Chemische Umsetzungen an der Nitrilgruppe von kommerziellen Styrolcopolymeren (SAN) führen zu interessanten, bisher nur wenig untersuchten reaktiven Heterocyclus-Strukturen. Solche Polymere können zur Herstellung von Blends und Verbundwerkstoffen eingesetzt werden, wo durch chemische Reaktionen die Dispergierung und Phasenanbindung nichtmischbarer Komponenten erreicht wird.

Ziel unserer Arbeiten [4] ist die Synthese von Polymischungsvermittlern, die z. B. zur Bildung von thermodynamisch stabilen Blends aus SAN mit Polyamiden, Polycarbonaten und Polyestern einsetzbar sind. Mit derartigen „reactive-blending“-Verfahren können neuartige Eigenschaften erzielt werden, die aus den Blendkomponenten und deren Mischungsverhältnis nicht vorhersehbar sind.

Durch Umsetzung von SAN mit niedermolekularen Stoffen, wie z.B. mit verschiedenen Aminoalkoholen entstehen ringförmige Oxazolin-Bausteine in der Seitenkette, wie es schematisch in **Bild 3** dargestellt ist.

Die Reaktionen laufen bei 190 °C in der Schmelze in Gegenwart eines Katalysators mit hohen Umsätzen ab.

In unseren Versuchen wird der Reaktionsverlauf in Abhängigkeit von der Konzentration und Art der niedermolekularen Additive, der Katalysator-

konzentration und der Reaktionsbedingungen untersucht. Weiterhin wird die Nutzung der entstandenen reaktiven Zentren, das heißt der cyclischen Strukturen in der Seitenkette zur Pfropfpolymerisation oder als Grundlage für Beschichtungen und Reaktivanstriche näher betrachtet. Dabei kann entweder die neue Struktur selbst reagieren oder als Träger von anderen reaktiven Gruppen dienen.

Die erzeugten neuen Materialien werden hinsichtlich ihrer thermischen, morphologischen und rheologischen Eigenschaften charakterisiert.

Polymerelektrolytmembranen für Brennstoffzellen durch strahlungsinduziertes Pfropfen

Polymermodifizierungsreaktionen können auch an Polymerfilmen und Folien vorgenommen werden. Die Einführung reaktiver Gruppen

in die Seitenkette kann den spezifischen Einsatz als Membranen z.B. in Trennverfahren ermöglichen. Eine sehr aktuelle Problematik ist in diesem Zusammenhang die Entwicklung von Polymerelektrolytmembranen (PEM) für Brennstoffzellen.

Die Brennstoffzellen gelten als die Schlüsselemente einer künftigen Energieversorgung. Diese innovative Zukunftstechnologie ist prinzipiell für mobile Anwendungen (z.B. in Automobilen, Schiffen, Bahn, Laptops, Handys usw.) und für stationäre umweltfreundliche Energieversorgung (z.B. von Gebäuden und Industrieanlagen) von großem Interesse. Prognosen der Automobilindustrie erwarten allein in Deutschland einen Bedarf an Brennstoffzellen für ca. 5 Millionen Fahrzeuge (ca. 10 % des Bestandes) bis 2010.

Für die mobilen Anwendungen wird die Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (PEMFC) infolge ihrer hohen volumetrischen und gravimetrischen Leistungsdichte mit einer Arbeitstemperatur um 100 °C dominieren. Ein Vergleich von wasserstoffbetriebenen PEMFC mit Verbrennungsmotoren zeigt einen etwa 10 % höheren Wirkungsgrad.

In **Bild 4** ist das Funktionsprinzip einer PEMFC gezeigt; die Elektroden werden durch einen protonenleitenden Elektrolyten getrennt. Zur Anode wird der Wasserstoff herangeführt und zur Kathode der Sauerstoff. Das Reaktionswasser entsteht dabei an der Kathode. Viele Einzelzellen werden zu einem Stapel (stack) in Serie geschaltet.

Das größte Problem von wasserstoffbetriebenen Brennstoffzellenfahrzeugen ist die Wasserstoffspeicherung und die dazu notwendige Infrastruktur. Ein wesentlicher Fortschritt für mobile Anwendungen ist die direkte elektrochemische Oxidation von Methanol in der Brennstoffzelle (Direkt-Methanol-Brennstoffzelle, DMFC).

Die marktbeherrschenden Hauptlieferanten von Membranen für PEMFC (Nafion®) sind DuPont de Nemours, Asahi Chemicals und Dow Chemical. Diese Perfluor-Sulfonsäure-Membranen kosten derzeit 500 US\$/m² bzw. 150 US\$/kW ▶

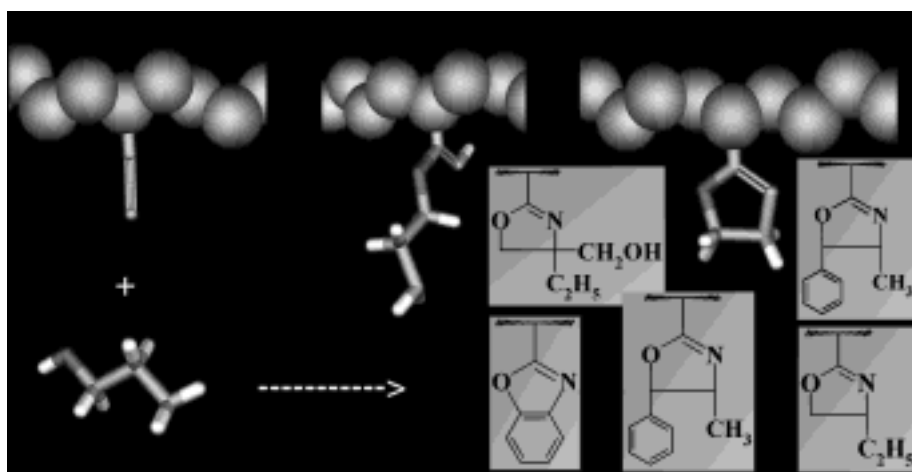


Bild 3: Polymermodifizierung von SAN mit Aminoalkoholen unter Bildung von Oxazolinstrukturen

bezogen auf die Leistung, so daß die PEM einen erheblichen Anteil an den Gesamtkosten der Brennstoffzelle hat.

Weltweit gibt es zahlreiche Aktivitäten zur Entwicklung von neuen Membranmaterialien. Kriterien für einen Vergleich der Membranen stellen Eigenschaften wie hohe spezifische Leitfähigkeit ($> 0,1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), gutes Wasserbindevermögen unter PEMFC-Betriebsbedingungen, lange Lebensdauer (> 5 Jahre), Undurchlässigkeit für H_2 bzw. andere Brennstoffe wie Methanol und O_2 , hohe mechanische Stabilität und geringe Kosten ($< 200 \text{ US\$}/\text{m}^2$ für $100 \mu\text{m}$ Membrandicke) dar.

Entwicklungsbedarf bei den Membranen besteht in kostengünstigen Varianten der PEM mit gleichen oder besseren Eigenschaften.

Von mehreren Arbeitsgruppen werden PEM durch strahlungsinduziertes Pfropfen von Styrol auf Fluorpolymere mit nachfolgender Sulfonierung hergestellt. Die von Scherer [5] auf diese Weise hergestellten Membranen auf Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen)- (FEP) und Poly(tetrafluorethylen-alt-ethylen)- (ETFE) Basis erreichen Stromdichten von $500 \text{ mA}/\text{cm}^2$ bei 240 mV bzw. Kurzschlußspannungen von 680 und 790 mV bei 60°C . Das Verhalten der Styrolmembran ist vergleichbar mit Nafion, nicht jedoch die Stabilität der Membran gegenüber Sauerstoff.

Um den oxidativen Membranabbau durch Sauerstoff, der immer in der Brennstoffzelle vorhanden ist, zu reduzieren, wurden von uns [6] Membranen entwickelt, die nicht ausschließlich auf Polystyrolsulfonsäure beruhen. Kommerzielle fluorhaltige und fluorfreie Polymerfolien werden durch β -Strahlung aktiviert und anschließend gepfropft. Als oxydationsstabilere Monomere werden z.B. Acrylnitril, α -Methylstyrol, 2-Acryl-amido-2-methyl-1-propansulfonsäure, N-Vinylpyrrolidon, Vinylsulfonsäure, N-Vinylimidazol usw. eingesetzt.

Bild 5 zeigt unsere Strategiefelder für die Herstellung der Protonen-Austausch-Membranen.

Die Einführung der Säuregruppen kann direkt über die Monomere oder nachträglich durch Sulfonierung bzw. polymeranaloge Umsetzungen mit säurehaltigen niedermolekularen Verbindungen erfolgen.

Durch den Einsatz neuer oxydationsstabiler reaktiver Vernetzer kann die Oxydationsstabilität und das Quellverhalten wesentlich beeinflusst werden.

Wichtige Eigenschaften derartiger Membranen, wie Oxydationsstabilität, Austauschkapazität, Quellverhalten, Leitfähigkeit usw. liegen besser als Nafion und ermuntern uns daher zu weiterführenden Arbeiten.

Zusammenfassung

Dieser kurze Überblick soll unseren Beitrag an der weltweit wichtigen Entwicklung von Methoden zur Modifizierung von Kunststoffen zu deren gezielten Eigenschaftsverbesserung dokumentieren.

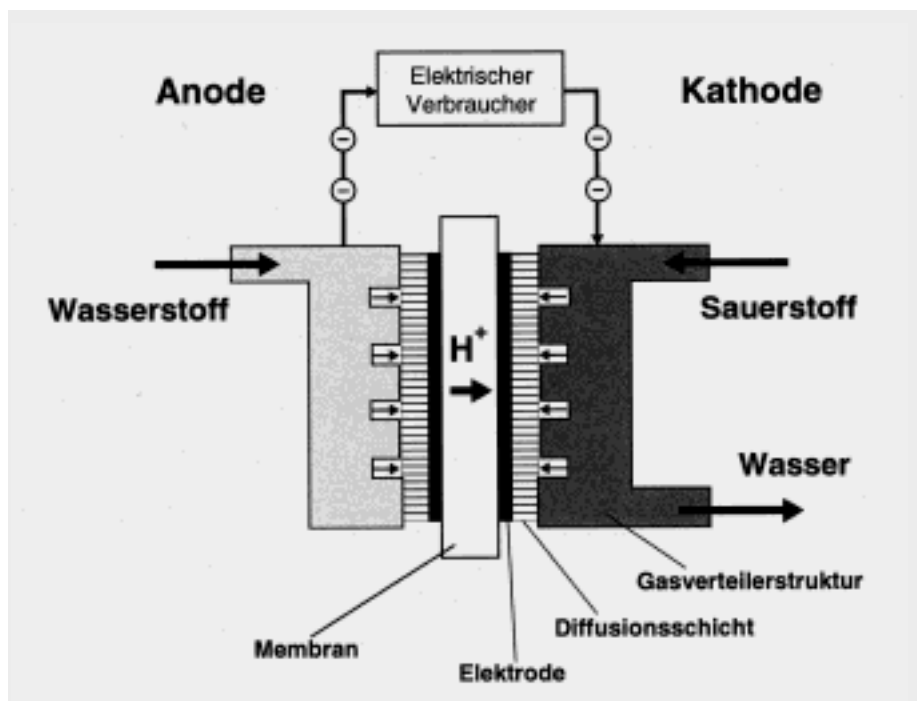


Bild 4: Funktionsprinzip einer PEMFC.

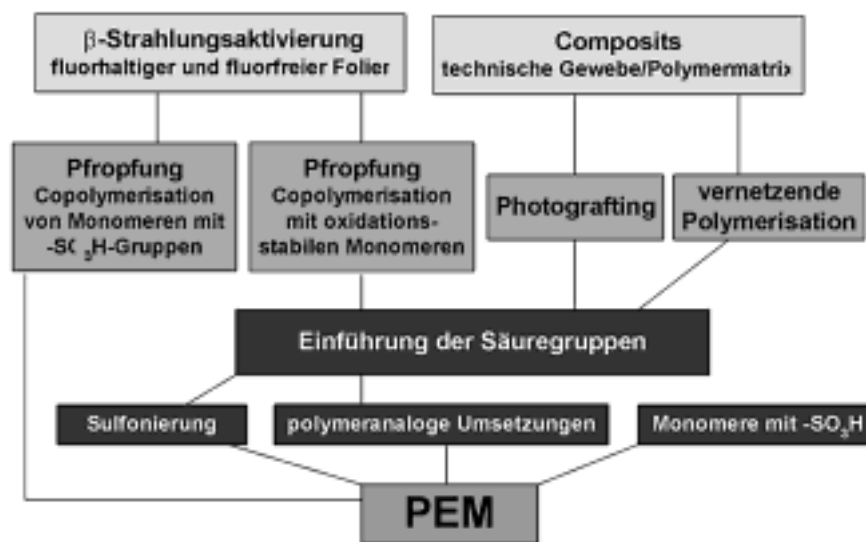


Bild 5: Überblick über unsere Herstellungsstrategien von PEM

LITERATUR

- [1] Frendel, A.; M. Drache; G. Janke; G. Schmidt-Naake: Chem. Ing. Techn. 72 (2000), S. 391
- [2] Janke, G.; G. Schmidt-Naake: Chem. Eng. Technol. 22 (1999) S. 997; Chem. Ing. Techn. 73 (2001), S. 99
- [3] Schmidt-Naake, G.; H. G. Becker; M. Klak: Macromol. Symp. 163 (2001), S. 213
- [4] Becker, H. G.; N. Merayo; G. Schmidt-Naake: Angew. Makromol. Chem. 265 (1999), S. 63; Chem. Ing. Techn. 72 (2000), S. 638; Chem. Eng. Technol. 23 (2000), S. 11
- [5] Gupta, B.; F. N. Büchi; G. G. Scherer: Solid State Ionics 61 (1993), S. 213
- [6] Becker, W.; G. Schmidt-Naake: Angew. Makromol. Chem. 273 (1999), S. 57; Chem. Ing. Techn. 72 (2000), S. 1541

Prof. Dr. rer. nat. habil. Gudrun Schmidt
Institut für Technische Chemie
Erzstraße 18
38678 Clausthal-Zellerfeld
Tel.: 0 53 23/72-20 36, Fax: 0 53 23/72-36 55
<http://www.iti.tu-clausthal.de>