



Leseprobe

Wolfgang Bergmann

Werkstofftechnik 1

Struktureller Aufbau von Werkstoffen - Metallische Werkstoffe -
Polymerwerkstoffe - Nichtmetallisch-anorganische Werkstoffe

ISBN (Buch): 978-3-446-43536-0

ISBN (E-Book): 978-3-446-43581-0

Weitere Informationen oder Bestellungen unter

<http://www.hanser-fachbuch.de/978-3-446-43536-0>

sowie im Buchhandel.

■ 4.2 Duroplaste

Duroplaste werden aus flüssigen oder festen Vorprodukten (Harze) durch chemische Reaktionen zu räumlichen Netzwerken hoher Vernetzungsdichte aufgebaut. Dies führt zu vergleichsweise harten, warmfesten und chemisch sehr beständigen Produkten. Die Vernetzungsreaktionen werden bei hohen Temperaturen (Warmaushärten) *thermisch aktiviert* oder bei Raumtemperatur (Kaltaushärten) mithilfe von Katalysatoren *chemisch aktiviert* in Gang gesetzt.

Möglichkeiten zu einer gezielten Beeinflussung der Eigenschaften von Duroplasten bestehen in einer *Variation des Vernetzungsgrades* sowie in einer geeigneten *Wahl der das Netzwerk bildenden molekularen Bausteine*. Da ein sehr hoher Aushärtungsgrad i. Allg. zu einem übermäßig spröden Verhalten führt, sucht man eine Erhöhung von Festigkeit und Wärmebeständigkeit eher durch Verwendung ringförmiger Molekülkomponenten zu erreichen, die eine Versteifung des Netzwerkes bewirken. Hingegen hat die Existenz überwiegend aliphatischer Segmente zwischen den Vernetzungspunkten ein flexibleres Verhalten zur Folge. Mit einer Veränderung des *Füll- bzw. Verstärkungsmittels* hinsichtlich Art, Menge, Form und Verteilung seiner Partikel bis hin zu Zähigkeitssteigernden *Elastomermodifizierungen* steht ein weiteres Mittel für Eigenschaftsvariationen zur Verfügung. Technisch bedeutsam sind die mit Formaldehyd vernetzenden Phenol- und Aminoharze sowie die ungesättigten Polyesterharze und die Epoxidharze.

4.2.1 Phenol- und Aminoharze (PF, UF, MF)

Die Phenolharzsubstanz wird durch stufenweise Reaktion von Phenol- mit Formaldehydmolekülen aufgebaut. Die Hydroxylgruppe eines Phenolringes macht die zu ihr in ortho- und para-Position gebundenen H-Atome reaktionsfähig und ermöglicht dort die Anbindung von Formaldehydmolekülen, die mit dem Wasserstoff reaktionsfähige Methylolgruppen ($-\text{CH}_2\text{OH}$) bilden (Abbildung C.4-8). Wie und in welchem Umfang Phenolringe durch diese Methylolgruppen bei der Herstellung von Phenolharz-Vorprodukten miteinander verknüpft werden, hängt in erster Linie vom Formaldehydangebot ab.

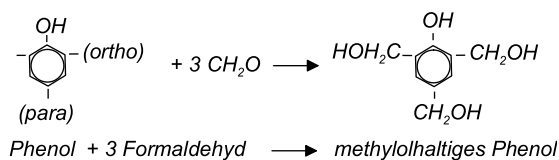
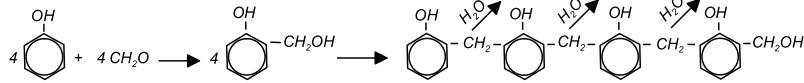


Abb. C.4-8 Bildung reaktionsfähiger Methylolgruppen an Phenol durch Reaktion mit Formaldehyd

Als Vorprodukte werden sog. Novolake auf der einen Seite und Resol (auch Zustand A), Resolit (auch Zustand B) auf der anderen Seite unterschieden, während das ausgehärtete PF-Netzwerk als Resit (auch Zustand C) bezeichnet wird. Bei Formaldehydmangel werden wenige Methylenverknüpfungen ($-\text{CH}_2-$) zwischen den Phenolringen gebildet (Abbildung C.4-9, A), bei Formaldehydüberschuss dagegen gemäß Abbildung C.4-9, B) viele Dimethylenetherbrücken ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$). Im ersten Fall entstehen, da nur wenige der reaktionsfähigen H-Atome durch Methylengruppen ersetzt werden, linear verknüpfte, damit schmelzbare und lösliche Vorprodukte (Novolake), für deren Vernetzung (Aushärtung) die Zugabe weiteren Formaldehyds erforderlich ist.

A)

Formaldehydmangel

B)

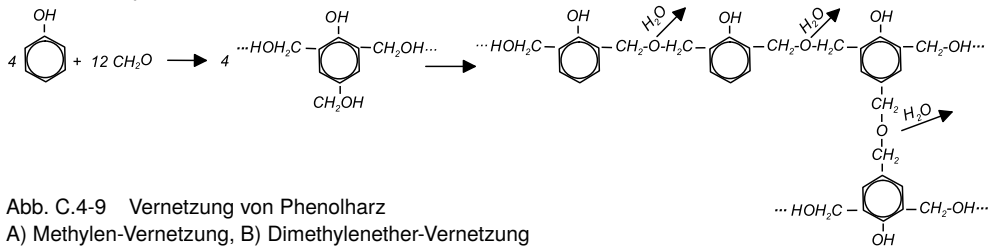
Formaldehydüberschuss

Abb. C.4-9 Vernetzung von Phenolharz

A) Methylen-Vernetzung, B) Dimethylenether-Vernetzung

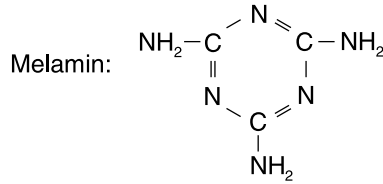
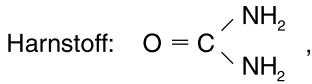
Steht jedoch genügend Formaldehyd zur Verfügung, so werden viele der je Phenolring anlagerungsfähigen Stellen mit Methylolgruppen belegt. Dies führt im weiteren Verlauf der Phenol-Formaldehyd-Reaktion unter Bildung von Dimethyletherbindungen zunächst zu verzweigten Anordnungen (schmelzbarer, löslicher Resolzustand A) mit fortschreitender Reaktion unter Inanspruchnahme weiterer Methylolgruppen zu einem erst wenig verknüpften (bedingt schmelzbarer Resolitzustand B) und schließlich engverknüpften Netzwerk (Zustand C).

Der über diese Zustände stattfindende Aufbau des Duroplast-Netzwerkes lässt sich kontrolliert unterbrechen und im Bedarfsfall wieder fortsetzen. Da je Verknüpfungsreaktion ein Wassermolekül abgespalten wird, versucht man das Netzwerk bei der Herstellung der Vorprodukte so weit wie möglich vorzubilden, damit bei der endgültigen Vernetzung nur noch wenig Reaktionswasser (Kondensat) anfällt.

Die Vernetzung von Resol- und Resolite-Vorprodukten wird entweder bei etwa 160 °C durchgeführt oder bei Raumtemperatur durch katalytische Wirkung einer Säure. Bei der Warmhärtung gehen die Dimethylethervernetzungen mit zunehmender Härtetemperatur in die stabileren Methylenbindungen über und spalten dabei Formaldehyd ab, wodurch eine Dunkelbraunfärbung der Masse eintritt. Die Vernetzungsreaktion von Resol- und Resolite-Vorprodukten läuft wegen ihres Gehaltes an reaktionsfähigen Methylolgruppen auch bei Raumtemperatur – wenn auch äußerst langsam – weiter, sodass diese Vorprodukte eine begrenzte Lagerfähigkeit von Wochen bis Monaten aufweisen.

Bei Produkten auf Novolake-Basis ist die Lagerfähigkeit hingegen nicht begrenzt, weil sie keine härtungsfähigen Methylolbindungen enthalten. Die Lagerfähigkeit bleibt erhalten, wenn als Härtungsmittel nicht Formaldehyd, sondern Hexamethylentetramin ((CH₂)₆N₄) bereits beigemischt ist. Die Verwendung von „Hexa“ hat weiterhin den Vorteil, dass es durch Bildung von –CH₂–NH–CH₂–Verknüpfungen fast vollständig zur Vernetzung herangezogen wird. Bei der Aushärtung entsteht also kein Wasser, sondern allenfalls ein wenig Ammoniak NH₃.

Man gelangt zu Harzsubstanzen, die den Phenolharzen sehr ähnlich sind, wenn Formaldehyd nicht mit Phenol, sondern mit aminohaltigen Stoffen wie Harnstoff oder Melamin reagiert.



Auch hier lagert sich der Formaldehyd zunächst an die NH_2 -Gruppen an und bildet reaktionsfähige Methylolgruppen. Diese verknüpfen die Harnstoff- bzw. Melaminmoleküle unter Abspaltung von Wasser je nach Formaldehydangebot mittels Dimethylether- oder Methylenbindungen. Es entstehen entsprechend den Vorgängen bei der Phenolharzbildung Harnstoff-(UF-) bzw. Melaminharz-(MF-)Vorprodukte, die nach der Verarbeitung bei Temperaturen um 150°C zu räumlichen Netzwerken ausgehärtet werden. Die teureren Aminoharze sind im Vergleich zu Phenolharzen farblos und dunkeln nicht nach, eignen sich also zur Herstellung hellfarbiger Pressteile. Sie sind aber spröder als PF-Harze und müssen daher immer mit Füllstoffen versehen werden. Das gegenüber UF- teurere MF-Harz vereinigt mit seinen Eigenschaften die Farbbeständigkeit von UF mit der Temperaturbeständigkeit von PF. Außerdem gilt MF als physiologisch unbedenklich.

4.2.2 Ungesättigte Polyesterharze (UP)

Das Netzwerk duroplastischer Polyesterharze wird durch Vernetzung ungesättigter, d. h. Kohlenstoffdoppelbindungen tragender *linearer Polyester*moleküle mit einem ungesättigten Monomeren erzeugt. Beide Substanzen sind im unvernetzten Verarbeitungszustand homogen vermischt. Im Allgemeinen ist das vernetzende Monomer *Styrol*, in dem die zu vernetzenden Polyester-moleküle gelöst sind.

Die durch Öffnen der C-Doppelbindungen erfolgende Vernetzungsreaktion zwischen den Polyester-molekülen und Styrol muss durch Reaktions-Initiatoren (Härter) eingeleitet werden. Hierfür werden i. Allg. instabile Peroxidverbindungen verwendet, die oberhalb von 60°C mit ausreichender Geschwindigkeit zerfallen, dabei freie Radikale bilden, die ihrerseits eine Radikalisierung der C-Doppelbindungen im Styrol und im ungesättigten Polyester nach sich ziehen. An den radikalisierten Stellen kommen Vernetzungen zustande. Bei Raumtemperatur ist die Zerfallsgeschwindigkeit der Peroxide niedrig, für eine Aushärtung bei Raumtemperatur muss der Peroxidzerfall durch Beschleuniger aktiviert werden.

In Harzlösungen, die beide zur Netzworfbildung erforderlichen Komponenten bereits enthalten, können sich Kettenbildungs- und Vernetzungsreaktionen in geringem Ausmaß auch ohne Härterzugabe einstellen. Um die Lagerfähigkeit solcher Lösungen zu verlängern, werden ihnen Inhibitoren zugesetzt, die reaktionsfähig werdende Molekülbereiche abbinden. Die Härtersubstanz wird der Harzlösung erst vor der beabsichtigten Verarbeitung zugemischt. Die durch Peroxidzerfall entstehenden Radikale werden, bevor die eigentliche Radikalbildung und als deren Folge die Netzworfbildung einsetzen kann, zunächst zum Abbinden noch wirksamer Inhibitormoleküle verbraucht.

Für den Aufbau der Polyester-moleküle kommen Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride und Dialkohole in Betracht. Von ihrer Wahl werden die späteren Netzworfeigenschaften wie Härte, E-Modul, Temperaturverhalten entscheidend beeinflusst. Um aus Gründen einer zu hohen Sprödigkeit die Vernetzungsdichte zu begrenzen, wird meist eine Mischung ungesättigter und gesättigter Dicarbonsäuren mit einem gesättigten Dialkohol zu

