



# Styrol-Polymere

Ein Werkstoff mit großer Anwendungsbreite

Norbert Nießner, Ulrike Breiner und Achim Grefenstein, Ludwigshafen

Styrol-Copolymere sind eine interessante und vielseitige Produktklasse für hochwertige Bauteile im Automobil, in der Elektroindustrie, für Sport und Freizeit sowie in der Verpackung. Neben „Commodities“ wie Standard- oder schlagfestem Polystyrol lassen sich durch anionische Polymerisation hochtransparente und hochzähe Werkstoffe generieren.

Styrol ist durch seine Eigenschaft als „vinylaromatischer“ Grundbaustein in der Lage, sowohl radikalisch als auch ionisch oder metallkatalysiert zu polymerisieren [1]. Diese Vielseitigkeit in seiner Reaktivität mit sich selbst oder anderen Monomerbausteinen – seien es unpolare Monomere wie Butadien oder polare wie Acrylnitril – ist die herausragende Eigenschaft dieses Bausteins und daher die Ursache für die Vielzahl möglicher Strukturen (Bild 1).

Während durch Variation des Polymerisationsmechanismus einerseits Standard-Produkte wie das glasklare Polystyrol oder das schlagfeste Polystyrol herstellbar sind, können durch geeignete Katalysatoren so genannte „syndiotaktische“ Polystyrol-Typen entstehen. Diese Produkte zeichnen sich durch Teilkristallinität aus und besitzen Eigenschaften ähnlich denen des Polyamid oder des PBT.

Copolymerisation mit Butadien führt nach herkömmlicher, radikalischer

Fahrweise zu den schlagfesten Polystyrol-Typen, während sich durch anionische Copolymerisation Block-Copolymere segmentartig aufbauen lassen.

Bei der Einführung weiterer Monomere wie Acrylnitril entstehen

- ▶ Styrol-Acrylnitril (SAN),
- ▶ Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) sowie
- ▶ Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA).

Styrol-Copolymere sind amorphe Kunststoffe; sie besitzen eine geringe Verarbeitungsschwindigkeit und sind extrem verzugsarm. Dies ist ein gerade im Bereich großflächiger Teile nicht zu unterschätzender Vorteil im Vergleich zu teilkristallinen Thermoplasten, z.B. Polypropylen, Polyamid, PBT und deren Blends. Aufgrund ihrer hohen Zähigkeit sind insbesondere ABS und ASA sowie

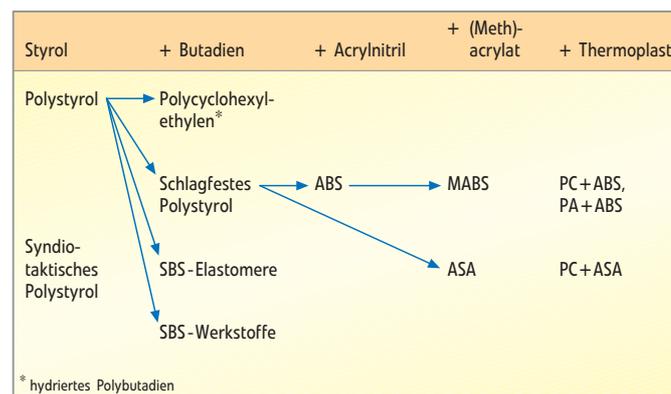
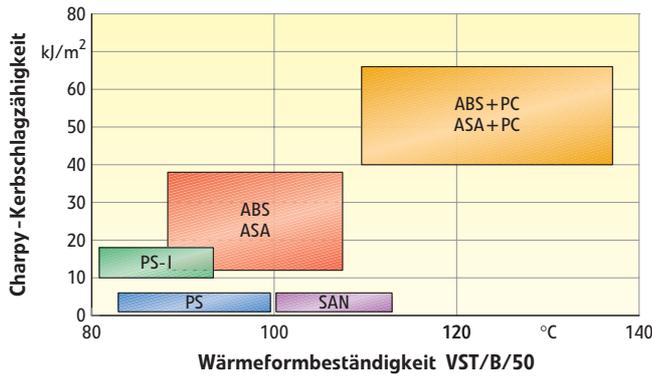


Bild 1. Synergien bei Styrol-Kunststoffen

Bild 2. Zähigkeit und Wärmeformbeständigkeit von thermoplastischen Styrolpolymeren



ihre Blends mit Polycarbonat (PC) für den Automobilbereich interessant (Bild 2).

Die Vielzahl an Strukturen und damit auch die weitgehende Abdeckung aller nur denkbaren Eigenschaftskombinationen machen Styrol-Polymere zu einem der interessantesten Arbeitsgebiete. Voraussetzung für eine hervorragende Marktposition sind einerseits die vollständige Rückwärtsintegration und die Marktsegmentierung in Standard- und Spezialitätenprodukten (Bild 3).

### ABS und ASA im Vergleich

Sowohl ABS als auch ASA bestehen aus einer SAN-Polymermatrix, in die ein Kautschuk als Zähmodifizier eingebettet ist. Im Fall von ABS basiert dieser Kautschuk auf Polybutadien, im Fall von ASA dagegen auf Acrylester. Während Butadien-Kautschuke aufgrund ihres Gehalts an chemischen Doppelbindungen instabil gegen UV-Strahlung und länger andauernde Wärmeeinwirkung sind, erweisen sich Acrylester-Kautschuke als sehr viel beständiger. Dadurch besitzt ASA klare Vorteile gegenüber ABS be-

züglich Witterungsstabilität und Wärmeformbeständigkeit [2, 3].

Fast alle großen Automobilhersteller verwenden daher ASA für hochwertige, unlackierte Anbauteile im Außenbereich.

### Styrol-Copolymer-Blends mit Polycarbonat

Für besonders hohe Anforderungen an die Schlagzähigkeit und Wärmeformbe-

stande mit Polycarbonat. Analog zu ASA und ABS verfügen (ASA+PC)- im Vergleich zu (ABS+PC)-Blends über eine höhere Witterungsstabilität und Beständigkeit gegen Wärmealterung.

### Vergleich von ASA+PC mit anderen Thermoplasten

Für großflächige Karosserieteile aus Thermoplasten werden bisher überwiegend Polyamid-Polyphenylenether- und Polybutylenterephthalat-Polycarbonat-Blends wie (PA+PPE) und (PBT+PC) verwendet. (PA+PPE) kann aufgrund seiner sehr hohen Erweichungstemperatur für online-lackierte Teile verwendet werden. Dagegen lässt sich (PBT+PC) bislang im Wesentlichen nur offline lackieren, oder es wird in Masse eingefärbt und mit einem Klarlack versehen, wie beispielsweise bei der Karosserie des Smart.

Allerdings zeigen sowohl (PA+PPE) als auch (PBT+PC) einige technische Nachteile: Ihre Verarbeitungsschwindigkeit und daher auch ihre Verzugsnei-

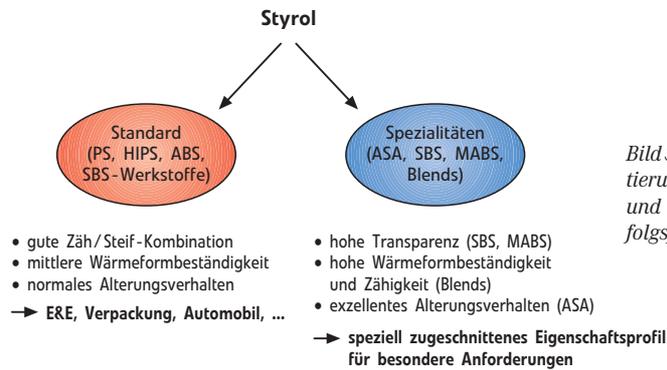


Bild 3. Gezielte Marktsegmentierung im Standardbereich und bei Spezialitäten als Erfolgsfaktor

ständigkeit, die mit ABS oder ASA nicht mehr erfüllt werden können, eignen sich bevorzugt Blends dieser Thermo-

plaste sind relativ hoch. Bei (PA+PPE) ist darüber hinaus die Wasseraufnahme des Materials zu berücksichtigen, so dass aus diesem Werkstoff gefertigte Bauteile Maße und mechanische Werte aufweisen, die von der Umgebungsfuchte abhängen. Außerdem besitzen beide Materialien einen relativ hohen thermischen Längenausdehnungskoeffizienten, der den von metallischen Werkstoffen erheblich übersteigt.

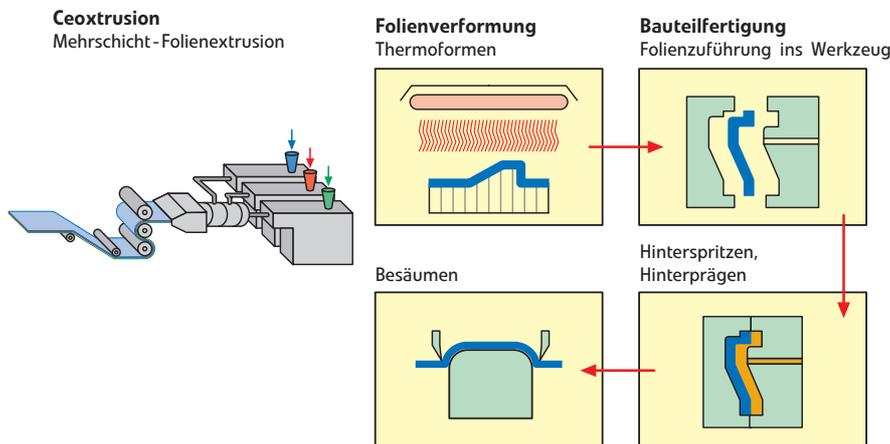


Bild 4. Prozesskette für Kunststoff-Karosserie-Außenteile nach der PMF-Technologie

### Technologien für unlackierte Karosserieteile

Da die Lackierung einen der kostenintensivsten Schritte darstellt, wird in zunehmendem Maße versucht, Karosserieteile aus unlackierten Kunststoffen zu entwickeln. Wie beim Smart kann man

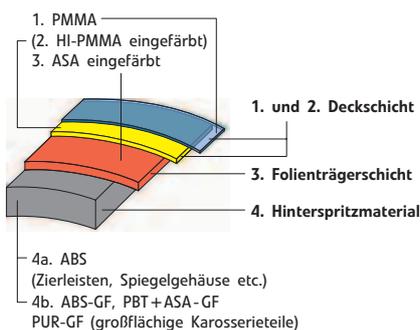


Bild 5. Folienaufbau für die PFM-Technologie und für das Hinterschäumen mit Polyurethan

in Masse eingefärbte, spritzgegossene Thermoplaste einsetzen. Doch müssen diese Teile aufgrund der hohen Anforderungen an die Kratzfestigkeit und Witterungsbeständigkeit mit einem Klarlack versehen werden, was wiederum zusätzliche Kosten verursacht. Daher laufen Entwicklungen, die auf eine Klarlackierung verzichten.

Bei der ersten Alternative zur Herstellung unlackierter Karosserie-Außenteile wird eine coextrudierte Thermoplast-Folie als Dekorschicht verwendet, die mit einem anderen Thermoplast hinterspritzt wird. Dieses Verfahren bezeichnet man als „Paintless Film Moulding“ (PFM) (Bilder 4 und 5) [4 bis 7]. Als Hinterspritz-Materialien können sowohl faserverstärkte als auch unverstärkte Materialien zum Einsatz kommen.

Die zweite Variante, unlackierte Karosserieteile herzustellen, ist das Folien-Hinterschäumen mit Polyurethan, eine Technologie, die auch für horizontale Außenteile wie z.B. Dachmodule geeignet ist. Dabei werden die selben coextrudierten Mehrschichtfolien verwendet wie bei der PFM-Technologie. Die coextrudierte Thermoplast-Folie aus PMMA und ASA wird zunächst tiefgezogen und dann mit glasfaserverstärktem Polyurethan-Schaumstoff hinterschäumt. Da-

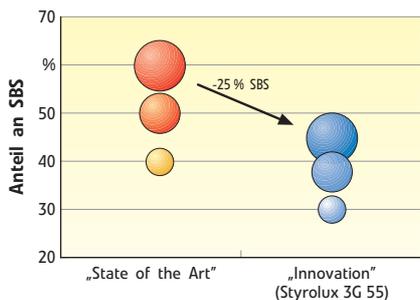


Bild 6. SBS mit höherer Zähigkeit: Verringerung des SBS-Anteils in Mischungen mit PS (Größe der Kreise = Maß für Zähigkeit)

durch entsteht ein extrem leichtes, robustes und hervorragend wärmeisolierendes Bauteil. Eine erste Anwendung für diese Technologie ist das Vollkunststoff-Dach des Smarts (Titelbild).

Sowohl die PFM-Technologie als auch das Folien-Hinterschäumen zeigen hervorragende Zukunftsperspektiven. Mit Hilfe dieser Technologien kann auf das kostenintensive Lackieren verzichtet werden. Es lassen sich aber auch neue kostengünstige Design-Konzepte für die Karosserie umsetzen. In beiden Verfahren nehmen Styrol-Copolymere, besonders ASA, eine zentrale Rolle ein. Daher ist abzusehen, dass den Styrol-Copolymeren im Bereich der Karosserieteile noch eine interessante Zukunft bevorsteht.

### Styrol-Butadien-Blockcopolymer mit Zukunft

Als unverzichtbarer Bestandteil von transparenten Lebensmittelverpackungen haben sich in der Vergangenheit die durch anionische Polymerisation her-

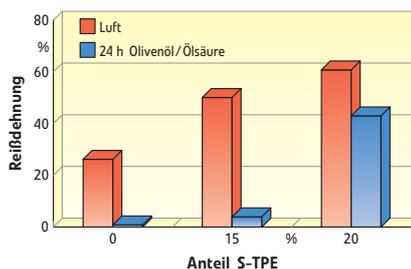


Bild 7. Verbesserung der Spannungsrisssbeständigkeit durch S-TPE

stellbaren SBS-Blockcopolymeren erwiesen. Ihre Zähigkeit bei gleichzeitiger hervorragender Transparenz machen sie zu einem bevorzugten Partner, besonders in Abmischungen mit Polystyrol [8].

Wie bei den Styrol-Commodities ist auch bei den zu den Spezialitäten zählenden SBS-Polymeren noch immer Potenzial für Produktverbesserungen: Die deutliche Steigerung der Zähigkeit von SBS-Werkstoffen zählt zu den aktuellen Neuerungen bei SBS-Polymeren.

Die enorme Verbesserung der Zähigkeit einer neuen SBS-Generation (Typ: Styrolux 3G 55, Hersteller: BASF) erlaubt dem Verarbeiter, in Mischungen mit Standardpolystyrol je nach Anwendung bis zu einem Viertel weniger an SBS im Vergleich zu herkömmlichem SBS einzusetzen (Bild 6) und damit die Herstellkosten der Verpackung zu senken. Dass sich dabei weder das Zähigkeits-Steifig-

keits-Verhältnis noch die Wärmeformbeständigkeit der neuen Mischungen zum Nachteil verändert, ist auf die maßgeschneiderte Architektur dieser Innovation bei SBS-Copolymeren zurückzuführen.

Die Vielfältigkeit der anionischen Polymerisation führt auch zu Neuentwicklungen in der Klasse der S-TPE. Diese S-TPE zeichnen sich durch eine statistische S/B-Weichphase aus, die gegenüber klassischen S-TPE zu Vorteilen in der Thermostabilität und Bedruckbarkeit führt [9].

In Abmischungen mit schlagfestem Polystyrol bewirkt dieses Polymer enorme Zähigkeitssprünge, besonders in der Kälte. In öligen Medien besitzen solche Mischungen deutlich verbesserte Spannungsrisssbeständigkeit (Bild 7).

### Literatur

- Vollmert, B.: Grundriss der Makromolekularen Chemie. Bd. I, S. 56, Vollmert, Karlsruhe, 1988
- Rosenau, B: ASA-Kunststoffe - Eigenschaften und Anwendungen. Kunststoffe 85 (1995) 6, S. 804-807
- Zahn, A: ASA und ABS im Vergleich. Kunststoffe 87 (1997) 3, S. 314-318
- Hopfenspirger, X., Jakobi, R., Seib, W.: Kunststoff-Außenteile sind integrierbar. Kunststoffe 88 (1998) 10, S. 1878-1886
- Nowak, W., Pothoven, A.: Das smarte Bodypanelsystem - Innovative Oberflächengestaltung im Fahrzeugbereich - smart in: Kunststoffe im Automobilbau. Variabel für die Zukunft. S. 331-347, VDI-Tagung, Mannheim, 17.-18.03.1999
- Grefenstein, A.: Coextrudierte Platten und Folien als Karosserieteile. Kunststoffe 87 (1997) 10, S. 1332-1343
- Kappacher, J., Blass, R., Grefenstein, A.: Coextrudierte Folien für die Hinterspritztechnologie. Kunststoffe 89 (1999) 3, S. 96-101
- Nießner, N.: Lebensmittelverpackungen: Neue Trends bei Verpackungswerkstoffen. Kunststoffe 88 (1998) 6, S. 6
- Beumelburg, C. Jauer, G. Weinkötz, P., Wunsch, J.: Hochelastisch und zäh: Styrol-Butadien-Blockcopolymer für Folien und Spritzgussteile. Kunststoffe 88 (1998) 8, S. 8

### Die Autoren dieses Beitrags

Dr. Norbert Nießner, geb. 1963, leitet bei der BASFAG, Ludwigshafen, das kaufmännisch/technische Produktmanagement für ABS und SAN.

Dr. Ulrike Breiner, geb. 1969, ist bei der BASFAG, Ludwigshafen, zuständig für die Produktentwicklung von Styrolux und Styroflex.

Privatdozent Dr.-Ing. Achim Grefenstein, geb. 1965, ist bei der BASFAG, Ludwigshafen, als Projektleiter für PFM-System zuständig.