

PVC

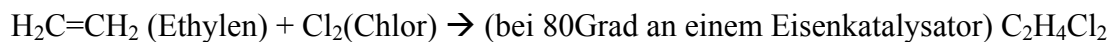
Kunststoffe allgemein und PVC im besonderen haben in den vergangenen Jahrzehnten unsere gesamte Umwelt maßgeblich beeinflusst. Es fand eine Vielzahl von sinnvollen und auch weniger sinnvollen Entwicklungen statt.

Kunststoffe zeichnen sich durch eine hohe Flexibilität in ihrem Einsatzbereich aus und können für die unterschiedlichsten Aufgaben erzeugt, verändert und angepaßt werden. Ihre Eigenschaften (wie etwa Oberflächenbeschaffenheit, Farbe etc.) können heutzutage je nach Wunsch genau bestimmt werden. Zunächst also einmal der Produktionsweg und die Herstellung:

Ausgangsstoffe sind, wie wir bereits erfahren haben einerseits Bestandteile des Erdöls und andererseits auch Steinsalz (= normales Kochsalz). (43% Erdölanteil, 57% Steinsalzanteil)

Während aus dem Rohöl durch Crackverfahren aus der Naphtafraktion (bei ca. 850° Celsius) die kurzkettigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe interessant sind (insbesondere das Ethylen oder auch einfach Ethen genannt), wird das Steinsalz durch Elektrolyse zerlegt, hier wird lediglich das Chlor und der bei der Elektrolyse entstehende Wasserstoff (natürlich aus dem Wasser, nicht aus dem Salz) für den weiteren Produktionsprozeß benötigt. Das entstehende Natriumhydroxid gilt jedoch als eine der elementarsten Grundchemikalien der verarbeitenden Chemie und kann daher gewinnbringend verkauft werden.

Als nächster Schritt wird nun Vinylchlorid hergestellt, dabei wird eines der 4 H-Atome durch ein Chloratom substituiert. Genauer betrachtet passiert folgendes:



Das Alken wird also schlicht durch Chlor zu einem gesättigten Kohlenwasserstoff (mittlerweile ein Chlorkohlenwasserstoff)

Durch Erhitzen auf ca. 500 Grad Celsius spaltet das entstandene Dichlorethan Chlorwasserstoff ab:



Das entstandene HCl-Gas wird abgeführt, etv. auftretende Chlorverbindungen sind für uns nicht relevant, in der Praxis werden diese in der Regel abgefangen und entweder verbrannt oder, falls möglich, verkauft.

Vinylchlorid selber ist eine Leberkrebs-erzeugende Substanz. Es ist außerdem der Ausgangsstoff für unser PVC. Aus diesem bei Raumtemperatur in Gasform vorliegenden Stoff soll nun ein Stück Plastik werden, wie kann man dies erreichen? Bekannt ist, daß größere Moleküle in der Regel, falls sie als Stoff vorliegen fest sind, also muß aus dem kurzkettigen Chlorkohlenwasserstoff ein langkettiger werden. Dies geschieht bei der sog. Polymerisation die hier über einen Radikal-Mechanismus abläuft. Da dieser Mechanismus sehr anfällig gegen Störungen von außen ist, wird das Vinylchlorid zunächst noch durch Destillation gereinigt und liegt sodann als reines Monomer vor.

Im Laufe der Zeit fand man durch Versuche heraus, daß die Art der Polymerisation entscheidenden Einfluß auf die Eigenschaften des Endproduktes hat, man unterscheidet eine Vielzahl an Polymerisationsverfahren, hier einige exemplarisch:

- Polymerisation in Suspension (S-PVC)
- Polymerisation in Masse (M-PVC)
- Lösungspolymerisation

Zunächst, bevor auf die technischen Feinheiten der einzelnen Verfahren eingegangen wird, sollte das Prinzip der Polymerisation klar sein. Unter Polymerisation versteht man die Verbindung vieler gleichartiger Moleküle zu einem neuen Stoff. Dazu in der Lage sind allgemein Moleküle, die reaktive Mehrfachbindungen besitzen, wie etwa Alkene. Dazu müssen diese (meistens) Doppelbindungen aufbrechen um sich dann Verbinden zu können. Dieser Prozeß kann durch Wärme/Licht oder durch spezielle Initiatoren gestartet werden. Diese bilden Radikale, die wiederum die Doppelbindungen der zu polymerisierenden Monomere öffnen. Dieser bilden nun ihrerseits wieder Radikale und verbinden sich mit anderen Monomeren, wobei das Molekül zwar wächst, aber seinen Radikal-Charakter behält. Ein Abbruch der Kette kann dann erfolgen, wenn zwei Radikale aufeinander treffen. Über besondere Zusatzstoffe wird dabei das Abbruchverhalten geregelt, diese haben auch die Aufgabe mögliche Verzweigungen zu fördern bzw. zu hemmen. Ein besonderes Problem ist die Tatsache, daß Polymerisationsvorgänge fast immer exotherm sind, langkettige Moleküle aber durch zuviel Wärme in Schwingung versetzt werden und sie erneut aufgebrochen werden können. Daher ist eine entsprechende Kühlung eine weitere technische Herausforderung.

Die oben angesprochenen Verfahren im Detail:

- Suspensionspolymerisation:
Dieses verfahren wird häufig für die radikalische Polymerisation verwendet. Das Monomer, welches nicht hydrophob ist, wird in Wasser geleitet und durch starkes Rühren in Tröpfchen verteilt (0,01-3mm). Der Initiator ist im Monomer, ebenfalls aber nicht im Wasser löslich, die Polymerisation findet also in den Tröpfchen statt. Der Vorteil dieses Verfahrens ist die Wasserkühlung und der damit leichtere Wärmeabtransport. Nachteilig ist die geringe Volumenausnutzung und die Notwendigkeit die Initiatoren und Stabilisatorstoffe (die die Polymere während der Bildungsphase vom Wasser abschirmen) wieder zu entfernen. Hier kann noch unterschieden werden, ob das Polymer im Monomer löslich ist oder nicht.
- Massepolymerisation:
Hier findet die Polymerisation in flüssigem oder geschmolzenen Monomeren, es werden keine Lösungsmittel oder Zusatzstoffe benötigt. Dies ermöglicht zwar einerseits eine theoretisch hohe Ausbeute, aber aufgrund der hohen Wärmeentwicklung kann das Gesamtvolumen nicht ausgereizt werden, da die Verbindungen bereits wieder zerfallen oder die Molmassenverteilung vom Soll an sog. „Hotspots“ divergieren kann.
- Lösungspolymerisation:
Hierbei wird ein im Trägerstoff (häufig Wasser oder organische Verbindungen) lösliches Monomer in ein ebenfalls im Trägerstoff lösliches Polymer überführt. Die Polymerisation wird auch hier durch Initiatoren ausgelöst. Nachteilig: Das Lösungsmittel muß entweder entfernt werden oder bleibt auch im Endprodukt

erhalten. Vorteile: Durch das Lösungsmittel ist eine thermische Kontrolle möglich, die Viskosität bleibt niedrig, so daß eine gute Durchmischung mit relativ wenig Energieaufwand möglich ist.

Eine Variante der Lösungspolymerisation ist die Fällungspolymerisation, hierbei ist das Monomer zwar noch löslich, das entstehende Polymer aber nicht mehr. Da sich Vinylchlorid in Wasser löst, PVC jedoch nicht, eignet es sich besonders für die PVC-Herstellung.

Wie bereits angesprochen sollte der Polymerisationsprozeß nur über Kopf-Schwanz-Verknüpfungen ablaufen, leider treten auch Kopf-Kopf-Verbindungen oder gar Seitenketten und Doppelbindungen auf. Um dies zu verhindern, muß das Polymerisat wirklich fast zu 100% rein sein. Noch nachteiliger für den Produktionsprozeß wirken sich Verunreinigungen in Form von Sauerstoff oder Kohlenmonoxid auftreten und zu einer Reihe unüberschaubarer Nebenprodukte führen. Der eigentliche Prozeß läuft in 2 Stufen ab, die durch die Grafiken verdeutlicht werden:

Die Reaktion im Vorreaktor (hier werden nur ca. 10% umgesetzt) bei ca. 65°C. Dieser Schritt ist aber nicht entscheidend für die Länge des eigentlichen Polymers.

Der zweite Schritt läuft in mehreren parallel geschalteten Nachreaktoren ab, die Masse (mittlerweile bestehen zum Teil aus Fest- zum Teil aus Flüssigbestandteilen) wird durch Schneckenrührer umgewälzt und durch Siedekühler gekühlt. Durch Druck und Temperatur wird hier die Masse des Polymers bestimmt.

Weiteren Einfluß auf die Eigenschaften des PVC's haben die beigemischten Zusatzstoffe. So werden z.B. zugegeben:

- Weichmacher
- Stabilisatoren
- Füllstoffe
- Stoffe die antistatisch wirken
- Fließmittel
- Farbmittel
- Flammenhemmende Mittel
- Hitzestabilisatoren
- Gleitmittel
- uvm.

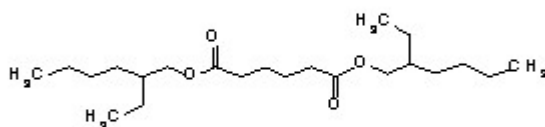
Besondere Zusatzstoffe:

Summenformel (Hill): $C_{24}H_{38}O_4$

Chemische Formel:

$C_6H_4-1,2-$

$[COOCH_2CH(C_2H_5)CH_2CH_2CH_2CH_3]_2$



- Weichmacher:

PVC in unbehandelter Form ist ein sehr sprödes Material, erst durch Zugabe von sog. Weichmachern wird er flexibler und etwa biegsam. Daher kann man den Weichmacher als eines der Kernelemente der Vielfältigkeit von PVC ansehen. Als Weichmacher eignen sich neben natürlichen Ölen besonders 2 Verbindungen, das DEHP:

und DEHA:

Summenformel (Hill): $C_{22}H_{42}O_4$

Chemische Formel:

$CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2OOC(CH_2)_4COOCH_2CH(C_2H_5)(CH_2)$

Was passiert? Die Molekülketten können sich sowohl intramolekular zusammenlagern (vgl. Intranet) (Einkristall, Zufallsprinzip) als auch intermolekulare Zusammenlagerungen bilden (teilkristalline Bereiche)

Großer Kristallinitätsgrad bedingt:

→ hohe mechanische Stabilität

→ große Dichte

→ hoher Schmelzbereich (in Relation)

→ geringe Lichtdurchlässigkeit

➔ Durch die geordnete Struktur können sich die Van der Waalskräfte stärker ausbilden (je länger die Moleküle desto stärker). Da PVC zusätzlich noch polar ist (Cl-Gruppe) treten weitere Sekundärbindungen auf (Dipolkräfte)

Einfluß auf die Struktur hat zum einen das Abkühlen (schnelles Abkühlen → keine Kristallinen Strukturen), die Ausrichtung etv. Vorhandener Seitenketten (oder bei PVC der CL-Atome) (isotaktisch, syndiotaktisch, ataktisch)

- Stabilisatoren:

Da bei PVC ab ca. 200 Grad ein Zersetzungsprozeß beginnt (HCl wird abgespalten) muß zur Bearbeitungen unter solchen Temperaturen eine Veränderung vorgenommen werden, dies erfolgt in Form von Zugabe von Stabilisatoren. Häufig werden dafür Blei oder Zinkverbindungen verwendet.

- Füllstoffe:

Eine für die Industrie sehr günstige Eigenschaft von PVC ist, daß es durch Zugabe von geeigneten Füllstoffen (z.B. Kreide oder Kalk) zwar an Volumen gewinnt, sich die Eigenschaften jedoch nicht ändern. So kann etwa mit bis zu der halben Menge PVC durch Zugabe von Kalk das gleiche Produktionsvolumen wie mit der normalen Menge PVC erreicht werden.

- Farbstoffe:

Organische oder anorganische Pigmente, mehr dazu unter dem Punkt: Umweltbelastung und Gesundheitsgefährdung

- Flammenschutzmittel:

Obwohl PVC bereits nicht so leicht brennbar ist wie viele andere Kunststoffe, kann durch Zugabe von Antimonoxid (O_3Sb_2)

Bevor aus dem Roh-PVC nun ein Wassereimer werden kann, muß er in Form gebracht werden. Die 5 wichtigsten Verfahrenstechniken:

- Extrudieren:

Bei dieser Technik wird Granulat (also kleine PVC-Körnchen) durch eine Drehschnecke (welche beheizt ist) zu einem Zylinder transportiert. Dabei wird die

Masse plastifiziert und homogenisiert. Vor dem Zylinder wird die gewünschte Form durch ein Werkzeug vorgegeben (z.B. Schlauchform)

- Spritzgießen:
Ein Extruder (zum homogenisieren und flüssig machen) und ein Schließmechanismus geben der Masse ihre Form
- Extruktionsblasformen:
Aus einem Extruder wird ein Schlauch in 2 Hohlkörper geleitet, diese schließen sich und verhindern eine Luftzufuhr von außen. Durch Druckluft wird der Schlauch an die Hohlkörperwände gepreßt und dort durch Kalte Luft abgekühlt → ausgehärtet
- Kalandrieren:
In einem Kalandrier (Maschine aus Rollen) wird plastisches PVC „ausgewellt“, auf diese Weise können z.B. Folien produziert werden.
- Pastenverarbeitung
Bei der Herstellung von E-PVC kann durch beständiges Rühren eine Substanz erzeugt werden, die von ihrer Viskosität (also ihren Fließeigenschaften) einer Paste gleich kommt. Dies eröffnet zahlreiche neue Methoden der Formgebung, so kann man etwa bei Raumtemperatur Objekte damit bestreichen oder Formen in die Paste tauchen. Besonders wichtig ist dabei das Rotationsgießen (Puppenfabrik, Schulldlandheim in der 7. Klasse ;))
- Sicherheit
- Umweltproblematik
- Wiederverwertbarkeit