

Styrene Polymers

Material Class with Wide Application

Norbert Nießner, Ulrike Breiner and Achim Grefenstein, Ludwigshafen/Germany

Styrene copolymers are an interesting and versatile product class used to produce high-quality components for automotive engineering, the electrical industry, the sports and leisure sector and packaging. In addition to commodities such as standard and impact polystyrene, highly transparent, high-impact materials can be obtained by anionic polymerisation.

Through its property as a “vinyl aromatic” monomer unit, styrene is suitable for radical, ionic or metal-catalysed polymerisation [1]. This versatility in its reactivity with itself or with other monomer units – whether they are non-polar such as butadiene or polar such as acrylonitrile – is the outstanding property of this monomer and therefore the reason for the many possible styrene polymer structures (Fig. 1).

- ▶ styrene-acrylonitrile (SAN),
- ▶ acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) and
- ▶ acrylonitrile-styrene-acrylic ester (ASA).

Styrene copolymers are amorphous plastics; they exhibit low moulding shrinkage and extremely low warpage. For large-area parts, especially, this is an advantage not to be underestimated in comparison with partially crystalline thermoplas-

tically every conceivable combination of properties, make them one of the most interesting areas of polymer development. The excellent market position of styrene polymers has been achieved through complete backward integration and the segmentation of the market into commodity and speciality products (Fig. 3).

Comparison between ABS and ASA

Both ABS and ASA consist of an SAN polymer matrix in which a rubber is embedded as an impact modifier. In the case of ABS, this rubber is based on butadiene and in the case of ASA on acrylic ester. While butadiene rubbers, because of their content of chemical double bonds, are unstable to UV radiation and prolonged heat exposure, acrylic ester rubbers are very much more resistant. As a result, ASA possesses clear advantages over ABS in relation to weathering resistance and thermal stability [2, 3].

Almost all large automotive manufacturers therefore use ASA for high-quality, unpainted exterior accessory components.

Styrene Copolymer Blends with Polycarbonate

For very high impact strength and heat resistance requirements that cannot be fulfilled by ABS or ASA alone, blends of

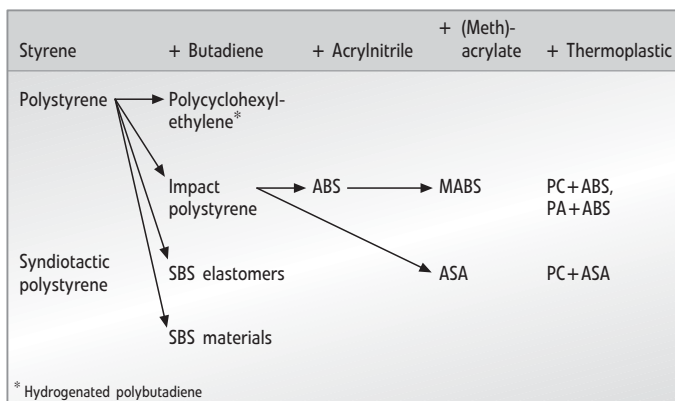


Fig. 1. Synergies with styrene plastics

While standard products such as crystal polystyrene or impact polystyrene can be produced by varying the polymerisation mechanism, it is also possible through the use of suitable catalysts to obtain so-called “syndiotactic” polystyrene grades. These products are characterised by partial crystallinity and possess properties similar to those of polyamide or PBT.

Copolymerisation with butadiene leads via the conventional radical polymerisation route to impact polystyrene grades, while by anionic copolymerisation block copolymer structures can be formed.

By introducing other monomers such as acrylonitrile, the following polymers are obtained:

tics, e.g. polypropylene, polyamide, PBT and their blends. Because of their high toughness, ABS and ASA and their blends with polycarbonate (PC) are particularly interesting for the automotive sector (Fig. 2).

The many different structures of styrene polymers, which enable them to offer vir-

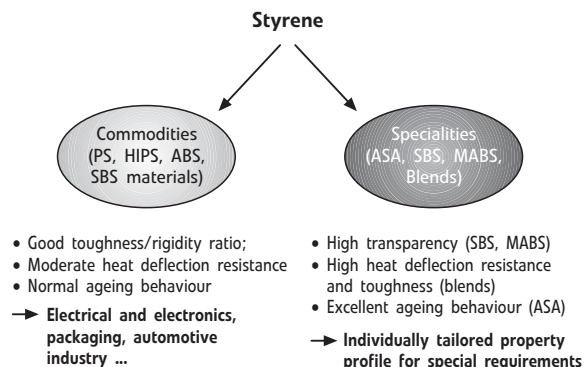


Fig. 3. Deliberate market segmentation into commodities and specialities as a success factor

Translated from Kunststoffe 91 (2001) 8, pp. 104-106

these thermoplastics with polycarbonate are preferred. Mirroring the difference between ASA and ABS, ASA+PC blends have higher resistance to weathering and heat ageing than ABS+PC blends.

rise to additional costs. Developments are therefore in progress that dispense with the clear coat.

In the first alternative for producing unpainted vehicle outer body panels, a

first applications for this technology is the all-plastic roof on the Smart car (title picture).

Both PFM and foam-backed film technologies have excellent future prospects. These technologies make it possible to dispense with costly painting. They also enable new, cost-effective design concepts to be used for vehicle bodies. In both these processes, styrene copolymers, particularly ASA, play a key role. It can therefore be predicted that styrene copolymers will continue to have a promising future in the vehicle body sector.

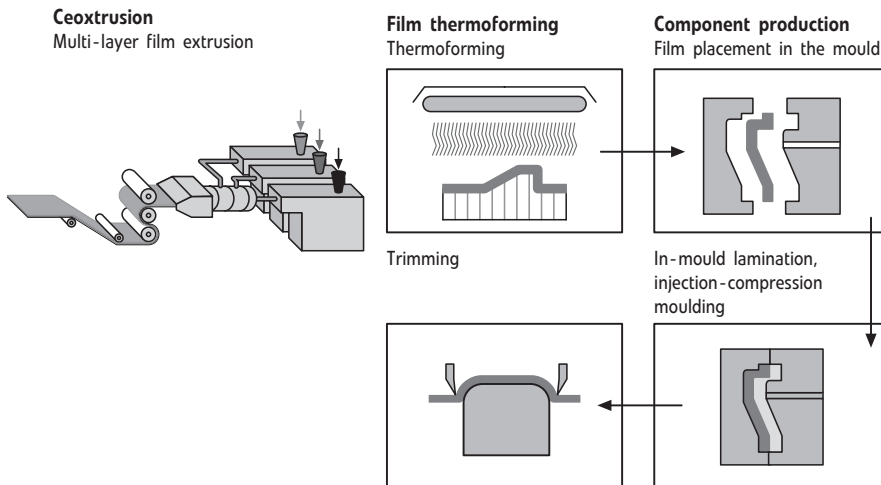


Fig. 4. Process chain for plastic vehicle outer body panels produced by PFM technology

Comparison between ASA+PC and Other Thermoplastics

For large vehicle body panels made from thermoplastics, the materials normally used have been polyamide-polyphenylene ether and polybutylene terephthalate-polycarbonate blends such as PA+PPE and PBT+PC. PA+PPE blends are suitable for online-painted parts because of their very high softening point. PBT+PC blends, on the other hand, can really only be painted offline or melt-coloured and finished with a clear coat, as with the body of the Smart car.

However, both PA+PPE and PBT+PC show some technical disadvantages: their moulding shrinkage and tendency to warp are relatively high. In the case of PA+PPE, the water absorption of the material must also be taken into account. The dimensions and mechanical properties of this material are dependent on ambient moisture. Both materials also have a relatively high thermal expansion coefficient considerably exceeding that of metals.

Technologies for Unpainted Vehicle Body Panels

Since painting is one of the most cost-intensive steps, increasing efforts are being made to develop vehicle body panels made from unpainted plastics. As in the Smart car, melt-coloured, injection moulded thermoplastics can be used. These parts must, however, be covered with a clear coat to meet the high requirements for scratch and weathering resistance. This also gives

coextruded thermoplastic film is used as the decorative layer and is in-mould laminated to another thermoplastic. This process is known as “paintless film moulding” (PFM) (Figs.4 and 5) [4 to 7]. Both fibre-reinforced and unreinforced materials can be laminated to the film.

The second alternative method for producing unpainted vehicle body panels involves backing the decorative film in the mould with polyurethane foam, a technology that is also suitable for horizontal outer body parts such as roof modules. In this process, the same coextruded multi-layer films are used as in PFM technology. The coextruded thermoplastic film made from PMMA and ASA is first thermoformed and then backed with glass-fibre-reinforced polyurethane foam in the mould. This produces an extremely lightweight, robust component with excellent thermal insulating properties. One of the

Styrene-Butadiene Block Copolymers with a Future

In the past, SBS block copolymers produced by anionic polymerisation have been an indispensable component of transparent food packaging. Their toughness coupled with excellent transparency has made them a preferred blend partner, especially in combination with polystyrene [8].

Like polystyrene commodities, the SBS “speciality products” still have considerable potential for improvement. The significant increase in the toughness of SBS materials is one of the current innovations in SBS polymers.

The enormous improvement in the toughness of a new SBS generation (grade: Styrolux 3G 55, manufacturer: BASF) permits processors to use up to one-quarter less of the new SBS than conventional SBS in blends with standard polystyrene, depending on the application (Fig.6). In this way, the manufacturing costs of the packaging are reduced. The fact that neither the toughness-rigidity ratio nor the heat deflection resistance of the new blends is adversely affected may be attributed to the specially tailored architecture of this innovation in SBS copolymers.

The versatility of anionic polymerisation is also leading to new developments in the S-TPE class. S-TPE are characterised by a random S/B soft phase, which offers advantages over conventional S-TPE in terms of thermal stability and printability [9].

In blends with impact polystyrene, this polymer delivers enormous increases in toughness, particularly at low temperature. In oily media, these blends have significantly improved stress-crack resistance (Fig.7).

The authors of this article

Dr. Norbert Nießner, born in 1963, is head of commercial/technical product management for ABS and SAN at BASFAG, Ludwigshafen.

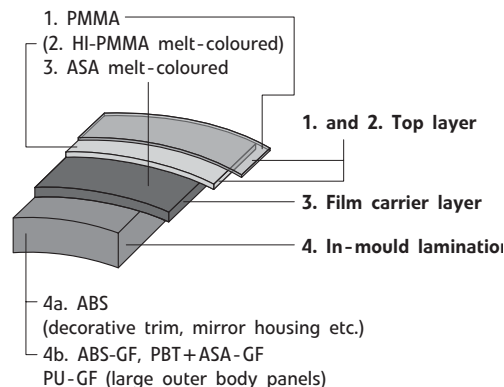


Fig. 5. Film structure for PFM technology and polyurethane foam backing

Dr. Ulrike Breiner, born in 1969, is responsible for product development of Styrolux and Styroflex at BASFAG, Ludwigshafen.

Dr. Achim Grefenstein (doctor of engineering and private university lecturer), born in 1965, is the project head for the PFM system at BASFAG, Ludwigshafen.

Fig. 2. Toughness and heat deflection resistance of thermoplastic styrene polymers

Charpy-Kerbschlagzähigkeit = Charpy notched impact strength; Wärmeformbeständigkeit = Heat deflection temperature

Fig. 6. SBS with higher toughness: reduction of SBS content in blends with PS (size of the circles = meas-

ure of toughness)

Anteil an SBS = SBS content

Fig. 7. Improvement in stress-crack resistance with STPE

Reißdehnung = Elongation at break; Anteil = Content; Luft = Air; Olivenöl/Ölsäure = Olive oil/oleic acid



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

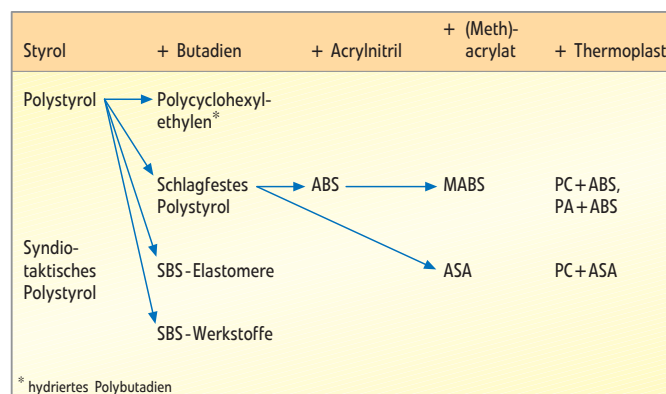
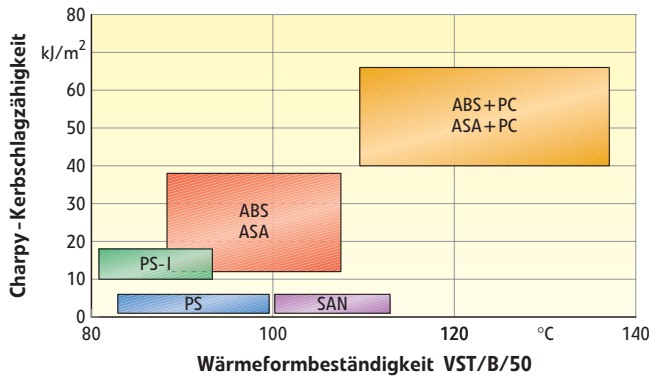


Bild 1. Synergien bei Styrol-Kunststoffen

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 Wärmebeständigkeit [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-

plaste 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-

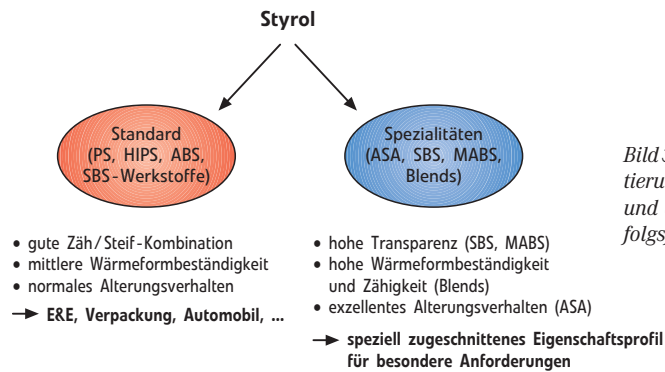


Bild 3. Gezielte Marktsegmentierung im Standardbereich und bei Spezialitäten als Erfolgsfaktor

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.

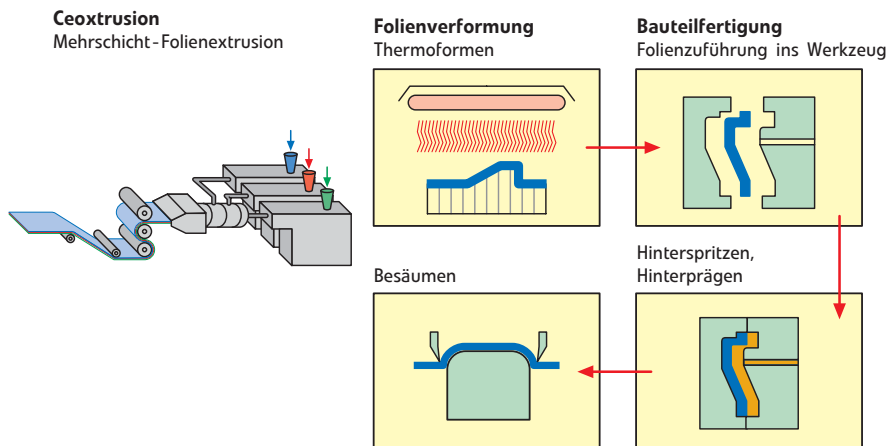


Bild 4. Prozesskette für Kunststoff-Karosserie-Außenteile nach der PMF-Technologie

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

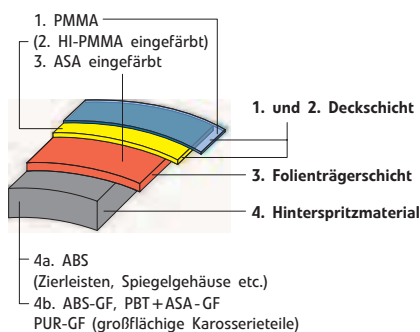


Bild 5. Folienaufbau für die PFM-Technologie und für das Hinterschäumen mit Polyurethan

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-

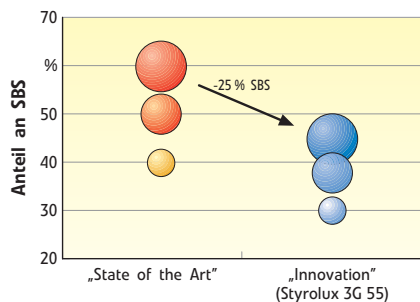


Bild 6. SBS mit höherer Zähigkeit: Verringerung des SBS-Anteils in Mischungen mit PS (Größe der Kreise = Maß für Zähigkeit)

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-

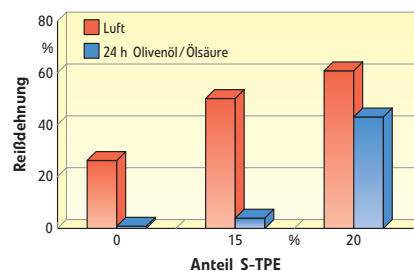


Bild 7. Verbesserung der Spannungsrissbeständigkeit durch S-TPE

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
- Hopfenpirger, 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.