

2. Chemische Strukturen und Molekülgrafik

Betrachten wir als erstes die in Abb. 1A gezeigte Struktur. Wieviele und welche Atome enthält diese Struktur? Der Chemiker kodiert mit jedem Knick- oder Endpunkt der Linien ein Kohlenstoffatom C (in Abb. 1A mit Ω , β , ..., 4, ..., 6' bezeichnet), von denen jedes vier Bindungen (= vier Striche) bilden kann. Fehlen Striche, so liegen Bindungen zu Wasserstoffatomen H vor. Die Zusammensetzung ist demnach $C_{18}H_{25}N$. Wie heißt diese Verbindung? Jetzt wird es schwieriger, denn verschiedene Namen lassen sich angeben, z. B. para-(4-n-Pentyl-cyclohexyl)-Benzonitril oder 1-(4'-Cyanophenyl)-trans-4-n-Pentylcyclohexan.

Hier leistet ein Computer wertvolle Dienste. Nach Eingabe der Struktur mit Hilfe einer Tastatur, Maus oder Grafiktafel zeigt der Computer die Formel auf dem Bildschirm und bestimmt mit ihr den international üblichen Namen sowie die Registrationsnummer für Datenbanken. MOLKICK ist ein Beispiel für ein solches Programm [1]. Auf Anfrage in einer Datenbank erfahren wir, wie die Synthese durchzuführen ist und daß die Substanz flüssige Kristalle bildet.

Ein Haus enthält Bauteile (Dach, Fenster, Türen, Wände u. a.), die man vorgefertigt kaufen und zusammenfügen kann. Es liegt in der Kunst des Baumeisters, hier eine ökonomische Wahl zu treffen und die Elemente richtig zu verbinden. Ebenso ist es mit einem Molekül. In ihm erkennt der Chemiker **Teilstrukturen**, die auch in anderen Molekülen vorkommen. In Fig. 1A sind es deren vier: die Kette Ω - α , die beiden Sechsringe 1-6 und 1'-6' und CN. Trennt man das Molekül an den Stellen 4, 1, 1' und 4' und ersetzt die freien Bindungen mit H-Atomen, so erhalten wir die Verbindungen n-Pentan, Cyclohexan und Benzol und Cyanwasserstoff. Bei der chemischen Synthese verfährt man genau umgekehrt (vgl. Kap. 6). Wie wir später noch sehen, ist das Denken in Teilstrukturen von eminenter Bedeutung in der Chemie.

Die **räumliche Struktur** ist aus der ebenen Strukturformel in Abb. 1A nur ungefähr erkennbar. Deshalb behalf sich der Chemiker oft mit Modellen aus Kugeln und Draht, die allerdings die wirklichen Verhältnisse nur grob wiedergaben. Heute erscheinen auf dem Computerbildschirm Projektionen der Struktur oder sogar 3D-Bilder (Abb. 1B), neue Blickwinkel erscheinen auf Tastendruck oder sogar in schneller Folge. Das Molekül »rotiert« um eine vorgegebene Achse!

Ebenso können neue Formen desselben Moleküls betrachtet werden, die infolge der Drehbarkeit zweier Molekülteile um eine Einfachbindung entstehen. Dies ist in Abb. 1C zu sehen, in der zusätzlich ein Zylinder eingezeichnet ist, der den relativ starren rechten Teil des Moleküls hervorhebt [2]. Solche Bilder sind nützlich, um die Wechselwirkung zwischen Molekülen sichtbar zu machen und damit z. B. ihre pharmakologische Eignung prüfen zu können.

Offen blieb bisher, woher die Raumkoordinaten der Atome stammen, die bei der Eingabe der Strukturformel in Abb. 1A nicht angegeben wurden, für die Berechnung der Projektionen aber bekannt sein müssen. Hier gibt es drei Möglichkeiten:

1. Der Computer erhält die Atomkoordinaten aus einer Kristallstruktur-Datenbank (vgl. Kap. 3).
2. Der Computer entnimmt Standardwerte für Atomabstände und Bindungswinkel aus Tabellen, die in Datenbanken abgelegt sind.
3. Der Computer bestimmt nach Maßgabe der Atomverbindungen die räumliche Struktur mit der minimalen Energie (vgl. Kap. 8).

3. Chemische Information

Chemisches Wissen hat inzwischen einen enormen Umfang erreicht: Mehr als 100.000 reine Substanzen wurden aus der Natur isoliert. Addiert man die Zahl der im Labor hergestellten Stoffe, so sind heute (1988) **8,700.000 Substanzen**, 11,000.000 Substanznamen und 8,300.000 Strukturformeln registriert. Pro Jahr treten etwa 600.000 Substanzen neu hinzu. Für jede existiert eine Sammlung von physikalischen und chemischen Eigenschaften, Spektren, Wirksamkeit, Synthesewegen und anderes mehr.

Information ist Mitteilung über Wissen und erfordert Zugriff und Transport. Hierfür haben sich in der Chemie mehrere Kommunikationsformen entwickelt. **Primär** werden die Ergebnisse der Forschung durch die wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht. Allerdings war bereits um die Jahrhundertwende das Literaturstudium für den Chemiker so aufwendig, daß er nur einen engen Bereich direkt verfolgen konnte.

Deswegen entstand die chemische **Sekundärliteratur**, deren Aufgabe die Dokumentation, also das Erfassen, Sammeln, Aufschließen und auswählbar Speichern der in der Primärliteratur enthaltenen Informationen ist. Am bekanntesten ist die Erstellung von **Kurzreferaten** für alle Originalarbeiten und ihre Nutzung als zentrale Informationsquelle (früher »Chemisches Zentralblatt«, heute »Chemical Abstract«, kurz CA). Die

Zahl der CA-Referate reflektiert die chemische Informationsflut: 60.000, 1,21 Mio. und 10,37 Mio. in den Jahren 1910, 1940 bzw. 1984.

Über das bloße Dokumentieren hinaus ist eine kritische Sichtung vorzunehmen. Veröffentlichungen gleichen Inhalts werden ausgeschieden, Berichtigungen vorgenommen und widersprüchliche Aussagen festgestellt und geklärt. Beilstein leistete dies als erster: 1881-83 erschien die erste Auflage seines Handbuchs der organischen Chemie für ca. 15.000 Kohlenstoffverbindungen auf 2200 Seiten. Das Gesamtwerk ist heute (1988) das umfangreichste Handbuch der Naturwissenschaft und umfaßt etwa 280.000 Druckseiten in 350 Bänden. Sein Pendant in der anorganischen Chemie ist das Gmelin-Handbuch.

Computer sind ein geeignetes Werkzeug zur Verwaltung großer Datenmengen. Schon früh begann daher die American Chemical Society die CA auf Magnetplatten und -bändern zu speichern. Um den Zugriff auf die gesuchte Information zu vereinfachen, wurden die Daten in verschiedene Dateien (»Files«) aufgeteilt. Das »**Registry File**« enthält Namen, Summen- und Strukturformel, Molekülmasse und die CAS-Registry-Nummer. Letztere ist die Eintragsnummer einer Substanz im **CA-File**, das alle CA-Referate seit 1967 enthält. Sie entstammen 12.000 wissenschaftlichen Zeitschriften aus 140 Ländern, Patentschriften von 27 nationalen Patentämtern, Konferenz- und Tagungsberichten, Dissertationen und Büchern. Und damit sind wir bei der weltweit größten, über Datenfernverbindungen zugänglichen elektronischen Dokumentation der gesamten Chemie: **CAS Online**. Sie vereinigt die drei Dateien **CA File**, **Registry File** und **CAOLD File** (für den Zugriff auf Referenzen vor 1967). Der online-Zugriff setzt voraus, daß der Interessent mit den Kommandos für die Suche vertraut ist, der sogenannten Retrievalsprache. Ebenso kann er die Mitarbeiter des Fachinformationszentrums (FIZ) Chemie mit der Suche nach seinen Schlüsselworten beauftragen, die für ihn retrospektive, Abonnement- oder Struktur-Recherchen durchführen [3].

Ein gewisser Nachteil der Registriernummer von CAS Online ist, daß ihr Wert nur eine Buchhaltungsfunktion erfüllt und keine Relation zur Struktur einer Verbindung aufweist. Das Beilstein-Handbuch dagegen setzt die Lawson-Nummer ein, die aus der Strukturformel berechnet wird und für strukturell sehr ähnliche Substanzen gleich ist. Die Suche nach vorgegebenen Strukturen oder Teilstrukturen ist mit ihr sehr schnell

durchzuführen. Dies dürfte ein großer Vorteil von **Beilstein-Online** sein, dem Beilstein-Handbuch im Computer, das in Kürze einsetzbar sein soll [1]. Jetzt schon kann mit dem MS-DOS-Programm SANDRA (Structure AND Reference Analyser) per Maus eine Strukturformel eingegeben werden [1]. SANDRA teilt dann die Beilstein-Systemnummer (Lawson-Nummer) mit und verweist auf die verschiedenen Seiten im gedruckten Beilstein-Handbuch. Innerhalb weniger Sekunden läßt sich derart eine Verbindung (und strukturähnliche) nachschlagen.

Sammlungen von Fakten für bestimmte Sachverhalte oder Stoffeigenschaften (z.B. Atomkoordinaten, Spektren, Schmelz- und Siedepunkt) bezeichnet man als **Tertiärliteratur**. Sie dienen meist als Datenquelle für Programme (vgl. Kap. 8).

Ein Hauptanbieter von Datenbanken ist STN International [4]. Die Zahl der angebotenen Datenbanken ist Legion, so daß sie bereits selbst in einer Datenbank erfassend ist. Eine besonders für die Chemiewirtschaft interessante ist CIN (Chemical Industry Notes). Sie bietet Informationen über Produktion und Pro-

dukte, Preise, Verkauf, Export und Import, staatliche und unternehmerische Aktivitäten und Personalien. Sie wird ab 1974 geführt, als Quelle dienen 83 Industrie- und Handelszeitschriften. Zugriff besteht nur über Auftragsrecherchen beim FIZ Chemie [3].

Für den Konstrukteur gewinnen Stoffdatenbanken immer mehr an Bedeutung. Aus ihnen kann er durch Eingabe der erforderlichen Materialkennwerte rasch eine Palette an geeigneten Werkstoffen finden. Als Beispiel sei hier die Kunststoffdatenbank CAMPUS (Computer Aided Material Preselection by Uniform Standards) genannt. Unter diesem Namen haben ASF, Bayer, Hoechst und Hüls gemeinsam eine einheitliche Kunststoffdatenbank entwickelt. Die Software kann auf IBM-kompatiblen PCs unter MS-DOS betrieben werden. CAMPUS wird von den Rohstoffherstellern kostenlos an ihre Kunden abgegeben und in regelmäßigen Abständen aktualisiert.

4. Instrumentelle Analytik

Eine Flasche Wein enthält für viele eine wohlschmeckende Flüssigkeit. Aus der Sicht der analytischen Chemie liegt eine Mischung der beiden flüssigen Stoffe

Wasser H₂O (ca. 88 Vol.-%) und Ethylalkohol C₂H₆O (ca. 12 Vol.-%) vor. Dazu kommen etwas Zucker sowie Geschmacks- und Duftstoffe, die nach Art und Menge ungleich schwieriger zu bestimmen sind.

Das Beispiel zeigt die beiden Hauptziele der Analytik:

- 1) Bestimmung von Zahl und Menge an Elementen/Verbindungen in einem Stoff
- 2) Identifizierung der Elemente/Verbindungen

Wegen der Isomerie muß neben der Summenformel (vgl. Kap. 2) auch die Struktur der reinen Stoffe ermittelt werden. Für den Alkohol ist sie durch die Formel CH₃CH₂OH gegeben.

Die Methoden der Analytik wurden in den vergangenen 40 Jahren enorm verbessert. Der **erste** Grund ist der weitgehende Ersatz der früheren chemischen Methoden durch Meßverfahren, die in brillanter Weise die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Atome und Moleküle für die Ziele der Analytik nutzen. Der **zweite** ist die Integration der Computer in die Meßgeräte, die etwa 1970 merklich einsetzte und schnell voranschritt.

IHR PARTNER

für:

MASCHINEN- UND ANLAGENBAU

Siebung, Transporttechnik,
Rohstoffaufbereitung,
Absackanlagen

STAHLBAU FASSADENBAU

BINDER & CO. AG
Postfach 8
A-8200 Gleisdorf

Tel. (0 31 12) 21 36-0*
Tlx. 311551 bg a
Fax (0 31 12) 21 36-300



Es gibt keine Probleme.

Nur Lösungen.

Besser mit **IBM**



Einige bahnbrechende Erfolge seien vorweg genannt. Geringste Substanzmengen sind nachweisbar (Umweltanalytik); die Strukturaufklärung organischer Verbindungen ist jetzt oft in wenigen Minuten durchführbar gegenüber Monaten oder Jahren vor 1940; in kristallisierten organischen Verbindungen sind die Atomkoordinaten präzise bestimmbar; und es ist seit kurzem sogar möglich, die komplizierte Tertiärstruktur eines Eiweißmoleküls (Protein) in Lösung zu ermitteln.

Moderne chromatographische Methoden ermöglichen die Trennung komplizierter Stoffgemische. Je nach der Frequenz der absorbierten oder emittierten Strahlung unterscheidet man magnetische Resonanz- (NMR und ESR für Radio- bzw. Mikrowellen), Infrarot- (IR), VIS- (sichtbarer Bereich) und Ultraviolett-Spektroskopie (UV). **Atome** erkennt die Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS) und die extrem empfindliche Röntgen-Emissions-Spektroskopie (Metallspurenanalyse). **Moleküle** werden überwiegend mit der NMR-, IR- und der Massen-Spektroskopie identifiziert.

Spektren und Chromatogramme sind »Fingerabdrücke« für Elemente und Verbindungen bzw. Substanzmischungen. Nach Einführung des jeweiligen Gerätes sind sie über Jahre für bekannte reine Substanzen und genau definierte Mischungen vermessen und dokumentiert worden. Intensiv bemühte man sich, Regeln für den Zusammenhang zwischen Strukturen und spektralen Parametern zu erarbeiten, um das gewaltige Datenmaterial zu reduzieren.

Aus heutiger Sicht leuchtet es unmittelbar ein, daß sich der Computer für die Erfassung, Auswertung, Vergleich und Dokumentation von Spektren und Chromatogrammen geradezu anbietet. Für diese Zwecke muß er jedoch über die sogenannten A/D- und D/A-Wandler direkt an das Spektrometer angeschlossen sein. Solche **online-Computer** erforderten noch 1970 hohe Anschaffungs- und Betriebskosten, so daß die Computerisierung der instrumentellen Analytik dort begann, wo potente Meßverfahren wegen ihres enormen Aufkommens an Daten und/oder Rechnungen anders nicht realisierbar waren (GC/MS, Fourier-S, Röntgenstrukturbestimmung).

Die wesentlichen Verfahrensschritte, die Petroskopie der on-line-Computer in die Analytik einführte, sind:

1) Schnelle Datenreduktion

Aufnahme von Millionen von Daten in Sekunden, sofortige Extraktion und Speicherung der relevanten Information

2) Schnelle Fouriertransformation

Aufnahme von 10.000 Daten in einer Sekunde und Transformation in wenigen Sekunden [5].

3) Automatisierung der Messung (z.B. Röntgenstrukturanalyse)

4) Rechenintensive Auswertungen (z.B. Röntgenstrukturanalyse)

Heute gibt es kaum noch analytische Meßinstrumente ohne einen integrierten Computer. Sie steuern die Messung, wandeln die erzeugten, analogen Signalspannungen in eine Serie von Binärzahlen um (»Digitalisierung«) und überführen sie als Meßdatei in den Speicher des online-Computers. Proben werden per Roboter vorbereitet und kommen in eine Warteschlange. Dann erfolgt automatisch Probeneingabe, Messung, Dokumentation der Ergebnisse und Weiterleitung an den Auftraggeber. Viele der früheren zeit- und personalintensiven Arbeitsoperationen der Analytik verlaufen vollautomatisch, kostspielige Geräte lassen sich rund um die Uhr nutzen. Per Software, die sich leicht den jeweiligen Besonderheiten der Meßmethode anpassen läßt, erfolgt dann die Datenauswertung. Inzwischen stehen auch umfangreiche »Laboratory Information Management«-Systeme (LIMS) zur Verfügung [6].

5. Interpretations- und Expertensysteme

Strukturaufklärung beinhaltet Messung und Interpretation von Spektren. Die dafür erforderlichen Spektren-Struktur-Beziehungen manifestieren sich in den Zehntausenden von genau vermessenen Spektren bekannter Strukturen und daraus abgeleiteten Regeln. Nur nach längerer Einarbeitungszeit ist heute ein Chemiker in der Lage, sein Spektrum zu interpretieren. Mehr und mehr wird diese Aufgabe, die traditionell »Ausbildung, Wissen und Intelligenz« vereint, in den Computer abgebildet [7]. Aus Spektren mit bis zu 10 Megaworten extrahiert er spektroskopische Parameter und leitet aus ihnen Strukturvorschläge ab, die auf dem Bildschirm präsentiert werden. Vergleichsdaten entnimmt er in house-Spektrenbibliotheken oder Datenbanken über Fernzugriff.

Verschiedene Strategien können von diesen **Interpretationsprogrammen** verfolgt werden, die je nach Spektroskopieart mehr oder weniger erfolgreich sind:

(1) **Spektrenvergleichsmethoden**

Einsetzbar in allen Spektroskopien (MS vgl. [8]). Störend ist, daß das gemessene unbekannte Spektrum oft vom entsprechenden Referenzspektrum abweicht. Die Ursache liegt in den Meßbedingungen und bei großen Sammlungen in der

Unterschiedlichkeit der Quellen (Laborführung, Zustand der Geräte). Schließlich sind die zu analysierenden Substanzen oft verunreinigt.

(2) **Regelbasierte Methoden**

In der NMR relativ gut einsetzbar, da die Resonanzfrequenzen mit der Struktur stark korreliert sind. In der MS mangels allgemein gültiger Regeln weniger nützlich.

(3) **Mustererkennungsmethoden**

Sind in der NMR und MS gut geeignet. Bisher kaum eingesetzt, jedoch hohes Entwicklungspotential. Einstellbare Selektivität auf Teilstrukturen.

Die NMR-Spektroskopie eignet sich vor allen anderen Methoden für die **automatisierte Strukturaufklärung**. Zum einen liefert die Meßtechnik zweidimensionale Spektren, aus denen die räumliche Nachbarschaft von Atomen direkt abgelesen werden kann. Nur mit dieser 2D-NMR ist es möglich, die Proteinstruktur in Lösung zu bestimmen, verbunden mit der Molekülmodellierung bei der Auswertung. Bei kleineren Molekülen reichen aber die eindimensionalen Spektren oft aus, wenn ihre volle Information ausgenutzt wird.

Dafür existiert in der ¹³C-NMR ein sehr erfolgreicher Ansatz (SPECINFO [9]). Gemäß der gemessenen Resonanzfrequenzen erstellt der Computer eine Liste von C-Fragmenten und fügt sie automatisch zu größeren Teilstrukturen zusammen. Aus diesen konstruiert ein Isomergenerator chemisch sinnvolle Strukturen, gegebenenfalls unter Berücksichtigung von Ergebnissen der H-NMR oder MS. Alle Kandidatenstrukturen werden bewertet und jene ausgegeben, die mit den experimentellen Spektraldaten am besten übereinstimmen.

In der industriellen Analytik zwingen hoher Probandendurchsatz und entsprechend große Datenmengen zur computerisierten Spektreninterpretation. Deswegen wurde im BASF-Hauptlabor ein Interpretationssystem aufgebaut, welches die kombinierte Analyse von ¹³C-NMR-, IR- und MS-Spektren gestattet [6]. Es basiert auf einer Datei mit Molekülstrukturen und daraus abgeleiteten Teilstrukturen sowie in house-Spektraldatenbanken. Relevante Strukturvorschläge aus mehreren Spektroskopien schränken die Lösungsmenge erheblich ein und verbessern die Zuverlässigkeit der automatischen Strukturaufklärung.

Programme der beschriebenen Art werden auch als **Expertensysteme** bezeichnet, da das Wissen und die Schlußfolgerungen eines Spezialisten aus einem bestimmten Aufgabengebiet nachgebildet werden. Dementsprechend besteht ein Expertensystem aus einem Programm-

teil, in dem Wissen gespeichert ist, und einem System zum Fällen von Entscheidungen. Ihr Einsatz ist besonders angezeigt in Gebieten, deren Wissen sich nicht oder nur teilweise aus Theorien ableiten läßt. Gerade so ein Gebiet ist die Chemie mit ihrer Fülle von gesammelten Informationen. Einfaches Suchen in einem Informations- und Dokumentationssystem reicht dabei nicht aus, da ja nur bekannte Information speicherbar ist, neue Strukturen also prinzipiell »erschlossen« werden müssen. In Expertensysteme sind daher die den Einzelbeobachtungen zugrundeliegenden Prinzipien und Regeln unbedingt aufzunehmen.

6. Syntheseplanung

Die Synthese einer Verbindung, deren Strukturformel auf dem »chemischen« Reißbrett vorliegt, ist eine zentrale Aufgabe der Chemie. Es wäre umständlich, das Ziel ausgehend von den Elementen zu erreichen. Vielmehr versucht der Chemiker, im Zielmolekül Teilstrukturen zu bestimmen, die als Verbindungen bereits im Labor oder Handel erhältlich sind. Eine Synthese der Struktur in Abb. 1A ginge z. B. von den Teilstrukturen n-Pentan, Cyclohexan und Benzonnitril aus. Die chemische Kochkunst liegt dar-

in, geeignete Abkömmlinge der drei Verbindungen nacheinander an richtiger Stelle zusammenzubringen. Hier wären zwei Verknüpfungen erforderlich, man spricht von einem 2-Stufen-Präparat. Bei komplizierten Strukturen sind sehr viel mehr Stufen erforderlich.

Die Planung einer Synthese setzt große praktische Erfahrung, aber auch gründliche Kenntnisse von Literatur und allgemeinen Regeln voraus [10]. Auf letzteren basieren Expertensysteme (vgl. EROS [11]), die Voraussagen für mögliche Produkte geben. Eine ganze Reihe von **Planungsprogrammen** sind entwickelt worden, von denen die wirklich leistungsfähigen überwiegend im industriellen Bereich zu finden sind. Weit vorangeschritten ist das »Computer Assisted Synthese Planning«-Programm (CASP), das von den Firmen Bayer, BASF, Ciba-Geigy, Hoechst, Hoffmann-La Roche, Merck und Sandoz gepflegt wird. Britische Firmen bilden die LHASA-Gruppe (Logic and Heuristics Applied to Syntheses Analysis). Die Erhebungen der CASP-Gruppe zeigten, daß ein Chemiker durchschnittlich einmal pro Monat ein solches System für die Planung benutzt.

Fast täglich dagegen besteht der Bedarf, in der Literatur nach speziellen Reaktionsbedingungen zu suchen. **Reaktionssuchsysteme** und **Reaktionsdatenbanken** sind hierfür die adäquaten Werkzeuge, mit denen sehr unterschiedliche Fragen aus verschiedenen Bereichen bearbeitet werden können. Wichtig ist bei ihnen die grafische Schnittstelle, die den Dialog in Strukturen und nicht nur in Texten zu führen gestattet. Beispiele sind das »Reaction Access«-System REACCS, SYNLIB, ORAC und DARC RMS [12]. Die Datenbanken enthalten gegenwärtig etwa 30.000 Reaktionen bei ORAC und 100.000 bei REACCS. STN bietet seit neuestem CASREACT an, das den online-Zugriff auf über 250.000 organische Reaktionen erlaubt, die in CA seit 1985 aufgeführt sind.

Zu beachten ist, daß die bei der Syntheseplanung anfallenden online-Recherchen im interaktiven Betrieb hohe Einschaltkosten verursachen. Die Alternative sind in-house-Systeme, mit denen ohne Zeitbeschränkung gearbeitet werden kann. Allerdings müssen die entsprechenden Datenbanken beschafft und gepflegt werden.



Unsere stark wachstumsorientierte Unternehmensstrategie erfordert neben einem qualifizierten Mitarbeiterpotential auch eine entsprechend ausgerichtete Projektplanung.

TECHNIKER INDUSTRIELLER ANLAGENBAU

HTL-Ing., Dipl.-Ing., Wi.-Ing.

Nach der Erarbeitung von Konzepten für die jeweiligen Projekte sollen Sie die Ausführungsplanung, die Kostenermittlung und die Ausschreibung eigenverantwortlich durchführen. Für diese Aufgabe stellen wir uns einen ambitionierten und wendigen Techniker mit Praxis im industriellen Anlagenbau vor, der zudem ein hohes Maß an Selbständigkeit und Kommunikationsbereitschaft mitbringt. Die Position ist direkt dem Betriebsleiter unterstellt und beinhaltet neben einem hohen Verantwortungsbereich auch dementsprechende Verdienstmöglichkeiten.

Nützen Sie den Vorteil des vertraulichen Kontaktes mit unserem Berater, der Sie über alles Wesentliche informieren wird. Bewerben Sie sich bitte schriftlich oder telefonisch unter Pos.-Nr. 1549 bei der Dipl.-Vw. Gerhard Oberhuber Managementberatung, 6020 Innsbruck, Rennweg 10 a, Tel. 05222/56 29 61-0. Ihre Sperrvermerke werden dort strikt beachtet.

Innsbruck · Feldkirch Kooperationspartner in Wien · Linz · Graz · München · Zürich



7. Theoretische Chemie

Das Elementprinzip der Chemie erlaubt den Entwurf neuer Moleküle, die weder in der Natur noch im Labor bekannt sind und/oder deren Existenz gemäß empirischer Regeln fraglich ist. Hier stellt sich die Frage, ob sie überhaupt stabil sind. Die Synthese gibt die experimentelle Antwort, allerdings nur dann definitiv, wenn sie erfolgreich ist. Es spricht deswegen viel dafür, mit der Theorie die Klärung zu suchen.

Es war in der theoretischen Chemie, in der eigentlich der chemische Computereinsatz begann, ein Fachgebiet, das vom Chemiker lange Zeit nur von der Ferne betrachtet und schon gar nicht bei der Lösung praktischer Probleme zu Rate gezogen wurde. Nicht von ungefähr, setzt sie doch die schwerverständlichen Methoden der Quantenmechanik ein, um die Struktur, Energie und Reaktivität von Molekülen vorauszusagen und experimentelle Daten zu deuten. Ergebnisse bis etwa 1950 entstanden ohne Computerhilfe, trugen mehr zum prinzipiellen Verständnis bei (Ringspannung bei Cycloalkanen, Resonanzstabilisierung bei benachbarten Doppelbindungen, Sonderrolle des Benzols) und betrafen Zahlenwerte für Atomabstände und Bindungswinkel bei Molekülen mit nur wenigen Atomen.

Von den meisten Chemikern unbemerkt blieb eine Voraussage von 1953, nach der auch Edelgase Verbindungen mit anderen Elementen bilden sollten. Dies widersprach der Interpretation des Periodensystems, also aller damaliger experimenteller Erfahrung, und wurde nicht akzeptiert. Tatsächlich fand man zehn Jahre später bei Laborversuchen, daß sich das Edelgas Xenon mit Fluor zu XeF_2 vereinigt. Es deutete sich an, daß die theoretische Chemie auch für den Praktiker einiges zu bieten hat.

Dafür mußten allerdings umfangreiche Rechenprogramme für Großrechner erstellt und ihre Ergebnisse mit dem Experiment verglichen werden. Genauigkeit der Ergebnisse und Molekülgröße wuchs mit der Leistungsfähigkeit der Computer. Heute sind effiziente Programme für Rechner vom PC bis zum Superrechner erhältlich und es gibt viele Anwendungsmöglichkeiten, orientiert an der Leistung des verwendeten Rechners /13, 14/.

8. Modellierung in der Chemie

Modelle haben eine lange Tradition in der Chemie, man denke nur an das Atommodell von Bohr. Im simplifizierter Weise beschreiben und quantifizieren sie die experimentellen Befunde für komplexe Vorgänge, deren Theorie noch nicht be-

kannt ist oder eine mathematische Form hat, die eine exakte Lösung ausschließt. So gilt eigentlich: »Alle Modelle sind falsch, einige aber nützlich«. Letzteres bezieht sich darauf, daß man mit wenigen Parameterwerten, die dem Fundus experimenteller Ergebnisse entstammen, das Verhalten des untersuchten Systemes vorhersagen kann, die sich mit dem Experiment zumindest teilweise verifizieren lassen. Die letzten Jahre zeigten, daß die computerunterstützte Modellierung der Chemie enorme Dienste leistet und in Zukunft für den Praktiker unverzichtbar sein wird.

Flüssigkeiten

Die Theorie der Flüssigkeiten ist komplex und noch heute Gegenstand intensiver Forschung. Bewährt hat sich das mechanische Modell: N Teilchen bewegen sich in einem Würfel nach dem Newtonschen Kraftgesetz. Verläßt ein Teilchen den Würfel auf einer Seite, so kommt es zum selben Zeitpunkt von der gegenüberliegenden Seite wieder hinein. Die Abstoßungs- und Anziehungskräfte werden geeignet vorgegeben (harte Kugeln, LJ-Potential u.a.) und die 3N gekoppelten Differentialgleichungen numerisch im Computer gelöst, und zwar rekursiv für kleinste Zeitschritte. Diese **molekulare Mechanik** hat bereits so gute Resultate für das Verhalten von fluiden Systemen gegeben (Phasenübergänge, Diffusionskonstanten), daß man die Rechnungen gleichsam als »Computer-Experimente« ansieht und mit ihnen neue theoretische Ansätze überprüft [15].

Moleküle

Die Struktur eines Moleküls und die Änderungen seiner Energie, die mit Veränderungen seiner Struktur einhergehen, sind Ausgangspunkt für das Verständnis chemischer Reaktivität. Großes wirtschaftliches Interesse bekundet hier die Arzneimittelforschung. Bei der Suche nach neuen Beruhigungsmitteln wurden beispielsweise von der Pharmaindustrie über 30.000 organische Strukturen synthetisiert und ihre Wirksamkeit in Tierexperimenten untersucht, ein sehr kostenreiches Verfahren. Andererseits besteht die Vorstellung, daß die wirksamen Moleküle mit gewissen Partnermolekülen, den Rezeptoren, eine spezifische Wechselwirkung eingehen, gleich einem Schlüssel, der nur in ein bestimmtes Schlüsselloch paßt. Auch die Geschmacksauslösung »süß« fällt in diese Kategorie und hat eminente Bedeutung für die Ernährung. Liegen Vermutungen oder Erkenntnisse über die Struktur von Wirkmolekül und/oder Rezeptor vor (z.B. Pharmaka, Zucker, Süßstoffe), so

könnte die Struktur/Wirkungs-Beziehung theoretisch untersucht werden.

Die Methoden der theoretischen Chemie kommen wegen der Größe der beteiligten Moleküle aus Rechenzeitgründen nicht in Frage. Interessante Ergebnisse bietet dagegen die **Molekül-Modellierung**, bei der das oben genannte mechanische Modell auf die Atome eines Moleküls oder zweier benachbarter angewendet wird. Die entsprechenden Kraftansätze sind empirisch bestimmt. Die Programme sind bereits so gut entwickelt, daß nach Vorgabe der Strukturformel die korrekten Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel und daraus die Atomkoordinaten organischer Verbindungen berechenbar sind [14]. In Verbindung mit NMR-Untersuchungen kann mit ihrer Hilfe auch die Tertiärstruktur von Proteinen in Lösung bestimmt und mit jener in kristallisierter Form verglichen werden. Hiermit erhält man Erkenntnisse über die Struktur des »Schlüssellochs«.

Reaktionen

Modelle sind derzeit der einzige Weg, um das komplexe Zusammenspiel von chemischen Reaktionen und physikalischen Transportvorgängen beschreiben zu können, wie sie z.B. bei Verbrennungen in Motoren oder in den ökologischen Systemen Erdatmosphäre oder Boden auftreten (vgl. die Einführung [20]). Viele Prozesse sind zu berücksichtigen, so daß ein großes System gekoppelter Differentialgleichungen entsteht. Nur der Computer bietet genügend Speicher- und Rechengeschwindigkeit, um numerische Lösungen praktischer Relevanz zu bestimmen.

Prozestechnik

Neu sind Programme für Arbeitsplatzrechner, die chemische Produktionsprozesse simulieren und Flußdiagramme herstellen. Ein Beispiel ist Aspen Plus der Fa. Aspen Technology, Cambridge, Mass., das Prozesse in allen Bereichen der chemischen Industrie zu modellieren gestattet, sei es in einer Raffinerie, bei der Metallreinigung oder in der Nahrungsmittelindustrie. ModelManager wurde auf der AICHEM 88 als Expertensystem für den Verfahrenstechniker vorgestellt und benutzt Aspen Plus. Weitere Programme sind PRO/II von Simulation Sciences, Fullerton, Calif. und ProSim von ENSIGC, Toulouse, Frankreich.

9. Datenkommunikation in der Chemie

Hinsichtlich Datenquellen, Programmen und Computern ist die gegenwärtige Situation in der Chemie durch Insellösun-



gen gekennzeichnet. Zwar existiert eine große Vielfalt technischer Lösungen, Rechner zu vernetzen und Daten über große Entfernungen zu transportieren. Datenbanken lassen sich so leicht nutzen, ebenso wie das Großprogramm eines Kollegen an seiner Universität. Noch aber liegt das Problem in der einheitlichen Abwicklung der respektiven Arbeitsvorgänge, den Vorschriften für den Datenverkehr seitens der Postgesellschaften und der Bereitschaft der Anwender, diese neue Techniken anzunehmen. Zweifelsohne erlaubt jedoch die elektronische Datenkommunikation eine bessere Nutzung verteilter Ressourcen (Datenbanken, Superrechner, Meßzentren und physikalische Großmeßgeräte) und den schnellen Informationsaustausch (Mitteilungen, Texte, Spektren, Grafik). Bisherige Implementierungen in der Chemie beschränken sich im wesentlichen auf die Geräte eines Herstellers. Bekannte Beispiele sind DECnet und das bis Ende 1987 von der Fa. IBM getragene, weltweite Fernnetz BITNET (in Europa »European Academic Research Network« EARN). Schlüsselfertige Lösungen existieren für die lokale Vernetzung, also für den von Postregulationen freien Hausgebrauch. Schnell, preisgünstig und für viele Rechartypen erhältlich ist davon der Ether/Cheapernet-Standard für UNIX-Arbeitsplatzrechner.

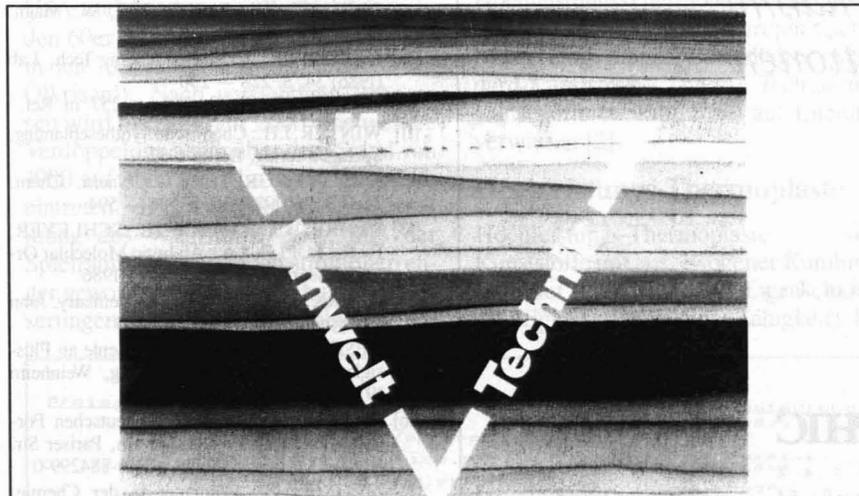
Die **Vernetzung** von Großrechnern ist für Rechenzentren und Universitäten bereits in erheblichem Umfang eingerichtet worden. Dies geschieht erstens »offen«

über den öffentlichen Datex-P-Dienst der Bundespost, der der weltweiten X.25-Normung entspricht und Datenpakete zum angewählten Empfänger transportiert (ähnlich der Telefonauswahl). Damit die Kommunikation auch zwischen Computern verschiedener Hersteller klappt, bietet das **Deutsche Forschungsnetz (DFN)** die standardisierten Dienste Dialog, Dateitransfer, »Remote Job Entry« und Mitteilungsaustausch (elektronische Post) an [16]. Der häufige Austausch großer Datenmengen ist allerdings rentabler über gemietete Standleitungen der Post. Sie sind auch die Basis für EARN.

10. Computer-Integrierende Chemie (CIC)

Die geschilderten Denkweisen und Methoden der modernen Chemie zeigen deutlich, daß die zeitgemäße Bearbeitung chemischer Forschungs- und Entwicklungsaufgaben ein universales Sammel-, Transport-, Verarbeitungs- und Entscheidungssystem, basierend auf Computer und Telekommunikation erfordert (»Computer-integrierende Chemie«, CIC).

Am Arbeitsplatz steht dem Chemiker ein Computer zur Verfügung, der die Ein- und Ausgabe von chemischen Formeln und Strukturen und deren Verwendung bei Recherchen und Rechnungen gestattet. Dazu kommen die Textverarbeitung und Druckmöglichkeit sowie die Auswertung von Messungen und die Erstellung von Programmen.

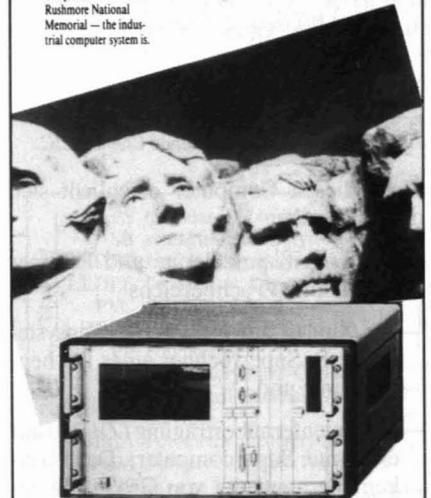


**Die drei Dimensionen
unserer Verantwortung.**



INDUSTRIAL COMPUTER SYSTEM IBM PC/XT/AT compatible

Unique like the Mount
Rushmore National
Memorial — the industrial
computer system is.



Unique.

The wide spreading of IBM compatible computer systems has had as a consequence that a very large number of corresponding operating systems, programming languages, utilities and program generators are available fast and at low prices. The usage of these programs for industrial applications usually was not possible with standard computer systems ▲ 100 % software compatibility to IBM PC/XT/AT ▲ Specially designed for rough operating conditions ▲ A modular and flexible industrial computer solution is guaranteed through consequent standard 19" technique — extended temperature range through appropriate connectors and component selection — shock-proof through use of non-rotating mass storage devices (RAM/EPROM floppy) ▲ All components may also be connected to the PC for software development and debugging ▲ Original-IBM expansions cards can be used directly on this system by means of an adapter card ▲ For industrial applications no special development system is necessary ▲ A large number of standard boards are available.

UNIC
COMPUTER-SYSTEME

**DISTRIBUTOR
INQUIRIES
ARE WELCOME!**

indutronic®

Indutronic, Dipl.-Ing. Kreiger KG, Darnaugasse 13
A-1120 Vienna, Austria
Phone (0222) 87 30 71, Telefax (0222) 85 97 55

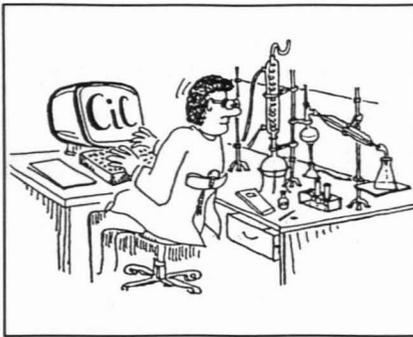


Abb. 2: Computer-integrierende Chemie CIC.

Über diesen Computer erschließt sich dem Chemiker

- der Zugriff auf Geräte und Rechner des Instituts/Fachbereichs
 - der Zugriff auf größere Rechensysteme (z.B. Superrechner eines Rechenzentrums und
 - die Datenfernübertragung (Zugriff auf entfernte Supercomputer, Datenbanken, Fernnutzung von Großmeßgeräten (Telekooperation); elektronische Post und Konferenzsysteme)
- und damit das gesammelte Wissen an Literatur, Fakten, Meß-, Auswerte- und Rechenmethoden.

11. Fazit

Mit der schnellen Entwicklung der Technologie hat sich in letzter Zeit eine gewaltige Steigerung des Leistungs/Kosten-Verhältnisses für Rechner, schnelle Speicher (RAM) und Massen-Speicher (Winchester-Disk, CD) ergeben. Dazu kommt das wachsende Angebot preisgünstiger Möglichkeiten für die Vernetzung von Rechnern. So können Daten aus einer zentralen Faktenbank angefordert und vor Ort bei der Auswertung von Messungen verwendet werden. Auch die Standardisierung einer weltweiten, elektronischen Übermittlung von Text und Grafik ist vorangeschritten.

Für die Chemie entsteht damit eine neue Situation, Großprogramme für **numerische** Anwendungen werden nicht mehr nur vom Spezialisten, sondern **auch vom Praktiker im Labor** eingesetzt. **Nicht-numerische** Anwendungen dienen der Handhabung der gewaltigen Daten-Stoffsammlungen der Chemie und übernehmen mehr und mehr auch Entscheidungsprozesse. Zusammenfassende Darstellungen für diese interessanten Anwendungen sind z.B. in Ref. /17, 18 gegeben. Die neuen Möglichkeiten finden gegenwärtig meist vereinzelt und nicht in ihrer

Gesamtheit (CIC) Anwendung. Beachtliche Investitionen für Computer und Vernetzung müssen noch geleistet werden, um CIC zum selbstverständlichen Hochleistungswerkzeug zu machen. Der **chemischen Industrie** kommt eine Sonderrolle zu. Die genannten Verfahren finden schon breiten Einsatz, teilweise wurde ihre Entwicklung sogar im Industrielabor geleistet oder entscheidend beeinflusst. An die Absolventen der Hochschulen wird deshalb heute ein dezidiertes **EDV-Anforderungsprofil** gestellt, so daß eine zeitgemäße Ausbildung ohne die Benutzung von Rechnern nicht mehr denkbar ist.

Literatur:

- [01] Beilstein-Institut, Varrentrappstr. 40-42, D-6000 Frankfurt/M 90; Handbuch der Organischen Chemie
- [02] FORSTER, R.; FUNG, B. M.: J. Chem. Soc., Farady Trans. (1988) 84, S. 000
- [03] FITZ CHEMIE: Steinplatz 2, D-1000 Berlin 12, Tel. (030)-319003-0, Telex: 1 81 255 fize d
- [04] STN International, Postfach 2465, D-7500 Karlsruhe 1, (07247)-824566
- [05] ZIESSOW, D.: On-line Rechner in der Chemie, Grundlagen und Anwendungen in der Fourierspektroskopie, de Gruyter Verlag, Berlin 1973
- [06] EBEL, S.: Übersicht zu Labordaten-Management-Systemen, Nach. Chem. Tech. Lab. (1988) 36, S. 668
- [07] GRAY, N.A.B.: Computer-Assisted Structure Elucidation, J. Wiley, 1986
- [08] HENNEBERG, D.: MASS-LIB, Evaluation of Low Resolution MASS Spectra Series, MPI für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr, 1988
- [09] NEUDERT, R.; BREMSER, W.: Org. Mass. Spectrom. (1987) 22, S. 321.
BREMSER, W.; FACHINGER, W.: Magn. Res. Chem. (1985) 23, S. 1056
- [10] GASTEIGER, J.: Nachr. Chem. Tech. Lab (1986) 34, S. 228 — 230
- [19] GASTEIGER, J.: S. 205 — 257 in Ref.
- [11] WINTER, J.H.: Chemische Synthesepanung, Springer-Verlag, Berlin 1982
- [12] KOS, A.J.; GRETHE, G.: Nachr. Chem. Tech. Lab. (1987) 35, S. 586 — 594
- [13] HEHRE, W.J.; RANDOM, L.; SCHLEYER, P.V.R.; POPE, J.A.: Ab Initio Molecular Orbital Theory, Wiley, Chichester, 1986
- [14] CLARK, T.: Computational Chemistry, John Wiley and Sons, New York 1985
- [15] VESELY, F.: Computerexperimente an Flüssigkeitsmodellen, Physik Verlag, Weinheim 1978
- [16] Verein zur Förderung eines Deutschen Forschungsnetzes e.V.: DEN-Verein, Pariser Str. 44, D-1000 Berlin 15; Tel. (030)-884299-0
- [17] ZIEGLER, E.: Computer in der Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1985
- [18] WILSON, S.: Chemistry by computer, Plenum Press, New York 1986
- [19] RICHTER, O.: Simulation des Verhaltens ökologischer Systeme, Verlag Chemie, D-6940 Weinheim 1985

Laser-Fotosatz Datenübernahme Reproduktionen

... vom Layout bis zum Fixfertigfilm

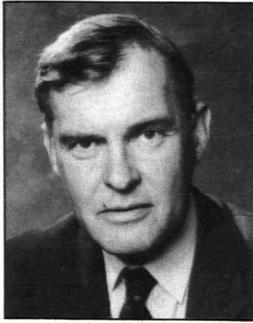
**TYPO
GRAPHIC**

8 0 1 0 G r a z
Münzgrabenstraße 53
Telefon 0316/702328
Telefax 0316/701064

9 0 2 0 K l a g e n f u r t
Sponheimerstraße 7
Telefon 0463/50588
Telefax 0463/57451

Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich sehr für die Unterstützung.

Polymere Hochleistungswerkstoffe



Klaus LEDERER, Dr.phil. (Chemie), Studium der Chemie (Nebenfach Physik) an den Universitäten Graz und Marburg an der Lahn, Promotion 1968 bei J. Schurz, Universität Graz, auf dem Gebiet Rheologie von Polymerlösungen, 1968 — 1970 Postdoc an SUNY at Albany und Rensselaer Polytechnic Institute (Biopolymere), 1970 — 1975 Assistent am Institut für Makromolekulare Chemie der TH Darmstadt, 1974 Habilitation für Makromolekulare Chemie an der TH Darmstadt und der Montanuniversität (MU) Leoben; seit 1977 ao.Univ.Prof. für Makromolekulare Chemie und seit 1982 Leiter der Abteilung für Chemie der Kunststoffe am Institut für chemische und physikalische Technologie der Kunststoffe der MU Leoben. Arbeitsgebiete: Physikalische Chemie der Polymerlösungen, molekulare Charakterisierung (Molmassenverteilung) der Kunststoffe, Thermische Zersetzung von Kunststoffen (Polyester, Polyimide), Werkstoffkunde der Kunststoffe.

Allgemeine Entwicklungstendenzen bei polymeren Werkstoffen

Die Vorteile der polymeren Werkstoffe, z.B. niedrige Dichte, gute Isolationseigenschaften und hohes Zähigkeitsniveau haben in den letzten vierzig Jahren zu einer enormen Verbrauchssteigerung dieser Werkstoffklasse (Kunststoffe = Thermoplaste und Duroplaste, Elastomere, Chemiefasern, Lackharze, Klebstoffe und faserverstärkte Verbundstoffe mit polymerer Matrix) in etwa auf das Dreißigfache geführt. Der weltweite Jahresverbrauch dieser Werk- und Faserstoffe hat mit ca. 100 Mio m³ volumenmäßig mit der Stahlproduktion gleichgezogen. Diese Entwicklung war zwangsläufig mit der Substitution traditioneller Werkstoffe wie Metalle, Glas und Keramik sowie Holz und Papier in vielen Anwendungsgebieten verbunden. So ergab sich in den 50er Jahren eine Verdoppelung des Kunststoffverbrauches in Westeuropa, USA und Japan etwa alle drei Jahre, in den 60er Jahren alle vier bis fünf Jahre, in den 70er Jahren alle neun Jahre (zwei Ölkrise!). Nach vorsichtigen Prognosen wird bis zum Jahr 2000 eine weitere Verdoppelung gegenüber dem Stand von 1980 auf über 100 Mio Tonne Kunststoffe eintreten. Die allmähliche Verlangsamung des Wachstums zeigt, daß der Spielraum für weitere Substitutionen enger geworden ist, zumal sich die Verbesserungen der Leistungsfähigkeit der

Kunststoffe nicht mehr in so großen Schritten wie in den 50er und 60er Jahren vollziehen. Die weiteren Wachstumschancen werden vor allem durch die technischen Fortschritte in den Bereichen — Werkstoffeigenschaften, — Formteil-/Werkzeuggestaltung und — Verarbeitungs-/Weiterverarbeitungstechnik bestimmt.

Nach einer gewissen Flaute bei der Entwicklung von polymeren Werkstoffen in den 70er Jahren war Anfang der 80er Jahre ein beachtlicher Innovationschub bei sogenannten Hochleistungs-Kunststoffen und -Verbundstoffen zu beobachten [1], die zwar mengenmäßig völlig untergeordnete Bedeutung haben (vgl. Abb. 1), aufgrund des hohen Preises und starker Zuwachsraten (bis 30% p.a.), aber allmählich auch wirtschaftlich interessant werden.

Im folgenden wird daher näher nur auf Hochleistungs-Thermoplaste und Hochleistungsverbunde mit duroplastischer Matrix eingegangen. Bezüglich der Standard-Kunststoffe und Technischen Kunststoffe (s. Tab. 1) sei auf Literatur verwiesen [2].

Hochleistungs-Thermoplaste

Hochleistungs-Thermoplaste sind Kunststoffe mit ausgewogener Kombination der mechanischen Eigenschaften (Steifigkeit, Festigkeit, Zähigkeit) bei

Standard	PS	(Standard) Polystyrol
	SB	schlagfestes Polystyrol
	LDPE	Low Density Polyethylen
	LLDPE	Linear Low Density Polyethylen
	PVC	Polyvinylchlorid
	HDPE	High Density Polyethylen
	PP	Polypropylen
	SAN	Styrol-Acrylnitril-Copolymer
	ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer
	PMMA	Polymethylmethacrylat
Technische	POM	Polyoxymethylen (Polyacetal)
	PC/ABS	Blends aus PC und ABS bzw. PET
	PC/PET	
	PPO/PS	Blends aus Polyphenylenoxid und PS
	PC	Polycarbonat
	PBT	Polybutylenterephthalat
	PET	Polyethylenterephthalat
	PVDF	Polyvinylidenfluorid
	PA	Polyamid (PA 66 und PA 6)

Tab. 1: Kurzzeichen für Thermoplastsorten, geordnet nach Abb. 1 (in aufsteigender Reihenfolge) — (Hochleistungsthermoplaste PEI bis PEEK siehe Tab. 3)

Dauereinsatztemperaturen von 150°C und — je nach Einsatzgebiet — zusätzlich mit guter Chemikalienbeständigkeit, inhärenter Flammwidrigkeit, guten elektrischen Eigenschaften, z.B. hohe Durchschlagfestigkeit, usw. [3]. Sie haben in den letzten Jahren vor allem durch den Trend zu höheren Temperaturen im Kfz und höherer Integrationsdichte in elektronischen Bauelementen eine rasante Entwicklung erfahren. Die besondere Leistungsfähigkeit dieser Kunststoffklasse ist durch ihre chemische Struktur bedingt. Im folgenden sollen daher die Relationen zwischen Struktur und mechanischem Verhalten bei höheren Temperaturen für die wichtigsten Vertreter dieser Stoffklasse aufgezeigt werden.

Die mechanischen Eigenschaften von Thermoplasten zeigen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit, die z.B. in Abb. 2 für den E-Modul von Polycarbonat (amorpher Thermoplast) und von Polyethylenterephthalat (teilkristalliner Thermoplast) dargestellt ist. Der Temperaturabhängigkeit des E-Moduls ist eine Abhängigkeit von der Deformationsgeschwindigkeit überlagert; bei rascher Deformation verschiebt sich vor allem

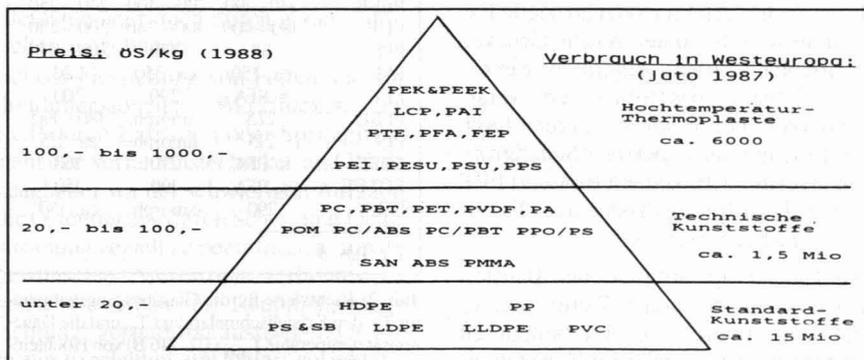


Abb. 1: Klassifizierung der Thermoplaste (Thermoplaste ca. 90% des Kunststoffverbrauches)

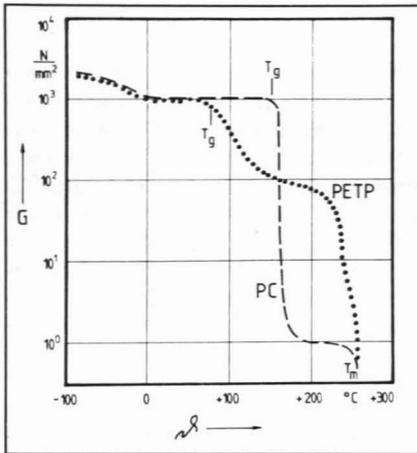


Abb. 2: Temperaturabhängigkeit des E-Moduls von Polycarbonat (PC) und Polyethylenterephthalat (PETP). T_g = Glasübergangstemperatur, T_m = Kristallitschmelzpunkt

die Glasübergangstemperatur T_g zu höheren Werten (Größenordnung ca. 5°C/Zeitdekade). Die Einsatztemperatur amorpher Thermoplaste liegt in der Regel oberhalb von T_g und dem Kristallitschmelzbereich T_m . T_g wird weitgehend von der Beweglichkeit der die Thermoplasten aufbauenden langen Molekülketten (lineare oder verzweigte Makromoleküle) bestimmt, für T_m ist der Quotient von Schmelzwärme zu Schmelzentropie $\Delta_m H / \Delta_m S$ der Polymerkristallite entscheidend.

Richtwerte für die thermischen Kenngrößen T_g und T_m der wichtigsten Hochleistungs-Thermoplaste sind aus Tabelle 2 ersichtlich; die chemische Struktur der entsprechenden Grundbausteine, aus denen die betreffenden Makromoleküle vorwiegend durch lineares Aneinanderreihen aufgebaut sind ($n = 30 - 100$), ist in Tabelle 3 dargestellt, die auch Hinweise auf die wichtigsten Handelsnamen und Hersteller enthält.

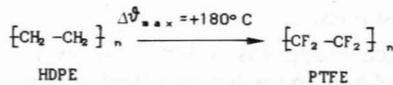
Die Dauereinsatztemperatur T_{max} von Hochleistungskunststoffen wird jedoch nicht von T_g bzw. T_m bestimmt, sondern ist vorwiegend durch Veränderungen der chemischen Struktur durch oxidativen oder thermischen Abbau limitiert. Die hierfür international dominierende Prüfmethode ist die Vorschrift UL 746 B (Underwriters Laboratories, Inc. Northbrook, Illinois), wonach im wesentlichen die Temperatur ermittelt wird, bei der die Zugfestigkeit bzw. die Zugschlagzähigkeit, die elektrische Durchschlagfestigkeit oder die Lichtbogenfestigkeit nach 60.000 oder 100.000 Stunden thermooxidativer Belastung auf 50% des ursprünglichen Wertes abgesunken ist. Nach dieser Klassifizierung können z.B. Polycarbonat ($T_{max} = 125 - 130^\circ\text{C}$) oder Polyethylenterephthalat ($T_{max} = 145^\circ\text{C}$, glasfaserverstärkt) nicht als Hochtempe-

ratur-Kunststoffe bezeichnet werden, obwohl deren T_g und T_m dies erwarten ließen (vgl. Abb. 2).

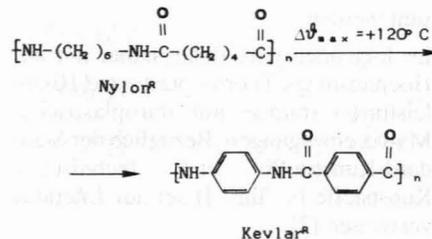
Eine Erhöhung der Thermostabilität von polymeren Werkstoffen ist im wesentlichen durch die folgenden Maßnahmen möglich:

- Zusatz geeigneter Kunststoffadditive (Antioxidantien und Verstärkungsmittel, z.B. Kurz-Glasfaser in Thermoplasten),
- Vernetzung (im Fall von Duroplasten und Elastomeren) und
- Eliminierung labiler Gruppen.

Letztere Maßnahme bringt eine besonders deutliche Verbesserung, z.B. führt der Ersatz von thermooxidativ leicht abbaubaren $-\text{CH}_2-$ Gruppen durch sehr stabile $-\text{CF}_2-$ Gruppen, also der Übergang von linearem Polyethylen (HDPE) zu Polytetrafluorethylen (PTFE) zu einer Erhöhung der



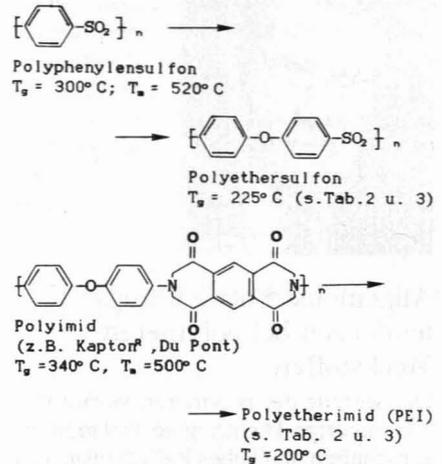
Dauereinsatztemperatur um 180°C . Vergleichbare Erfolge erzielt man durch Substitution aliphatischer Kettensegmente durch aromatische, z.B. beim Übergang von Polyamid 6,6 (z.B. Nylon^R, Du Pont) zu Poly(p-phenylen-terephthalamid) (Aramid^R-Faser Kevlar^R, Du Pont):



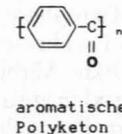
Derartige, die Dauereinsatztemperatur erhöhende Strukturänderungen gehen allerdings mit wesentlichen Verschlechterungen der Verarbeitbarkeit einher. Z.B. kann PTFE wegen der gegenüber HDPE extrem hohen Schmelzviskosität nur durch Sinterverfahren oder spezielle Extrusionsprozesse unter hohen Drücken verarbeitet werden. Allerdings werden wesentliche Verbesserungen der Verarbeitbarkeit bei Fluorpolymeren durch den Einbau relativ sperriger Seitengruppen erreicht, z.B. können PFA und FEP (s. Tab. 3) im Spritzguß oder in der Extrusion verarbeitet werden.

Der Einbau von aromatischen Bausteinen führt zu sehr hohen Werten von T_g und T_m , wodurch die Verarbeitbarkeit auf Sinterprozesse nahe der Zersetzungstemperatur eingeschränkt wird. Hier hat

sich der Einbau beweglicher Verbindungselemente, z.B. Diphenylether-Segmente bewährt, um T_g und T_m im erwünschten Maße herabzusetzen:



Rein aromatische Polyketone sind überhaupt nicht ohne



Zersetzung verarbeitbar. Auch hier benutzt man den Einbau von Etherbrücken, um zu den verarbeitbaren PEK- bzw. PEEK-Typen zu gelangen (vgl. Tab. 2 und 3).

T_g und T_m sinken mit steigendem Ether/Keton-Verhältnis

Flüssigkristall-Polymere (LCP)

Seit zwei bis drei Jahren sind in einem normalen Temperaturbereich über die Schmelze umformbare Flüssigkristall-Polymere (thermotrope LCP's; LCP = Liquid Crystal Polymer) auf dem Markt,

Kurzbezeichnung ¹	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{max}/^\circ\text{C}$
PTEE	-97	327	260
PFA	ähnlich wie bei PTEE	305	260
PEK und PEEK	140—190	310—400	240—250
LCP	180—400	100—340	200—230
PPS	88	290	200—240
PAI	ca. 250	ca. 350	220
FEP	s. PFA	290	200
PESU	225	amorph	180—190
PEI	215	amorph	ca. 175
ETFE	s. PFA	270	160
ECTFE	s. PFA	190	150
PSU	190	amorph	ca. 150

1 s. Tab. 3

Tab. 2: Richtwerte für die Glasübergangstemperatur T_g , den Kristallschmelzpunkt T_m und die Dauereinsatztemperatur T_{max} (UL 746 B) von Hochtemperatur-Thermoplasten; Reihenfolge nach sinkendem Wert von T_{max}