

Datum	Titel / Inhalt
29.10.13	Einleitung / Polymerchemie und Werkstoffmodelle
05.11.13	Verhalten in der Schmelze
12.11.13	Verhalten als Festkörper
19.11.13	Gezielte Beeinflussung der Werkstoffeigenschaften / Kunststoffaufbereitung
26.11.13	Einflüsse auf die Eigenschaften
03.12.13	Einführung in die Extrusion
10.12.13	Einführung in das Spritzgießen
17.12.13	Verarbeitung von vernetzten Formmassen / Faserkunststoffverbunde
<i>Vorlesungsfreie Zeit: 23.12.13 bis 06.01.14</i>	
07.01.14	Einführung in die Weiterverarbeitung
14.01.14	Einführung in das Konstruieren mit Kunststoffen
21.01.14	Kunststoffe und Umwelt
<i>Prüfungsvorbesprechung 04.02.14 um 15.45 Uhr; Prüfung am 13.02.2014</i>	

Bestehen Fragen zum vorherigen Vorlesungstermin?



Kunststofftechnik

Werkstofftechnik

Veränderungen der Eigenschaften mit der Zeit Einblick in die Alterung von Kunststoffen

Institut für Kunststofftechnik
Pfaffenwaldring 32
70569 Stuttgart

Nach dieser Veranstaltung sollten Sie...

- die Definition „Alterung von Kunststoffen“ wiedergeben
- den Oberbegriff „Alterung“ unterteilen
- Untersuchungsmethoden zur Überprüfung des Alterungsfortschritts aufzählen

... können

Alterung

Alterungsursachen

Alterungsvorgänge

Einsatz von Stabilisatoren

Alterungserscheinungen

Charakterisierung des Alterungsfortschritts

Alterung

Alterungsursachen

Alterungsvorgänge

Einsatz von Stabilisatoren

Alterungserscheinungen

Charakterisierung des Alterungsfortschritts

Die Alterung wird als „Gesamtheit aller im Laufe der Zeit in einem Material irreversibel ablaufenden chemischen und physikalischen Vorgänge“ definiert (DIN 50035).

Durch Alterung verändern Kunststoffe ihre Werkstoffeigenschaften im Laufe der Zeit. Während

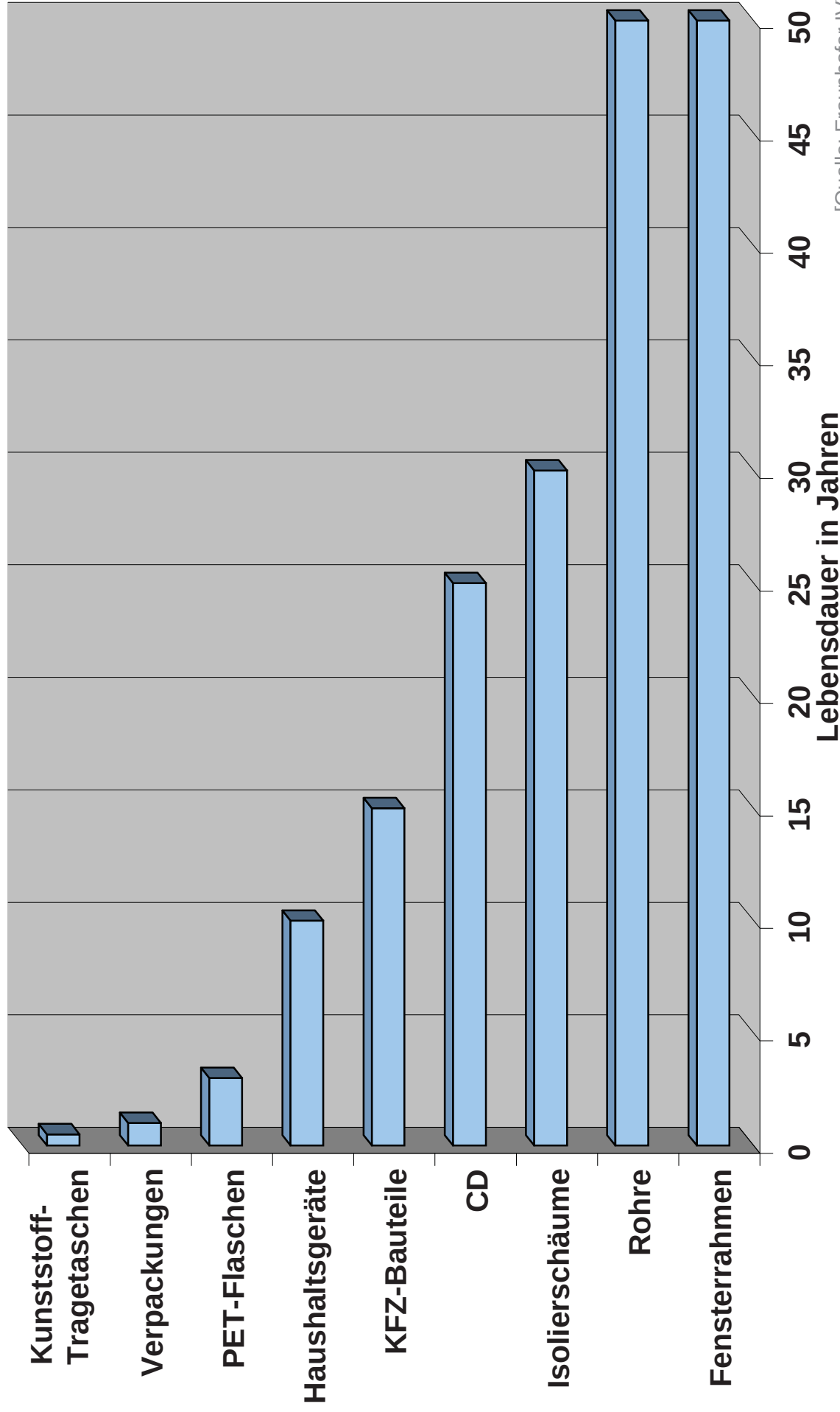
- der Polymersynthese
- der Kunststoffverarbeitung
- des Produktlebens

Eigenschaftsänderungen mit der Zeit müssen bei vielen langlebigen, aber auch manchen kurzlebigen Produkten vom Ingenieur in der Produktentwicklung berücksichtigt werden.

Zur Lebensdauervorhersage wird ein Bauteil oft künstlich und möglichst beschleunigt unter den zu erwarteten Einsatzbedingungen gealtert, um dessen Lebensdauer bei bestimmungsgemäßem Gebrauch abzuschätzen.

Zweck einer Lebensdauervorhersage:

- Optimale Bauteilauslegung,
- Erfüllung des Lasten-, Pflichtenhefts,
- Garantie- / Gewährleistungszeiträume abschätzen,
- Vorschriften für sicherheitsrelevante Bauteile erfüllen.



Alterungslogik in Anlehnung an DIN 50035

Alterungsursachen	Alterungsvorgänge	Alterungserscheinungen
▪ mechanische Einflüsse ▪ Temperaturwechsel ▪ chemische Einflüsse ▪ Energiezufuhr durch Wärme oder Strahlung ▪ Angriff durch Mikroorganismen (z. B. Pilze, Bakterien) ▪ Kombinationen aus obigen (z. B. „Witterung“)	▪ mechanisch ▪ physikalisch (intermolekular, Nebenvalenz) ▪ chemisch (intramolekular, Hauptvalenz)	▪ Versprödung ▪ Verfärbung/ matt werden ▪ Spannungsrissbildung ▪ Kriechen ▪ Festigkeitsreduzierung ▪ Quellung ▪ Nachschwindung

In welche Bereiche wird die Alterung nach DIN 50035 unterteilt?

Alterung

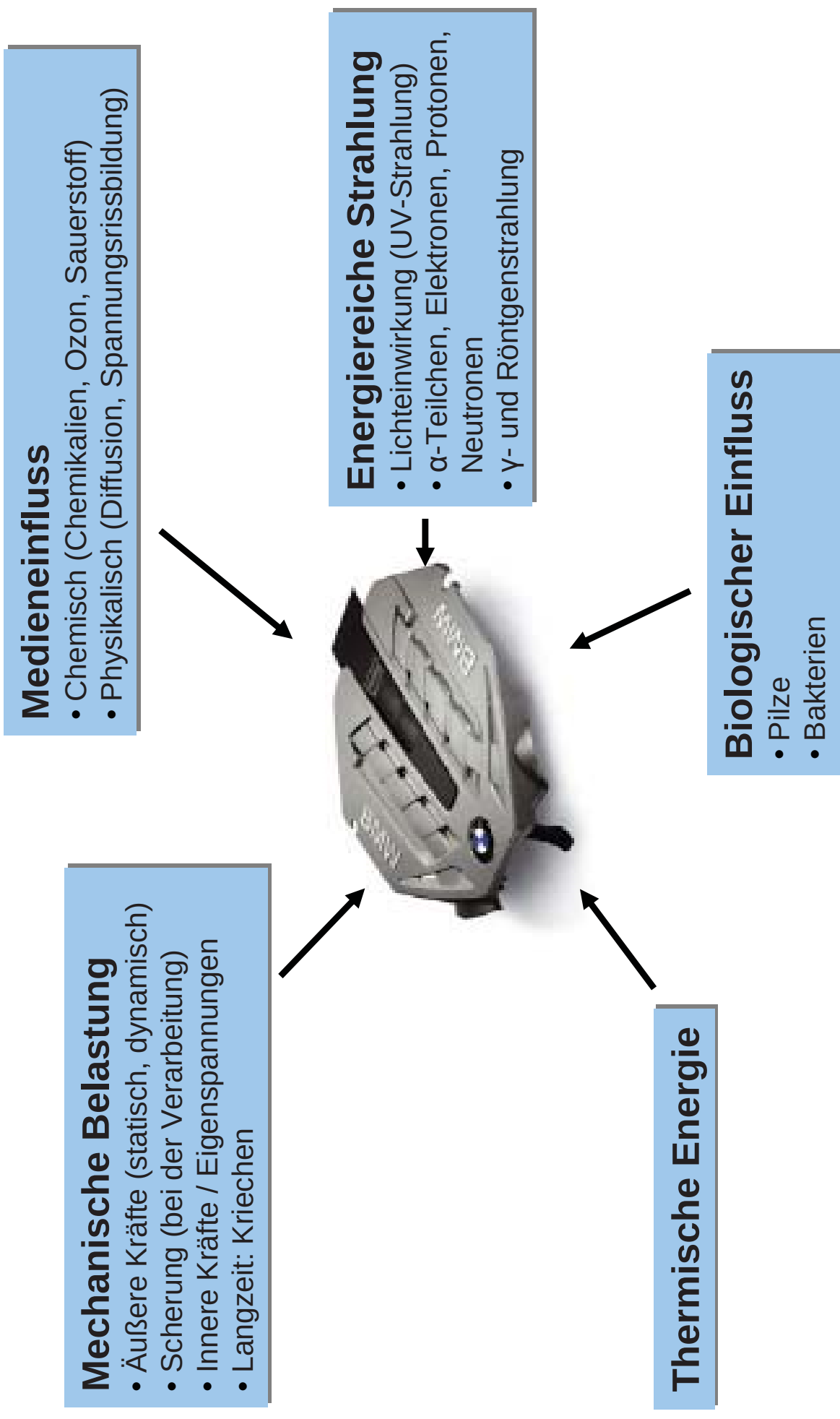
Alterungsursachen

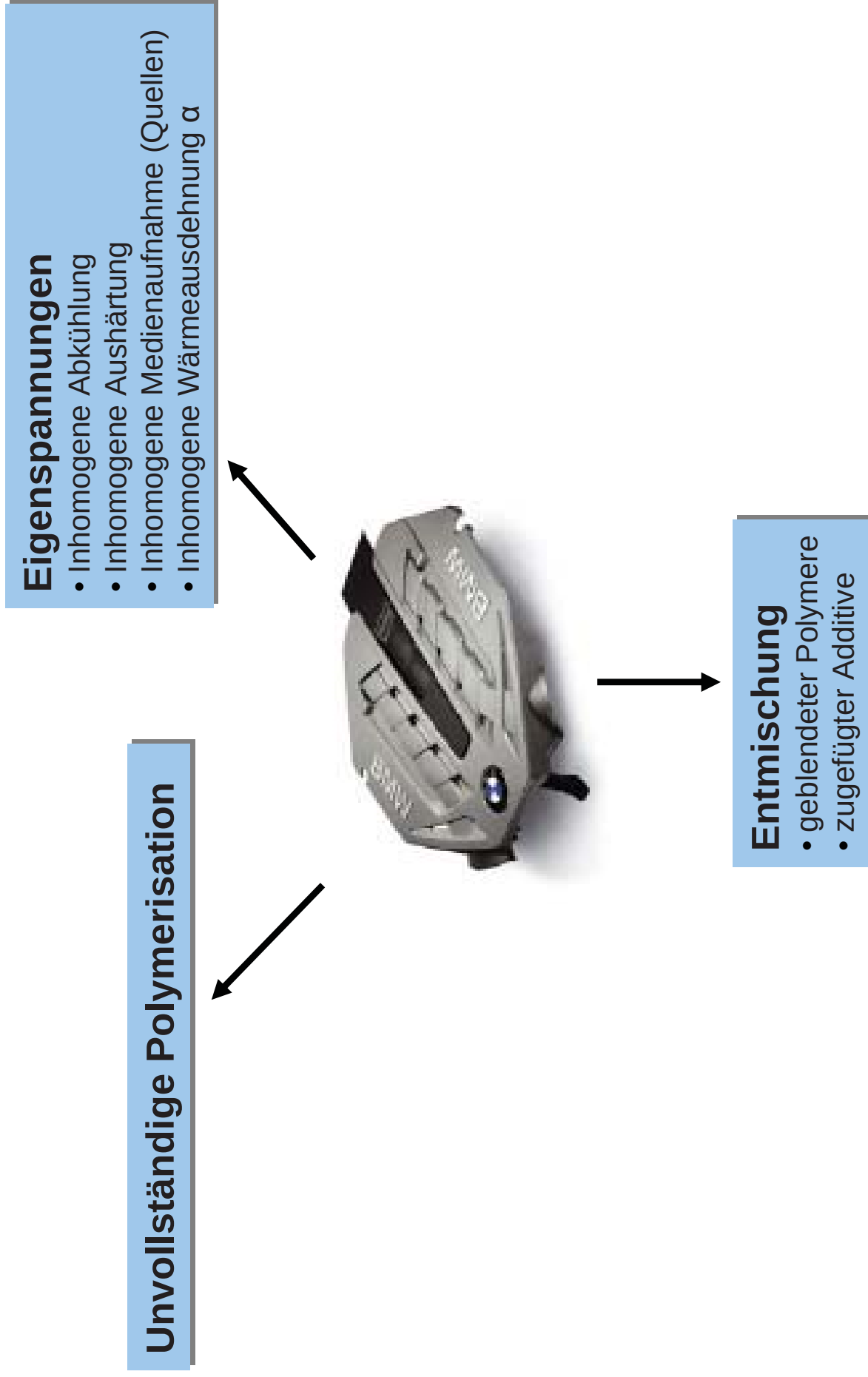
Alterungsvorgänge

Einsatz von Stabilisatoren

Alterungserscheinungen

Charakterisierung des Alterungsfortschritts





Kombinierter Einfluss auf den Kunststoff

- UV-Strahlung
- Temperatur (-wechsel)
- Medien (Chemikalien, aber auch Feuchte, Wasser)
- Anwesenheit von Sauerstoff
- Mechanische Belastungen (aufgeprägte Lasten, aber auch z. B. Eigenspannungen)

Vermeidung des Kettenangriffs

- Einsatz geeigneter Stabilisatoren

Angriff von Mikroorganismen

Eine direkte schädliche Wirkung von Pilzen und Bakterien auf herkömmliche Kunststoffe ist kaum bekannt. Füllstoffe wie z. B.

- Stärke,
- Öle,
- niedermolekulare Weichmacher

bilden Nährböden und sind biologisch angreifbar. Die Stoffwechselprodukte der Organismen können den Kunststoff chemisch angreifen.

Ausnahmen bilden die bioabbaubaren Kunststoffe. Sie werden durch spezielle Bakterien vollständig zu Biomasse, CO₂, Wasser und Mineralien umgewandelt.

Angriff durch Tiere

Kunststoffe dienen Tieren nicht als Nahrungsmittel und werden nur angenagt, wenn sie den Lebensraum der Tiere behindern; z. B. Marderbisse an Schläuchen, Kabeln, ...

Zählen Sie verschiedenen Alterungsursachen auf und unterscheiden Sie zwischen inneren und äußeren Ursachen.

Welche Kunststoffe können von Bakterien verstoffwechselt werden?

Alterung

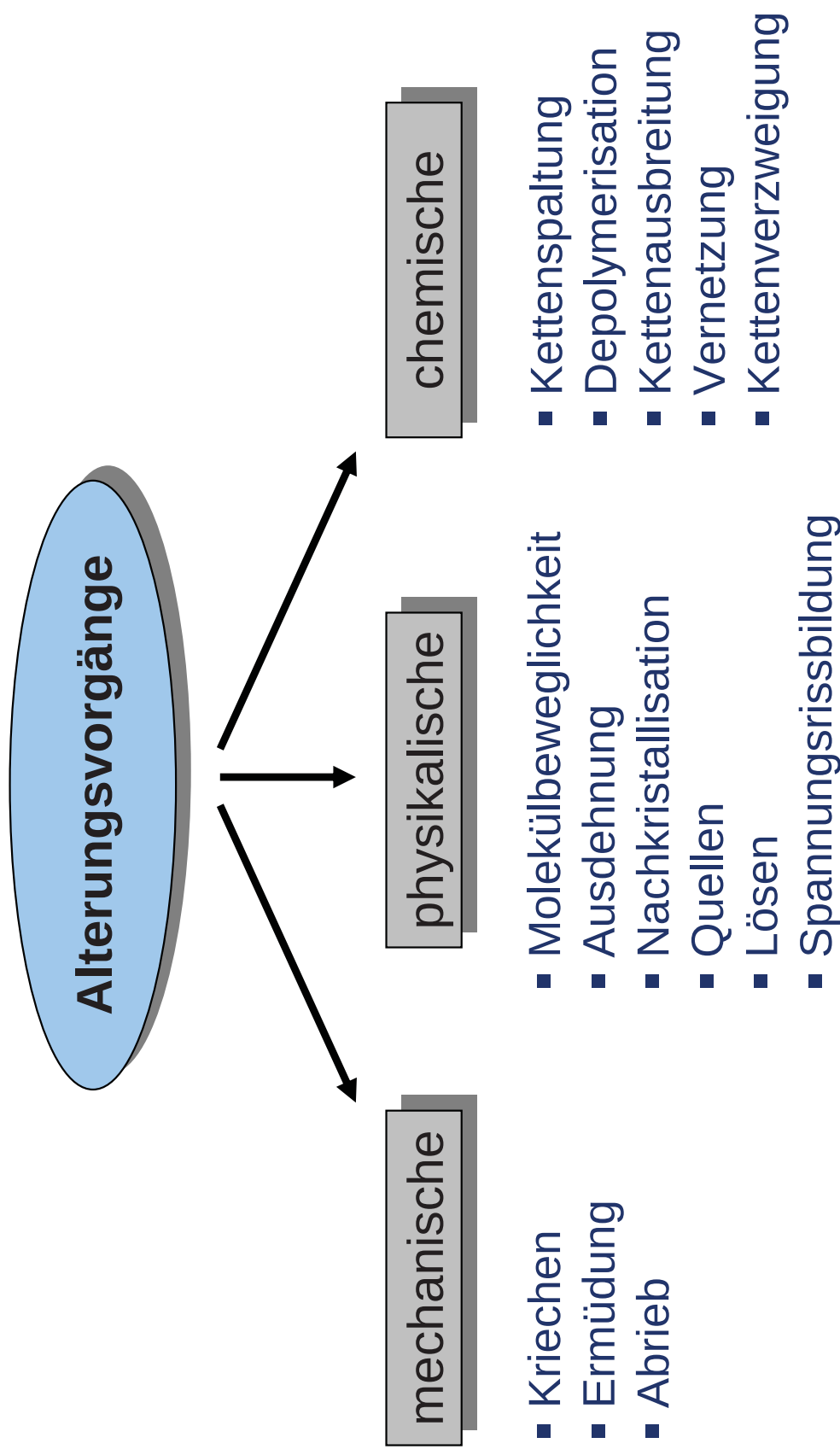
Alterungsursachen

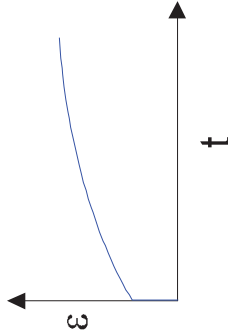
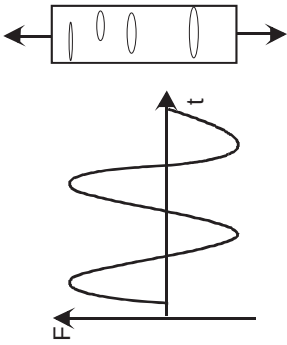
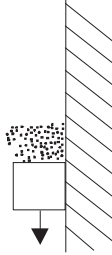
Alterungsvorgänge

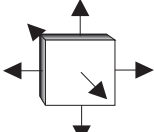
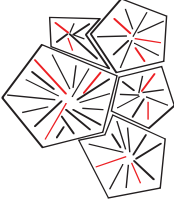
Einsatz von Stabilisatoren

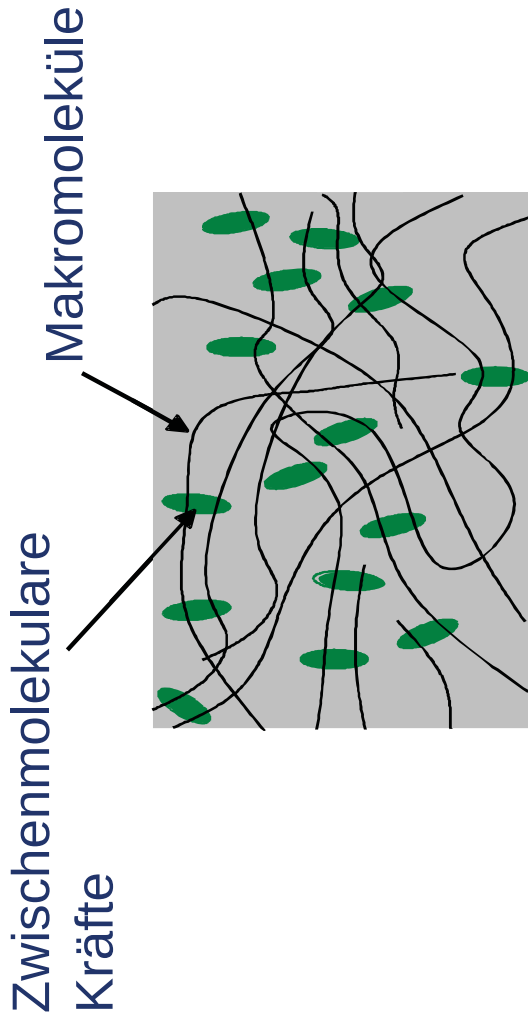
Alterungserscheinungen

Charakterisierung des Alterungsfortschritts

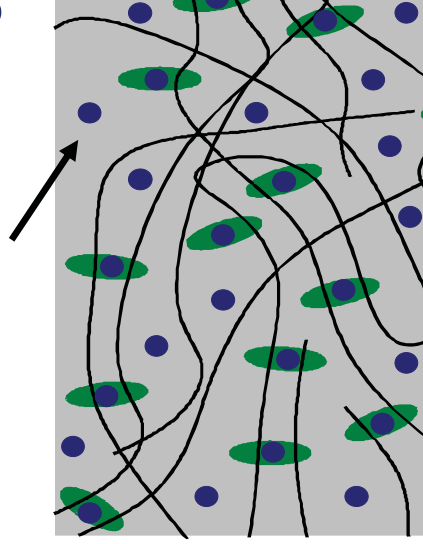


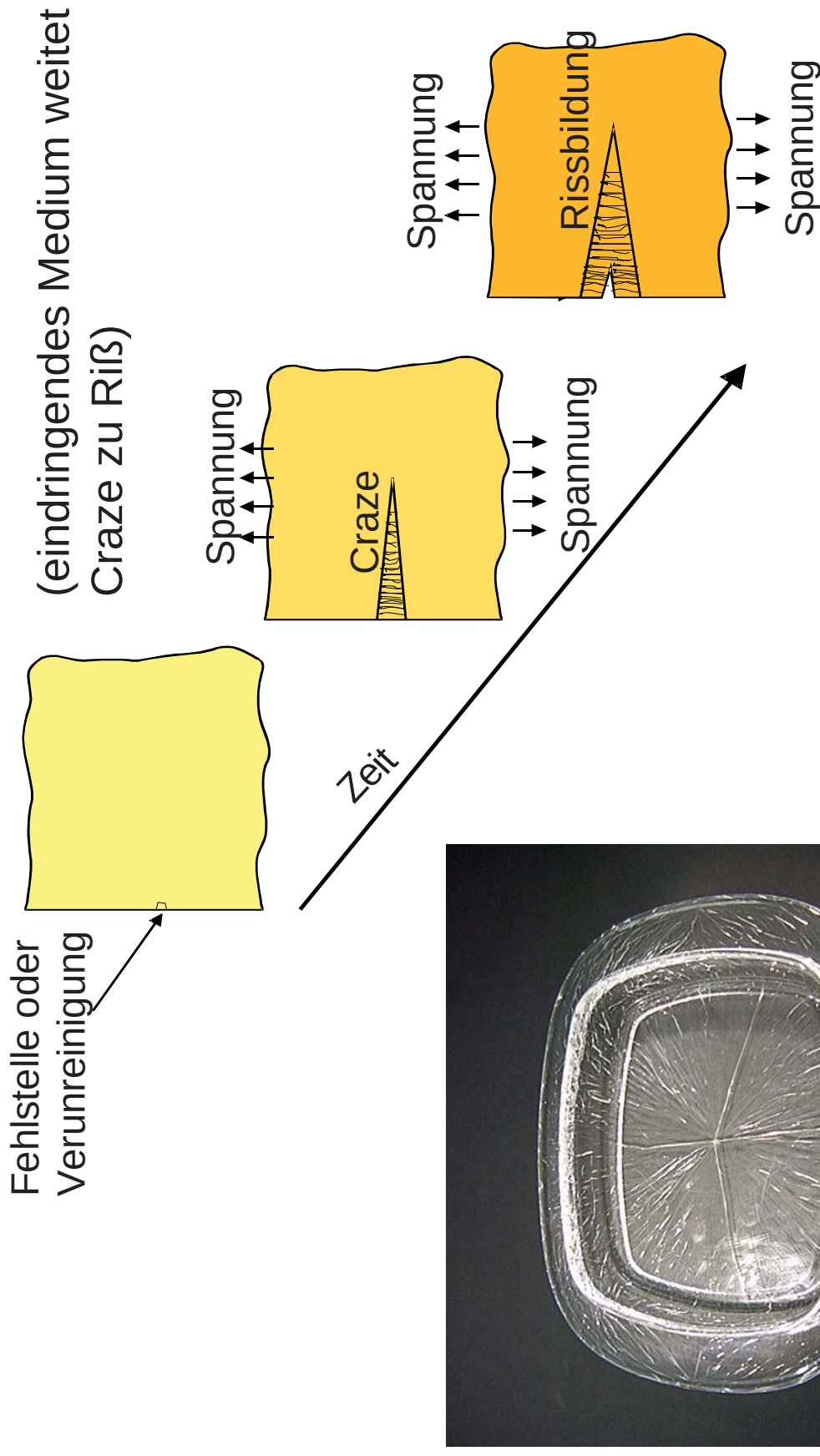
Einfluss	Auswirkung	Messgrößen
Statisch	Kriechen 	Dehnung Versagenszeit
Dynamisch	Ermüdung 	Lastwechsel Festigkeit
Verschleiß	Abrieb 	Dimension Oberfläche

Einfluss	Auswirkung	Messgrößen
Wärme	Molekülbeweglichkeit Ausdehnung 	Steifigkeit/Festigkeit Dimension
	Nachkristallisation 	Kristallinität (Morphologie)
	Quellen Lösen 	Mechanik Härte
Medium	Spannungs- rissbildung 	Zeitstandfestigkeit



Medienmoleküle weiten die Struktur auf und verringern die Nebenvalenzkräfte





Erst nach Schwächung der Struktur durch das Medium wird die Spannungsrißbildung ausgelöst.



Einfluss	Auswirkung	Messgrößen
Wärme	Kettenspaltung	Molekulargewicht Zähigkeit/Festigkeit
	Depolymerisation	Gewicht Zähigkeit/Festigkeit
Oxidation	Kettenausbreitung	Steifigkeit Zähigkeit, OIT
	Kettenverzweigung	
Strahlung Licht	Vernetzung	Molekulargewicht, Steifigkeit Festigkeit, Zähigkeit, Optik
	Kettenspaltung	
Medium	Kettenspaltung (z. B. Hydrolyse)	Molekulargewicht Zähigkeit/Festigkeit
	Vernetzung	Molekulargewicht Steifigkeit/Zähigkeit

Sauerstoff ist ein reaktionsfreudiges Element, durch welches erst der Stoffwechsel aller Lebewesen funktioniert. In technischen Anwendungen führt diese Reaktionsfreudigkeit allerdings zu Problemen.

Autooxidation

- Reaktion mit Sauerstoff tritt, begünstigt durch katalytisch aktive Verunreinigungen, „von selbst“ ein (ohne Licht).

Photooxidation

- In Gegenwart von Sauerstoff und Licht werden Makromoleküle oxidiert.
- Die entstehenden Reaktionsprodukte sind u. a. Alkylradikale, Alkoxyradikale und Hydroperoxide. Diese reagieren weiter zu Carbonylverbindungen, wobei ein Molmassenabbau eintritt. Anfällig sind dabei u. a. Kunststoffe mit freien Doppelbindungen, z. B. SBR, NBR usw.

Thermooxidation

- Kombinierte Einwirkung von Wärme und Sauerstoff
- Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Polymers
- Reaktionsbeschleunigung durch Temperaturerhöhung
- Thermischer Abbau kann durch Verunreinigungen oder Zusatzstoffe begünstigt werden
- Widerstandsfähigkeit kann durch Zusatz geeigneter Stabilisatoren verbessert werden, s. u.

Die Reaktionsfähigkeit des Polymers gegenüber Sauerstoff ist abhängig von

- chemischer Struktur des Makromoleküls
- Löslichkeit und Diffusion des Sauerstoffs im Polymer
- Ordnungsgrad (amorph / kristallin: bei teilkristallinen Polymeren findet die Diffusion und der Angriff nahezu ausschließlich in amorphen Bereichen statt)

Empfindlichkeit gegen Sauerstoff nimmt zu je nach

- Molekülaufbau
- Konzentration an Doppelbindungen (anfällig für Oxidation),
- Anwesenheit tertiärer C-Atome (steigendem Verzweigungsgrad)
- „aktivierten“ C-H Bindungen, z. B. PA, PET, Polyether (induktiver Effekt durch „elektronenziehende“ Atome)

Polykondensationsreaktionen sind chemische Gleichgewichtsreaktionen, bei der Wasser als typisches Nebenprodukt abgespalten wird. Bei erhöhter Temperatur kann sich die Gleichgewichtsreaktion in Richtung der Monomere verschieben und die Depolymerisation setzt ein.

Vermeidung der Depolymerisation durch Hydrolyse

- Trocknung des Granulats vor der Verarbeitung (Restfeuchtegehalt $< 0,01\%$)
- Einsatzbedingungen mit hoher Temperatur + Luftfeuchte vermeiden

Typische Polykondensate

- PA, PC, PUR, viele Biokunststoffe

Wodurch wird die Spannungsrissbildung ausgelöst?

Welche Arten der Oxidation gibt es und wodurch lassen sich diese unterscheiden?

Übersicht

Alterung

Alterungsursachen

Alterungsvorgänge

Einsatz von Stabilisatoren

Alterungserscheinungen

Charakterisierung des Alterungsfortschritts

Stabilisatoren werden zum zeitlich befristeten bzw. dauerhaften Schutz von Kunststoffen vor chemischen Reaktionen und damit auch vor Alterung eingesetzt.

Stabilisatoren

- Vielzahl an Stabilisatorentypen und -wirkweisen verfügbar
- Wirkweise ist kunststoffspezifisch
- Stabilisatoren beeinflussen sich gegenseitig (positiv, negativ)
- Einarbeitung in geringen Konzentrationen

Weitere Anforderungen an Stabilisatoren

- Keine direkte Eigenschaftsänderung im Kunststoff
- Verarbeitbarkeit möglichst wenig beeinflussen
- Abbauprodukte der Stabilisatoren berücksichtigen!

Radikalfänger (primäre Antioxidantien)

- Sie schützen während der Herstellung, Formgebung und dem Gebrauch vor Einflüssen von Sauerstoff und Wärme. Im Wesentlichen sind es Protonendonoren und Radikalfänger, die zum Abbruch der Kettenreaktion führen. Die Stabilisatoren werden in Abhängigkeit von der Belastung irreversibel verbraucht.

Costabilisatoren (sekundäre Antioxidantien)

- Die Wirksamkeit der primären Stabilisatoren wird durch Costabilisatoren signifikant verbessert. Entstehende Hydroperoxide werden zum Alkohol reduziert und damit dem Oxidationsprozess entzogen. Die Stabilisatoren werden in Abhängigkeit von der Belastung irreversibel verbraucht.

Lichtschutzmittel

- UV-Absorber (Wellenlängenverschieber)
- Quencher (Löcher)
- Radikalfänger

UV-Absorber und Quencher dürfen durch Lichteinwirkung nicht zerstört werden.

Biostabilisatoren

- Sie sind antimikrobiell wirkende Stabilisatoren. Sie werden eingesetzt, um dem Angriff von Mikroorganismen (z. B. Pilze, Bakterien) auf gefährdete Polymere (z. B. PUR) entgegenzuwirken bzw. den Angriff auf im Kunststoff enthaltene Zusatzstoffe (z. B. Weichmacher in PVC) zu verzögern.

Alterung

Alterungsursachen

Alterungsvorgänge

Einsatz von Stabilisatoren

Alterungserscheinungen

Charakterisierung des Alterungsfortschritts

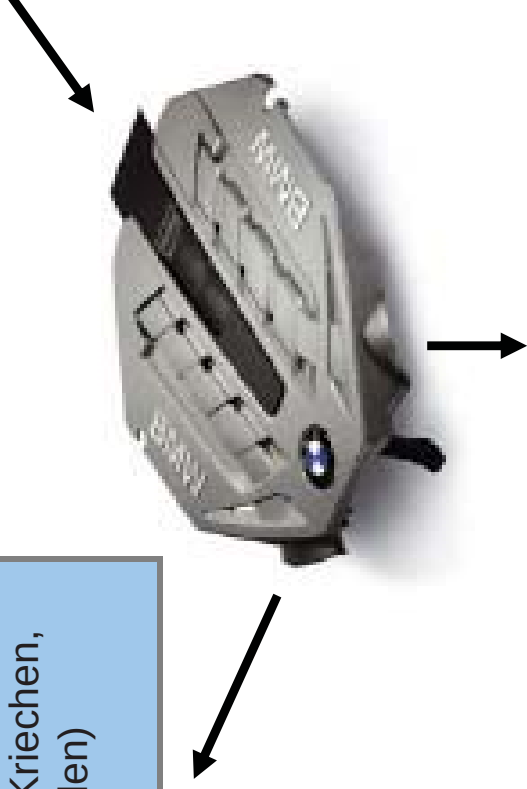


Visuelle Veränderung:

- Farbänderung
- Oberfläche
- Spannungsrisse
- Zersetzungen
- Dimensionsänderung (Kriechen, Nachschwindung, Quellen)
- ...

Veränderung im Werkstoff:

- Reaktionsprodukte mit Polymer und / oder Additiv
- Molmasse (M_w), Molmassenverteilung
- ...



Veränderung von Eigenschaften:

- Gewicht
- Festigkeit, Bruchdehnung
- elektrische Eigenschaften
- Permeabilität
- Werte des Wärme- und Stoffübergangs
- ...

Kriterien	PE, PP	PS	PMMA	PVC	POM	PA	PET	PC
Versprödung	XX					X		
Vergilbung	X	XX	X	XX	X	X		XX
Reissfestigkeit Reissdehnung	X	X	X	X	X	XX	XX	
Schlagzähigkeit	X	XX	XX	X	X	X	X	X
Biegefestigkeit	X	X						
Lösungviskosität						X		X
Gewichtsverlust					XX			

XX=Hauptkriterium, X=Nebenkriterium

Wie kann sich die Alterung auf die technischen Eigenschaften eines Bauteils auswirken? Nennen Sie drei mögliche Eigenschaftsänderungen.

Alterung

Alterungsursachen

Alterungsvorgänge

Einsatz von Stabilisatoren

Alterungserscheinungen

Charakterisierung des Alterungsfortschritts

Charakterisierung des Alterungsfortschritts

Untersuchungsmethoden am Bsp. des thermisch-oxidativen Abbaus

- Visuelle Wahrnehmung
- DSC (Differential Scanning Calorimetry)
- FT-IR (Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer)
- Mechanische Eigenschaften

Charakterisierung des Alterungsfortschritts

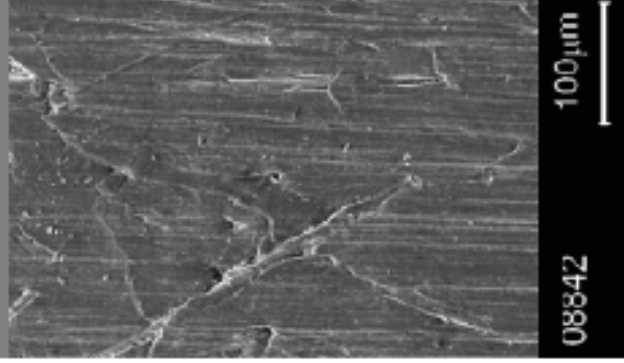
Visuelle Wahrnehmung, mittels Rasterelektronenmikroskop (REM)



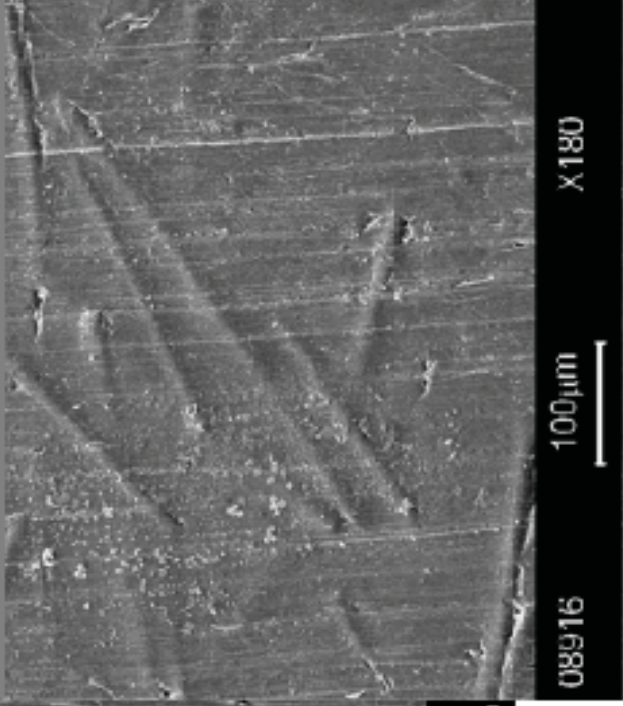
Werkstoffoberfläche in Abhängigkeit von der Lagerungszeit bei 200 °C

Werkstoff: PA66 GF30
besputtert mit Gold
10 kV Beschleunigungsspannung

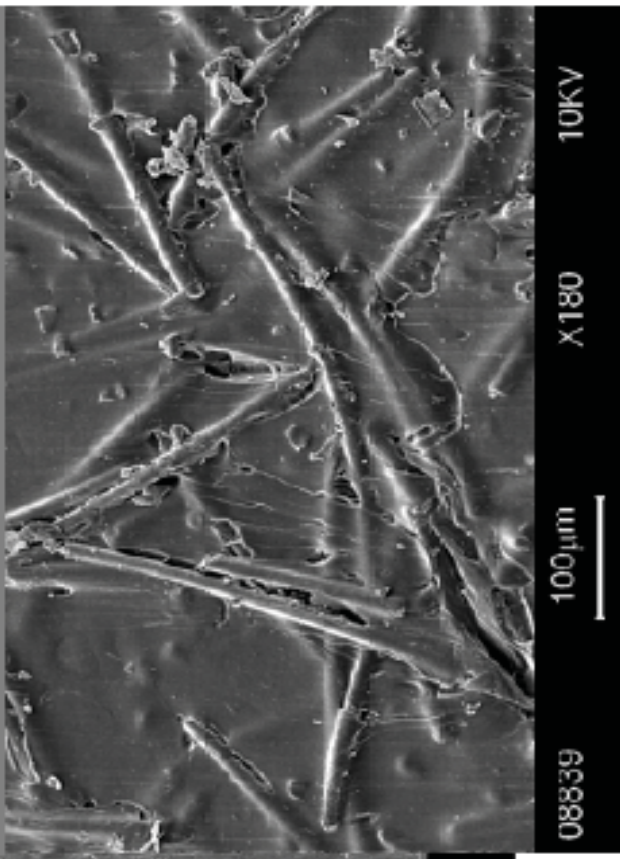
ungealterte Probe



gealterte Probe (200°C/3,5 Tage)



gealterte Probe (200°C/10 Tage)

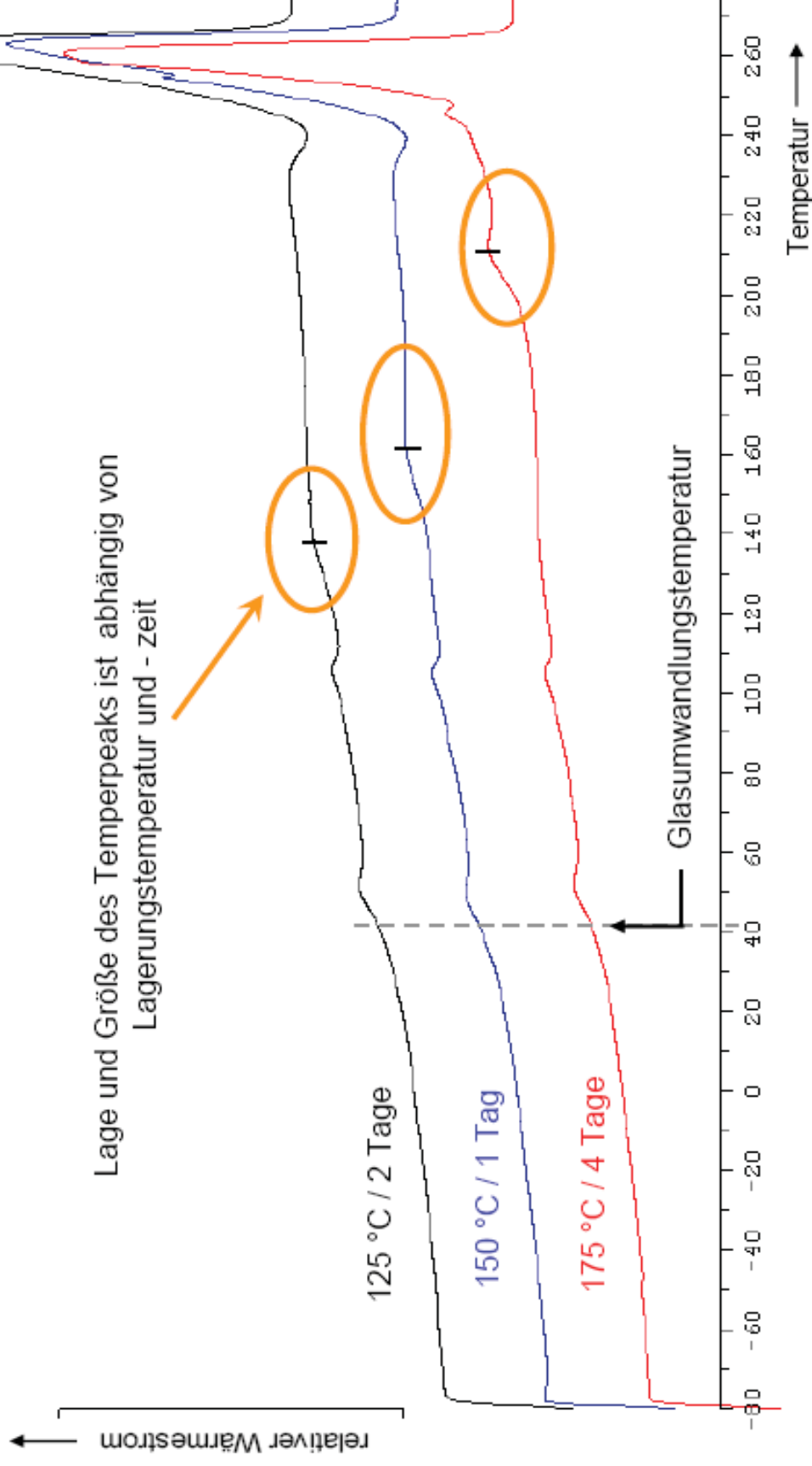


— zunehmende Alterungsdauer →

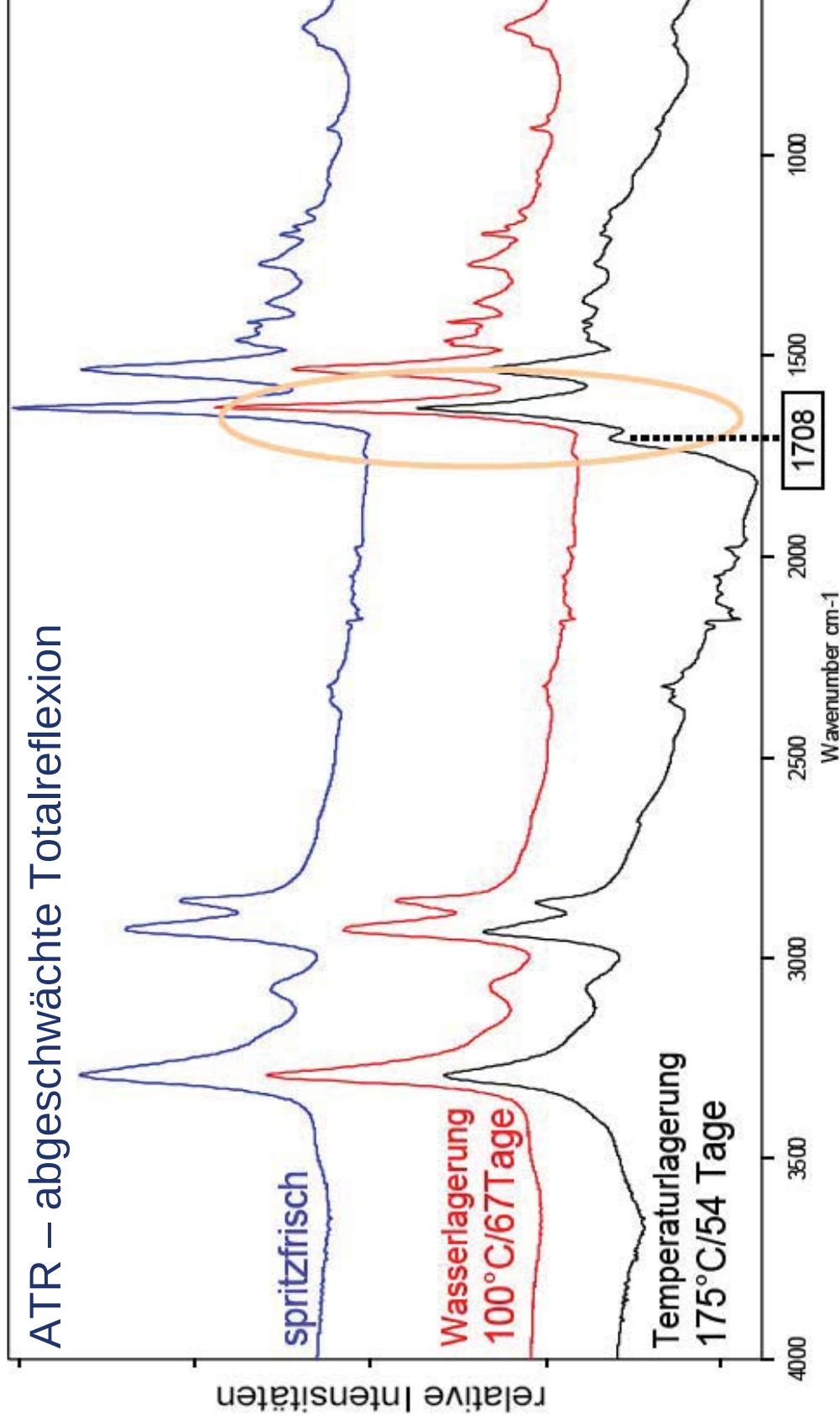
Werkstoff: PA66 GF30

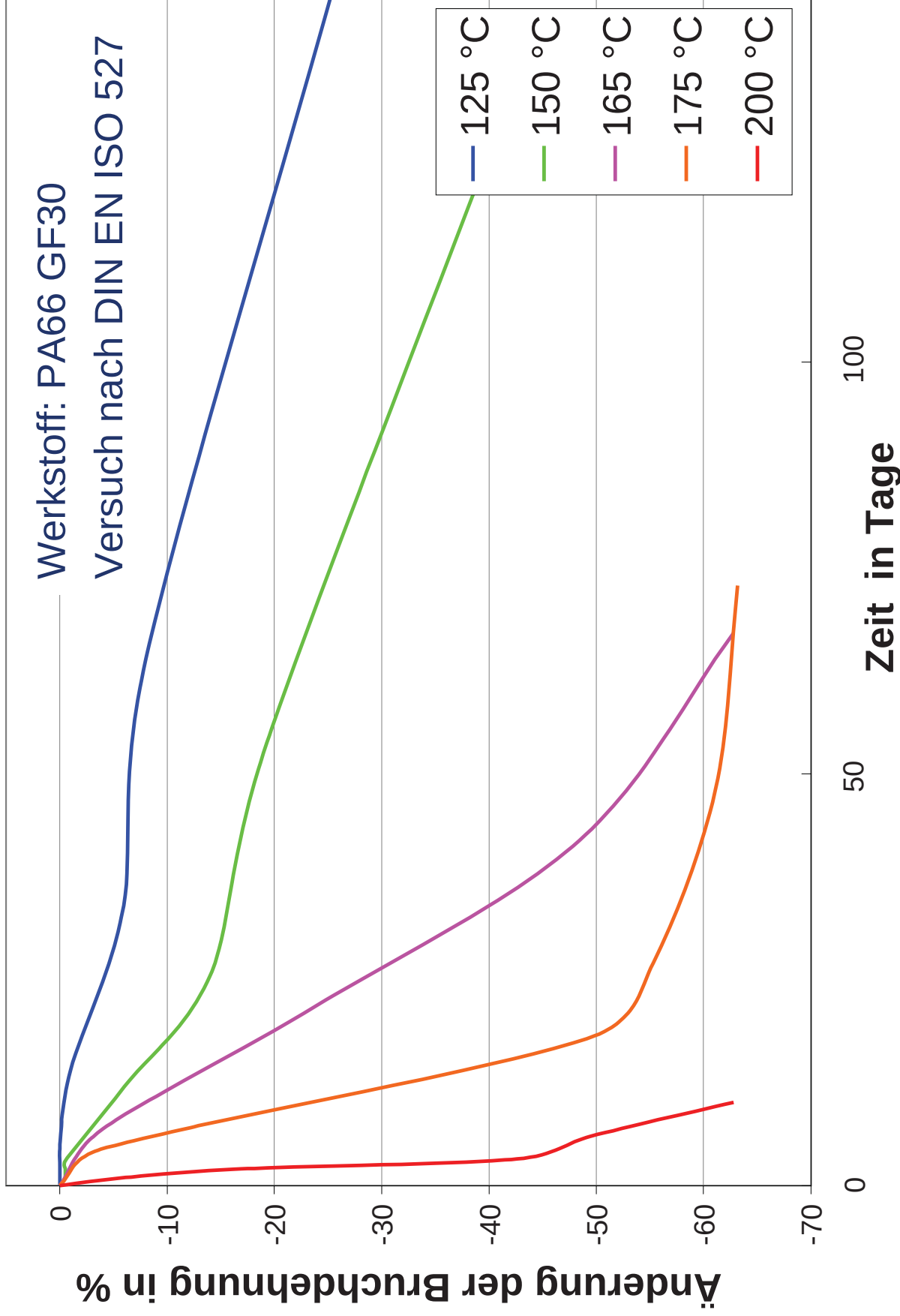
Heizrate: 10 K/min

Stickstoffatmosphäre: 30 ml/min



Werkstoff PA66 GF30: relative Intensität der Carbonylbande (1708 cm^{-1}) ändert sich mit unterschiedlichen Lagerungsbedingungen





Kunststofftechnik

Werkstofftechnik

Veränderungen der Eigenschaften mit der Zeit Einblick in die Alterung von Kunststoffen

Institut für Kunststofftechnik
Pfaffenwaldring 32
70569 Stuttgart



Aging and Chemical Resistance

C. Bonten, R. Berlich

ISBN-10: 3-446-21697-9



Beständigkeit von Kunststoffen

G. W. Ehrenstein, S. Pongratz

ISBN-10: 3-446-21851-3