

Charakterisierung des Alterungsverhaltens von Polymerwerkstoffen

Beate Langer, Marcus Schoßig, Katrin Reincke und Wolfgang Grellmann
Kunststoff-Kompetenzzentrum Halle-Merseburg

Kurzfassung

Die Alterung von Kunststoffherzeugnissen in Folge von Witterungseinflüssen wie Globalstrahlung, Temperatur, Feuchte und anderen medialen Beanspruchungen, die langfristig wirken, kann das Werkstoffverhalten stark verändern und zu hohen wirtschaftlichen Schäden führen. Der vorliegende Beitrag zeigt an ausgewählten Beispielen, wie das Alterungsverhalten von Polymerwerkstoffen durch Auslagerungs- und Bewitterungsversuche simuliert und die sich vollziehenden Eigenschaftsänderungen durch die Anwendung moderner Methoden der Kunststoffdiagnostik und Bruchmechanik beschrieben werden können.

Stichwörter: Polymerwerkstoffe, Alterung, Bewitterung, Kunststoffdiagnostik, Bruchmechanik

The ageing of polymeric commodity as a result of atmospheric exposure as global radiation, temperature, humidity and other long-time medial loadings leads to changes in material behavior and to important economic damages. The present article shows at selective examples how to simulate the ageing behavior of polymers by weathering and exposure and describe the occurring material changes by modern methods of polymer diagnostic and fracture mechanics.

Keywords: polymer materials, ageing, weathering, polymer diagnostic, fracture mechanic

1 Einleitung

Bei Polymerwerkstoffen versteht man unter Alterung in der Regel (nachteilige) irreversible Veränderungen in Abhängigkeit von der Zeit. Zusätzlich werden Alterungsprozesse durch Energiezufuhr begünstigt. Nach DIN 50035 werden zwei Arten von Alterung unterschieden: chemische und physikalische [1–3]. Die Anfälligkeit für chemische Alterung, für Änderungen der chemischen Struktur zum Beispiel durch Nachvernetzung, Depolymerisation, Kettenspaltung oder Abspaltung von Substituenten wird durch die Bindungsstärke im Makromolekül bestimmt. Abbaureaktionen finden verstärkt statt, wenn Energie in Form von Wärme, Strahlung oder mechanischer Arbeit zugeführt wird. Unter physikalischer Alterung werden Morphologieänderungen, Nachkristallisation, Entorientierung und der Abbau von Eigenspannungen zusammengefasst, wobei die Spannungsrissbildung eine besondere Form der physikalischen Alterung darstellt [4].

2 Charakterisierung des Alterungsverhaltens

Unabhängig von der Art der Alterung kommt es in Abhängigkeit von der Zeit zu Veränderungen im Werkstoffverhalten und damit zur Beeinträchtigung der Funktionsfähigkeit des daraus gefertigten Bauteils (Bild 1). Dieser Aspekt unterstreicht die Notwendigkeit von Nachstell- bzw. Simulationsversuchen mit anschließender Charakterisierung des Alterungsverhaltens mit Methoden der Kunststoffprüfung und -diagnostik. Die durch Alterung in Polymerwerkstoffen auftretenden Schädigungen und die entsprechenden Nachweismethoden sind schematisch in Bild 2 zusammengestellt. Stellen optische Veränderungen durch Vergilbung, Glanzverlust, Ausbleichung oder Kreidung in erster Linie ein ästhetisches Problem dar (Bild 3), kann es bei einer Maßänderungen durch Quellen oder Schwindung und erst recht bei Veränderung der mechanischen Eigenschaften zu Funktionsstörungen oder gar zum Versagen des Bauteils kommen.



Bild 1 Alterung: Rissbildung im Mantel eines Fahrradreifen

Figure 1 Ageing: Crack initiation in a coat of bicycle tire

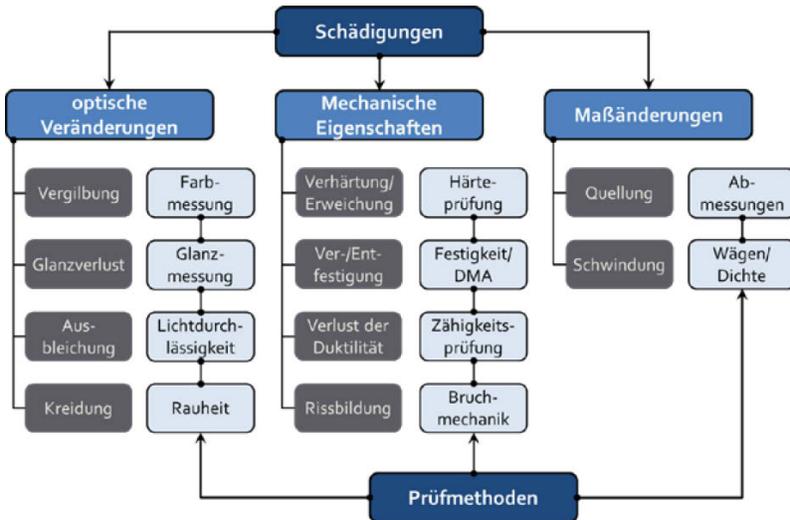


Bild 2 Klassifizierung der infolge von Alterung auftretenden Schädigungen sowie mögliche Prüfmethoden zur Charakterisierung des Alterungsverhaltens [5]

Figure 2 Classification of damages as a result of ageing as well as testing methods to characterize the ageing behavior [5]



Bild 3 Optische Veränderung: Vergilbung einer Tastatur

Figure 3 Optical change: Yellowing of a keyboard

In Bild 4 ist am Beispiel zweier Elastomer-Werkstoffe auf der Basis von Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk das Quellungs- bzw. Schwindungsverhalten dargestellt. In Abhängigkeit von der Auslagerungszeit in Waschlauge kommt es bei beiden Werkstoffen sowohl zur Zu- als auch zur Abnahme der Dicke. Dieser Aspekt ist beim Einsatz dieser Elastomere als Dichtungswerkstoff zu berücksichtigen.

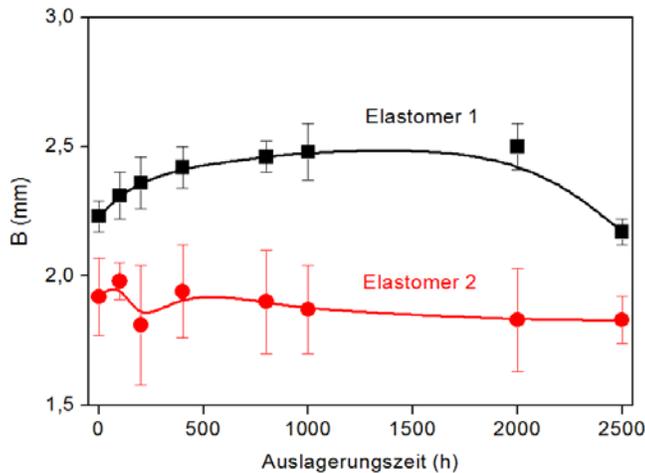


Bild 4 Maßänderungen: Quellungs- bzw. Schwindungsverhalten von Elastomerwerkstoffen: Prüfkörperdicke B in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit in Waschlauge

Figure 4 Dimensional changes: Moisture expansion and shrinking behavior of elastomeric materials: specimen thickness B in dependence of the exposure time in washing detergent

Wie in Bild 2 dargestellt, ergeben sich alterungsbedingte Änderungen bei den mechanischen Eigenschaften in Form von Verhärtung/Erweichung, Ver-/Entfestigung, Verlust der Duktilität und Rissbildung. Der Nachweis dieser Alterungserscheinungen erfolgt unter Verwendung von Methoden der Kunststoffprüfung und -diagnostik, häufig mittels Härteprüfung im Kugeldruckversuch, durch Festigkeitsprüfung im Zugversuch sowie unter Verwendung des instrumentierten Kerbschlagzug- bzw. Kerbschlagbiegeversuches gekoppelt mit den Auswertmethoden der technischen Bruchmechanik.

Verhärtung/Erweichung

Das Auftreten von Verhärtung bzw. Erweichung als Folge von Alterungsprozessen ist bei teilkristallinen Polymerwerkstoffen häufig auf eine Nachkristallisation zurückzuführen. Kommt zum zeitlichen Einfluss eine thermische Belastung hinzu, sind die Voraussetzungen für die Änderungen des molekularen Ordnungszustandes günstig. Das Beispiel in Bild 5a zeigt die Zunahme der Kugeldruckhärte in Abhängigkeit von der Temper-Temperatur und Temper-Zeit für zwei unterschiedliche Polypropylen (PP)-Copolymere.

Der höchste Anstieg der Härte ist für PP 1 nach einer Temper-Zeit von 168 Stunden bei 140 °C zu verzeichnen. Gleichzeitig nimmt der Kristallinitätsgrad für PP 1 unter diesen Bedingungen von 45,9 % im Ausgangszustand auf 48,7 % zu. In PP 2 erhöht sich unter diesen Temperbedingungen der kristalline Anteil um 15 %.

Ver- bzw. Entfestigung

Tritt durch einen zeitlichen Einfluss im Polymerwerkstoff eine Ver- bzw. Entfestigung auf, kann dies durch die Bestimmung von Festigkeitskennwerten im Zugversuch nachgewiesen werden (Bild 6). Im Zusammenhang mit einem Festigkeitsanstieg stehen die bereits beschriebenen Änderungen im Kristallinitätsgrad.

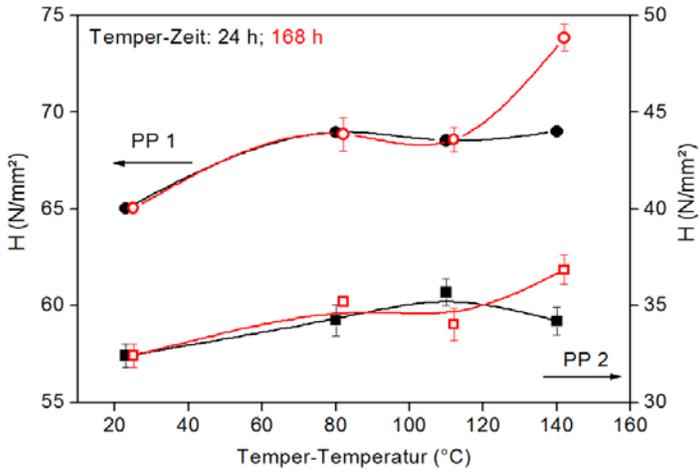


Bild 5 Verhärtung bzw. Erweichung: Einfluss der Temper-Zeit und der Temper-Temperatur auf die Kugeldruckhärte H [6]

Figure 5 Hardening respectively softening: Influence of annealing time and annealing temperature to the ball indentation hardness value H

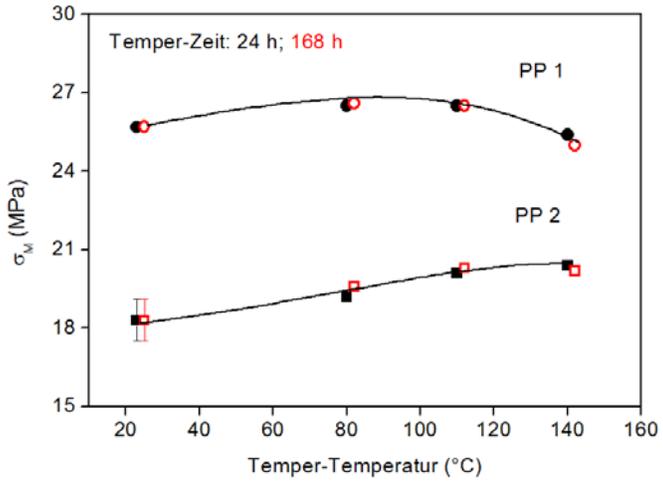
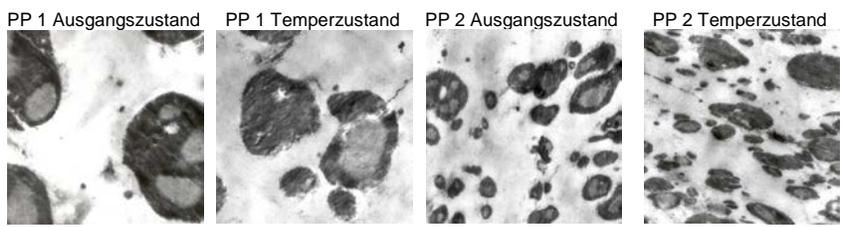


Bild 6 Ver- bzw. Entfestigung: Einfluss der Temper-Zeit und der Temper-Temperatur auf die Zugfestigkeit σ_M von PP-Werkstoffen und TEM-Aufnahmen der untersuchten Werkstoffe vor und nach dem Tempern [6]

Figure 6 Strain hardening respectively softening: Influence of annealing time and annealing temperature to the tensile strength σ_M of PP materials and TEM pictures of the reviewed materials before and after annealing

Kommt es bei hohen Temperaturnen wie bei PP 1 zu einer Verringerung der Festigkeit, können als Ursache dafür chemische Alterungserscheinungen wie Kettenabbau oder Degradation in Frage kommen [6]. Ist das Ziel einer Werkstoffcharakterisierung der Nachweis einer Beständigkeit gegenüber Alterungseinflüssen, werden Simulationsversuche wie zum Beispiel durch künstliche Bewitterung notwendig. Bild 7 zeigt den Einfluss der künstlichen Bewitterung mit UV-Strahlung auf die Ergebnisse des Zugversuchs an EthylenTetrafluor-ethylen (ETFE)-Deckfolien für Solarmodule. Es kann nachgewiesen werden, dass erst nach einer Bewitterungsdauer von länger als 1000 Stunden eine geringfügige Entfestigung im Werkstoff auftritt [5, 7].

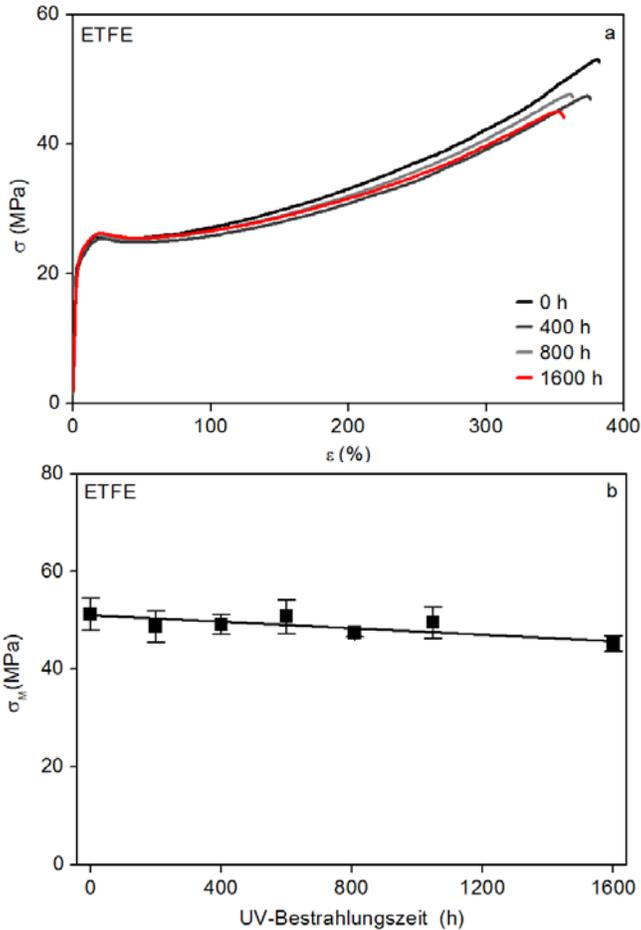


Bild 7 Nachweis der Alterungsbeständigkeit: Spannungs σ -Dehnungs ϵ -Diagramme (a) und Zugfestigkeit σ_M (b) in Abhängigkeit von der UV-Bestrahlungszeit [5, 7]

Figure 7 Certificate the ageing resistance: Stress σ strain ϵ diagrams (a) and tensile strength σ_M (b) in dependence of the UV irradiating time [5, 7]

Verlust der Duktilität

Durch eine medial-thermische Beanspruchung kann es in Elastomerwerkstoffen zum Verlust der Duktilität kommen. Die Bilder 8 a und 8 b zeigen den Nachweis dieser Alterungserscheinung anhand des bruchmechanischen Zähigkeitskennwertes Risszähigkeit J_d , ermittelt im instrumentierten Kerbschlagzugversuch [8, 9].

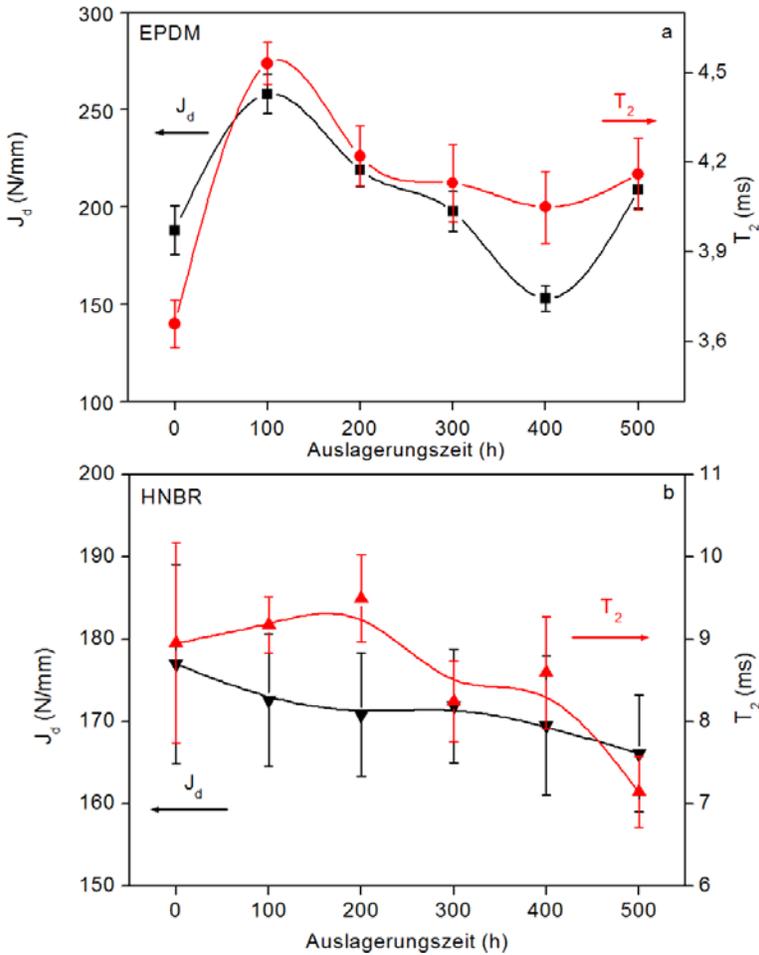


Bild 8 Verlust der Duktilität: Risszähigkeit J_d und Relaxationszeit T_2 in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit in Waschlauge a) EPDM-Elastomer, b) HNBR-Elastomer [10]

Figure 8 Loss of ductility: Fracture Toughness J_d and relaxation time T_2 in dependence of the exposure time in washing detergent a) EPDM Elastomer, b) HNBR Elastomer [10]

Untersucht wurden zwei Elastomer-Werkstoffe jeweils auf der Basis von Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM) und hydriertem Acrylnitrilbutadien-Kautschuk (HNBR). Bei beiden Werkstoffen kommt es im Verlauf der Auslagerung in Waschlauge bei 95°C zu Veränderungen der J_d -Werte. Beim EPDM-Werkstoff erfolgt zunächst bis 100 Stunden ein Anstieg, anschließend nimmt die Zähigkeit ab, wobei das Ausgangsniveau nicht unterschritten wird. Im Hinblick auf einen zuverlässigen technischen Einsatz muss eine solche Eigenschaftsschwankung als kritisch angesehen werden. Beim HNBR-Werkstoff resultiert aus der Auslagerung eine kontinuierliche Abnahme der Zähigkeit, was sich im technischen Einsatz als günstiger erweist. Auf die Ursache für dieses Alterungsverhalten weisen die Ergebnisse der Kernspinresonanz-Spektroskopie, Nuclear Magnetic Resonance (NMR)-Spektroskopie hin. Die vergleichenden Darstellungen der Risszähigkeit J_d mit der Relaxationszeit T_2 , der NMR-Spektroskopie in den Bildern 8 a und 8 b zeigen einen gleichsinnigen Verlauf. Beim Verlust der Duktilität kommt es zu einer Verringerung der Relaxationszeit, was mit der Verminderung der molekularen Beweglichkeit im Zusammenhang steht [10].

Rissbildung

Tritt als Folge von Alterungserscheinungen Rissbildung auf, so kann eine Charakterisierung des Alterungsverhalten durch die Bestimmung des Widerstandes gegen stabiler Rissausbreitung unter Verwendung des Risswiderstands (R)-Kurven-Konzepts der Fließbruchmechanik erfolgen (Bild 9).

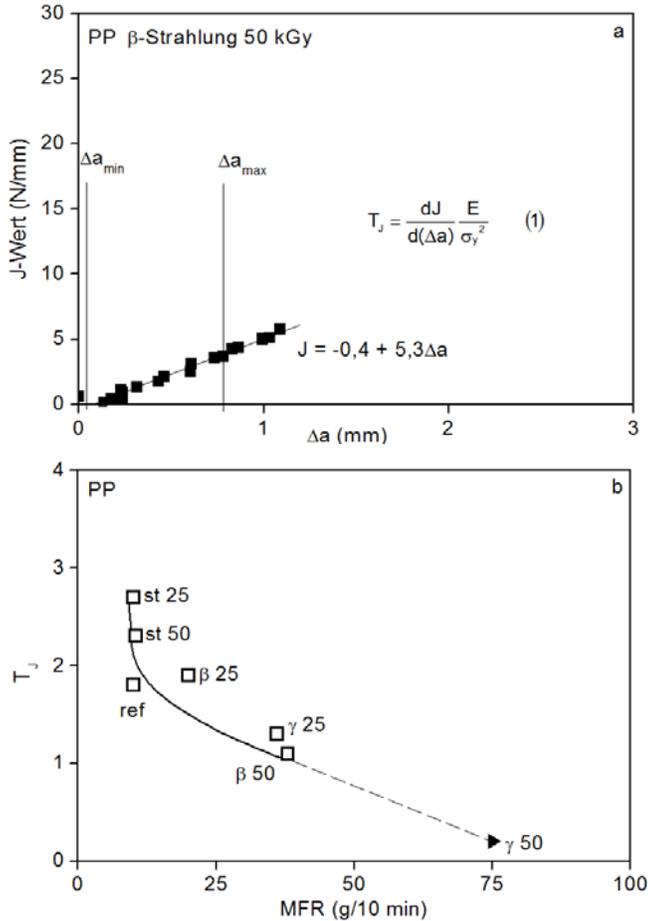


Bild 9 Widerstand gegen stabile Rissausbreitung: R-Kurve von mit 25 kGy β -Strahlung sterilisiertem PP (a) und Zusammenhang zwischen Tearingmodul T_J und MFR für unterschiedlich sterilisierte PP-Werkstoffe [12]

Legende: ref: Referenz, st 25: 25 Stunden Dampfsterilisation, st 50: 50 Stunden Dampfsterilisation, β 25: 25 kGy β -Strahlung, β 50: 50 kGy β -Strahlung, γ 25: 25 kGy γ -Strahlung, γ 50: 50 kGy γ -Strahlung

Figure 9 Resistance against stable crack growth: R curve of PP sterilized with 25 kGy β radiation (a) and correlation between tearing modulus T_J and MFR for different sterilized PP materials [12]

Legend: ref: reference, st 25: 25 hours steam sterilization, st 50: 50 hours steam sterilization, β 25: 25 kGy β radiation, β 50: 50 kGy β radiation, γ 25: 25 kGy γ radiation, γ 50: 50 kGy γ radiation

In Bild 9a ist die R-Kurve eines, mit einer Dosis von 50 kGy β -Strahlung belasteten, PP-Werkstoffs dargestellt. Aus dem Anstieg der Rissausbreitungsgeraden wird der Widerstand gegen stabile Rissausbreitung, der Tearing Modul T_J (Gl. 1) bestimmt. Die Ergebnisse sind im Rahmen von Untersuchungen zur Sterilisierbarkeit von medizinisch genutzten Polymerwerkstoffen erzielt worden. Die Wirkung der verwendeten Sterilisationsverfahren ist in Bild 9b dargestellt. Es zeigt sich, dass die Verringerung des Tearing Moduls T_J mit steigender Belastung im Sterilisationsprozess mit einer Erhöhung des Schmelzindexes Melt Flow Ratio (MFR) korreliert [12].

4 Zusammenfassung

Alterungserscheinungen von Polymerwerkstoffen treten in unterschiedlicher Form auf. Ausgehend von vergleichsweise geringen ästhetischen Beeinträchtigungen durch Vergilben oder Ausbleichen, können Maßänderungen oder Änderungen der mechanischen Eigenschaften zum Verlust der Funktionsfähigkeit eines Bauteils führen. Einen besonderen Stellenwert in der Kunststoffprüfung und -Diagnostik haben deshalb Nachstell- oder Simulationsversuche mit anschließender Werkstoffcharakterisierung. Die dargestellten Beispiele zeigen, dass die Methoden der modernen Kunststoffprüfung und -diagnostik geeignet sind, das Alterungsverhalten von Polymerwerkstoffen zu charakterisieren.

5 Literatur

- [1] DIN 50035-1 (1989-03): Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien – Grundbegriffe
- [2] DIN 50035-2 (1989-04): Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien – Polymere Werkstoffe
- [3] VDI 3822 Blatt 2.1.8 (2010-07): Schäden an thermoplastischen Kunststoffprodukten durch Witterungsbeanspruchung
- [4] G. W. Ehrenstein: Polymerwerkstoffe. Carl Hanser Verlag, München Wien, 2. Auflage (1999)
- [5] W. Grellmann, M. Schoßig, K. Reincke, J. Kirbs: Bewertung der Alterungsbeständigkeit von Folien durch künstliche Bewitterung. In: Grellmann, W.: Neue Entwicklungen in der Werkstoffprüfung – Herausforderung an die Kennwertermittlung. Tagung "Werkstoffprüfung 2011", 1. und 2. Dezember 2011, Berlin, Tagungsband S. 173–178 (ISBN 978-3-9814516-1-0)
- [6] B. Langer, W. Grellmann, J. Fiebig, M. Gahleitner: Einfluss des Temperns auf das mechanische Eigenschaftsniveau von PP-Copolymeren. Polymerwerkstoffe 2002, Halle, 25.–27. September 2002, Posterband S. 102–103
- [7] A. Seiler: Bewertung der Alterungsbeständigkeit von Deckfolien für flexible Solarmodule. Bachelorarbeit, Hochschule Merseburg (2011)
- [8] Wiki „Lexikon Kunststoffprüfung“
www.polymerservice-merseburg.de/wiki-lexikon-kunststoffpruefung/ (29.10.2012)
- [9] K. Reincke, W. Grellmann, M. Nase, S. Arndt, M. Rennert, R. Androsch, R. Lach: Untersuchungen zum Einfluss der Dicke auf die mechanischen Eigenschaften einer PE-LD-Folie. In: Borsutzki, M. (Hrsg.): Herausforderungen neuer Werkstoffe an die Forschung und Werkstoffprüfung, 30. Vortrags- und Diskussionstagung Werkstoffprüfung 2012. 06.+07. Dezember 2012, Bad Neuenahr, Tagungsband
- [11] B. Langer, K. Reincke, N. Kahnt, S. Döhler, W. Grellmann, U. Heuert, S. Schmidt: Neue Möglichkeiten zur Charakterisierung des Alterungsverhaltens von Elastomerwerkstoffen – Anwendung der Methoden der NMR-Spektroskopie und Elastomerprüfung. in Vorbereitung
- [12] B. Bohlmann, T. Hirth, W. Grellmann, B. Langer: Examination of the mechanical properties of disinfected, thermoplastic recyclates. Macromolecular Materials and Engineering 290 (2005) 1176–1183