

HANSER

Gottfried Wilhelm Ehrenstein, Sonja Pongratz

Beständigkeit von Kunststoffen

ISBN-10: 3-446-21851-3

ISBN-13: 978-3-446-21851-2

Leseprobe

Weitere Informationen oder Bestellungen unter
<http://www.hanser.de/978-3-446-21851-2>
sowie im Buchhandel

Die **Sicherheit** der Bauteile wird dem materialbedingten natürlichen und technischen Risiken übergeordnet. Die Sicherheitsansätze reichen von praxisnahen Lebensdauerberechnungen bis zu auf Wahrscheinlichkeitsrechnungen fußenden Aussagen (Probabilistik) zur Belastbarkeit von Kunststoffbauteilen.

Schädigung ist eine funktionsbedingte negative Beeinträchtigung der Beanspruchbarkeit bzw. einer anderen Betrachtungseinheit (z. B. Deformationen, Mikrorisse) bis zu einer zulässigen Grenze. Dieser zulässige Schädigungswert darf nicht überschritten werden. Meist erfolgt der Beginn des Schädigungsprozesses bereits bei der Fertigung und Montage und ist demzufolge einzuschränken bzw. bei der Restlebensdauer zu berücksichtigen.

Die **Zuverlässigkeit** ist die Fähigkeit einer Betrachtungseinheit, unter vorgegebenen Bedingungen während einer vorgegebenen Zeit ihre Funktion zu erfüllen. Dabei ist die Überlebenswahrscheinlichkeit plus der Ausfallwahrscheinlichkeit gleich Eins, d. h. bei Ausfallwahrscheinlichkeit gegen Null erreicht man die höchste Überlebenswahrscheinlichkeit.

1.3 Kurzzeit- und Langzeitverhalten

Das Verhalten von Bauteilen bei kurzzeitiger Temperatureinwirkung ist außer von produktspezifischen thermischen Eigenschaften auch von der Dauer und Art der Temperatureinwirkung und von der Belastung abhängig. Auch die Gestaltung und Verarbeitung der Bauteile sind entscheidend.

Das Kurzzeitverhalten von Kunststoffen bei thermischer Belastung wird durch das Erweichungsverhalten und die physikalischen Alterungsvorgänge bestimmt, während das Langzeitverhalten überwiegend durch den chemischen Abbau dominiert wird.

1.3.1 Erweichungsverhalten

Das Erweichungsverhalten spielt v. a. bei hohen thermischen Belastungen wie dem Löten von Kunststoffsubstraten eine entscheidende Rolle und wird durch die Glasübergangstemperatur bei amorphen und die Schmelztemperatur bei teilkristallinen Kunststoffen bestimmt, s. Kapitel 5.4.4.

Das Erweichungsverhalten wird durch Wärmeformbeständigkeitstemperaturen charakterisiert. Dies sind Temperaturen, bei denen sich ein Probekörper unter Einwirkung einer bestimmten äußeren Last bis zu einem Grenzwert verformt [15]. Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit wird nach verschiedenen Verfahren wie z. B. nach Vicat (DIN EN ISO 306 [16]) oder nach DIN EN ISO 75 [17] durchgeführt. Bei diesen Verfahren handelt es sich um Einpunkt-Schnell-Bestimmungsmethoden. Mit den unterschiedlichen Methoden werden, je nach Belastung und definiertem Endkriterium, stark voneinander abweichende Wärmeformbeständigkeitstemperaturen ermittelt [15]. Es gibt jedoch keinen systematischen Zusammenhang zwischen diesen Messgrößen. Das lässt sich darauf zurückführen, dass die Spannungen wie auch die Grenzwerte der Verformung je nach Methode unterschiedlich sind. Die Wärmeformbeständigkeit ist zudem abhängig von der kristallinen Struktur, den Orientierungen, den Eigenspannungen sowie dem thermischen Ausdehnungsverhalten.

1.3.2 Alterungsverhalten

Im Gebrauch sind Kunststoffe den unterschiedlichsten Einsatzbedingungen unterworfen, dabei laufen nebeneinander zwei Alterungsvorgänge ab, Bild 1.4:

- Bei den physikalischen Alterungsvorgängen tritt eine morphologische Änderung ein. Dieser Prozess ist über die Schmelze reversibel.
- Bei den chemischen Alterungsvorgängen (chemischer Abbau) werden die Makromoleküle entweder ausgehend von der Fertigteiloberfläche (z. B. diffusionkontrollierte Oxidation oder Bewitterung) oder homogen (z. B. Hydrolyse) abgebaut. Dieser Prozess ist über die Schmelze irreversibel [18].

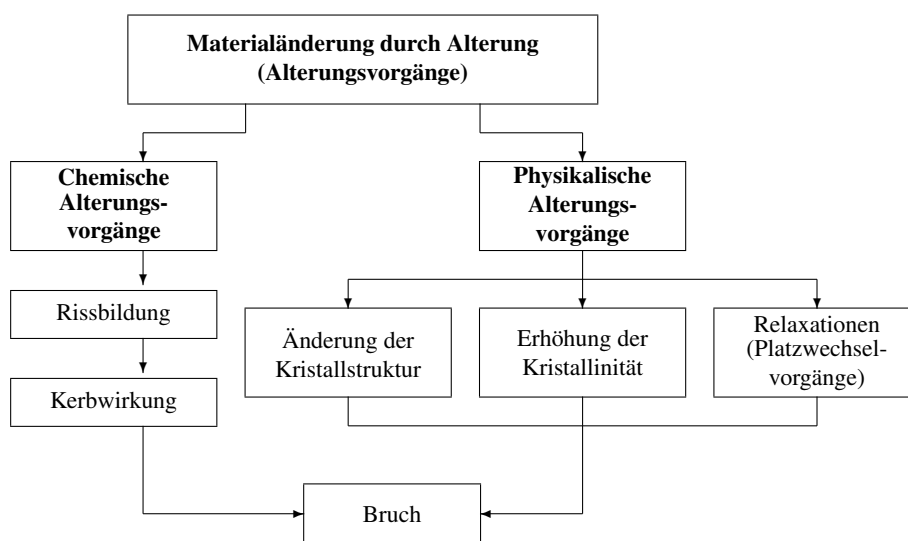


Bild 1.4: Vereinfachte Darstellung der Vorgänge bei der Alterung [18]

Physikalische Alterungsvorgänge sind Änderungen der physikalische Struktur der Kunststoffe ohne Beeinflussung des chemischen Aufbaus der Molekülketten, Bild 1.5 links, s. Kapitel 1.3.4. Chemischer Abbau hingegen führt zu Änderungen des chemischen Aufbaus der Molekülketten, Bild 1.5 rechts, s. Kapitel 1.3.3 [19].

Chemische Alterungsvorgänge stellen eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung und des Molekülaufbaus dar, während physikalische Alterungsvorgänge eine Änderung der äußeren Form sowie der physikalischen Struktur verursachen. Die Unterscheidung zwischen den Auswirkungen der chemischen und physikalischen Alterungsvorgänge ist häufig nicht eindeutig möglich, weil diese normalerweise gemeinsam ablaufen und somit komplexe Wirkungen auftreten.

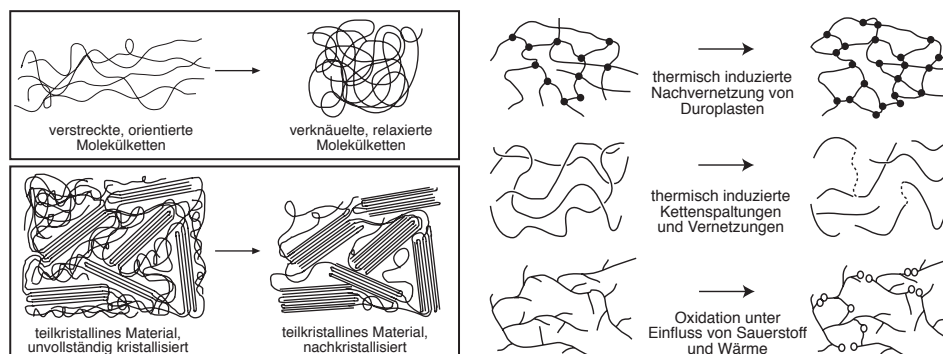


Bild 1.5: Effekte der Alterung [19]

links: Effekte physikalischer Alterungsvorgänge von orientierten und teilkristallinen Kunststoffen (oben: Relaxationsprozesse, unten: Nachkristallisation)

rechts: Chemische Alterungsvorgänge bzw. chemischer Abbau von Kunststoffen

1.3.3 Chemische Alterungsvorgänge (Chemischer Abbau)

Die grundsätzlichen Schwachpunkte der Kunststoffe liegen in ihrem makromolekularen Aufbau und in den relativ schwachen Bindungskräften begründet. Kunststoffe unterliegen daher einer entschieden größeren Beeinflussbarkeit durch Wärme-, Licht-, und Sauerstoffeinwirkung etc. als Metalle oder mineralische Werkstoffe. Diese und weitere äußere Einflüsse wie Chemikalien und Strahlung lösen chemische Alterungsvorgänge aus, die eine Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften und damit eine Verkürzung der Lebensdauer von Kunststoffen bewirken.

Chemische Alterungsvorgänge bei polymeren Materialien bewirken Änderungen im molekularen Maßstab und führen z. B. zu einer Kettenspaltung, aber auch zu Vernetzungen und Cyclisierungen. Die gebildeten Radikale (s. Bild 1.13) reagieren durch Isomerisierung, Dimerisierung, Oxidation oder Reduktion und bewirken so eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung und der Molekülstruktur.

Diese Änderungen lassen sich im Wesentlichen in drei Gruppen einteilen:

- **Änderung des molekularen Aufbaus:** Molmassenabbau, Änderung der Molmassenverteilung, Bildung von Verzweigungen und Vernetzungen,
- **Bildung funktioneller Gruppen,**
- **Abspaltung niedermolekularer Produkte:** Depolymerisation, Seitengruppenabspaltung.

Eine Änderung des molekularen Aufbaus kann sich auf die mechanischen Eigenschaften wie Zug- und Biegefestigkeit sowie Bruchdehnung und Schlagzähigkeit und die Fließeigenschaften der Schmelze auswirken. Bild 1.6 zeigt am Beispiel eines PP-Homopolymers, dass mit zunehmender Molmasse die Zähigkeit steigt. Es ist zu erkennen, dass sich ein molekularer Abbau besonders stark auf die mechanischen Eigenschaften auswirken kann: Unterhalb eines kritischen Molekulargewichtes nehmen die Reißdehnung und die Schlagzähigkeit drastisch ab.

Die Bildung von funktionellen Gruppen kann Farbänderungen verursachen und damit die Transparenz und die optische Qualität beeinflussen. Weiterhin können die elektrischen Eigenschaften beeinträchtigt werden. Abspaltungen von niedermolekularen Gruppen können eine Geruchsbildung verursachen und ebenfalls die mechanischen Eigenschaften beeinflussen [20].

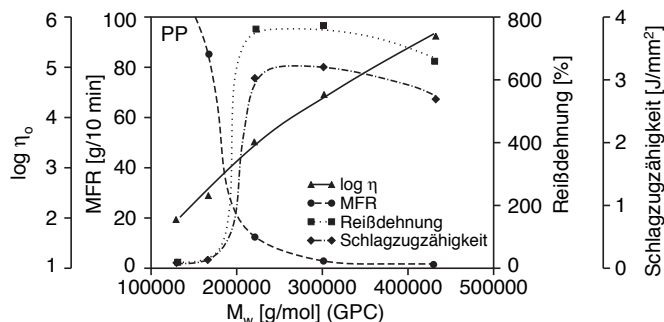


Bild 1.6: Mechanische und rheologische Eigenschaften eines Polypropylen-Homopolymeren in Abhängigkeit von der Molmasse (bei vergleichbarem Dispersionsindex) [21]

Neben den mechanischen Eigenschaften werden zudem die rheologischen Eigenschaften durch die Molmasse beeinflusst. Eine Abhängigkeit der Nullviskosität nach einem Potenzgesetz gemäß

$$\eta_0 = K \cdot M_w^{3,4} \quad (1.1)$$

mit η_0 = Nullviskosität
 K = Konstante
 M_w = mittlere Molmasse

wird für viele Kunststoffschmelzen gefunden. Dies bedeutet, dass bereits geringe Änderungen der Molmasse durch Schädigung des Kunststoffes zu starken Viskositätsänderungen führen können.

1.3.4 Physikalische Alterungsvorgänge und physikalische Alterung

1.3.4.1 Physikalische Alterungsvorgänge

Physikalische Alterungsvorgänge sind immer Folge von thermodynamisch instabilen Zuständen (Eigenspannungen, Orientierungen, unvollkommene Kristallstruktur), die aus den verarbeitungsbedingten Abkühlbedingungen bei der Herstellung von Kunststoffprodukten entstehen. Die Kunststoffe erstarren hierbei in einer unterkühlten Schmelze, so dass keine Gleichgewichtsstruktur resultiert. Physikalische Alterungsvorgänge im Sinne der DIN 50035 [12] sind Relaxationen von Eigenspannungen und Orientierungen, Nachkristallisation, Entmischung, Agglomeration sowie Weichmacherverlust, Weichmacherwanderung und Weichmacherextraktion (s. Bild 1.5). Durch Temperatureinwirkung werden die physikalischen Alterungsvorgänge beschleunigt. Die durch physikalische Alterungsvorgänge be-

dingte Änderung der physikalischen Struktur ist oftmals verbunden mit einer Dimensionsänderung, die durch Dehnungs- oder Schrumpfbehinderung mechanische Spannungen im Material verursachen. Als Folge dieser Spannungen können Risse oder Brüche auftreten.

Weiterhin ändern sich durch physikalische Alterungsvorgänge die Wasserabsorption und Wasserdiffusion sowie die Diffusion von Sauerstoff, wodurch Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften und den weiteren Verlauf eines chemischen Abbaus zu erwarten sind. Die Sauerstoffdiffusion nimmt mit steigendem Kristallisations- und Orientierungsgrad ab.

Vom Begriff der „physikalischen Alterungsvorgänge“ ist der klassische Begriff der „physikalischen Alterung“ (Kapitel 1.3.4.2) abzugrenzen, wobei dies in der Realität nicht immer klar differenziert wird. Der Begriff der „physikalischen Alterung“ wird oftmals mit den entsprechend der DIN 50035 als „physikalische Alterungsvorgänge“ definierten Materialveränderungen belegt.

1.3.4.1.1 Nachkristallisation

Die Nachkristallisation von teilkristallinen Kunststoffen tritt v. a. bei erhöhten Temperaturen auf. Sie kann jedoch auch bereits bei Raumtemperatur ablaufen wie z. B. die Kaltkristallisation von Kautschuken oder die Nachkristallisation von TPU. Bei der Nachkristallisation handelt es sich um eine Veränderung der physikalischen Struktur, die zur Erhöhung des Kristallisationsgrades und der Lamellendicke sowie zur Vervollkommnung der Kristallstruktur führt: Am Übergang zwischen kristallinen und amorphen Bereichen lagern sich die amorphen Molekülketten an die höher schmelzenden Kristallite an, Bild 1.5 links. Durch die Bildung einer dichteren Packung der Moleküle kann es zur Schwindung bzw. zum Verzug mit Rissbildung kommen [22].

1.3.4.1.2 Relaxation von Orientierungen

Durch die Strömungsvorgänge bei der Verarbeitung, vor allem während der Füllphase des Spritzgießprozesses, werden die Makromoleküle und Füllstoffe in Fließrichtung orientiert. Gleichzeitig laufen durch eine entropieelastische Rückstellung Entorientierungsvorgänge ab. Die Relaxation der Orientierungen von festen Kunststoffen läuft bei erhöhten Temperaturen ($T > T_g$) ab. Entorientierungen sind immer mit Schrumpfungerscheinungen verbunden und können somit zum Verzug des Bauteils einhergehend mit Rissbildung führen [23].

1.3.4.1.3 Abbau von Eigenspannungen

Eigenspannungen lassen sich definieren als lokale mechanische Spannungen, die an einem beliebigen Punkt in einem Formteil vorliegen, wenn keinerlei äußere Kräfte wirken. Die Resultierende der Kräfte und Momente muss dabei gleich Null sein [24].

Eigenspannung, sowohl in amorphen als auch in teilkristallinen Kunststoffen, werden hauptsächlich durch ungleichmäßige Volumenänderungen im Formteil aufgrund von Temperaturgradienten hervorgerufen, die sich ergeben, wenn das Formteil von Temperaturen oberhalb

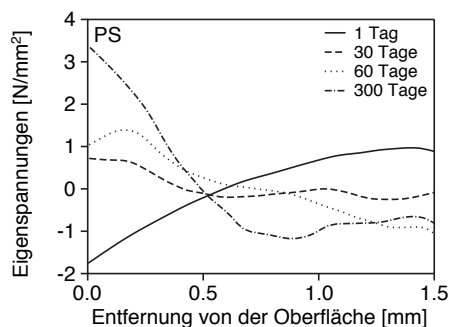


Bild 1.7: Eigenspannungsverteilung (ermittelt durch Abtragen der Schichten) in Schulterflachstäben aus Polystyrol ($T_m = 200^\circ\text{C}$, $T_w = 30^\circ\text{C}$) nach unterschiedlich langer Alterungsdauer bei 23°C [24]

der Glasübergangstemperatur gekühlt wird. Dabei hängt die Höhe des Temperaturgradienten von der Art des Kunststoffes ab, von der geometrischen Form und von den Herstellbedingungen [24]. Eigenspannungen können jedoch auch z. B. durch Weichmacherwanderung entstehen. Die Relaxation von Eigenspannungen kann zu Schwindung und Verzug führen [23].

Bild 1.7 zeigt am Beispiel von Polystyrol den Einfluss der Lagerzeit auf die Eigenspannungen, sowohl quantitativ als auch qualitativ. An der Oberfläche reichen 30 Tage Auslagerung aus, um die Spannung von Druck zu Zug zu wandeln. Die quantitative Zunahme ist beträchtlich, die Spannungen in den Oberflächenschichten steigen um das fünffache zwischen einer Auslagerungszeit von 30 und 300 Tagen. In einer Tiefe von 0,4 und 0,7 mm, von der Oberfläche aus gemessen, ergibt sich eine neutrale Spannungszone. In der Probenmitte wurden die Zugspannungen zu Druckspannungen gewandelt [24].

(Thermische) Eigenspannungen bauen sich auch in Polymerblends bei der Abkühlung aus der Schmelze auf, wenn die Komponenten unterschiedliche Erweichungstemperaturen (und demnach unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten) aufweisen. Beispiele sind die klassischen kautschukmodifizierten, schlagzähnen Polymersysteme (wie HI-PS, ABS, ACS) in denen sich bei der Abkühlung aus der Schmelze in den Kautschukteilchen zum Teil beträchtliche Eigenspannungen (Schrumpfspannungen) aufbauen, die hydrostatische Zugspannungen innerhalb der Teilchen und radiale Zugspannungen an den Oberflächen (Teilchen/Matrix-Grenzschichten) erzeugen. Dadurch wird die Glasübergangstemperatur der Kautschukphase erniedrigt und die zur Schlagzähigkeitserhöhung führende Crazebildung modifiziert. Ein Abbau dieser Eigenspannungen beeinflusst damit das resultierende mechanische Verhalten [25].

1.3.4.2 Physikalische Alterung

Der klassische Begriff „Physikalische Alterung“ beschreibt Eigenschaftsänderungen von Kunststoffen, die durch das unterhalb der Glasübergangstemperatur vorliegende thermodynamische Ungleichgewicht der amorphen Phasen hervorgerufen werden [26] [27].

Bild 1.8 zeigt schematisch den Verlauf des spezifischen Volumens als Funktion der Temperatur [28]. Die Ursachen für die beobachtete Abhängigkeit des spezifischen Volumens im festen Zustand von der Abkühlgeschwindigkeit ist die Abhängigkeit der Beweglichkeit der

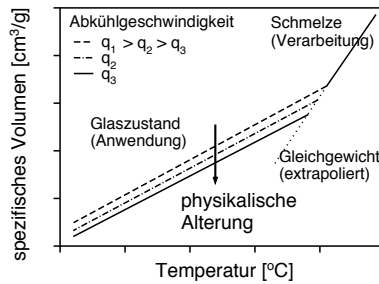


Bild 1.8: Schematische Darstellung der Abhängigkeit des spezifischen Volumens von der Temperatur [28]

Moleküle sowohl von der Temperatur als auch vom frei vorhandenem Volumen. Bei hohen Temperaturen sind ausreichend freies Volumen und genügend thermische Energie für Platzwechselfvorgänge vorhanden. Daher können die Kunststoffmoleküle ihren thermodynamischen Gleichgewichtszustand einnehmen. Mit sinkender Temperatur nimmt das freie Volumen stärker als die thermische Anregung ab. Mit abnehmendem freien Volumen sinkt gleichzeitig die Beweglichkeit der Moleküle und damit gekoppelt die Geschwindigkeit mit der das freie Volumen sich ändern kann. Bei Unterschreitung der Glasübergangstemperatur ist zwar immer noch genügend thermische Energie vorhanden, allerdings schränkt das begrenzte freie Volumen die Beweglichkeit der Moleküle ein. Das vorhandene freie Volumen wird auf einem Wert eingefroren, der größer als der thermodynamische Gleichgewichtswert ist. Der Kunststoff wird weiterhin aufgrund der vorhandenen thermodynamischen Triebkraft, allerdings stark zeitverzögert, seinem Gleichgewichtszustand zustreben [28].

Der Begriff „Physikalische Alterung“ wird oftmals nicht mehr in diesem stark eingeschränkten Sinne verwendet, sondern vielmehr allgemein als die während der Lebensdauer eines Kunststoffes eintretenden Änderungen der physikalischen Struktur.

1.4 Einflussfaktoren

Die Alterung von Kunststoffen wird durch äußere und innere Faktoren beeinflusst:

- äußere Faktoren
 - Temperatur
 - Sauerstoffkonzentration
 - atmosphärische Belastungen
 - + UV-Licht
 - + Luftfeuchtigkeit
 - + Umgebungsmedien
 - + Verunreinigungen
 - Strahlung
 - + Wellenlänge
 - + Intensität