

Langzeitverhalten von Thermoplasten

Autor: Prof. Dr. Samuel Affolter*
OST Ostschweizer Fachhochschule, Rapperswil-Jona, Schweiz

Inhalt:

- 1. Grundsätzliches**
- 2. Autooxidation**
- 3. Chemikalienbeständigkeit**
- 4. Biogene Alterung**
- 5. Extrapolation der Lebensdauer anhand zeitraffender Labortests**

1. Grundsätzliches

Polymere Werkstoffe finden zunehmend Eingang in Produkten mit einer Lebensdauer von einigen Jahren bis zu mehreren Jahrzehnten. Neuere Material- und Compound-Entwicklungen erreichen technische Materialeigenschaften (z.B. Festigkeit) wie diejenigen von Metallen oder Keramiken, und verfügen über eine Vielzahl von Vorteilen gegenüber den über Jahrhunderten bewährten Werkstoffen (z.B. Formgebung, Gewichtseinsparung, Schlagfestigkeit, ...). Obwohl viele Polymere gewissen Veränderungen physikalischer (z.B. Änderung der Morphologie) und chemischer (z.B. Oxidation) Natur während der Verarbeitung und des Gebrauchs unterliegen, ist es heute möglich, diese durch geeignete Modifikation (z.B. Copolymerisation, Zusatzstoffe) gezielt den Anforderungen hinsichtlich Lebensdauer anzupassen.

) Prof. Dr. Samuel Affolter
OST Ostschweizer Fachhochschule
IWK Institut für Werkstofftechnik & Kunststoffverarbeitung
Eichwiesstrasse 18b
CH-8645 Rapperswil-Jona, Schweiz

Tel. +41 58 257 4054
Mobile +41 79 103 6151
Email: samuel.affolter@ost.ch
Internet: www.ost.ch/iwk

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über gebräuchliche Thermoplaste und deren Anwendungen im Langzeiteinsatz.

Tabelle 1: Langzeitanwendungen von Thermoplasten

Abk.	Name	Beispiele für Langzeitanwendungen
PE	Polyethylen	Elektrokabel-Isolation
PP	Polypropylen	Funktionsteile in Waschmaschinen
PB	Polybuten	Warmwasserrohre (Bodenheizung)
PS	Polystyrol	Wärmeisolation (Fassadenbau mit EPS)
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer	Gehäuse von Haushaltgeräten und Computern, Motorradhelme, Automobilbau
PMMA	Polymethylmethacrylat	Glasersatz
PVC-U	Hart-Polyvinylchlorid	Wasserrohre (auch erdverlegt), Fenster
PVC-P	Weich-Polyvinylchlorid	Elektrokabel-Isolation; Folien (Dach, Tunnel, Fussboden, ...); Profile (Fensterdichtung)
POM	Polyoxymethylen	Fahrzeugbau (ca. 5kg / Fahrzeug), Haushaltmaschinen
PA	Polyamid	Elektrotechnik + Elektronik, Fahrzeugbau
PBT	Polybutylenterephthalat	Fahrzeugbau
PC	Polycarbonat	Glasersatz, Elektrotechnik (Verschalungen)
PUR	Polyurethan (TPU, PU-Schäume, ...)	Schuhsohlen (TPU), Fahrzeugbau (Polsterung)
FP	Fluor-Polymere (PTFE, FEP, PFA, ETFE, PVDF, ...)	Chemischer Apparatebau

Die Anforderungen an langlebige Produkte sind vielseitig und müssen bei einer Entwicklung definiert werden. Abbildung 1 fasst die im Alltag relevanten Belastungen zusammen. Meistens treten mehrere der genannten Belastungen gleichzeitig oder abwechselnd auf, was eine exakte Definition der Anforderungen und auch die Belastungs-Prüfung eines ausgewählten Materials erschwert.

Die für den Langzeiteinsatz von Polymerwerkstoffen relevantesten Belastungen / Belastungskombinationen sind:

- Autooxidation: thermooxidative (T, O₂) und photooxidative Alterung (h_v, T, O₂)
- Beständigkeit gegenüber Chemikalien und allenfalls gleichzeitiger mechanischer Spannung (σ) (Spannungsrisssbeständigkeit)
- Biogene Alterung

Dauerhafte konstante oder wechselhafte Belastungen führen langfristig zum Versagen technischer Eigenschaften eines Werkstoffes. Abbildung 2 fasst relevante Auswirkungen zusammen. Es ist anzumerken, dass praktisch ausschliesslich die chemischen Änderungen die sichtbaren und physikalischen Veränderungen bewirken.

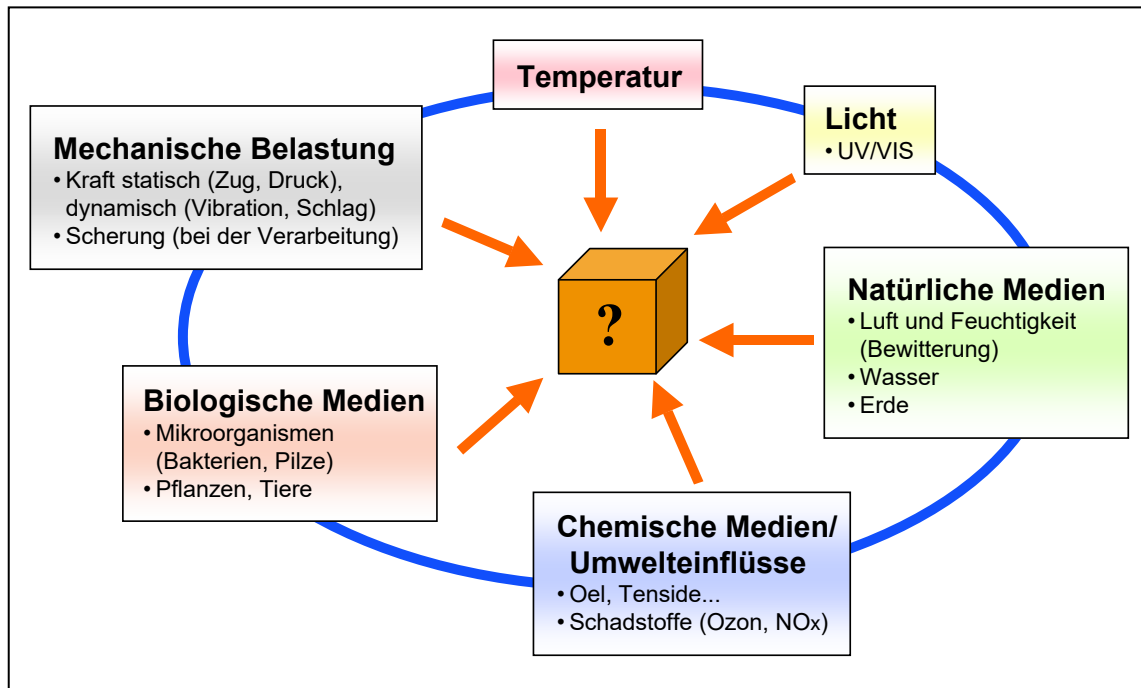


Abbildung 1: Belastungen auf Polymerwerkstoffe

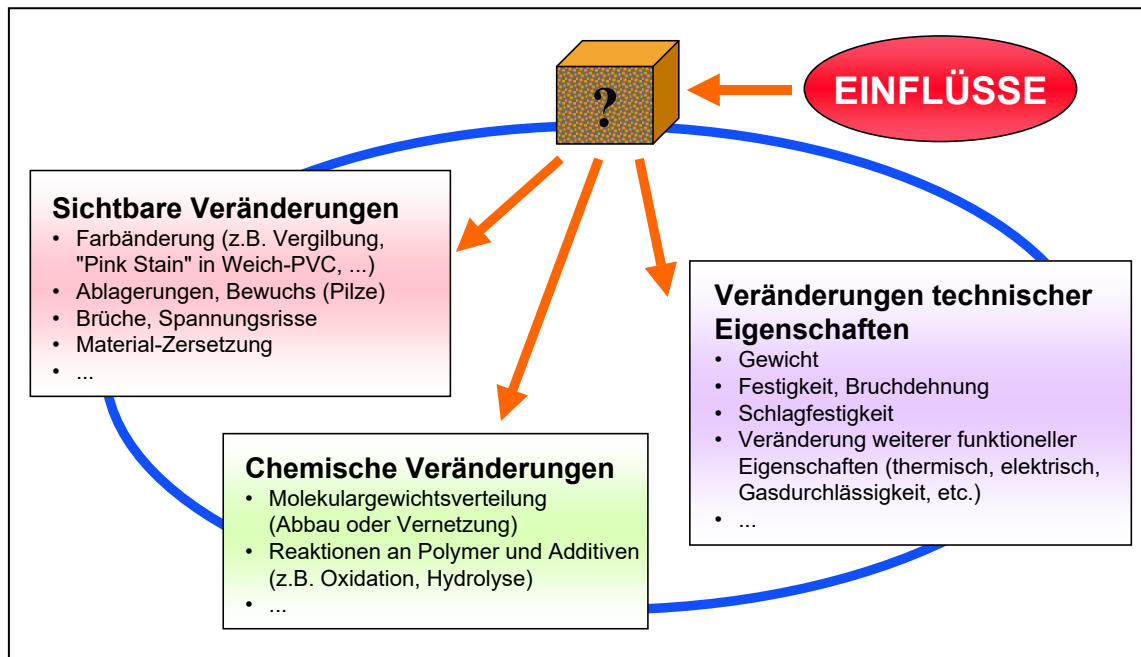


Abbildung 2: Auswirkungen von Belastungen auf Polymerwerkstoffe

2. Autooxidation

Der Begriff Autooxidation [1,2,3] entspricht der autokatalytischen Oxidation von Polymeren. Die relevanten Reaktionen und der Zyklus der Autooxidation ist in Abbildung 3 ersichtlich. Die Initiierung der Autooxidation beinhaltet folgende wichtige Reaktionsschritte:

1. Die Reaktion setzt mit der Bildung von Radikalen $R\bullet$ (Moleküle mit einem ungepaarten Elektron) infolge verschiedener Belastungen ein:
 - Scherung (τ) bei der Verarbeitung
 - Wärme, thermische Energie (T)
 - energiereiche Lichtstrahlung ($h\nu$)
 - Einfluss von (redox-aktiven) Metallionen M^{n+} , z.B. Katalysatorrückstände (Titan, Chrom, Aluminium, Eisen) oder von aussen wirksame Metallionen (Eisen, Kupfer z.B. in Elektro-Kabeln)

Kohlenwasserstoffhaltige Polymerketten bilden aliphatische Radikale (C-Atom enthält ein ungepaartes Elektron).

2. Sauerstoff in seiner diradikalischen Triplett-Form $|\overset{\cdot}{O}-\overset{\cdot}{O}| \equiv |\overset{O}{=}\overset{O}{=}|$ reagiert mit gebildeten Alkylradikalen sofort (praktisch ohne Aktivierungsenergie) zum Peroxyradikal $ROO\bullet$.
3. Die Reaktion vom Peroxyradikal mit RH zum Hydroperoxid $ROOH$ ist geschwindigkeitsbestimmend.
4. Der autokatalytischen Kettenreaktion steht nach der Bildung von $ROOH$ kaum mehr etwas entgegen. Redox-aktive Metallionen M^{n+} katalysieren den Abbau von Hydroperoxiden zusätzlich.

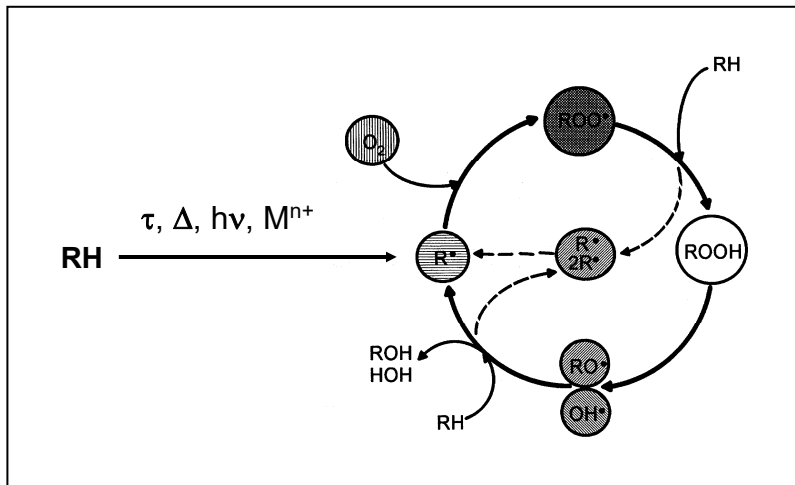


Abbildung 3: Autooxidationszyklus [3]

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zur Bildung von Hydroperoxiden führt bei der Autooxidation zu einer Verzögerung der nachfolgenden Kettenreaktion (Induktionsperiode). Nach dieser Induktionsperiode werden rasche Veränderungen diverser Eigenschaften beobachtet. Abbildung 4 stellt schematisch Veränderungen relevanter Eigenschaften dar:

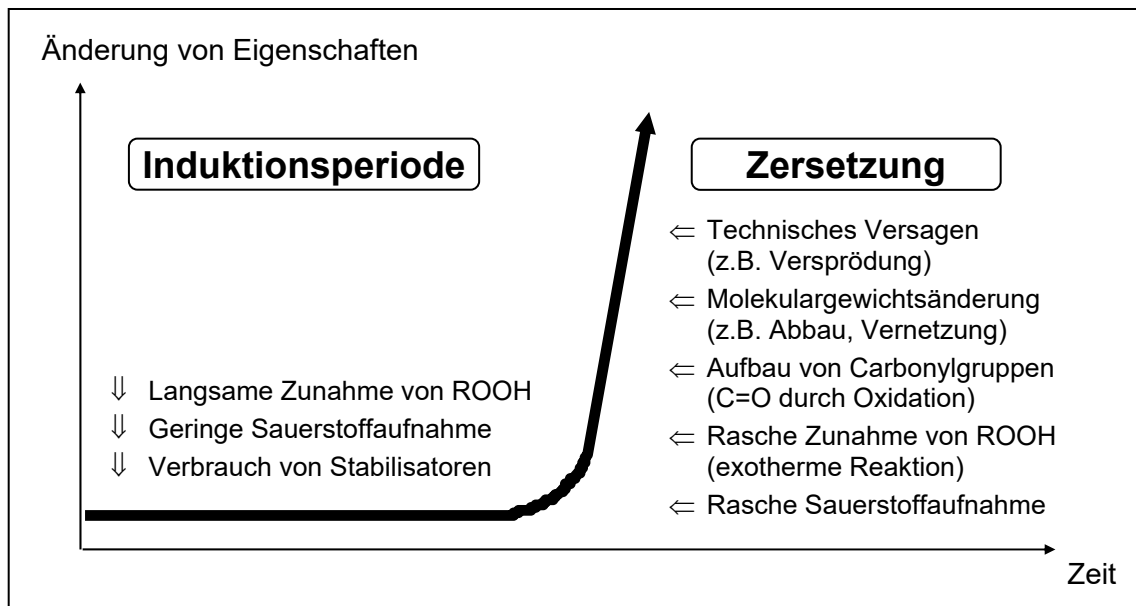


Abbildung 4: Eigenschaftsänderung nach der Induktionsperiode [3]

Die Autooxidation ist gesamthaft gesehen eine Reaktion zwischen einem Gas (Sauerstoff) und einer festen Phase (Polymer). Diffusion und Löslichkeit von O_2 sind materialabhängig und beeinflussen die Oxidationsreaktionen massgebend:

- Bei Raumtemperatur an Luft sind Polymerwerkstoffe üblicherweise gesättigt mit Sauerstoff, was zu einer relativ von Schichtdicken unabhängigen, homogenen Alterung des Materials führt (siehe Abbildung 5).
- Bei einer thermischen Verarbeitung oder bei stark beschleunigenden Wärmealterungen (hohe T) an dicken Materialproben kann in der Induktionsperiode der hohe O_2 -Verbrauch zu einem lokalen O_2 -Mangel führen, wenn durch Diffusion nicht genügend rasch Sauerstoff nachgeliefert werden kann. Dadurch verläuft die gestartete Kettenreaktion weniger oxidativ (z.B. im Inneren eines Bauteils, siehe Abbildung 5).
- Die Diffusion von Sauerstoff hängt von der Möglichkeit ab, freie Volumina im Material zu bilden. Je beweglicher die Polymerkettensegmente, d.h. je grösser die Differenz $T_{\text{Anwendung}} - T_g$, umso höher ist die Diffusionsrate.
- Sauerstoff ist nur in amorphen Zonen löslich. Kristalline Zonen sind daher gegenüber der Autooxidation deutlich inerte.

Ein Hauptmerkmal der Autooxidation als Alterungsprozess ist, dass die dadurch ausgelösten chemischen und physikalischen Materialveränderungen in der Regel nicht reversibel sind.

2.1. Thermooxidative Alterung

Der Begriff „thermooxidative Alterung“ umfasst die Beeinflussung von Materialien durch Wärmeenergie in Anwesenheit von Sauerstoff. Aus naturwissenschaftlicher Sicht werden die beteiligten Prozesse (Autooxidation) und Veränderungen dank der wenigen beeinflussenden Parameter (Temperatur, Sauerstoff-Partialdruck) heute weitgehend verstanden [1,2,3].

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die wichtigsten und leicht erkennbaren Auswirkungen an Thermoplasten durch Wärmeeinwirkung. Daraus ist ersichtlich, dass sich Polymere unterschiedlicher Zusammensetzung auch verschiedenartig verhalten.

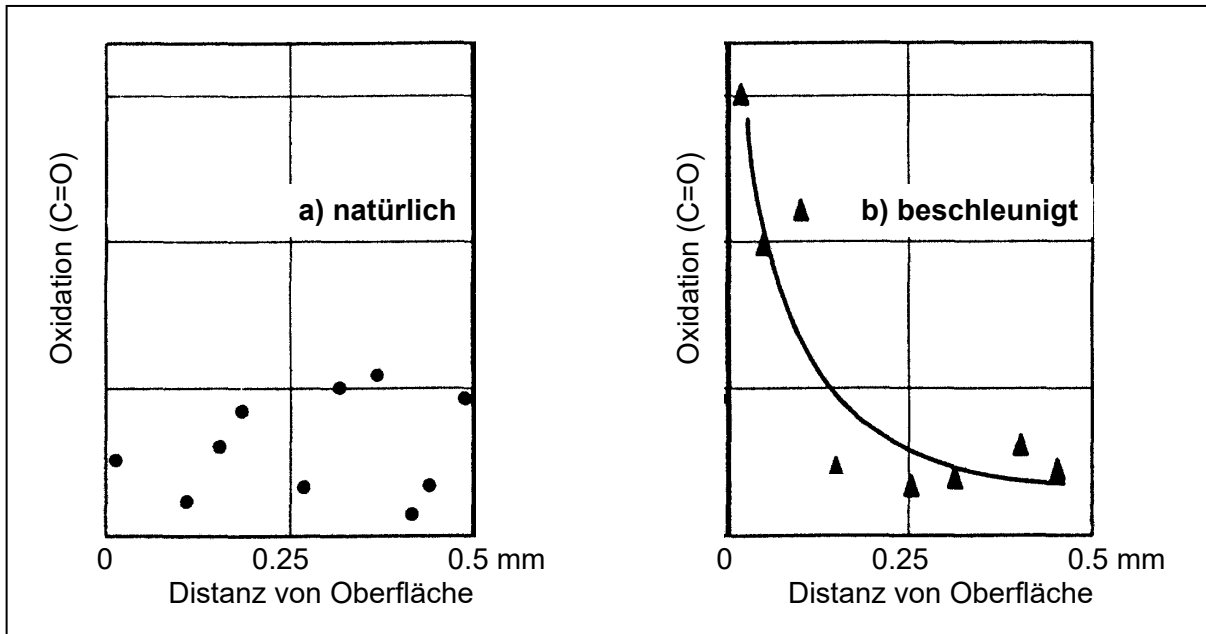


Abbildung 5: Ausmass der Oxidation (Bildung von C=O) von PE-Folien bei a) natürlicher (Raumtemperatur, dunkel) und b) beschleunigter Wärme-Alterung ($T = 90^{\circ}\text{C}$) in Abhängigkeit der Distanz von der Oberfläche [4]

Tabelle 2: Auswirkungen der thermooxidativen Alterung von Thermoplasten [1]

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						
Lösungsviskosität						X		X
Gewichtsverlust					XX			

XX = Hauptkriterium, X = Nebenkriterium

Zur Simulation der thermooxidativen Alterung eignen sich u.a. folgende Laborexperimente, bei welchen einen Zeitraffung durch Erhöhung der Temperatur und/oder des Sauerstoff-Partialdruckes erreicht wird:

- beschleunigte Ofenalterung bei Temperaturen meist unterhalb der Schmelz- bzw. Fliesstemperatur, mit anschliessender Charakterisierung relevanter Eigenschaften (z.B. gemäss Tabelle 2)
- Bestimmung der Oxidations-Induktions-Zeit mit Wärmekalorimetrie (DSC, z.B. nach Norm EN 728 (1997) oder Chemilumineszenz

Durch die Zeitraffung verändern sich möglicherweise die Reaktionsprozesse (Kinetik, Reaktionsprodukte), wodurch eine allfällig angestrebte Extrapolation zur Lebensdauerbestimmung eines Bauteils (siehe Kapitel 5) erschwert wird.

2.2. Photooxidative Alterung

Die „photooxidative Alterung“ entspricht hauptsächlich der Beeinflussung von Materialien durch Lichtenergie (Photonen, $h\nu$). Sie spielt vor allem bei Aussenanwendungen von Werkstoffen eine primäre Rolle, wo aber neben der Lichtenergie noch andere Parameter die Alterungsprozesse beeinflussen können. Eine Auswahl relevanter Parameter für die Materialbelastung ist unten aufgelistet:

- Strahlungsquelle: Strahlungsintensität (maximale Bestrahlungsstärke z.B. in Europa ca. $1000\text{W}/\text{m}^2$); Bandbreite des Strahlungsspektrums (Wellenlängenbereich λ der Globalstrahlung von 300 - $>1500\text{nm}$); Strahlungszyklus (z.B. Tag-Nacht). Am weitaus empfindlichsten sind organische Polymerwerkstoffe allgemein im UV-A (400-320nm) und UV-B (320-280nm) Bereich.
- Aussentemperatur (-30 bis $+50^\circ\text{C}$)
- Luftfeuchtigkeit / Benässung
- Sauerstoff-Partialdruck
- Industrielle Schadstoffe (Schadgase: SO_2 , NO_x , HCl, O_3 , saure Niederschläge: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl; Aerosole und chemisch beladene Russpartikel)
- materialspezifische Einflüsse: Lichtabsorption (speziell im UV-Bereich, aber auch Eigenfarbe); Abbauempfindlichkeit in Abhängigkeit der Wellenlänge λ ; Temperatur der Probe (beeinflusst durch Strahlungsgrössen, Eigenfarbe und Aussentemperatur, Probetemperaturen bis 100°C möglich)

Freibewitterungen sind infolge ihrer Realitätsnähe trotz der langen Expositionszeiten unverzichtbar. In der Praxis werden die zu untersuchenden Proben in Bewitterungsständen platziert, die nach Süden orientiert sind. Die Prüfkörper stehen in einem Winkel von 45° zur Erdoberfläche. Von Vorteil sind Messstationen, bei welchen die relevanten Wettereinflüsse (Strahlung, Temperatur, Feuchtigkeit, Schadstoffe) aufgezeichnet werden. Aufgrund der örtlich unterschiedlichen Klimaverhältnisse gelten die erhaltenen Werte streng genommen nur für den jeweiligen Bewitterungsort.

Zur Simulation der photooxidativen Alterung werden Prüfschränke eingesetzt, bei welchen die Einflussgrössen Strahlung (Intensität, Energieverteilung), Wärme, Feuchtigkeit und Regen, allenfalls auch Schadstoffe in breiter Weise ausgewählt und/oder reguliert werden können. Die Kinetik und Wirksamkeit der durch Photonen ausgelösten Abbaureaktionen hängt jedoch massgeblich von der Wahl der Strahlungsquelle ab, die sorgfältig ausgewählt werden muss. Folgende Quellen sind gebräuchlich: Xenonbogenlampen, UV-Lampen und Kohlenbogenlampen; Details siehe z.B. [1,5] und ISO 4892-1 bis -4.

Die Bewitterung in zeitraffenden Geräten besitzt die Vorteile kürzerer Prüfzeiten und der Unabhängigkeit von Ort, Jahreszeit, lokalem Klima, Luftverunreinigungen usw. Diese Prüfergebnisse geben dem Anwendungstechniker eine Aussage über die Witterungsbeständigkeit einer Kunststoff-Formulierung unter den gewählten Prüfbedingungen.

Die Erfahrung zeigte, dass zwischen den Ergebnissen der künstlichen Bewitterung und der Freibewitterung in der Regel eine Rangkorrelation gefunden wird, wenn die in den einschlägigen Normen festgelegten Prüfbedingungen eingehalten werden. Um relevante Prüfergebnisse zu erhalten, sollten die Bewitterungsgeräte u.a. die folgenden Bedingungen erfüllen:

- Die Wellenlänge und Intensität der schädigenden Strahlung stimmt mit dem lokalen Sonnenspektrum (UV und sichtbarer Bereich) überein.
- Die Luftfeuchtigkeit an der Probenoberfläche entspricht derjenigen der Freibewitterung.
- Tag- und Nachtzyklen (Dunkellagerung) können simuliert werden.

Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die wichtigsten und leicht erkennbaren Auswirkungen, die sich teilweise deutlich von den durch thermooxidative Alterung hervorgerufenen Veränderungen unterscheiden. Die Ursache hierfür sind die komplexeren Belastungsbedingungen und die partiell anders ablaufende Reaktionen (z.B. lichtinduzierter Hydroperoxidabbau, Hydrolyse, u.a.m.)

Tabelle 3: Auswirkungen der photooxidativen Alterung auf Thermoplaste [1]

Kriterien	PE, PP	PS	PMMA	PVC	POM	PA	PET	PC
Vergilbung	X	XX	XX	XX		X		XX
Oberflächenrisse Verkreidung	X	X			XX			
Reissfestigkeit Reissdehnung	XX		X	X		XX	XX	
Schlagzähigkeit	X	X	XX	X	XX	X	X	X
Biegefestigkeit		X			X		X	

XX = Hauptkriterium, X = Nebenkriterium

2.3. Stabilisierungsmöglichkeiten

Geeignete Alterungsschutzmittel (Stabilisatoren) [1,2,3] schützen Polymere gegen die Zerstörung durch Luftsauerstoff (O_2), Wärme (T), Sonnenlicht ($h\nu$), Scherung (τ), Metallionen (M^{n+}). Sie greifen hemmend in den Alterungsprozess ein (siehe Abbildung 6). Die Gebrauchstüchtigkeit des Werkstoffes wird dadurch wesentlich verlängert.

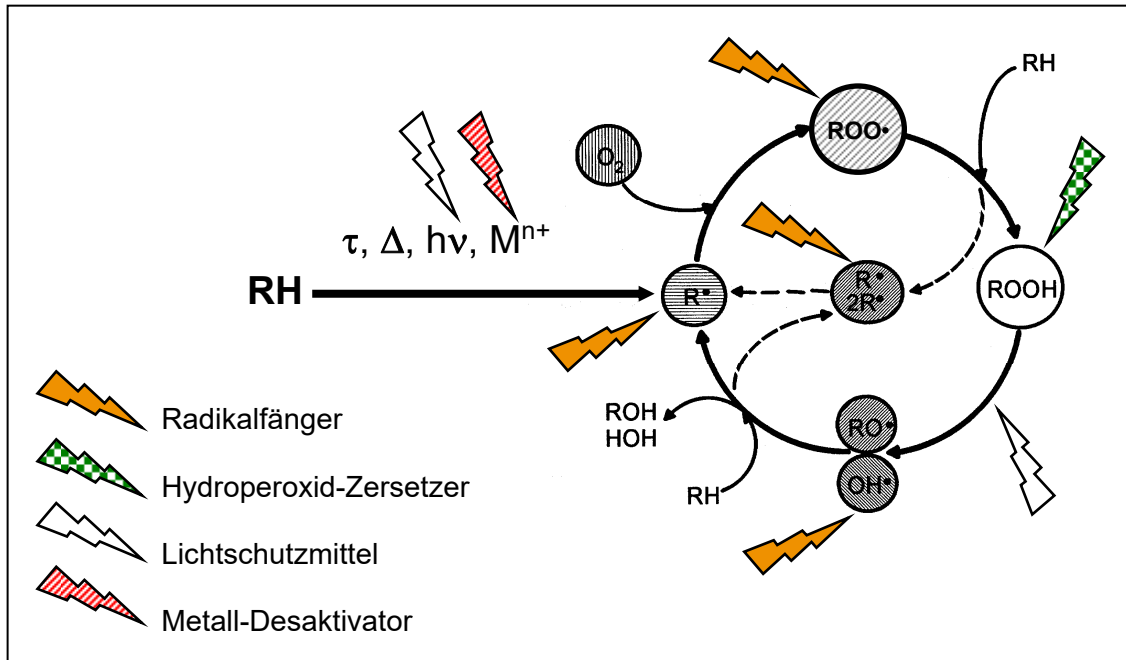


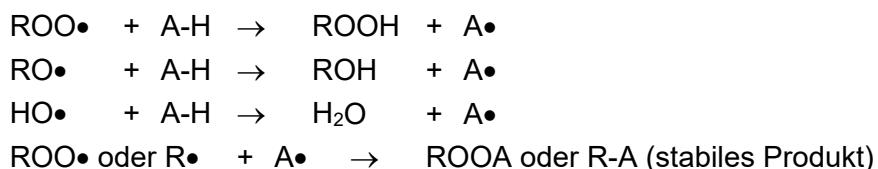
Abbildung 6: Stabilisierungsmöglichkeiten

Vier Typen von Stabilisatoren werden unterschieden, die üblicherweise im Bereich von 0.01 bis 2% dosiert werden:

- **Antioxidantien / Radikalfänger (primäre Antioxidantien):**

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

Beteiligte kettenabbrechende Grundreaktionen (AH = Antioxidans mit H-Donor):



Beispiele:

- sterisch gehinderte Phenole (Hauptreaktivität mit Peroxy-Radikalen)
- sterisch gehinderte aromatische Amine (Hauptreaktivität mit Peroxy-Radikalen)
- sterisch gehinderte Amine (auch HAS = "hindered amine stabilizer" genannt; Hauptreaktivität mit Peroxy- und Acylperoxy-Radikalen; Fähigkeit zur Bildung von Nitroxyl-Radikalen Alkyl-N-O•)
- Benzofuranon-Derivate (Hauptreaktivität mit Alkylradikalen)

- **Costabilisatoren / Hydroperoxidzersetzer (sekundäre Antioxidantien):**

Die Wirksamkeit der primären Stabilisatoren wird durch diese Zusätze signifikant verbessert (synergistische Wirkung, siehe Abbildung 7). Entstehende Hydroperoxide werden zum Alkohol reduziert und damit dem Autooxidationsprozess entzogen. Die Stabilisatoren werden in Abhängigkeit der Belastung irreversibel verbraucht / oxidiert.

Beispiele:

- Phosphitester (Wirksamkeit bei der Verarbeitung)
- Thioether (Wirksamkeit bei Langzeitanwendung)

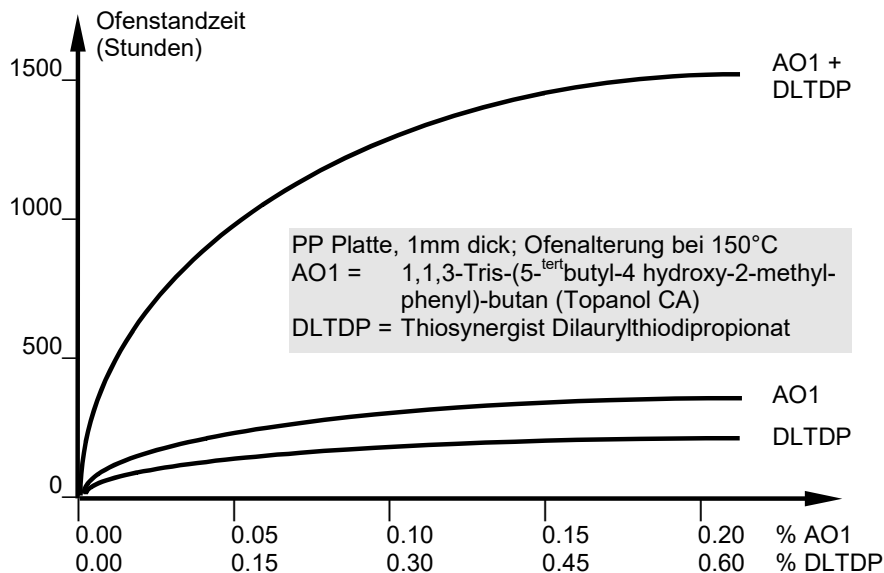


Abbildung 7: Beispiel der synergistischen Wirkung eines Costabilisators:

- **Lichtschutzmittel:**

Sie erhöhen die Lichtbeständigkeit um ein Vielfaches; eine Verwendung des Polymers im Freien wird möglich. Zwei Typen von Lichtschutzmitteln werden eingesetzt:

- **UV-Absorber** absorbieren die schädliche UV-Strahlung (Lambert-Beersches-Gesetz) und wandeln Lichtenergie in Wärme um; sie sind voll wirksam ab ca. 100µm Eindringtiefe.

Beispiele: Hydroxybenzophenone, Hydroxybenzotriazole, Zimtsäureester, Oxalanilide

- **Quencher** leiten durch Lichtenergie angeregte Molekülanteile ab; sie wirken unabhängig von Schichtdicke und sind daher in Fasern und dünnen Folien geeignet.

Beispiele: metallorganische Nickelverbindungen (grüne Farbe); Marktbedeutung sehr gering.

Beide Typen werden durch die Lichteinwirkung nicht zerstört. Ihre Funktion bleibt daher (abgesehen von stoffspezifischen Verlusten durch Migration und Verflüchtigung) über die ganze Lebensdauer erhalten.

Um den Schutz gegenüber Lichtstrahlung zu erhöhen, werden zusätzlich auch Radikalfänger bzw. Hydroperoxidzersetzer zugesetzt. Besonders bewährt haben sich hierfür sterisch gehinderten Amine (HAS), die zusätzlich eine den Quenchern ähnliche Wirkung aufweisen.

- **Metalldesaktivatoren:**

Der schädliche Einfluss von redoxaktiven Übergangsmetallionen (z.B. System Cu^+ , Cu^{2+}), wird durch Komplexbildung mit geeigneten Chelatliganden herabgesetzt oder ganz aufgehoben.

An Additive werden neben der schützenden Funktion weitere relevante Anforderungen gestellt, z.B. eine gute Verträglichkeit mit dem Polymer, geringe Verluste bei der

Verarbeitung und Anwendung, Langzeitstabilität, etc. Es ist daher nicht erstaunlich, dass dem Hersteller eine breite Palette unterschiedlicher Additive zur Verfügung stehen muss, um die verschiedensten Bedürfnisse zu befriedigen.

Neben den Alterungsschutzmitteln werden polymeren Werkstoffen oft eine Reihe weiterer Additive zugegeben, die z.T. die Autooxidation positiv oder negativ beeinflussen können. Beispiele:

- Russ als Füllstoff wirkt zusätzlich als Lichtabsorber, der Lichtenergie in Wärmeenergie umwandelt.
- Titandioxid als Weisspigment gibt es in zwei verschiedenen Kristallmodifikationen: Anatas und Rutil. Als Pigment wird praktisch nur Rutil eingesetzt, da Anatas deutlich stärker oxidierend wirkt.

Abbildung 8 fasst die relevanten Faktoren zusammen, die bei der Entwicklung von Stabilisierungsrezepturen für gebrauchstüchtige Bauteile berücksichtigt werden sollen.

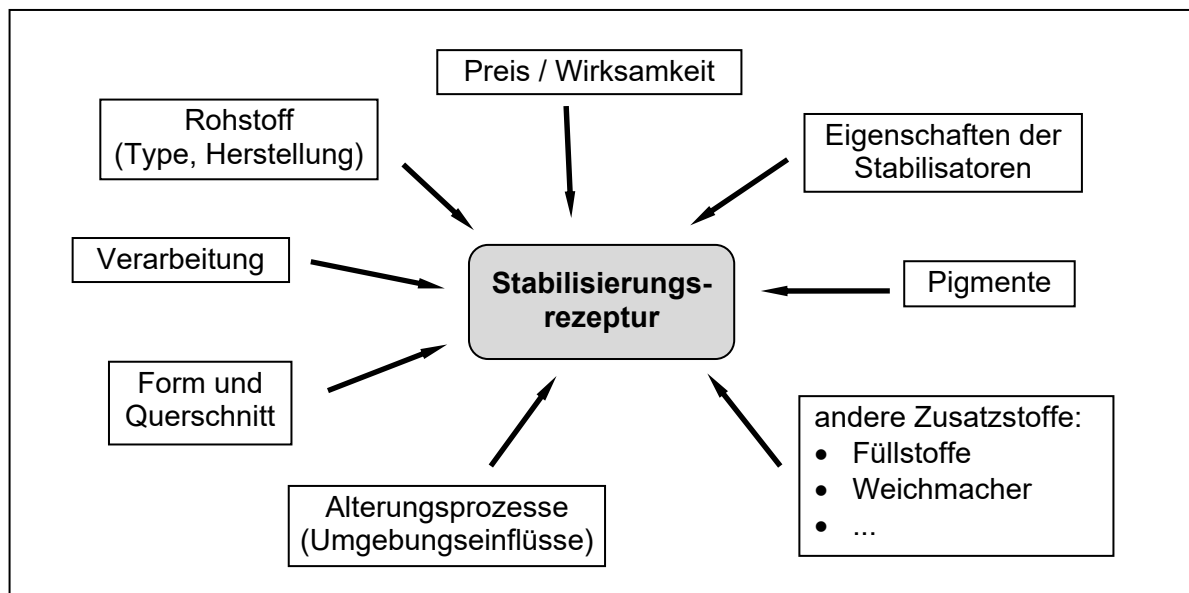


Abbildung 8: Auswahl zu berücksichtigender Faktoren bei der Entwicklung von stabilisierten Polymerwerkstoffen

3. Chemikalienbeständigkeit

Viele Kunststoff-Erzeugnisse kommen beim Gebrauch mit verschiedensten Medien in Berührung. Dazu zählen u.a.:

- Mineralöle, z.B. Hydrauliköle, Motorenöle, Getriebeöle usw.
- Silikonöle (Gleit- und Antihafmittel)
- Schmierfette
- pflanzliche und tierische Öle und Fette
- Bremsflüssigkeiten auf Glykolbasis
- Treibstoffe, z.B. Benzin, Diesel usw.
- organische Lösungsmittel, z.B. Alkohole, Ether, Ester usw.
- Wasser und wässrige Lösungen, Alkalien, Tenside
- organische und anorganische Säuren (oxidierend und nicht oxidierend)
- Kältemittel, z.B. Ammoniak, Freon usw.
- Gase und Dämpfe

Die Beständigkeit von Polymerwerkstoffen [2,6,7] wird üblicherweise anhand von qualitativen Angaben wie

beständig --- bedingt beständig --- nicht beständig

z.B. in Tabellen angegeben. Für den Anwender sind diese Angaben bei einer Werkstoffevaluation nützlich. Bei gezielten Werkstoffentwicklungen mit definiertem Anforderungskatalog müssen allerdings weitere, v.a. quantitativ messbare Kriterien zur Beurteilung von Veränderungen nach Belastungen herangezogen werden.

Die Wirkung von Chemikalien auf das Material ist unterschiedlich; wobei zwei Typen unterschieden werden können:

- Physikalisch einwirkende Medien reagieren nicht mit dem Kunststoff. Sie führen jedoch zur Quellung (Erhöhung der Elastizität, Erniedrigung der Härte und der Glasübergangstemperatur T_g) bis zur Auflösung und damit zu reversiblen Veränderungen der Eigenschaften von Kunststoffen.
- Chemisch einwirkende Medien reagieren mit dem Kunststoff und verändern seine Eigenschaften irreversibel. Für den chemischen Abbau von Kunststoffen ist charakteristisch, daß schon geringfügige chemische Veränderungen sehr ausgeprägte Veränderungen der physikalischen Eigenschaften hervorrufen können.

Ein weiteres in diesem Zusammenhang zu erwähnende Erscheinung ist das Thema **Spannungsrisssbeständigkeit** (ESC = Environmental Stress Cracking) [6,7,8]: Bei gleichzeitiger Einwirkung eines Mediums und einer mechanischen Spannung (bzw. während der Herstellung eines Bauteils eingefrorenen Spannung) können im Polymer Risse entstehen, welche von der Oberfläche aus stetig ins Innere vordringen und schliesslich zum Bruch führen. Dieser Effekt stellt eine ernsthafte Beeinträchtigung der Gebrauchseigenschaften dar, denn sie bedingt ein plötzliches, häufig unerwartetes Versagen der Erzeugnisse, und zwar auch nach langfristig störungsfreier Anwendung.

Zur Charakterisierung des ESC von Polymeren werden Proben während der Immersionsdauer einer konstanten Zug- oder Biege-Spannung unterworfen, wobei die Dehnung gegen die Zeit aufgetragen wird. Diese sogenannten Zeitstandversuche (Beispiel siehe Abbildung 9) sind oft von langer Dauer. In einer neueren Entwicklung wird die Spannung mit der Zeit linear erhöht, wodurch in kürzerer Zeit eine Aussage bezüglich ESC (Polymer-Medium) ermittelt werden kann [9].

Das Verhalten der Thermoplaste gegenüber Chemikalien ist sehr unterschiedlich und hängt von verschiedenen Faktoren ab. Tabelle 4 informiert über das materialspezifische Verhalten einzelner Thermoplaste.

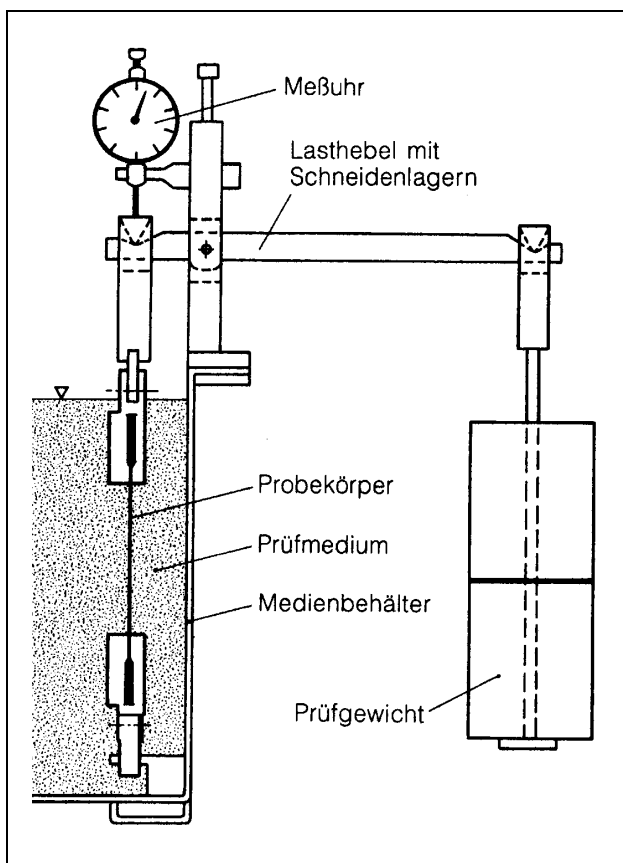


Abbildung 9: Zeitstandversuche in Kontakt mit Chemikalien

Tabelle 4: Chemikalienbeständigkeit und Spannungsrissempfindlichkeit von Thermoplasten

Material	Säuren	Laugen	Oxidations- mittel	Alkohol (Ethanol)	Ketone (Aceton)	Ester (Ethylacetat)	CKW (Chloroform)	aromat. KW (Toluol)	aliphat. KW (Benzin)	ESC
PE-LD	+	+	-	+	+Q	0Q	-Q	-QL*	0	ja***
PE-HD	+	+	-	+	0	0	-Q	-QL*	0	ja***
PP	+	+	-	+	0	0	-Q	-QL*	0	ja***
PS	0	+	-	+S	-L	-L	-L	-L	0	ja
PMMA	0	0	-	0S	-L	-L	-L	-L	+	ja
PVC-U	+	+	0	+S	-Q	-Q	-Q	Q	+	gering
PVC-P	0	0	-	-Q**	-Q**	-Q**	-Q**	-Q**	-Q**	gering
POM	-	0	-	+	+	0	0	+	+	gering
PA 6,6	-	0	-	0	+	+	+	+	+	gering
PET	0	-	-	+	-	0Q	+Q	0	+	nein
PC	-	-	-	+S	-Q	-Q	-L	-Q	+	ja
CA	-	-	-	0	-Q	-Q	0Q	Q	+	gering

+ = beständig, 0 = mässig beständig, - = unbeständig,
S (ESC) = spannungsrissempfindlich, **L** = löslich, **Q** = quellbar
* = bei hoher Temperatur, ** = Weichmacher herauslösbar,
*** speziell oberflächenaktive Tenside aus Reinigungsmitteln

3.1. Mechanismen

Die bei der Beständigkeit gegenüber Chemikalien wichtigsten Aspekte sind die Wechselwirkung des Polymers mit dem Medium, die zur Quellung / Auflösung des Polymers führen können, und die Transportfähigkeit des Mediums durch das Polymer (Diffusion).

- **Quellen oder Auflösen:** Die Tendenz zum Quellen oder Auflösen von Polymeren kann annähernd über die Polaritätsunterschiede der beteiligten Partner Polymer und Medium beurteilt werden.
- **Diffusion:** Die Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften von thermoplastischen Polymerwerkstoffen durch physikalisch oder chemisch aktive Medien ist sehr eng mit der Menge des in das Polymer eindiffundierenden Mediums verbunden. Wenn das Medium nicht in das Polymer eindringen kann, kommen die beiden Komponenten nur an der Feststoffoberfläche in Kontakt. Handelt es sich dabei um ein chemisch aktives Medium, so bleibt folglich die Reaktion mit dem Polymer auf die Oberfläche beschränkt und seine Eigenschaften werden nicht wesentlich beeinflusst. In den meisten Fällen diffundieren jedoch Medien mehr oder weniger rasch in das Material, daher ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Hauptfaktor, welcher die Geschwindigkeit des Abbaus polymerer Materialien bei Einwirkung eines aggressiven Mediums bestimmt (siehe Abbildung 10).

Der Transport der niedermolekularen Stoffe durch Polymere beruht hauptsächlich auf aktivierter Diffusion, welche von der Polymerstruktur (Wechselwirkungen zwischen Polymerketten), der Temperatur (Überwindung der Aktivierungsenergie) sowie von der Molgröße der diffundierenden Substanz und der Wechselwirkung zwischen der Substanz und dem Polymer abhängig ist. Zentraler Prozess dabei ist die Bildung von lokal sich verschiebenden „freien Volumina“ durch thermische Bewegung der Polymerketten-segmente. Stoffe können jedoch auch durch submikroskopische Kapillaren transportiert werden, die im Polymer als Mikroporen vorhanden sind.

Die Vorgänge beim Transport niedermolekularer Stoffe durch eine Polymermatrix sind temperaturabhängig. Bei zunehmender Temperatur nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit zu. Die Zunahme ist unterhalb des Glasüberganges deutlich geringer als oberhalb des Glasüberganges (siehe Abbildung 11).

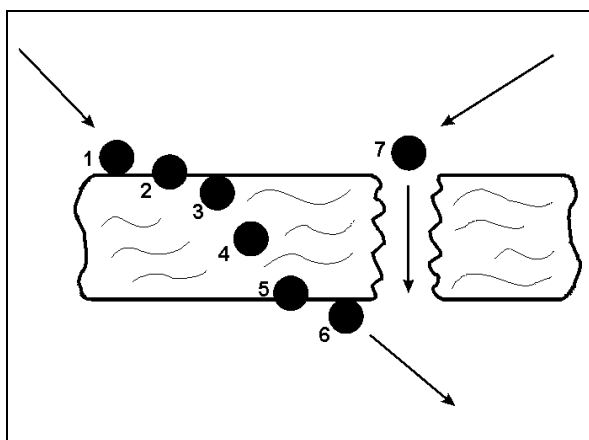


Abbildung 10: Diffusionsprozess [1]:
 1. Adsorption, 2. Absorption, 3. Dissolution,
 4. Diffusion, 5. Desorption, 6. Ausdampfen,
 7. Direktdurchgang (durch Poren)

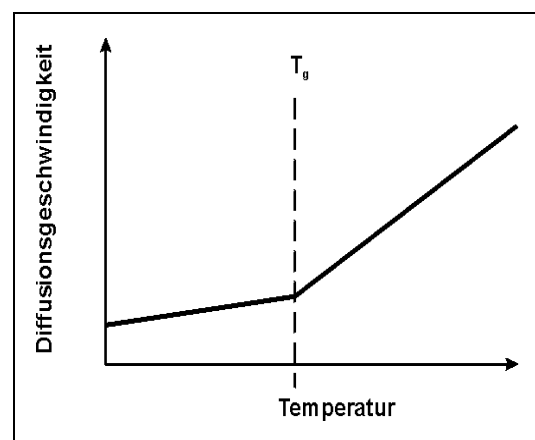


Abbildung 11: Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit [1]

3.2. Hydrolyse

Hydrolytische Abbaureaktionen sind in mehreren Prozessen beteiligt:

- Verarbeitung (Reaktivität von Restwasser bei hohen Temperaturen im Polymer)
- Bewitterung (säurekatalysierte Hydrolyse durch Rückstände von schwerflüchtigem H_2SO_4)
- biologischer Abbau

Der hydrolytische Abbau von Thermoplasten wird durch zwei Faktoren begünstigt:

- Thermoplaste vermögen je nach Polarität und Affinität zu Wasser grössere Anteile an Wasser aufzunehmen.
- Hydrolysereaktionen werden üblicherweise durch die Präsenz von Säuren oder Laugen wegen der hohen Polarität der angegriffenen Gruppen katalysiert.

Folgende funktionelle Gruppen im Werkstoff sind speziell hydrolyseanfällig: Ester, Amide, Carbonate, Urethand, Nitrile, Ether u.a.m. Die Wirkung der Hydrolysereaktion ist unterschiedlich: Wird die Polymer-Hauptkette gespalten, so sind stärkere Eigenschaftsveränderungen zu erwarten als wenn funktionelle Gruppen neben der Polymerkette (z.B. Polyacrylnitril, Polyvinylacetat) hydrolysiert werden.

Tabelle 5 fasst die Eigenschaften hydrolyseanfälliger Polymere zusammen.

Tabelle 5: Eigenschaften hydrolyseanfälliger Thermoplaste [6,7]

Polymer	Wasseraufnahmevermögen bei 23°C ^{a)}		Hydrolyse katalysiert mit
	in Wasser	in Luft (50% rF)	
PET	1-2	0.1	schwach S+B; *,**
PA 6	10	3	S, **
PA 12	1.5	0.5	S, **
PC	0.4	<0.1	B
PU	0.5-5	k.A.	S
POM	1	k.A.	S***

S = Säure, B = Base; k.A. = keine Angaben verfügbar

a) in Masseprozent

*) weniger hydrolyseanfällig bei Anwendungstemperatur infolge aromatischer Struktur

***) stark hydrolyseanfällig bei der Verarbeitung (Vortrocknen notwendig!)

***) beim autooxidativen Abbau kann Ameisensäure entstehen, die die Hydrolyse stark unterstützt

3.3. Stabilisierungsmöglichkeiten

Hinsichtlich des Schutzes polymerer Materialien gegen Chemikalien ist die Entwicklung noch nicht so weit wie z.B. bei der Stabilisierung gegen thermooxidativen, photooxidativen oder biologischen Abbau. Auf diesem Gebiet gibt es praktisch keine systematische Forschung. Eine der wichtigsten Ursachen für den gegenwärtigen Zustand ist die Tatsache, daß eine Erhöhung der Beständigkeit von Kunststoffen gegen die Einwirkung aggressiver Medien häufig weitgehende Eingriffe in die Zusammensetzung und eventuell in die Struktur der Polymere erfordert. Der Arbeitsaufwand ist dabei praktisch vergleichbar mit dem Aufwand für die Entwicklung eines neuen Kunststoffes.

Eine gewisse Erhöhung der Quellbeständigkeit in physikalisch aktiven Medien kann durch Vernetzung, Erhöhung der Kristallinität oder durch Orientierung der Moleküle erreicht werden.

Zuschlagstoffe wie Weichmacher und Füllstoffe können das Verhalten eines Kunststoffes ebenfalls in weiten Grenzen verändern.

Als Schutzmittel gegen die Hydrolyse unter Anwendungsbedingungen (Raumtemperatur, mässig feuchte Luft) werden häufig sterisch gehinderte, langsam mit Wasser abreagierende Carbodiimide, als Säureacceptoren Metallcarboxylate eingesetzt.

4 Biogene Alterung

Die Voraussetzungen für biogene Schädigung von polymeren Materialien sind [2,7,10]:

Organismen:

- Makrobionten: Nagetiere, Insekten, Würmer, Pflanzen (Wurzeln)
- Mikroorganismen: Algen, Bakterien, Pilze

Nahrung:

grundsätzliche Bedingungen:

- spaltbare chemische Bindungen: Ester >> Urethan = Amid > Ether
- niedriges Molekulargewicht (geeigneter als hohe)
- weiches Material (in der Regel leichter abbaubar als hartes)
- hydrophile Polymere (in der Regel besser abbaubar als hydrophobe)

typische chemische Stoffe:

- aliphatische Kohlenwasserstoffe mit $M_w < 1000$ (Gleitmittel, abgebautes Polyolefin)
- einige aliphatische Ester z.B.:
 - Adipate und Sebacate als Weichmacher in PVC
 - Polyesterpolyurethanen
- als bioabbaubar bezeichnete, esterhaltige Polymere (Polycaprolactam (PCL), Poly(3-hydroxybutyrat) (PHB), Poly(3-hydroxyvalerat) (PHV), Polylactide)
- angreifbare Ethergruppen in Polymeren z.B. mit Polysaccharid-Struktur
- aliphatische Alkohole, z.B. Polyvinylalkohol

Massenkunststoffe bieten grundsätzlich „schlechte“ Nahrung

Geeignete Umgebungsbedingungen:

- Feuchte (63-99% rF), pH (4.5-8.5), Salinität (z.B. Nitrate als Stickstoff-Quelle)
- Brutwärme (10-40°C)
- Sauerstoffkonzentration:
 - aerob (mit O_2): eine Mineralisation von organischem Kohlenstoff zu CO_2 ist möglich
 - anaerob(ohne O_2): der Abbau org. Stoffe führt z.B. zu Methangas
- Anwesenheit von Cosubstraten

4.1. Prozesse

Biogene Alterung muss nicht gleich zur Zerstörung führen. Wenn Polymerwerkstoffe mit Lebewesen zusammentreffen, dann sind folgende Auswirkungen möglich:

1. Das Material ist inert und erleidet keine Veränderungen.
2. Das Material wird zwar bewachsen, vielleicht verfärbt. Es erleidet jedoch keine Änderung wichtiger Kenndaten und funktionaler Eigenschaften.
3. Durch Bewuchs werden die Eigenschaften verändert: Pilze, Flechten oder Wurzelspitzen scheiden Stoffe aus, welche das Material angreifen.
4. Nagetiere durchnagen ein Material, auch wenn es keine Nahrung für sie ist.
5. Ein Material ist Nahrung, wird abgebaut und verdaut.

Der biologische Abbau von Polymeren kennzeichnet sich durch folgende Merkmale:

- Auflösung des Verbandes
- Verringerung der Molmassen durch Exoenzyme
- Aufnahme von Spaltprodukten und Abbau in der Organismenzelle

Es werden biochemische und biophysikalische Vorgänge unterschieden, die im Folgenden näher erläutert werden:

Biochemische Vorgänge: Mikroorganismen und grössere Lebewesen scheiden Stoffwechselprodukte aus. Diese wirken, einmal ausgeschieden, wie chemische Stoffe. Die Wirkung auf Kunststoffe entspricht daher der chemischen Beständigkeit gegenüber den Stoffen. Folgende Stoffwechselprodukte werden von Mikroorganismen gebildet:

- Säuren sind häufig abgegebene Stoffe. Je nach den beteiligten Organismen und ihrem Nährstoffangebot entstehen organische Säuren (z.B. Oxalsäure), aber auch starke mineralische Säuren (z.B. Salpeter- und Schwefelsäure bei speziellen Organismen).
- Enzyme sind spezifische Eiweisse, die ganz bestimmte chemische Reaktionen bewirken. Esterasen werden alle Enzyme genannt, welche Esterbindungen aufbrechen. Andere Enzyme bewirken selektiv die Verkürzung von Polymeren, das Abspalten von Monomeren oder Oligomeren. Mikroorganismen bilden bestimmte Enzyme oft nur, wenn ihnen das entsprechende Substrat angeboten wird. Viele chemische Verbindungen werden erst durch das Zusammenwirken verschiedener Organismen und derer Enzyme angegriffen, zerstört und zuletzt mikrobiell abgebaut.
- Farbstoffe werden von vielen Mikroorganismen gebildet. Manche sind wasserlöslich, andere penetrieren z.B. PVC-P und bilden nicht mehr entfernbare Flecken wie „Pink Stain“. Farbstoffe zerstören in der Regel das Material nicht, bewirken aber bei bestimmten Verwendungszwecken eine hohe Verminderung.

Neben den Stoffwechselprodukten spielt auch die Gasatmosphäre eine wichtige Rolle in der Beeinflussung des mikrobiellenden Stoffwechsels und der Abbaureaktion eines Werkstoffes: Unter aeroben Bedingungen (Präsenz von Sauerstoff, Mikroorganismen mineralisieren Nahrung zu CO₂; die Autooxidation ist möglich) verlaufen die Abbaureaktionen des Polymers u.U. deutlich anders als unter anaeroben Bedingungen (Absenz von Sauerstoff, spezielle Mikroorganismen bauen Nahrung z.B. zu Methan ab).

Biophysikalische Vorgänge: Durchdringen von Pflanzenwurzeln und Zerkleinern durch Nagerfrass sind Beispiele von physikalischen Vorgängen. Sie sind oft an biochemische Vorgänge gekoppelt: Säureausscheidung der Wurzelspitzen bereitet das Durchdringen vor; durch Nager gefressene Werkstoffe werden oft durch Stoffwechselprodukte weiter zerkleinert bis abgebaut.

4.2. Stabilisierungsmöglichkeiten

Bei einigen Materialien ist eine biogene Alterung nicht erwünscht: Hier werden den Materialien geeignete Biostabilisatoren mit breitem Spektrum antimikrobieller Aktivität eingesetzt [2]. Mit Biostabilisatoren wird auch der mikrobielle Bewuchs verhindert. Da Bakterien, Pilze und andere Mikroorganismen in der Wasserphase leben, müssen die Biostabilisatoren in Wasser geringfügig löslich sein. Damit wird die Schutzwirkung nach einer längeren Expositionszeit erschöpft sein.

Weitere Anforderungen an Biostabilisatoren sind z.B.:

- Verträglichkeit mit Polymer und anderen Additiven
- Verarbeitbarkeit bei hohen Temperaturen
- kein negativer Einfluss auf andere Alterungsprozesse (Wärme, Bewitterung)
- geringe Warmblüter-Toxizität

Als Biostabilisatoren wurden eine Vielzahl von Stoffen vorgeschlagen; nur wenige konnten sich auf dem Markt durchsetzen, die meisten sind schwermetallhaltig (Arsen, Antimon, Kupfer, Zinn). Es existieren auch wurzelwidrige Stoffe oder tierabweisende Substanzen (Repellent, z.B. auf Basis von Hormonen oder Geruchsstoffen).

Während bei einzelnen Materialien kein Abbau eintreten sollte, ist bei anderen Materialien ein vollständiger Abbau des Polymers ausdrücklich erwünscht. Bioabbaubare Kunststoffe [10] zeichnen sich durch folgende Kennzeichen aus:

- Sie werden vollständig mineralisiert (Kohlenstoff aus organischen Verbindungen reagiert zu 100% zu CO₂)
- Weder die Abbaustoffe noch weitere nicht abbaubare Inhaltstoffe (z.B. Schwermetalle) dürfen eine toxische Wirkung aufweisen.

5. Extrapolation der Lebensdauer anhand zeitraffender Labortests

Es ist vielfach das Ziel, anhand von zeitraffenden Laborversuchen durch Verstärkung einzelner Parameter (z.B. Temperatur, O₂-Partialdruck, Lichtintensität, Konzentration von Schadstoffen und Chemikalien) Aussagen hinsichtlich der Lebensdauer eines Bauteils vorzunehmen. Häufig wird ein Ansatz nach Arrhenius vorgenommen:

$$\log t_e = a + b \times \left(\frac{1}{T} \right)$$

wobei t_e = Zeit bis zur Erscheinung einer definierten Veränderung im Material (z.B. Lebensdauer, Haltbarkeit)

- z.B. Halbwertszeit bis zu 50% Reduktion einer Eigenschaft (Reissfestigkeit, Reissdehnung, ...)
- z.B. Ofenstandzeit oder Oxidationsinduktionszeit mit DSC bei gegebener Temperatur

T = Temperatur (absolut in Kelvin)

a = Achsenabschnitt

b = Steigung der Geraden

Abbildung 12 zeigt eine typische Arrhenius-Auftragung. Daraus ist entgegen der Erwartung keine lineare Korrelation ersichtlich und damit kaum eine verlässliche Extrapolation auf die Lebensdauer bei Raumtemperatur möglich. Dies zeigt, dass ein Ansatz nach Arrhenius zu verfälschten Lebensdauerangaben führen kann. Folgende Umstände beeinflussen den Verlauf der Arrhenius-Kurve massgebend:

- Unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten der beteiligten Reaktionen (Autooxidation, Zersetzung durch Angriff von Chemikalien) in Abhängigkeit der Temperatur (unterschiedliche Aktivierungsenergien)
- Phasenübergänge (z.B. Glasübergang, Schmelze, Bildung grösserer freier Volumina, ...) vom Polymer und allenfalls auch von Additiven
- Bauteildicken: Schichtdicken ab etwa 100µm führen zu einem lokal unterschiedlichen Oxidationsverhalten und damit auch anderem mechanischen Versagen; siehe dazu Abbildung 5.

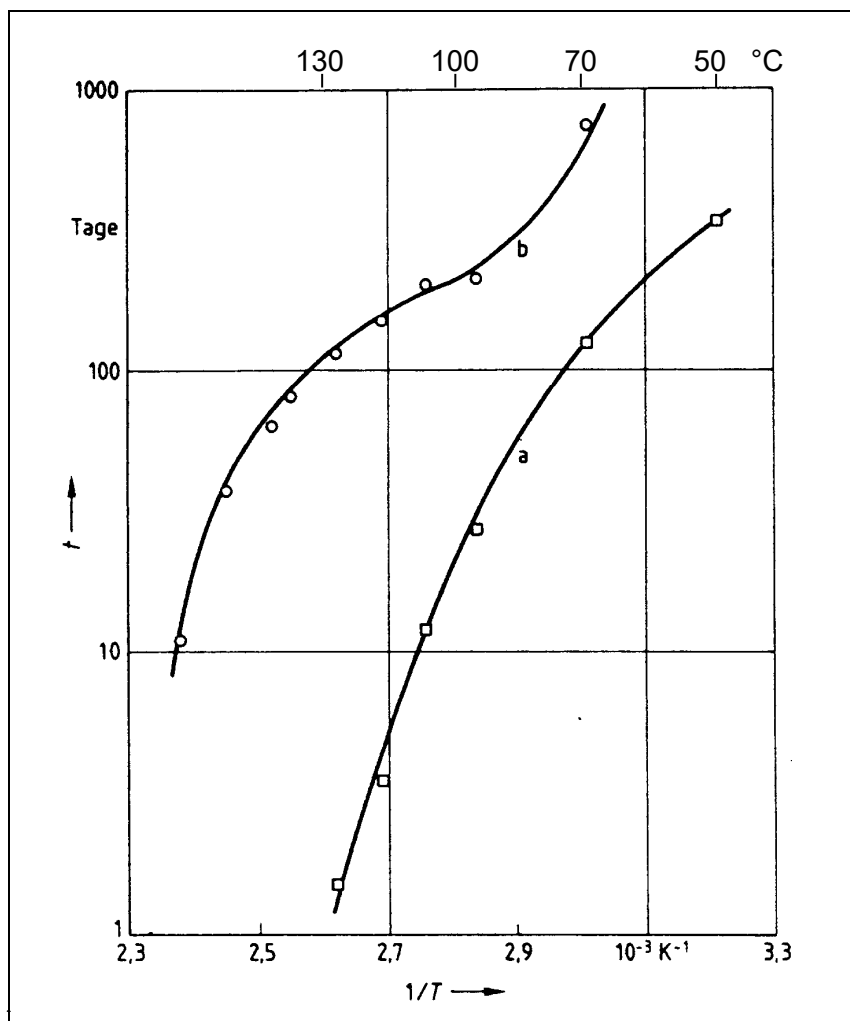


Abbildung 12: Arrhenius-Auftragung $1/T$ vs. Ofenstandzeit von 120µm dickem PP; a) ohne Antioxidans, b) mit 0.05% Irganox 1010, [2]

Eine Vielzahl von Literaturzitate belegt, dass zeitraffende Alterungsversuche an Polymerwerkstoffen in der Regel nicht zwingend zu verlässlichen Vorhersagen hinsichtlich realistischer Gebrauchsdauer von Bauteilen führen und daher lediglich orientierenden Charakter haben. Der Hauptgrund liegt wie eingangs erwähnt in der Komplexität der Belastungen während dem Gebrauch und der dadurch ausgelösten Reaktions- und Reaktivitätsvielfalt. Brauchbare Extrapolationen gelingen nur dann, wenn zeitraffende Versuche möglichst praxisnah gestaltet werden, was allerdings mehrheitlich nur auf Kosten des erhofften Zeitgewinnes erreicht werden kann.

Referenzen

- [1] C. Krebs, M.A. Avondet, K.W. Leu, Langzeitverhalten von Thermoplasten – Alterungsverhalten und Chemikalienbeständigkeit, Carl Hanser-Verlag München, (1999)
- [2] M. Schiller, R.D. Maier; Handbuch Kunststoff-Additive; Carl Hanser-Verlag München, 4. Ausgabe, (2016)
- [3] H. Zweifel, Stabilization of Polymeric Materials, Springer-Verlag Berlin, (1997)
- [4] J.Y. Moisan, in J. Comyn (Herausgeber), Polymer Permeability, Elsevier Applied Science Publishers New-York, (1985), 135-152
- [5] Shaw Vishu, Handbook of Plastics Testing Technology, John Wiley & Sons Interscience Publication New York, 2nd edition (1998)
- [6] B. Dolezel, Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi, Carl Hanser-Verlag München, (1978)
- [7] G.W. Ehrenstein, S. Pongratz, Beständigkeit von Kunststoffen, Carl Hanser Verlag München, (2007)
- [8] D.C. Wright, Environmental Stress Cracking of Plastics, Rapra Technology Ltd UK-Shawbury-Shrewsbury, (1996)
- [9] M.C. Hough, D.C. Wright, Polymer Testing 15 (1996), 407-421
- [10] E.-H. Pommer, in H. Brill, Mikrobielle Materialzerstörung und Materialschutz - Schädigungsmechanismen und Schutzmassnahmen, Gustav Fischer Verlag Jena-Stuttgart, (1995), 110-150