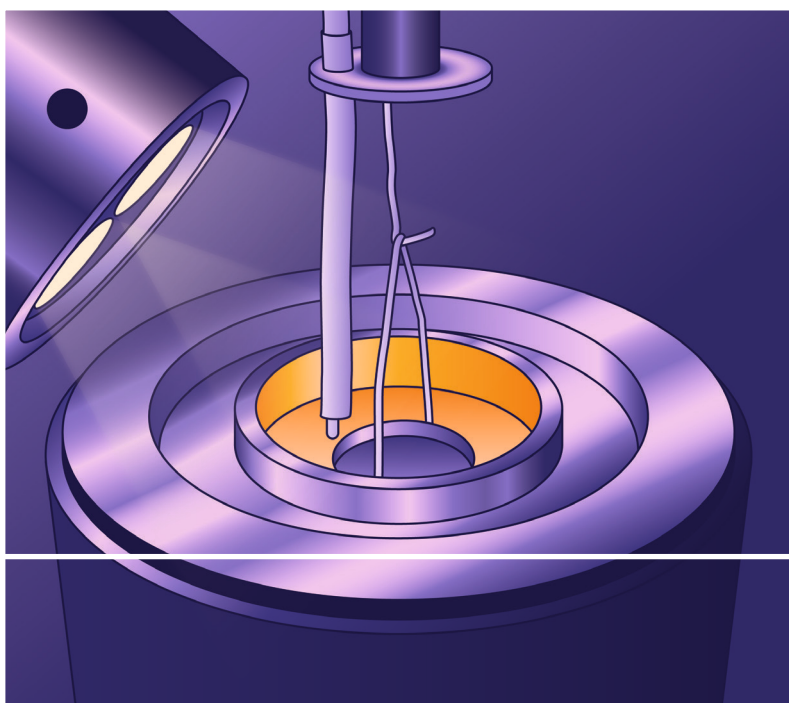


Gottfried W. Ehrenstein



Massenanalyse

Einfache Bestimmungsmethoden, Dichtebestimmung, Feuchtigkeitsbestimmung, Gehalt an Füll- und Verstärkungsstoffen, Bestimmung flüchtiger Bestandteile, Thermogravimetrie, Messunsicherheit



HANSER



Bleiben Sie auf dem Laufenden!

Hanser Newsletter informieren Sie regelmäßig über neue Bücher und Termine aus den verschiedenen Bereichen der Technik. Profitieren Sie auch von Gewinnspielen und exklusiven Leseproben. Gleich anmelden unter

www.hanser-fachbuch.de/newsletter

Die Internet-Plattform für Entscheider!

Exklusiv: Das Online-Archiv der Zeitschrift Kunststoffe!

Richtungsweisend: Fach- und Brancheninformationen
stets top-aktuell!

Informativ: News, wichtige Termine, Bookshop, neue
Produkte und der Stellenmarkt der Kunststoffindustrie

Kunststoffe.de

Gottfried W. Ehrenstein

Massenanalyse

Einfache Bestimmungsmethoden,
Dichtebestimmung, Feuchtigkeitsbestimmung,
Gehalt an Füll- und Verstärkungsstoffen,
Bestimmung flüchtiger Bestandteile,
Thermogravimetrie, Messunsicherheit

HANSER

Der Herausgeber:

Prof. em. Dr.-Ing. habil Dr. h. c. Gottfried Wilhelm Ehrenstein, Universität Erlangen-Nürnberg

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <<http://dnb.ddb.de>> abrufbar.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Alle in diesem Buch enthaltenen Verfahren bzw. Daten wurden nach bestem Wissen dargestellt. Dennoch sind Fehler nicht ganz auszuschließen. Aus diesem Grund sind die in diesem Buch enthaltenen Darstellungen und Daten mit keiner Verpflichtung oder Garantie irgendeiner Art verbunden. Autoren und Verlag übernehmen infolgedessen keine Verantwortung und werden keine daraus folgende oder sonstige Haftung übernehmen, die auf irgendeine Art aus der Benutzung dieser Darstellungen oder Daten oder Teilen davon entsteht.

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des Nachdruckes und der Vervielfältigung des Buches oder Teilen daraus, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf ohne schriftliche Einwilligung des Verlages in irgendeiner Form (Fotokopie, Mikrofilm oder einem anderen Verfahren), auch nicht für Zwecke der Unterrichtsgestaltung – mit Ausnahme der in den §§ 53, 54 URG genannten Sonderfälle –, reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

© 2020 Carl Hanser Verlag München

www.hanser-fachbuch.de

Coverconcept: Marc Müller-Bremer, www.rebranding.de, München

Coverrealisierung: Max Kostopoulos

Coverbild: Max Kostopoulos, unter Verwendung von Fotovorlage von

© Dipl.-Ing (FH) Gabriela Riedel, LKT Universität Erlangen

Logo Erlanger Kunststoff-Schadensanalyse: Tobias Mattner, M. Sc.

Satz: Kösel Media GmbH, Krugzell

Druck und Bindung: Druckerei Hubert & Co GmbH und Co KG BuchPartner, Göttingen

Printed in Germany

ISBN: 978-3-446-46452-0

E-Book-ISBN: 978-3-446-46492-6

FIAT IUSTITIA ET PEREAT MUNDUS

von Martin Luther und zuvor von Papst Hadrian VI

Meiner Frau Ute Threde-Ehrenstein in Dankbarkeit!

Der Herausgeber

Prof. em. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Gottfried Wilhelm Ehrenstein wurde 1937 in Danzig geboren und hat nach einem humanistischen Abitur an der Technischen Hochschule Hannover Allgemeinen Maschinenbau studiert. Nach der Promotion (Prof. Matting) arbeitete er 10 Jahre in der Anwendungstechnischen Abteilung Kunststoffe der BASF AG und war gleichzeitig Lehrbeauftragter und nach der Habilitation 1976 Privatdozent der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH, Prof. Macherauch). Von 1977 bis 1989 war er Inhaber des Lehrstuhls für Werkstoffkunde/Kunststoffe der Universität-Gesamthochschule Kassel. Nach Rufen an die TU Harburg, die Montanuniversität Leoben und die TU Berlin war er ab 1989 Professor für Kunststofftechnik des von ihm neu eingerichteten Lehrstuhls der Universität Erlangen-Nürnberg.



(Quelle: LKT Erlangen)

Von 1987 bis 1992 war er nebenamtlich Leiter des Süddeutschen Kunststoffzentrums in Würzburg. 1992 wurde er Honorarprofessor des Chemischen Instituts der Universität Qingdao, China, und 1996 Ehrendoktor der Technischen Universität Budapest. Prof. Ehrenstein ist vereidigter Sachverständiger der IHK Nürnberg für Kunststoffe und Sonderwerkstoffe auf Kunststoffbasis und des Deutschen Instituts für Bautechnik (DIBt), Berlin.

Er ist Gründer des Wissenschaftlichen Arbeitskreises Kunststofftechnik (WAK), der Dissertationsbank und der Zeitschrift Kunststofftechnik im Rahmen von *kunststoffe.de* mit Unterstützung des Carl Hanser Verlages.

Danksagung:

Dieses Buch „Massenanalyse“ war nur möglich dank der vielfältigen Unterstützung und systematischen Analyse durch die Leiterin der Analytik des Lehrstuhls für Kunststofftechnik und ihrer Vertreterin – Frau Dipl.-Ing. (FH) Gabriela Riedel und Pia Trawiel – die nun schon fast 30 Jahre auf diesem Gebiet arbeiten, in der relativ weltweit größten anwendungstechnisch und wissenschaftlich geprägten universitären Laborgruppe der Kunststofftechnik in Erlangen.

Ebenso möchte ich Frau Nicole Zaspel lobend erwähnen, sie hat jahrelang aktiv und konstruktiv bei der Umsetzung der Manuskripte geholfen. Sie ist Gewinnerin des Harder-Förder-Preises aus Österreich für Ihre Kurzgeschichte „Südfall 1937“.

Begleitwort von Prof. Dr.-Ing. Sonja Pongratz

Der vorliegende Band aus der Reihe „Schadensanalyse“ beschäftigt sich mit der Massenanalyse, mit deren Hilfe wichtige Informationen über die chemischen und physikalischen Strukturen der Bauteile aus Kunststoff gewonnen werden. Sein Erscheinen ist der unermüdlichen Arbeit von Herrn Prof. Dr. Ehrenstein zu verdanken, der das Fachwissen vieler Experten bewertet, gebündelt und in der Reihe Schadensanalyse strukturiert verfügbar gemacht hat.

Umso stolzer bin ich, einen Beitrag zu dem vorliegenden Werk geleistet zu haben. Die Schadensanalyse an polymeren Bauteilen ist in über 20 Jahren Berufstätigkeit meine zentrale Tätigkeit. Ich empfinde jede Analyse eines Schadensfalls auf das Neue als spannend und bereichernd, was nicht zuletzt daran liegt, dass Schadensanalyse interdisziplinär ist; sie ist geprägt von der Zusammenarbeit unterschiedlicher Menschen und stets gilt es dabei, das Zusammenspiel von Analyse-methode und Versagensursache im Blick zu behalten.

Schadensanalyse beginnt an der Basis, mit visuellen und einfachen Methoden, so dass der Analytiker Gefühl und Verständnis für den Schaden bekommt, daraus eine Hypothesen ableiten kann, um diese durch Spezialanalysen zu verfestigen. Das Ineinandergreifen von chemischer und physikalischer Struktur der Polymermoleküle prägt die Eigenschaft des Bauteils und im Falle der Schadensanalyse auch dessen vorzeitiges Versagen. Die chemischen und vor allem die physikalischen Strukturen werden durch den Verarbeitungsprozess bestimmt; gleichzeitig wirken sich aber auch die äußeren Einflussfaktoren wie Temperatur, UV-Licht und Chemikalien über die Alterung auf diese Strukturen aus. So sind in der Schadensanalyse Kenntnisse über die Einflussfaktoren Material – Konstruktion – Verarbeitung – Einsatzbedingungen gefordert. Diese müssen durch den Schadensanalytiker mit Hilfe der vielfältigen und teilweise sehr komplexen Analysemethoden bewertet werden. Die Massenanalyse wird oftmals übergangen und es wird zu



(privat)

schnell zu kostenintensiven Spezialanalysen gegriffen. Aber die einfachen Methoden – wie die Massenanalyse – helfen, den richtigen Weg einzuschlagen; man wird herausgefordert sich zunächst mit dem Schaden zu beschäftigen und nicht sofort das Bauteil einer Spezialuntersuchung im micro-Bereich zu unterziehen.

Es ist unerlässlich auf alles zu achten, jedes „Indiz“ aufzugreifen und zu verfolgen, sich nicht zu schnell durch vorgefertigte Meinungen (anderer oder basierend auf der eigenen Erfahrung) auf eine Hypothese festzulegen, sondern akribisch dabei zubleiben. Diese Vorgehensweise habe ich vor allem von Prof. Dr. Ehrenstein im Rahmen des Lehrstuhls für Kunststofftechnik gelernt, der bis heute als Synonym für Schadensanalyse in der Fachwelt steht, und genauso gebe ich es in meinen Vorlesungen weiter, die ich an der Erlanger Universität halte.

Jeder Band dieser Reihe wird sowohl meine Lehrtätigkeit als auch meine praktische Arbeit bereichern und ein unerlässliches Nachschlagewerk und Hilfsmittel für alle in der Schadensanalytik Tätigen sein.

Wolfsburg, Mai 2020

Prof. Dr.-Ing. Sonja Pongratz

Prof. Dr.-Ing. Sonja Pongratz

Die Chemieingenieurin ist bei der Volkswagen AG in Wolfsburg in leitender Position auf dem Gebiet der Schadensanalyse von Polymeren tätig. Ihre Promotion bei Prof. Ehrenstein hat Frau Pongratz im Jahr 2000 an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg mit Auszeichnung bestanden und für ihre Habilitation im Fachbereich Maschinenbau im Jahre 2005 zwei Wissenschaftspreise erhalten.

Die 1969 in Cham (Oberpfalz) geborene Preisträgerin des Dr.-Richard-Escales-Preises 2016 ist die einzige Universitätsprofessorin auf dem Gebiet der Kunststofftechnik in Deutschland. Ihre Lehrtätigkeit übt sie in alter Verbundenheit mit dem Lehrstuhl für Kunststofftechnik seit ihrer Zeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin aus und wurde mehrfach für ihre Vorlesung „Schadensanalyse an Kunststoffbauteilen“ im Rahmen der studentischen Lehrevaluation ausgezeichnet.

Im Carl Hanser Verlag hat sie zusammen mit Prof. Gottfried Ehrenstein 2007 den Titel „Beständigkeit von Kunststoffen“ herausgegeben, einen Titel mit rund 1300 Seiten in zwei Bänden, der auch in englischer Sprache veröffentlicht wurde („Resistance and Stability of Polymers“).

Frau Pongratz ist verheiratet und hat zwei Kinder.

Inhalt

Der Herausgeber	VII
Begleitwort von Prof. Dr.-Ing. Sonja Pongratz	IX
1 Einfache Bestimmungsmöglichkeiten	1
1.1 Einleitung	1
1.1.1 Einfache Bestimmungsmöglichkeiten – Vorsortierung	2
1.1.1.1 Fingernageltest zur Unterscheidung von PE und PP ..	4
1.1.1.2 Bruchprobe	5
1.1.1.3 Lösemitteltest	5
1.1.1.4 Schwimm-Sink-Verfahren	7
1.1.2 Thermische Bestimmungsmöglichkeiten	8
1.1.2.1 Erhitzen im Glühröhrchen	8
1.1.2.2 Reaktion der Zersetzungsschwaden	9
1.1.3 Brandverhalten	10
1.1.3.1 Brandverhalten außerhalb der Flamme	10
1.1.3.2 Brennverhalten von Kunststoffen	12
1.2 Erkennungsgang	17
1.2.1 Thermoplaste (nach BASF)	17
1.2.2 Löslichkeit – Schmelzverhalten – Brennverhalten nach <i>Dietrich Braun</i>	20
1.3 Beispiel	22
1.4 Normen	22
1.5 Verwendete Literatur	24
2 Dichtebestimmung	25
2.1 Einleitung	25
2.2 Dichtebestimmung verschiedener Formen	28

2.3	Bestimmungsverfahren der Rohdichte	30
2.3.1	Schwimmverfahren – Orientierungsmethode	32
2.3.2	Bestimmung der Flüssigkeitsdichte mit Tauchkörperverfahren [DIN EN ISO 2811-2]	34
2.3.3	Trennung von Kunststoffgemischen mit dem Schwimm-Sink-Verfahren [DIN EN ISO 1183-1]	35
2.3.4	Bestimmung der Rohdichte nach dem Auftriebsverfahren [DIN EN ISO 1183-1]	37
2.3.4.1	Bestimmung der Rohdichte mit dem Flüssigkeits- pyknometer [DIN EN ISO 1183-1]	38
2.3.4.2	Messprinzip des Pyknometers	38
2.3.4.3	Probenpräparation	40
2.3.4.4	Messung	40
2.3.5	Bestimmung der Rohdichte nach dem Titrationsverfahren [DIN EN ISO 1183-1]	41
2.3.6	Bestimmung der Dichte nach dem Dichtegradienten-Verfahren [DIN EN ISO 1183-2]	44
2.3.7	Bestimmung der Dichte nach dem Gaspyknometer-Verfahren [DIN EN ISO 1183-3]	47
2.3.8	Schaumstoffe – Bestimmung der Dichte aus Masse und Volumen [DIN EN ISO 845]	50
2.3.9	Scheinbare Dichte von Pulvern – Schüttdichte, Stopfdichte [DIN EN ISO 60 und 61]	51
2.3.10	Anwendungen der Dichtemessung	52
2.4	Normen	54
2.5	Verwendete Literatur	55
3	Feuchtigkeit in Kunststoffen – Analyseverfahren	57
	<i>Mit Dr. K. Dreblow</i>	
3.1	Feuchtigkeit in Kunststoffen	57
3.2	Wirkung von Wasser	58
3.2.1	Feste Kunststoffe	59
3.2.1.1	Mechanische Eigenschaften von Polyamid	64
3.2.1.1.2	Wasseraufnahme	64
3.2.1.2	Rücktrocknung	69
3.2.1.3	Konditionierungsverfahren	71
3.2.2	Feuchte bei der Verarbeitung	73
3.2.2.1	Grundlagen	74
3.2.2.2	Einfluss auf die Viskosität	76
3.2.2.3	Einfluss auf die Struktur der Kunststoffe	77

3.2.2.4	Trocknung für die Verarbeitung nach <i>Friedrich Johannaber</i>	78
3.2.2.4.1	Ausgangszustand	78
3.2.2.4.2	Trocknungszeit und -temperatur	79
3.2.2.4.3	Fehler beim Trocknen	83
3.2.2.4.4	Bestimmung der Restfeuchte	84
3.2.3	Methoden zur Bestimmung des Wassergehalts	85
3.2.3.1	Gravimetrische Methode	87
3.2.3.2	Infrarot-/Mikrowellentrocknung	87
3.2.3.3	TVI-Test (Tomasetti's-Volatile-Indicator)	89
3.2.3.4	Wasserselektive Methoden (Coulometrische Methoden)	91
3.2.3.4.1	Karl-Fischer-Titration (KF-Titration)	91
3.2.3.4.2	Wasserselektive Phosphorpentoxid-Methode	93
3.2.3.4.3	Halogen-Moisture-Analysator	95
3.2.3.5	Vergleich der Messverfahren nach Mettler	97
3.2.4	Beispiele	99
3.3	Normen	100
3.4	Verwendete Literatur	101
4	Bestimmung des Gehalts an Füll- und Verstärkungsstoffen ..	103
4.1	Grundlagen	103
4.2	Füll-/Verstärkungsstoffgehalt in der Schadensanalyse	111
4.3	Methoden zur Bestimmung des Füll-/Verstärkungsstoffgehalts	111
4.3.1	Lösen der Kunststoffmatrix	113
4.3.2	Thermische Zersetzung der Kunststoffmatrix (Kalzinieren) ...	116
4.3.3	Anwendungen der Füllstoffgehaltsbestimmungen	120
4.3.4	Aramid- und Kohlenstofffaser-Gehalt bei Epoxidharzmatrix ...	121
4.3.5	Kohlenstofffaser-Gehalt bei Phenolharz- oder Polyimidmatrix ..	121
4.3.6	Bestimmung des Glasfaser- und Füllstoffgehalts	122
4.3.7	Glasfaser- + Füllstoffgehalt	124
4.3.7.1	Glasfaser + Calciumcarbonat	124
4.3.7.2	Glasfaser + Kaolin	124
4.3.7.3	Glasfaser + Aluminiumhydroxid	125
4.3.8	Bestimmung des Rußgehalts	125
4.3.9	Aussagemöglichkeiten und Grenzen der Füllstoffbestimmung	126
4.4	Normen	127
4.5	Verwendete Literatur	129

5	Thermogravimetrie	131
5.1	Einführung	131
5.1.1	Grundlagen	132
5.1.2	Messprinzip	135
5.1.2.1	Messablauf	135
5.1.2.2	Auswertung	136
5.1.2.2.1	Einstufige Massenänderung	136
5.1.2.2.2	Mehrstufige Massenänderung	137
5.1.2.3	Praktische Vorgehensweise	138
5.1.3	Praktische Anwendungen	140
5.1.4	Beispiele	142
5.1.4.1	Verschiedene Thermoplaste	142
5.1.4.2	Schlagzähmodifikator	142
5.1.4.3	PC/ABS-Blend	144
5.1.4.4	Silikondichtung	146
5.2	Normen	147
5.3	Verwendete Literatur	148
6	Bestimmung von extrahierbaren Bestandteilen	151
	<i>Prof. Sonja Pongratz</i>	
6.1	Einsatz der Extraktion	151
6.2	Durchführung	152
6.2.1	Soxhlet-Extraktion und Twisselmann-Extraktion	152
6.2.2	Beschleunigte Verfahren	154
6.3	Beispiele	155
6.3.1	Beschädigung der Oberfläche einer Slushhaut durch Anti-Rutsch-Matte	155
6.3.2	Rohre und Schläuche aus Polyamid	155
6.3.3	Aushärtegrad von Phenolharzen	156
6.3.4	Ummantelung Kabelstrang aus PVC	157
6.4	Normen	157
6.5	Literatur	158
7	Messunsicherheit zur Massenanalyse	159
	<i>Prof. Dr. Samuel Affolter, Dr. Bruno Wampfler</i>	
7.1	Erläuterungen zu den präsentierten Ringversuchsdaten	159
7.2	Begriffe der Messunsicherheit	160
7.3	Erläuterungen zu den präsentierten Ringversuchsdaten	163

7.4	Thermogravimetrie	165
7.4.1	Erläuterungen zu den Ringversuchen	165
7.4.2	Weichmachergehalt	166
7.4.3	Rußgehalt	166
7.4.4	Glührückstand	166
7.4.5	Ringversuchswerte	167
7.5	Haupt- und Nebenbestandteile	168
7.5.1	Elemente	168
7.5.1.1	Halogene	168
7.5.1.2	Schwefel	169
7.5.1.3	Stickstoff	170
7.5.2	Verbindungen	171
7.5.2.1	Weichmacher	171
7.5.2.2	Vinylacetatgehalt in Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren	172
7.5.2.3	Wasser	173
7.5.2.4	Glührückstand	175
7.6	Spurenbestandteile	176
7.6.1	Elemente: Halbmetalle, Schwermetalle, Brom	176
7.6.2	Stabilisatoren	178
7.6.3	Restlösemittel	180
7.7	Zusammenfassung	182
7.8	Normen	183
7.9	Verwendete Literatur	186
8	Anhang	189
8.1	Saechtling-Bestimmungstafel zum Erkennen von Kunststoffen	189
Index		197

1

Einfache Bestimmungsmöglichkeiten

Für die Schadensanalyse ist es von großer Bedeutung, das Material zunächst zu identifizieren, um Rückschlüsse auf Ursachen oder Versagensmuster treffen zu können.

Mittels einfacher Bestimmungsmethoden ist es möglich, ohne großen apparativen Aufwand und mit nur wenig chemischen Vorkenntnissen eine Identifizierung durchzuführen, um Rückschlüsse auf Ursache oder Versagensmuster treffen zu können.

Weitreichendere Informationen liefert die Kenntnis der Dichte eines Werkstoffes. Mit Hilfe von Dichtemessungen sind neben der Identifizierung von Reinmaterialien Aussagen über Verarbeitungsfehler und Füllstoffgehalte möglich.

■ 1.1 Einleitung

Einfache Methoden zur Kunststoffbestimmung gestatten es, nur thermoplastische Kunststoffe in reiner Form zu identifizieren. Zusatzstoffe, wie Füll- und Verstärkungsstoffe, Weichmacher und Stabilisatoren, können dagegen meist nicht erkannt werden, bzw. sogar das Ergebnis verfälschen. Außerdem sind Aussagen über Polymermischungen (Blends) wie z.B. ASA/PC oder PBT/PC nur bedingt möglich. Auch können artverwandte Kunststoffe, wie z.B. ABS und ASA, die sich nur durch die Kautschukkomponente unterscheiden, oder PA 6 und PA 66, die unterschiedliche Monomerbausteine besitzen, mit diesen einfachen Methoden nicht differenziert werden.

1.1.1 Einfache Bestimmungsmöglichkeiten – Vorsortierung

In der Praxis der Schadensaufklärung ist es häufig ausreichend, einen Kunststoff einer bestimmten Gruppe, z. B. den Polyolefinen oder Polyamiden, zuzuordnen zu können. In einem ersten Schritt reichen oftmals wenige, leicht durchzuführende Prüfungen und die Berücksichtigung weniger, eindeutiger Merkmale aus, den Kreis der möglichen Kunststoffe einzuengen und die Kunststoffklasse zu bestimmen.

Die Prüfungen werden in folgender Reihenfolge vorgenommen:

Mit Hilfe einfacher Bestimmungsmethoden ist es möglich, ohne großen apparativen Aufwand und mit nur wenig chemischen Vorkenntnissen eine grobe Identifizierung von Kunststoffen durchzuführen. Zu den einfachen Bestimmungsmethoden gehören:

- Schwimm-Sink-Verfahren,
- Verhalten beim Erhitzen im Glühröhrchen (Schmelzverhalten, Reaktion der Zersetzungsschwaden)
- Brandverhalten (Reaktion der Zersetzungsschwaden, Brandverhalten außerhalb der Flamme, Geruch der Brandschwaden),
- Lösemitteltest,
- Beilsteinprobe,
- Fingernageltest zur Unterscheidung von PE und PP,
- Bruchprobe zur Unterscheidung schlagzähmodifizierter Werkstoffe von nicht modifizierten.

Nach Durchführung dieser Prüfungen steht in vielen Fällen bereits fest, um welche Kunststoffgruppe es sich handelt.

Der Einsatz einfacher Bestimmungsmethoden in der Kunststoff-Schadensanalyse ist begrenzt. Sie können v. a. bei Vorterminalsinnvoll sein, um eine grobe Einschätzung über den eingesetzten Werkstoff zu erhalten. Eine Absicherung des Ergebnisses durch weitere Analysen im Labor im Anschluss ist zwingend erforderlich.

Schwimmprobe

Das Verhalten in Wasser unterscheidet Kunststoffe mit einer Dichte größer oder kleiner 1. Polyolefine (PE und PP) haben eine geringere Dichte als Wasser (kleiner 1 g/cm^3) und schwimmen somit auf dem Wasser, alle anderen Kunststoffe sinken im Wasser. Das Wasser muss evtl. mit einem Netzmittel entspannt werden.

Durch Füll- und Verstärkungsmittel (Glasfasern, Kreide, Treibmittelzusätze usw.) verändert sich die Dichte des Ausgangsmaterials. Bei besonders dickwandigen

Formteilen können eventuell vorhandene Lunker das Ergebnis verfälschen. In diesem Fall empfiehlt es sich, einen Span abzutrennen.

Brennprobe

Die Kunststoffprobe wird mit einem Feuerzeug oder Streichholz entzündet und das Brennverhalten beobachtet. Das charakteristische Brennverhalten verschiedener Kunststoffe wird im Folgenden noch ausführlich beschrieben.

Lösemitteltest

Bei der Durchführung des Lösemitteltests ergeben sich häufig überraschende Ergebnisse, da die physikalischen Bindungen besonders bei Thermoplasten durch physikalisch wirkende Lösemittel gelöst werden können.

Beilsteinprobe

Die Beilsteinprobe dient zur Identifizierung von halogenhaltigen Kunststoffen. Dazu berührt man die Kunststoffprobe mit einem glühenden Kupferdraht und hält diesen anschließend wieder in die Flamme. Bei Anwesenheit von Halogenverbindungen leuchtet die Flamme deutlich grün. Damit lässt sich PVC gut identifizieren. Es zeigen auch Kunststoffe mit einem halogenhaltigen Brandschutzmittel dieses Verhalten.

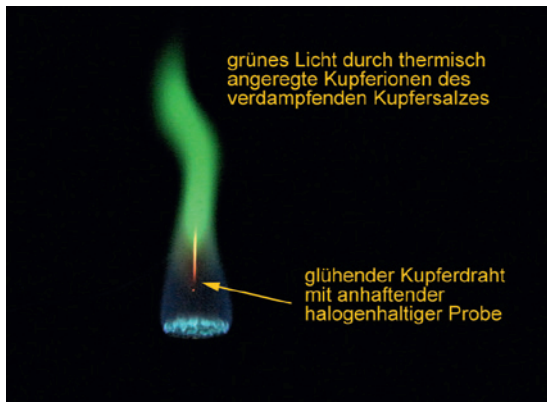


Bild 1.1

Beilsteinprobe an PVC (LKT)

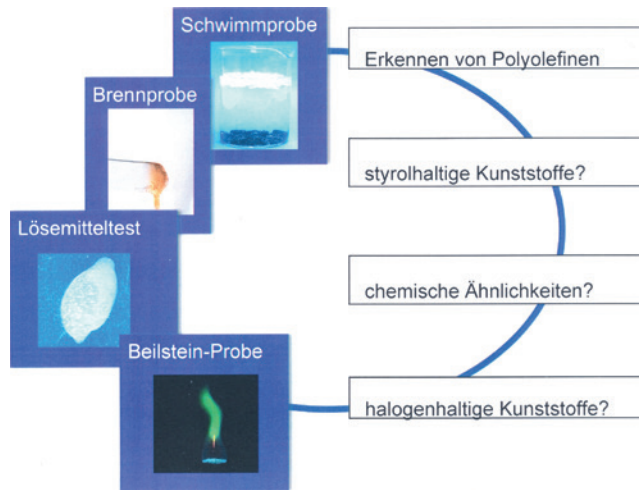


Bild 1.2 Einfache Bestimmungsmethoden – Vorsortierung

1.1.1.1 Fingernageltest zur Unterscheidung von PE und PP

Kratzt man mit dem Fingernagel über die Oberfläche von PE, sind deutliche Spuren sichtbar, während beim PP meist nur schwache Eindruckstellen entstehen.

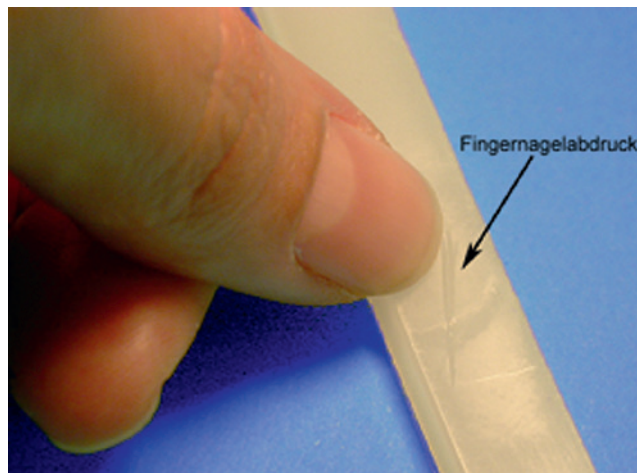


Bild 1.3 Fingernageltest an PE (LKT)

Zur Klärung, ob am Rand die Isochromaten eine Zug- oder Druck(eigen)spannung anzeigen eignet sich die Nagelprobe. Mit einem spitzen Gegenstand drückt man auf den Rand und beobachtet die randnahen Isochromaten. Wandern sie dem Druckpunkt zu und wird ihre Zahl kleiner, liegt Druck vor; wird ihre Zahl größer und wandern sie von Druckpunkt weg, herrscht Zugspannung.

1.1.1.2 Bruchprobe

Anhand der Bruchprobe können die kautschukhaltigen Styrolpolymere von den nicht kautschukhaltigen abgegrenzt werden. PS und SAN zeigen ein glasartiges Bruchverhalten (Sprödbbruch), während kautschukhaltige schlagfeste Polystyrol-Typen (SB, ABS, ASA) ein zähes Bruchverhalten (Weißbruch) zeigen.

1.1.1.3 Lösemitteltest

Bei der Einwirkung von organischen Lösemitteln auf Kunststoffe werden diese entweder gelöst, gequollen oder überhaupt nicht angegriffen. Ausgehärtete Duroplaste werden meist nicht angegriffen und nur in Einzelfällen angequollen. Für die meisten Thermoplaste kennt man dagegen organische Flüssigkeiten, die sie lösen. Für orientierende Untersuchungen werden häufig die in Tabelle 1.1 angegebenen Lösemittel eingesetzt.

Bei der Durchführung des Lösemitteltests genügt es meist, einen Tropfen des Lösemittels auf die Probe zu bringen und mit einem Spatel zu verreiben. Beobachtet wird die Reaktion des Kunststoffes im Kontakt mit dem Lösemittel.

Häufig eingesetzte Lösemittel sind Perchlorethylen und Ethylacetat.

Perchlorethylen:

- PS und SB sind in Perchlorethylen löslich, nach kurzem Kontakt klebt die Oberfläche. Die acrylnitrilhaltigen Styrolcopolymerisate SAN, ABS, ASA werden dagegen nicht angelöst.
- PC wird zwar nicht angelöst, reagiert aber mit einer spontanen Spannungsrissbildung.
- PPO bzw. PPE ist in Perchlorethylen teilweise löslich, die Oberfläche wird angegriffen.

Ethylacetat:

- Alle Styrolpolymerisate und Styrolcopolymerisate (PS, SB, SAN, ABS, ASA) und PPO, PPE und CAB sind in Ethylacetat löslich, die Oberfläche klebt nach Kontakt mit dem Lösemittel.

Tabelle 1.1 Löslichkeitsverhalten verschiedener Kunststoffe

Werkstoff	Löslichkeit in			
	Benzol	Methylenchlorid	Ethylacetat	Aceton
ABS	q	q	l	l
CA	u	q	l-u	l
CAB	q	l	l	l
EP	u	q	q	q
MF	u	u	u	u

Tabelle 1.1 Löslichkeitsverhalten verschiedener Kunststoffe (*Fortsetzung*)

Werkstoff	Löslichkeit in			
PA	u	u	u	u
PC	q	l	q	q
PE	u-q	u-q	u-q	u-q
PET	u	q	q	u
PF	u	u	u	u
PMMA	l	l	l	l
POM	u	u	u	u
PP	u-q	u-q	u-q	u
PPO	l	l	q	u
PS	l	l	l	q
PSO	l	l	q	q
PTFE	u	u	u	u
PUR	u	l	u	l
PVC-P	q	q	q	q
PVC-U	q	q	q	q
SAN	q	q	l	l
SB	l	l	l	q
UF	u	u	u	u
UP/CUP	u	q	q	q

Löslichkeit: u: unlöslich, q: quellbar, l: löslich

Bei der Prüfung der Löslichkeit von Kunststoffen werden etwa 0,1 g eines möglichst fein verteilten Kunststoffes in einem Reagenzglas mit 5 – 10 ml Lösemittel angesetzt. Im Laufe einiger Stunden wird der Ansatz mehrfach geschüttelt und auf Quell- oder Auflösungserscheinungen hin beobachtet. Beschleunigend kann eine sanfte Erwärmung mittels Bunsenbrenner oder Wasserbad wirken [1].



Vorsicht wegen plötzlichen Aufsiebens oder Herausspritzens, besonders von organischen Lösemitteln, deren Dämpfe meist brennbar sind.



Es kann auch sinnvoll sein, den Lösemittelansatz zu dekantieren, das Lösemittel zu verdampfen und möglichen Rest zu analysieren.



Die Einsatztemperaturen von HT-Thermoplasten liegen bis doppelt so hoch wie die der normalen Thermoplaste. Auch sie lassen sich häufig mit Lösemitteln lösen bzw. sind zumindest quellbar, Tabelle 1.2.

Tabelle 1.2 Lösetemperatur verschiedener Lösemittel bei HT-Thermoplasten in °C

Lösemittel HF- Thermoplast	Chloroform	Tetrahydrofuran	p-Xylol	Dichlormethan	Dimethylformamid	m-Kresol	Essigsäureethylester	Trichlorbenzol	Methyl-ethylketon	Toluol
PA 6-3-T	u	u	u	u	30	60	u	20	u	u
PAR	25	25	u	20	111	40	u	30	u	u
PEEK	u	u	u	u	u	q	u	u	u	u
PEEK (amorph)	25	25	u	20	138	40	u	30	u	u
PEI	25	q	u	20	45	58	u	110	u	u
PESU	25	u	u	20	20	40	u	u	u	u
PPS	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u

u = unlöslich, q = quellbar

1.1.1.4 Schwimm-Sink-Verfahren

Das Verhalten in Flüssigkeiten kann zu einer Trennung von Kunststoffen herangezogen werden. Zum Beispiel können mit Wasser Kunststoffe mit einer Dichte größer oder kleiner 1 getrennt werden. Unverstärkte Polyolefine (PE und PP) haben eine geringere Dichte als Wasser (kleiner 1 g/cm^3) und schwimmen somit in Wasser auf, alle anderen Kunststoffe sinken im Wasser. Das Wasser muss evtl. mit einem Netzmittel entspannt werden.

Neben Wasser können weitere Flüssigkeiten bekannter Dichte zur Trennung verwendet werden. Als Prüfflüssigkeiten können, die in Tabelle 1.3, aufgeführten Salzlösungen und organischen Flüssigkeiten verwendet werden.

Tabelle 1.3 Prüfflüssigkeiten zur Dichtebestimmung

Prüfflüssigkeit	Dichte ρ [g/cm^3]
Wasser	1,00
ges. Natriumchloridlösung (~ 26 Gew.-%)	1,20
Glycerin	1,26
ges. Magnesiumchloridlösung (~ 32 Gew.-%)	1,34
Trichlorethylen	1,47
Perchlorethylen	1,62
ges. Zinkchloridlösung (~ 61 Gew.-%)	2,01
Dijodmethan	3,33

Bei Verdünnungsreihen wird mit Prüfflüssigkeiten begonnen, die eine deutlich geringere Dichte als die Proben aufweisen. Dabei sinken die Proben in der Flüssigkeit ab. Bei Zugabe einer schwereren Flüssigkeit steigen die Proben nach oben.

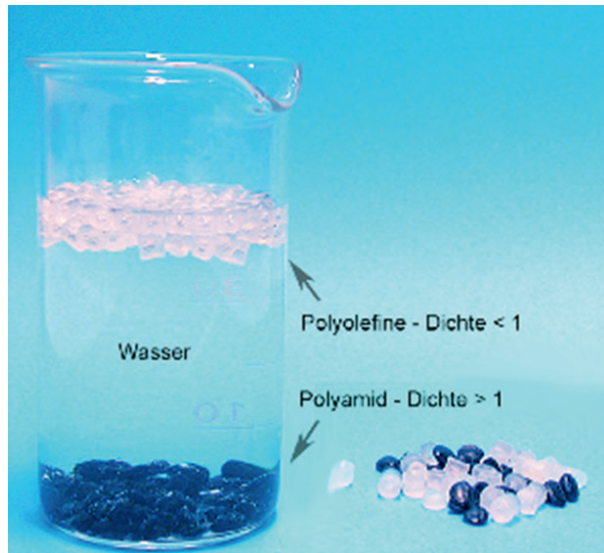


Bild 1.4 Schwimm-Sink-Probe in Wasser an PP/PA-Granulatmischung (LKT)

Bei der Messung können Fehler durch mangelhafte Benetzung sowie am Prüfobjekt haftende Luftblasen auftreten. Durch Füll- und Verstärkungsstoffe (Glasfasern, Kreide, Treibmittelzusätze usw.) verändert sich die Dichte des Ausgangsmaterials. Lunker im Bauteilinneren oder in Granulatkörnern können das Ergebnis verfälschen. Durch Trennen der Probe kann das Innere hinsichtlich vorhandener Lunker bewertet werden. Sollten Lunker vorhanden sein, empfiehlt es sich, einen Span abzutrennen.

1.1.2 Thermische Bestimmungsmöglichkeiten

1.1.2.1 Erhitzen im Glühröhrchen

Beim Erwärmen von Kunststoffen lässt sich deren Schmelz- bzw. Zersetzungsverhalten beobachten. In ein Glühröhrchen wird eine kleine Probe von ca. 0,1 g eingegeben, in oder über der Sparflamme des Bunsenbrenners langsam erhitzt mit vom Prüfer abgewandtem offenen Ende des Röhrchens, Bild 1.4. In dieses offene Ende hält man ein angefeuchtetes Lackmuspapier oder ein etwas empfindlicheres pH-Papier zur Messung des pH-Werts oder wedelt der Nase mit der Hand die Schwaden zum Prüfen des Geruchs zu.

Die hierbei auftretenden Zersetzungsschwaden können auf ihre chemische Reaktion gegenüber Säure-Base-Indikatoren untersucht werden. Nach ihrem Schmelz- bzw. Zersetzungsverhalten können die Kunststoffe in folgende Kategorien eingeteilt werden [1]:

- **Schmelzen ohne Zersetzung.** Es tritt keine Verfärbung oder höchstens eine geringe Gelbfärbung der Schmelze auf (natürlich nur bei nicht eingefärbten Stoffen).
- **Schmelzen mit Zersetzung.** Es bildet sich eine braun bis schwarz gefärbte Schmelze.
- **Zersetzung ohne Bildung von Schmelze.** Die Probe verfärbt sich, behält aber weitgehend ihre Form (es kann jedoch eine Erweichung eintreten).
- **Verdampfen der Probe ohne nennenswerten Rückstand.** Die Kunststoffe werden durch Erwärmung zu verdampfenden Stoffen abgebaut (z.T. zu Monomeren).
- **Keine erhebliche Veränderung, außer geringfügiger Verformung und Verfärbung.** Bei zu starker Erwärmung kann auch in diesen Fällen Verdampfung bzw. Zersetzung auftreten.

1.1.2.2 Reaktion der Zersetzungsschwaden

Nach der Reaktion der Zersetzungsschwaden können die Kunststoffe zusätzlich den folgenden Gruppen zugeordnet werden:



Bild 1.5 Glühröhrchentest mit anschließender pH-Wert-Messung mit Indikatorpapier (LKT)

- Schwaden reagieren alkalisch: pH-Wert über 7
- Schwaden reagieren neutral: pH-Wert rund 7
- Schwaden reagieren schwach sauer: pH-Wert etwa 2,5 bis 5
- Schwaden reagieren stark sauer: pH-Wert unter 2,5

Alkalische Schwaden treten bei stickstoffhaltigen Kunststoffen (außer PUR und Salpetersäureestern) infolge der Abgabe von NH_3 bzw. Aminen auf. Schwach saure Schwaden deuten in vielen Fällen auf den Gehalt schwacher Säuren (z.B. Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure oder CO_2) bzw. deren Ester hin, z.B. bei CA, CAB. Stark saure Schwaden entstehen durch flüchtige Mineralsäuren (HCl , HF , HNO_3 , HNO_2 , H_2SO_4).

Als Reagenzpapiere sind geeignet: Universalindikatorpapier von pH 1 bis rd. 10, rotes und blaues Lackmus-Papier, Kongorot-Papier für stark saure Schwaden oder andere pH-Papiere mit Farbvergleichs-Skala. Die Zersetzungsschwaden sind meist brennbar. Man vermeide, dass sich die Schwaden an der Wärmequelle entzünden. Zur Auswertung siehe Tabelle 1.4.

Tabelle 1.4 Reaktion der Zersetzungsschwaden im Glühröhrchen

pH-Wert		
0,5 – 4,0	5,0 – 5,5	8,0 – 9,5
CA, CAB PCTFE PET, PBT PTFE, PETFE PUR-Elastomer PVC UP VF	EP PE, PP, PIB PMMA, POM, PC PS, SAN PVA PVAC PUR	ABS PA PAN PF, CF UF, MF
Lackmus: rot	kaum verändert	blau

1.1.3 Brandverhalten

Die Kunststoffprobe wird mit einem Feuerzeug oder Streichholz entzündet und das Brennverhalten beobachtet. Hierbei werden das Brandverhalten außerhalb der Flamme, die Rußbildung, das Abtropfverhalten und die Art und Farbe der Flamme sowie die Reaktion der Zersetzungsschwaden und der Geruch der Brandschwaden bewertet.

1.1.3.1 Brandverhalten außerhalb der Flamme

Nach dem Brandverhalten außerhalb der Flamme werden Kunststoffen grob in vier Gruppen unterteilt:

- der Kunststoff ist nicht brennbar (z. B. PTFE, Duroplaste);
- der Kunststoff entzündet sich schwer in der Flamme und erlischt außerhalb (z. B. PVC, PC);
- der Kunststoff entzündet sich in der Flamme, brennt nach Entfernen der Zündquelle weiter (w PE, PP, PS, PA);
- der Kunststoff entzündet sich in der Flamme und brennt heftig oder verpufft.

Die Kunststoffprobe wird mit einer Pinzette oder sonstigem Greifgerät gehalten und mit einem Feuerzeug, der Sparflamme eines Bunsenbrenners oder Streichholz entzündet und das Brennverhalten beobachtet, Bild 1.5.

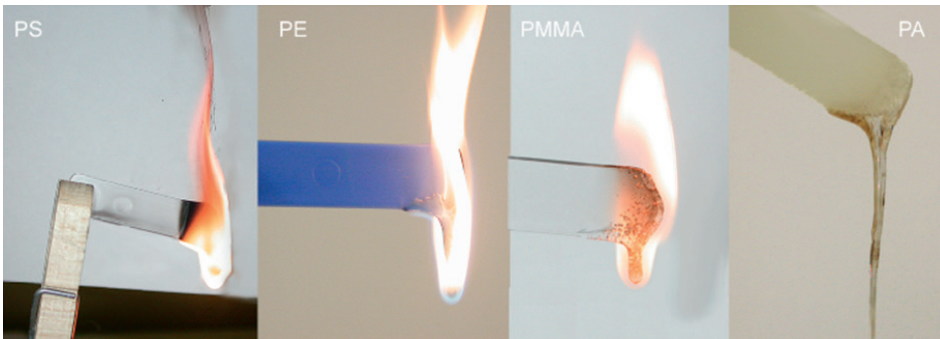


Bild 1.6 Brennverhalten verschiedener Kunststoffe außerhalb der Flamme (LKT)

Hierbei werden das Brandverhalten außerhalb der Flamme, die Rußbildung, das Abtropfverhalten und die Art und Farbe der Flamme sowie die Reaktion der Zersetzungsschwaden und der Geruch der Brandschwaden bewertet. Nach dem Brandverhalten außerhalb der Flamme werden Kunststoffe grob in drei Gruppen unterteilt:

1. Der Kunststoff entzündet sich in der Flamme, brennt jedoch nach Wegnahme der Zündquelle nicht oder nur kurz weiter, selbstverlöschend.
 - PVC brennt rußend in der Flamme unter Koksbildung und erlischt sofort außerhalb der Flamme (wie alle halogenhaltigen Kunststoffe).
 - PC, reines PPO und PPE brennen unter Koksbildung rußend kurz weiter und verlöschen dann, wobei PC eine leuchtende Flamme und eine blasige Schmelze zeigt. Beim modifizierten PPO bzw. PPE entscheidet der Anteil der zweiten Blendkomponente über das Brandverhalten (phenolhaltige Kunststoffe).
 - PES zeigt ähnliches Verhalten, nach dem Verlöschen entwickelt sich weißer Rauch.
 - Zu den selbstverlöschenden Kunststoffen gehören alle mit Flammenschutz ausgerüsteten Kunststoffe.
2. Der Kunststoff entzündet sich in der Flamme, brennt nach Entfernen der Zündquelle rußend weiter.
 - Polyolefine (PE und PP) brennen mit gelber Flamme mit blauem Kern und tropfen brennend ab.
 - PMMA brennt mit leuchtender Flamme mit blauem Kern, knistert beim Verbrennen.
 - PA brennt mit einer Flamme, die einen bläulich-gelben Rand hat, blasige Schmelze tropft brennend ab und zieht Fäden.
 - POM brennt mit blauer, fast nicht sichtbarer Flamme, Schmelze tropft brennend ab.

- CAB brennt mit dunkelgelber Flamme schwach rußend, Schmelze tropft brennend ab.
 - PBT brennt mit leuchtender Flamme, Schmelze tropft brennend ab.
3. Der Kunststoff entzündet sich in der Flamme und brennt nach Entfernen der Zündquelle stark rußend weiter.
- Alle Styrol- und Styrolcopolymerisate (wie PS, SB, SAN, ABS, ASA) brennen mit leuchtend gelber Flamme.
 - CAB brennt mit dunkelgelber Flamme schwach rußend, Schmelze tropft brennend ab.
 - PBT brennt mit leuchtender Flamme, Schmelze tropft brennend ab.
 - Alle Styrol- und Styrolpolymerisate (wie PS, SB, SAN, ABS, ASA) brennen mit leuchtend gelber Flamme.

1.1.3.2 Brennverhalten von Kunststoffen

Der Kunststoff wird beim Verbrennen zum Teil depolymerisiert bzw. zu anderen Stoffen zersetzt. Die dabei entstehenden Monomere haben einen charakteristischen Geruch.

Für die Charakterisierung der Kunststoffe nach ihrem Brandverhalten ist auch Tabelle 1.5 sehr hilfreich.

Tabelle 1.5 Verhalten von Kunststoffen bei der Brennprobe

Brennbarkeit	Flamme	Geruch der Dämpfe	Kunststoff
nicht brennbar	-	stechend nach Flusssäure	Si, PTFE, PCTFE, PI
schwer entzündbar, erlischt außerhalb der Flamme	hell, rußend hellgelb grünlich	Phenol, Formaldehyd, Ammoniak, Amine, Formaldehyd Chlorwasserstoff	PF, CF UF PVC, PVDC (ohne brennbare Weichmacher)
erlischt außerhalb der Flamme	leuchtend rußend gelb, grauer Rauch gelborange, blauer Rauch; dunkelgelb, rußend	Horn, Haar Essigsäure	PC Si PA CA
brennt in der Flamme, erlischt außerhalb langsam oder gar nicht	gelb, leuchtend, Zersetzung gelborange gelb, blauer Rauch, gelb, blauer Kern leuchtend rußend	Phenol, verbranntes Papier, kratzend verbrannter Gummi süßlich, aromatisch stechend, Paraffin scharf	PF-Schichtstoffe PVAL CR PET PUR PE, PP UP-GF

Brennbarkeit	Flamme	Geruch der Dämpfe	Kunststoff
leicht entzündbar, brennt außerhalb der Flamme weiter	leuchtend, rußend dunkelgelb, schwach rußend dunkelgelb rußend schwach rußend hellgrüne Funken gelborange hell, heftig	süßlich, Stadtgas (Styrol), Essigsäure verbrannter Gummi Essigsäure und Butter- säure verbranntes Papier Stickoxide	PS PVA SBR CA CA CN

Auch bei HT-Thermoplasten kann das Brennverhalten Hinweise auf die Identität geben [1]. Für HT-Thermoplaste gibt Braun [1] für die Pyrolysedämpfe von PPS, PESU und PAR einen sauren pH-Wertbereich von 0 – 5 an, für teilkristallines und amorphes PEEK einen neutralen pH-Wertbereich von 6 – 7 und für PEI und PA 6-3-T einen basischen pH-Wertbereich von 8 – 12.

Tabelle 1.6 Brennverhalten von HT-Thermoplasten

Polymer	Brennbarkeit	Flamme	Geruch der Schwaden	Hinweis auf
PA 6-3-T	erlischt nach kurzer Zeit außerhalb der Flamme	blauer Flammen- saum, stark rußend	verbranntes Horn	Stickstoff (Aramide)
PAR	erlischt sofort außer- halb der Flamme	gelb, schäumt auf	nach Phenol	Phenol
PEEK	erlischt nach kurzer Zeit außerhalb der Flamme	leicht gelblich, leichte Rauch- entwicklung	schwach nach Phenol	Phenol
PEEK (amorph)	erlischt sofort außer- halb der Flamme	gelb, schäumt auf	nach Phenol	Phenol
PEI	erlischt nach kurzer Zeit außerhalb der Flamme	leicht gelblich, schäumt auf	verbranntes Horn	Stickstoff (Aramide, Imide)
PESU	erlischt sofort außer- halb der Flamme	gelb, schäumt auf	stechend nach Schwefeldioxid	Schwefel
PPS	erlischt sofort außer- halb der Flamme	stark rußend	stark nach Schwefelwas- serstoff	Schwefel

Eine besondere Problematik ergibt sich bei Polymerblends und Polymermischungen, so auch besonders bei Rezyklaten. Neben gezielt eingebrachten Komponenten können Zusatzstoffe, Verträglichkeitsvermittler und Füllstoffe Schwierigkeiten bei der Analyse bringen, Tabelle 1.7.

Tabelle 1.7 Brennverhalten von Polymerblends

Polymeres	Brennbarkeit	Flamme	Geruch der Schwaden	Hinweis auf
ABS/PC	brennt außerhalb der Flamme weiter	leuchtend, stark rußend	schwach nach Styrol und verbranntem Gummi	Styrol-Copolymere
PBT/PC	brennt außerhalb der Flamme weiter	leuchtend, stark rußend	süßlich stechend	Polycarbonat
PBT/PET	brennt außerhalb der Flamme weiter	leuchtend, stark rußend	süßlich kratzend	Terephthalat
PE/PP	brennt außerhalb der Flamme weiter	leicht gelblich, blauer Flammensaum	paraffinartig, schwach nach verbranntem Gummi	Polyolefine
PVC-Blends	erlischt außerhalb der Flamme sofort	grüner Flammensaum	stechend nach Salzsäure	Chlor

Eine weitere Zusammenstellung zum Schmelz- und Brennverhalten zeigt Tabelle 1.8. Bei den Versuchen ist zu berücksichtigen, dass nur unvernetzte Thermoplaste schmelzen. Dabei können diese Kunststoffe schon vor dem Erweichungs- oder Fließbeginn thermisch geschädigt werden und somit ihre Konsistenz ändern.

Tabelle 1.8 Schmelz- und Brennverhalten verschiedener Kunststoffe [2]

Werkstoff	Brennverhalten (außerhalb der Flamme)			Verhalten im Glühröhrchen		Reaktion und Geruch der Schwaden	
			Art und Farbe der Flamme				
ABS	II	stark rußend (Flocken)	gelb leuchtend und flackernd	III	schwarz	n (a, s)	süßlich (Styrol) und Zimt
Aramid	0			V	schmilzt nicht	(s)	Nitrobenzol
ASA	II	stark rußend (Flocken)	gelb leuchtend und flackernd	II	schwarzer Rückstand	n (a, s)	süßlich (Styrol) und Blausäure
CA	II/III	tropft und sprüht Funken	gelbgrün	II	schwarz	s	Essigsäure
CAB	II/III	tropft und sprüht Funken	gelbgrün	II	schwarz	s	leicht ranzig (Essigsäure, Buttersäure)
EP	II	rußend	gelb	II	dunkel	a, n	undefiniert, je nach Härter
MF	0/I	verkohlt, weiße Kanten	hellgelb, erlischt	III	springt	a	verbrannte Milch; fischig; Ammoniak; Amine; Formaldehyd

Werkstoff	Brennverhalten (außerhalb der Flamme)			Verhalten im Glühröhrchen		Reaktion und Geruch der Schwaden	
			Art und Farbe der Flamme				
MP	0/I	verkohlt, weiße Kanten	erlischt	III	aufblähend, dunkel	a	fischig, widerlich
PA	II	schwer anzündbar, tropft brennend ab und zieht Fäden	bläulich, gelber Rand	II	blasige Schmelze; wird erst klar, dann braun	a	verbranntes Haar, Horn
PB	II	tropft brennend ab	gelb, blauer Kern	I	wird klar, wenig sichtbare Dämpfe	n	paraffinartig, (Kerze)
PBT	II	rußend, Schmelze tropft ab	leuchtend	II		s	süßlich, kratzend
PC	I/II	rußend unter Koksbildung	leuchtend	I/II	blasig, zäh, braun	n (s)	phenolartig
PCTFE	0			V		ss	stechend, Flusssäure
PE	II	tropft brennend ab	gelb, blauer Kern	I	wird klar, wenig sichtbare Dämpfe	n	paraffinartig (Kerze)
PEEK	I	leichte Rauchentwicklung, schäumt auf (amorph)	leicht gelblich			n	schwach nach Phenol
PEI	I	schäumt auf	leicht gelblich			a	verbranntes Horn
PES PSU	I/II	schwer anzündbar, rußend	gelb	I	braun	s	schwach, faule Eier (H ₂ S)
PET	II	rußend, Schmelze tropft ab	leuchtend	II	dunkelbraun	s	schwach fruchtig, aromatisch, süßlich, kratzend
PF	0/I	rußend	gelb, erlischt	III	springt	a	phenolartig
PI	0	glüht auf		III	schmilzt nicht, braun	a	schwach nach Phenol

Tabelle 1.9 Schmelz- und Brennverhalten verschiedener Kunststoffe [2] (Fortsetzung)

Werkstoff	Brennverhalten (außerhalb der Flamme)			Verhalten im Glühröhrchen		Reaktion und Geruch der Schwaden	
			Art und Farbe der Flamme				
PMMA	II	knisternd	leuchtend, blauer Kern	III	erweicht, bläht auf	n	intensiv fruchtig
POM	II	Schmelze tropft brennend ab	bläulich, fast nicht sichtbar	II	vergast	n	stark stechend (Formaldehyd)
PP	II	tropft brennend ab	gelb, blauer Kern	I	wird klar, wenig sichtbare Dämpfe	n	paraffinartig (Kerze), schwach esterartig
PPO PPO mod	I/II	schwer anzündbar, rußend unter Koksbildung	hell	II	schwarz	a, n	schwach phenolartig, Styrol
PPS	I	stark rußend	erlischt sofort	III	schwarz, weiße Dämpfe	s	stark nach Schwefelwasserstoff, Schwefel, Styrol
PS	II	stark rußend (Flocken)	gelb leuchtend und flackernd	IV	vergast	n	süßlich (Styrol)
PTFE	0	verkohlt		V	schmilzt nicht, wird klar	ss	bei Rotglut stechend, nach Flusssäure
PUR	II	schäumt	leuchtend gelb	II	dunkel	s-n	erstickend stechend (Isocyanat)
PVC-P	I/II	rußend unter Koksbildung	gelb leuchtend grüner Saum	III	erweicht, wird schwarz-braun	ss	stechend, Salzsäure
PVC-U	I	rußend unter Koksbildung	gelb leuchtend, grüner Saum	III	erweicht, wird schwarz-braun	ss	stechend, Salzsäure, brenzlich
PVDC	I		grüner Saum			ss	stechend, Salzsäure
PVDF	0	verkohlt		I		ss	stechend sauer
SAN	II	stark rußend (Flocken)	gelb leuchtend und flackernd	II	gelb	a	süßlich (Styrol) und Blausäure
SB	II	stark rußend (Flocken)	gelb leuchtend und flackernd	II	wird gelblich	n	süßlich (Styrol) und Gummi

Werkstoff	Brennverhalten (außerhalb der Flamme)			Verhalten im Glühröhrchen		Reaktion und Geruch der Schwaden	
			Art und Farbe der Flamme				
UF	0/I	verkohlt, weiße Kanten	erlischt	III	springt	a	stechend, verbrannte Milch, fischig
UP/CUP	II	rußend	leuchtend gelb	III	springt, dunkel	s, n	stechend, süßlich (Styrol), scharf

Schmelzverhalten: I: Schmelzen ohne Zersetzen; II: Schmelzen mit Zersetzen; III: Zersetzen ohne Schmelzen; IV: Zersetzen unter Verdampfen; V: kaum Veränderung

Brennverhalten (außerhalb der Flamme): 0: nicht brennbar, kaum anzündbar; I: brennt in der Flamme, erlischt außerhalb der Flamme; II: brennt in der Flamme, brennt außerhalb weiter; III: brennt heftig oder verpufft

Reaktion der Schwaden: ss: stark sauer; s: sauer; n: neutral; a: alkalisch

■ 1.2 Erkennungsgang

1.2.1 Thermoplaste (nach BASF)

Die Anwendung der einfachen Bestimmungsmethoden ermöglicht eine relativ genaue Bestimmung der verschiedenen Kunststoffe nach Tabelle 1.10.

Tabelle 1.10 Erkennen von thermoplastischen Kunststoffen (BASF)

	Polymerisate														
	PE	PP	PS	SB	SAN	ABS	ASA	PVC	PMMA	PA	PC	POM	PBT	PES	
Verhalten im Wasser															
schwimmt	PE	PP													
sinkt								PVC	PMMA	PA	PC	POM	PBT	PES	
Brandverhalten außerhalb der Flamme															
nicht rußend, gelb mit blauem Kern, tropft	PE	PP													
stark rußend (Rußflocken), gelb leuch- tend			PS	SB	SAN	ABS	ASA								
rußend, verlöscht, Koksbildung								PVC							

Tabelle 1.9 Erkennen von thermoplastischen Kunststoffen (BASF) (Fortsetzung)

	Polymerisate													
	PE	PP	PS	SB	SAN	ABS	ASA	PVC	PMMA	PA	PC	POM	PBT	PES
nicht rußend, blauer Kern, leuchtend, knisternd									PMMA					
nicht rußend, bläulich- gelber Rand, tropft										PA				
rußend, leuchtend, blasig, verkohlt											PC			
nicht rußend, blau, tropft, Flamme fast nicht												POM		
rußend, leuchtend, tropft ab													PBT	
rußend, Koksbildung, verlöscht, bildet weißen														PES
schwach rußend, dunkelgelb, tropft brennend ab														
Geruch der Schwaden nach Verlöschung														
nach brennender Kerze (paraf- finartig)	PE	PP												
süßlich, Leuchtgas, Styrol			PS	SB	SAN	ABS	ASA							

1.2.2 Löslichkeit – Schmelzverhalten – Brennverhalten nach Dietrich Braun [1]

Zur Prüfung der Löslichkeit gibt man etwa 0,1 g des möglichst feinverteilten Kunststoffes in ein Reagenzglas und setzt 5 bis 10 ml des Lösemittels zu. Man schüttelt im Verlauf von einigen Stunden mehrfach gründlich und beobachtet auch etwaiges Quellen der Probe, was unter Umständen recht lange dauern kann. Gegebenenfalls erhitzt man das Glas mit der Probe unter ständigem, leichtem Schütteln langsam über der Flamme eines Bunsenbrenners oder besser im siedenden Wasserbad (Schutzbrille!); dabei ist äußerste Vorsicht nötig, um plötzliches Aufsieden und Herausspritzen zu vermeiden, da die meisten organischen Lösemittel oder ihre brennbar sind.

Nur unvernetzte Kunststoffe erweichen und schmelzen, wobei die Erweichungs- und Schmelzbereiche nicht bei allen Kunststoffen oberhalb der Grenze der thermischen Stabilität liegen. Vernetzte Kunststoffe schmelzen nicht und zeigen weitgehend kein Erweichen vor Beginn eines chemischen Abbaus.

Zum Prüfen des Verhaltens in der Flamme hält man eine kleine Probe des Kunststoffes mit einer Pinzette oder auf einem Spatel in eine kleine Flamme (Sparflamme des Bunsenbrenners). Man beobachtet das Brennverhalten innerhalb und außerhalb der Flamme, das Abtropfen brennender oder geschmolzener Teile sowie den Geruch nach dem Verlöschen. Die Arbeitsfläche unter dem Brenner wird zum Auffangen von abtropfenden Substanzen mit einer Aluminiumfolie abgedeckt.

Tabelle 1.11 Löslichkeit, Schmelz- und Brennverhalten verschiedener Kunststoffe

Werkstoff	Löslichkeit in				Schmelzverhalten	Reaktion der Schwaden	Brennverhalten	Geruch der Schwaden
	Bzl	MC	EA	AC				
PE	u-q	u-q	u-q	u-q	I	n	IIb	paraffinartig, Kerze
PP	u-q	u-q	u-q	u	I	n	IIb	Mineralöl
PS	I	I	I	q	II	n	IIa+	Styrol, süßlich
SB	I	I	I	q	III	n	IIa+	Styrol, süßlich
SAN	q	q	I	I	III	a	IIa+	Styrol, süßlich
ABS	q	q	I	I	III	n (a, s)	IIa+	Styrol, süßlich
PVC-hart	q	q	q	q	III	ss	I	stechend, Salzsäure
PVC-w.	q	q	q	q	III	ss	I-II	stechend, Salzsäure
PTFE	u	u	u	u	V	ss	0	bei Rotglut stechend, HF

Werkstoff	Löslichkeit in				Schmelz- verhalten	Reaktion der Schwaden	Brenn- verhalten	Geruch der Schwaden
	Bzl	MC	EA	AC				
PMMA	l	l	l	l	IV	n	IIa	intensiv fruchtig
PC	q	l	q	q	I-II	n (s)	I	phenolartig
PET	u	q	q	u	II	s	IIb+	schwach fruchtig
CA	u	q	l-u	l	II	s	IIb	verbranntes Papier
CAB	q	l	l	l	II	s	IIb	leicht ranzig
POM	u	u	u	u	II	n	IIa	stark stechend
PPO	l	l	q	u	III	n	IIa	phenolartig-aromatisch
PA	u	u	u	u	II	a	IIb	verbranntes Haar, Horn
PUR	u	l	u	l	II	s	IIb	erstickend stechend
PSO	l	l	q	q	II	ss	I	phenolartig
PF	u	u	u	u	III	a (n)	0-I	phenolartig, süßlich
UF	u	u	u	u	III	a	0	stechend, nach Fisch
MF	u	u	u	u	III	a	0	nach verbrannter Milch
UP/CUP	u	q	q	q	II	n	IIa+	stechend, süßlich
EP	u	q	q	q	II	a od. n	IIa	fruchtig, frisch, phenolartig

Löslichkeit:
u: unlöslich
q: quellbar
l: löslich

Schmelzverhalten:
I: Schmelzen ohne Zersetzen
II: Schmelzen mit Zersetzen
III: Zersetzen ohne Schmelzen
IV: Zersetzen unter Verdampfen
V: kaum Veränderung

■ 1.3 Beispiel

Bild 1.7 zeigt eine aus geschäumtem Polystyrol (EPS) gefertigte Dämmung eines Turnhallendaches. Zwischen der Dämmung und der PVC-Abdeckung des Daches sollte sich eine Polyethylen-Folie befinden, die den direkten Kontakt des geschäumten Polystyrols mit der PVC-Abdeckung verhindern soll, da Weichmacher des PVC zu einer Schädigung des geschäumten Polystyrols führen können. An einem Orts-termin soll geklärt werden, ob diese Polyethylen-Folie vorhanden ist oder nicht.

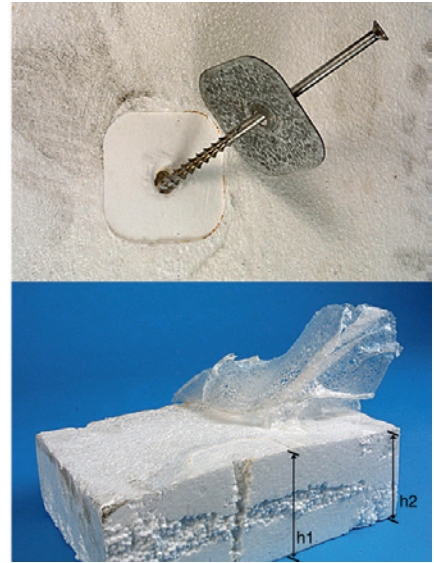


Bild 1.7 Dämmung eines Turnhallendaches (LKT)

■ 1.4 Normen

ASTM D 3171 (2015)

Bestimmung des Fasermassenanteils bei Harzbinder-Verbundstoffen durch Matrixersetzung.

DIN 28871

Luft- und Raumfahrt; Unidirektionalgelege-Prepreg aus Kohlenstofffaser und Epoxidharz; Technische Lieferbedingungen

DIN EN ISO 1172 (1998)

Textilglasverstärkte Kunststoffe – Prepregs, Formmassen und Lamine – Bestimmung des Textilglas- und Mineralfüllstoffgehalts; Kalzinierungsverfahren

DIN EN ISO 1183-1 (2013)

Kunststoffe – Verfahren zur Bestimmung der Dichte von nicht verschäumten Kunststoffen – Teil 1: Eintauchverfahren, Verfahren mit Flüssigkeitspyknometer und Titrationenverfahren

DIN EN ISO 1183-2 (2004)

Kunststoffe – Verfahren zur Bestimmung der Dichte von nicht verschäumten Kunststoffen – Teil 2: Verfahren mit Dichtegradienten-Säule

DIN EN ISO 1183-3 (2000)

Kunststoffe – Verfahren zur Bestimmung der Dichte von nicht verschäumten Kunststoffen – Teil 3 Gas-Pyknometer-Verfahren

DIN EN ISO 845 (2009)

Schaumstoffe aus Kautschuk und Kunststoffen – Bestimmung der Rohdichte

DIN EN ISO 5659-2 (2016)

Kunststoffe – Rauchentwicklung – Teil 2: Bestimmung der optischen Dichte durch Einkammerprüfung

DIN EN ISO 13927 (2015)

Kunststoffe – Einfache Prüfung der Wärmefreisetzung unter Anwendung eines kegelförmigen Strahlungsheizkörpers und einer Thermosäule als Detektor

DIN EN ISO 15970 (2014)

Erdgas – Messung der Eigenschaften – Volumetrische Eigenschaften: Dichte, Druck, Temperatur und Kompressibilitätsfaktor

DIN EN ISO 10093 (1999)

Kunststoffe – Brandprüfungen – Standard-Zündquellen

DIN EN ISO 15512 (2014)

Kunststoffe – Bestimmung des Wassergehaltes

DIN EN ISO 4589-2 (2016)

Kunststoffe – Bestimmung des Brennverhaltens durch den Sauerstoff-Index – Teil 2: Prüfung bei Umgebungstemperatur

DIN EN ISO 4589-3 (2016)

Kunststoffe – Bestimmung des Brennverhaltens durch den Sauerstoff-Index – Teil 3: Prüfung bei erhöhter Temperatur

■ 1.5 Verwendete Literatur

- [1] Braun, D. Erkennen von Kunststoffen – Qualitative Kunststoffanalyse mit einfachen Mitteln; 5. Aufl. Carl Hanser Verlag, München, 2012
- [2] Hellerich, W. Harsch, G. Werkstoff-Führer Kunststoffe, 9. Aufl. Carl Hanser Verlag, München, 2004
- Krause, A. Lange, A. Kunststoff-Bestimmungsmöglichkeiten, Carl Hanser Verlag, München 1972
- N.N. Einfache Möglichkeiten der Kunststoffbestimmung, Informationsschnitt, BASF Ludwigshafen 1989
- Riedel, G. Einfache Bestimmungsmethoden von Kunststoffen, 23. Seminar Schadensanalyse an Kunststoffen, LKT Universität Erlangen, 2016

■ 2.1 Einleitung

Unter der Dichte versteht man den Quotienten aus der Masse und dem, durch die äußeren Konturen des zu untersuchenden Körpers begrenzten, Volumen. Die Einheit ist kg/m^3 , meist wird aber g/cm^3 angegeben.

Diese Definition beinhaltet die in Kunststoffen häufig vorhandenen Inhomogenitäten, z.B. Hohlräume, Poren und andere Fehlstellen. Mit den vergleichsweise einfachen und kostengünstig durchführbaren Dichtebestimmungsverfahren lassen sich für folgende Bereiche der Kunststofftechnik wertvolle Aussagen treffen:

- **Schadensanalyse** (Verarbeitungsfehler, Identifizierung der Kunststoffart, Füll- und Verstärkungstoffe, Unterschiede im Kristallisationsgrad, Poren und Lunker)
- **Qualitätssicherung** (Granulate, Schäume, Bauteile)
- **Recycling** (Identifizierung, Trennung unterschiedlicher Kunststoffe)

Die **Dichte** von Kunststoffen ist abhängig von:

- chemischem Aufbau
- strukturellem Aufbau, Lunkern
- Zuschlagstoffen und Additiven
- Verarbeitungsbedingungen
- Temperatur
- Druck

Methoden:

- Schwimmverfahren
- Dichte aus Masse und Volumen (DIN 53420 für Schaumstoffe)
- Dichte nach dem Auftriebsverfahren (DIN 53479, Verfahren A)
- Dichte mit dem Pyknometer (DIN 53479, Verfahren B)
- Schwebeverfahren (DIN 53479, Verfahren C)
- Dichte mit dem Dichtegradienten-Verfahren (DIN 53479, Verfahren D)

Thermoplaste werden in der Schmelze verarbeitet und schwinden beim Abkühlen aufgrund von Phasenumwandlungen und thermischer Volumenkontraktion. Teilkristalline Thermoplaste (z.B. Polyolefine, Polyamide) kristallisieren und zeigen bei der drucklosen Verarbeitung einen hohen Volumenschrumpf von ca. 20 %, amorphe Thermoplaste (z.B. PS, PMMA, PC) gehen nach Unterschreiten der Glasübergangstemperatur in den glasartigen Zustand über und schrumpfen ca. 8 %. In der Schmelze hängt die Dichte zudem deutlich vom Druck ab. Reaktionsharze zeigen einen Volumenschrumpf bei der Aushärtung, aufgeteilt in einen chemischen Anteil aufgrund der Vernetzung der Moleküle und einen physikalischen Anteil aufgrund der Kontraktion bei der Abkühlung (Reaktionsschrumpf ca. 5 bis 9 % für UP-Harze, ca. 2 bis 3 % für EP-Harze).

Dabei ist zwischen der **Reindichte** oder Feststoffdichte ρ_F des Kunststoffes und der Rohdichte ρ_R eines Formteiles zu unterscheiden. Die Rohdichte, auch scheinbare, geometrische Dichte oder Raumgewicht genannt, ist die Dichte eines porösen Festkörpers basierend auf dem Volumen einschließlich der Porenräume. Das Gegenstück zur Rohdichte ist die Reindichte. Reindichte und Rohdichte nichtporöser Körper sind gleich. Der Quotient aus Roh- und Reindichte ist die **Porosität** ϕ (die relative Dichte ρ_{rel}). Die relative Dichte wird auch als Verdichtungsgrad in „Prozent der theoretischen Dichte“ bezeichnet und findet sowohl bei Pulvern und Granulaten als auch bei der Beurteilung von Sinterprozessen von Keramiken Einsatz.

Als **Schüttdichte** ρ_{Sch} , umgangssprachlich auch Schüttgewicht, bezeichnet man die Dichte eines Gemenges aus einem körnigen Feststoff (z.B. Pulver) und einem kontinuierlichen Fluid, welches die Hohlräume zwischen den Partikeln ausfüllt. Dabei dürfen sich die einzelnen Komponenten nicht ineinander lösen. Das Fluid kann auch Luft sein. Die unterschiedlich definierten Dichten eines gegebenen Materials stehen in folgender Größenrelation:



Feststoffdichte ρ_F > **Rohdichte** ρ_R > **Schüttdichte** ρ_{Sch}

Mit Hilfe der **Rohdichte** lassen sich durch fehlerhafte **Verarbeitungsbedingungen** entstandene, von außen am Formteil nicht sichtbare Hohlräume (Lunker, Poren), sowie eine ungenügende Verdichtung der Formmasse nachweisen. Es können auch Konstruktionsfehler sowohl des Bauteils als auch des Werkzeugs vorliegen, die eine lunkerfreie Bauteilherstellung erschweren. Ferner wird die Rohdichte zur **Identifizierung** einer Kunststoffart herangezogen, wobei zu berücksichtigen ist, dass sie durch Zuschlagstoffe erheblich verändert sein kann.

Andererseits kann bei bekannten Kunststoffen durch die Dichtebestimmung auf den **Gehalt von Füllstoffen** und Verstärkungsmitteln geschlossen werden. Die Dichte errechnet sich additiv aus den Volumenanteilen und Einzeldichten der Mischungspartner. Für technische Kunststoffe sind Füllgrade mit Füll- und Ver-

stärkungsstoffen von ca. 10 bis 60 Gew.-% üblich. Im Verpackungsbereich werden oft nur geringe Anteile an Füllstoffen zugesetzt, die die Dichte nur wenig verändern. Werden Kunststoffe gemischt (z.B. Blends wie PC/ABS, PC/PBT), kann die Dichte aufgrund von Mischungseffekten, z.B. einer Beeinflussung des Kristallisationsgrades, nicht additiv aus den Einzeldichten bestimmt werden. Näherungsweise Bestimmungen der Mischungszusammensetzungen mit Hilfe von Kalibrierreihen sind möglich.

Die Eigenschaften von **Schäumen**, wie z.B. Steifigkeit, Wärmeleitung, Rückstellvermögen, werden neben der Porenform von deren Dichte, d.h. dem Porenanteil, bestimmt. Die Dichte wird hier mit physikalischen oder chemischen Treibmitteln eingestellt.

Die Dichte von Thermoplasten, besonders den teilkristallinen, hängt deutlich von den **Verarbeitungsparametern** ab, vor allem von der Werkzeug- und der Masstemperatur. Rasche Abkühlung führt zu einer Erhöhung des freien Volumens und zu einer Behinderung der Kristallisation bei teilkristallinen Thermoplasten, d.h. zu einer Erhöhung der weniger geordneten, amorphen Anteile mit geringerer Dichte. Wegen des Zusammenhangs zwischen **Kristallisationsgrad** und Rohdichte kann die Dichte als Maß für die Kristallinität eines Materials herangezogen werden. Eine absolute Angabe des Kristallisationsgrades ist schwierig, da nur für wenige Thermoplaste die Einzeldichten der kristallinen und amorphen Anteile veröffentlicht wurden.

In folgender Tabelle 2.1 sind einige bekannte Werte exemplarisch angegeben.

Tabelle 2.1 Übliche Kristallisationsgrade und Dichten im vollständig kristallinen, amorphen und üblichen teilkristallinen Zustand verschiedener Thermoplaste

Werkstoff	üblicher Kristallisationsgrad [%]	Dichte ρ [g/cm ³]			
		kristallin	amorph	$\Delta\rho$	~üblich
PA 6	30 – 40	1,23	1,08	0,15	1,14
PA 66	35 – 45	1,24	1,07	0,17	1,15
PBT	40 – 50	–	–	–	1,31
PET	30 – 40	1,455	1,335	0,12	1,39
PE-HD	60 – 80	1,00	0,85	0,15	0,95
PE-LD	40 – 55	1,00	0,85	0,15	0,92
PP ataktisch	50 – 60	0,95	0,85	0,10	0,896
PP isotaktisch	70 – 80	0,95	0,85	0,10	0,905
POM-H	70 – 80	1,54	1,25	0,29	1,41
PTFE	60 – 80	2,35	2,00	0,35	2,10
PC	–	1,30	1,200	0,10	1,22
PS	–	1,11	1,050	0,06	1,05

Die Dichte ist daher auch nicht konstant über den Querschnitt eines Bauteils, sondern kann u. U. an den schneller abgekühlten Randbereichen deutlich geringer als im Bauteilinneren sein. Dieser Umstand kann zu inneren Spannungen im Bauteil oder ungenügenden Oberflächeneigenschaften führen. Der Kristallisationsgrad frisch hergestellter Bauteile erhöht sich bei der Lagerung (Nachkristallisation), bzw. kann durch nachträgliche Lagerung bei erhöhten Temperaturen noch weiter gesteigert werden (Tempern).

Ebenso können im Granulat Fehler wie z.B. Luft einschüsse aufgrund schlechter Entgasung oder bei der Compoundierung durch falsche Füllstoffanteile mit Hilfe von Dichtemessungen erkannt werden.

Für Fragestellungen des Recyclings sind neben der Entgasungsqualität bei der Granulierung vor allem Bestimmungen des Verunreinigungsgrades im Mahlgut von Bedeutung. Mit der Dichtentrennung können Gemische einzelner Kunststoffpartikel aufgetrennt werden.

■ 2.2 Dichtebestimmung verschiedener Formen

Bei einfach geformten oder aus Block-, Rund- bzw. Tafelmaterial geschnittenen Prüfobjekten ermittelt man das Volumen aus den Probenabmessungen, bei unregelmäßig geformten Teilen durch Flüssigkeitsverdrängung (Formel 2.1).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.1)$$

ρ Dichte der untersuchten Probe [g/cm³]

m Masse der Probe [g]

V Volumen der Probe [cm³]

Erforderliche Geräte

- Analysewaage
- Längenmessgerät (Messschieber)
- ggf. Pyknometer zur Volumenbestimmung

Die Probengröße richtet sich nach Art und Größe des Formteils und dem gewünschten Dichtemessverfahren. Bei allen Verfahren ist auf eine sorgfältige Präparation und Lunkerfreiheit zu achten.

Probekörper, deren Dichte sich bei der Prüfung (z.B. durch Wasseraufnahme) so stark verändert, dass die Veränderung größer als die erforderliche Genauigkeit ist,

müssen vor der Messung nach der entsprechenden Produktspezifikation konditioniert werden.

Neben der konstanten Temperatur während der Dichtemessung sind an der Probenoberfläche anhaftende Luftbläschen die größten Einflussfaktoren. Eine Luftblase von ~ 2 mm Durchmesser verursacht bereits einen Auftrieb von $\sim 0,42$ g. Luftblasen müssen aus diesem Grunde durch Verdrängung mit einem Stäbchen oder durch Anlegen eines Unterdruckes z.B. in einem Exsikkator mit einer Wasserstrahlpumpe beseitigt werden. Eine Temperaturänderung um 1°C verursacht bei Schaumstoffen eine Dichteänderung um $0,02\%$ bei Wasser und von $0,1\%$ bei Iso-Propanol.

Granulat

Bei transparenten Granulaten werden lunkerfreie Körner verwendet. Bei undurchsichtigen Granulaten oder solchen mit sichtbaren Lunkern wird das zu prüfende Granulatkorn mit Hilfe eines scharfen Messers (Rasierklinge, Skalpell) zunächst längs halbiert und unter Verwendung einer Lupe oder des Mikroskops auf Lunkerfreiheit überprüft. Aufgrund des hohen Aufwandes und der Unsicherheiten bei Granulaten mit Hohlräumen kann ein zusätzlicher Verarbeitungsschritt in Form von Aufschmelzen mit anschließender definierter Abkühlung (z.B. im Laborextruder) in Betracht gezogen werden. Es ist jedoch nachzuprüfen, ob diese zusätzliche Vorbehandlung die Dichte des Materials beeinflusst.

Bei glasfaserverstärkten und gefüllten Kunststoffen ist die Dichte wegen des schwankenden Füllstoffgehalts mit einer höheren Streuung verbunden.

Formteile

Das Formteil wird in kleine Abschnitte zerteilt, ohne die Trennfläche dabei zu erwärmen. Die Probekörper müssen eine geeignete Größe haben, damit sich ein ausreichender Abstand zwischen Probekörper und Eintauchbehälter ergibt. Die Masse sollte mindestens 1 g betragen.

Bei Spritzgussteilen kann es sinnvoll sein, die Dichte an der Oberflächenschicht und im Kern getrennt zu bestimmen, insbesondere wenn die Teile mit kaltem Werkzeug gespritzt wurden. Bei dünnwandigen Teilen ist es jedoch schwierig, zwischen Kern- und Oberflächenschichten zu unterscheiden.

Schaumstoffe

Die Rohdichte von Schäumen wird vorzugsweise über das Gewicht eines geometrisch einfachen Körpers mit bekanntem Volumen bestimmt. Der Probekörper ist so zuzuschneiden, dass die ursprüngliche Zellstruktur des Werkstoffes nicht verformt wird. Der Probekörper sollte unter Berücksichtigung des vorhandenen Messgerätes so groß wie möglich sein und in der äußeren Form dem Ausgangsmaterial

entsprechen. Für harte Schaumstoffe soll die Gesamtoberfläche des Probekörpers mindestens 100 cm^2 betragen. Für halbharte und weiche Schaumstoffe soll das Probekörpervolumen mindestens 100 cm^3 betragen. Wird an harten Schaumstoffen die Stoffdichte an Probekörpern bestimmt, die aus einem großen Muster herausgeschnitten wurden, dann muss das Verhältnis von der mit einer Schmelzhaut behafteten Fläche zum Gesamtvolumen bei Probekörper und Muster gleich sein.

Flüssigkeiten

Flüssigkeiten müssen vor der Messung auf eingeschlossene Blasen hin untersucht werden. Beim Entfernen von evtl. vorhandenen Luftblasen und einem Anlegen eines Unterdrucks ist der dadurch verringerte Siedepunkt der Prüfflüssigkeit zu beachten.

Folien

Als Proben dienen Abschnitte der Größe ca. $4 \times 4 \text{ mm}$, die mit einer Pinzette in die Prüfflüssigkeit getaucht werden. Zur besseren Erkennbarkeit sollten sie markiert, oder durch unterschiedliche Formen differenziert werden.

■ 2.3 Bestimmungsverfahren der Rohdichte

Die meisten Verfahren der Dichtebestimmung beruhen auf dem **Archimedischen Prinzip**, welches bereits vor über 2000 Jahren von dem griechischen Gelehrten Archimedes entdeckt wurde. Es besagt, dass die Auftriebskraft eines Körpers in einem Medium genauso groß ist wie die Gewichtskraft des vom Körper verdrängten Mediums. Das Archimedische Prinzip gilt in allen Fluiden, d. h. in Flüssigkeiten und Gasen.

Neben einer ersten Orientierung mittels des Schwimmverfahrens sind in DIN EN ISO 1183 die für Kunststoffe allgemein bzw. in DIN EN ISO 845 für Schaumstoffe geltenden Prüfmethoden zur Dichtebestimmung beschrieben. Eine Zusammenfassung der im Weiteren vorgestellten Messverfahren für verschiedene Proben ist in folgender Tabelle 2.2 dargestellt:

Tabelle 2.2 Vergleich von Dichtemessverfahren

¹⁾ Wiederholbarkeit = Quantitative Abweichung von Messwerten, die unter wiederholbaren und definierten Bedingungen ermittelt wurden

²⁾ in DIN EN ISO – Teil 3 angenommener Wert aufgrund fehlender Rundversuche

Proben	Verfahren	Wiederholbarkeit ¹⁾ [g/cm ³]	Bemerkung	Norm
Festkörper/Bauteile	Eintauchverfahren	0,005	schnelle Methode	DIN EN ISO 1183-1 Verfahren A
	Titrationverfahren	(0,1 %) ²⁾	kostengünstig	DIN EN ISO 1183-1 Verfahren C
	Gaspyknometer	(1,7 %)	gut geeignet für raue Oberflächen	DIN EN ISO 1183-3
	Volumenmessung	–	kein Luftblasenproblem kostengünstig, schnell	–
Folien	Gradientensäule	0,0005	sehr genau, nur kleine Probenstücke (~ 15 mm) verwendbar	DIN EN ISO 1183-2
	Titrationverfahren	0,005	kostengünstig	DIN EN ISO 1183-1 Verfahren C
	Eintauchverfahren	(0,1 %) ²⁾	Schnelle Methode, Probenmengen von mind. 1 g notwendig	DIN EN ISO 1183-1 Verfahren A
	Gaspyknometer	0,001	mind. 2/3 des Kammervolumens sollten von der Probe ausgefüllt sein	DIN EN ISO 1183-3
	Flüssigpyknometer	–	variabel durch verschiedene Pyknometergrößen, aufwendig	DIN EN ISO 1183-1 Verfahren B
Granulate/ Pulver	Flüssigpyknometer	0,001	bei Lufteinschlüssen im Granulat, ggf. aufschneiden → dann aber besser Gaspyknometer	DIN EN ISO 1183-1 Verfahren B
	Gaspyknometer	(0,1 %) ²⁾	Vorteil: Registrierung der Dichteverteilung untereinander möglich	DIN EN ISO 1183-3

Tabelle 2.2 Vergleich von Dichtemessverfahren (Fortsetzung)

Proben	Verfahren	Wiederholbarkeit ¹⁾ [g/cm ³]	Bemerkung	Norm
	Titrationsverfahren	0,005	einfach, u. U. erhebliches Luftblasenproblem	DIN EN ISO 1183-1 Verfahren C
	Gradientensäule	0,0005	Luftblasen, Vorteil: Dichtevergleich untereinander	DIN EN ISO 1183-2
	Schüttdichte	–	Angabe in g/ml, oft Probleme mit statischer Aufladung	DIN EN ISO 60
	Stopfdichte	–	Angabe in g/ml, für Formmassen, die nicht geschützt werden können	DIN EN ISO 61
Schaumstoffe	Volumenmessung	(1,7 %)	kostengünstig, schlecht reproduzierbar	DIN EN ISO 845
Flüssigkeiten	Tauchkörper	0,002	schnell, unkompliziert	DIN EN ISO 53217-3
	Flüssigpyknometer	0,001	sehr genau	DIN EN ISO 1183-1, Verfahren B

2.3.1 Schwimmverfahren – Orientierungsmethode

Zur ersten Orientierung dient das Schwimmverfahren in einem hohen Becherglas (ca. 50 ml). Dazu wird die Probe in verschiedene Flüssigkeiten bekannter Dichte eingelegt und beobachtet, ob sie auf der Flüssigkeit schwimmt oder sinkt. Als Prüfflüssigkeiten können die in Tabelle 2.3 aufgeführten Salzlösungen und organischen Flüssigkeiten verwendet werden.

Tabelle 2.3 Prüfflüssigkeiten zur näherungsweisen Bestimmung der Dichte

Prüfflüssigkeiten	Dichte ρ [g/cm ³]
Aceton	0,721
Ethanol	0,79
Isopropanol	0,79
Wasser	1,00
Methylenchlorid	1,34
gesättigte Magnesiumchloridlösung, ca. 32 % Gew.-%	1,34

Prüfflüssigkeiten	Dichte ρ [g/cm ³]
gesättigte Natriumchloridlösung (= Kochsalzlösung), ca. 26 % Gew.-%	1,2
gesättigte Natriumbromidlösung	1,41
gesättigte Calciumnitratlösung	1,60
Trichlorethylen	1,47
Chloroform	1,50
Perchlorethylen	1,62
gesättigte Zinkchloridlösung, 61 Gew.-%	2,01
Dijodmethan	3,33

Zu beachten ist, dass Chlorkohlenwasserstoffe viele Kunststoffe auflösen oder auflösen. Deshalb sollte die Probe sofort nach Eingabe in die Prüfflüssigkeit beobachtet werden. Zur Herstellung einer gesättigten Lösung bringt man chemisch reines $ZnCl_2$ oder $MgCl_2$ portionsweise unter Schütteln oder Rühren in destilliertes Wasser, bis es sich bei weiterer Zugabe nicht mehr löst und am Boden absetzt. Man beachte, dass der Lösevorgang relativ langsam stattfindet und die gesättigten Lösungen dickflüssig werden.

Für die Herstellung von einem Liter gesättigter Lösung benötigt man etwa 1575 g $ZnCl_2$ bzw. 475 g $MgCl_2$. Beide Lösungen sind hygroskopisch, so dass sie in verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden sollten.

Bei der Messung können Fehler durch mangelhafte Benetzung, besonders bei pulverigen, körnigen Formmassen und am Prüfobjekt haftenden Luftblasen (die unbedingt entfernt werden müssen) auftreten. Bei Messungen an solchen Schüttgütern kann durch Anlegen von Vakuum (aus einer Wasserstrahlpumpe an einen Exsikkator, in dem das Probengefäß steht) die anhaftenden Gasblasen entfernt werden. Bei Verdünnungsreihen wird mit Prüfflüssigkeiten begonnen, die eine deutlich geringere Dichte aufweisen, so dass die Proben in der Flüssigkeit absinken. Bei Zugabe der schwereren Flüssigkeit steigen die Proben nach oben.

Zur Kontrolle der Flüssigkeitsdichten werden Aräometer eingesetzt. Im Allgemeinen benutzt man Aräometer im Bereich zwischen 0,63 und 2,00 g/cm³. Die Messunsicherheit beträgt je nach Spindel typischerweise 1×10^{-3} g/cm³ bis bestenfalls 1×10^{-4} g/cm³.

Offenporige Schaumstoffe saugen sich mit Flüssigkeit voll. Es ist weiterhin zu beachten, dass die Dichte z.B. aufgrund lokal unterschiedlichen Füllstoffgehalts oder eines differierenden Kristallisationsgrades gewissen Schwankungen unterworfen ist.

Die Beachtung der Vorschriften für den Umgang mit organischen Lösemitteln und Schwermetallsalzen ist selbstverständlich. Die Abfälle müssen ordnungsgerecht entsorgt werden. Unschädliche Lösemittel wie z.B. Kochsalzlösungen oder Ethanol-Wasser-Gemische sollten bevorzugt eingesetzt werden.

2.3.2 Bestimmung der Flüssigkeitsdichte mit Tauchkörperverfahren [DIN EN ISO 2811-2]

Für die Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten werden auch Tauchkörper (Kugeln oder andere rotationssymmetrische Körper) verwendet. Vor allem aufgrund der einfachen Reinigung ist dieses Verfahren für sehr zähflüssige, schwer zu reinigende Proben oder für Duroplaste geeignet. Ein Gefäß wird mit dem zu prüfenden Erzeugnis gefüllt und auf eine überschalige Waage gestellt. Aus der Masse vor und nach dem Eintauchen des Tauchkörpers wird die Dichte berechnet, Bild 2.1.

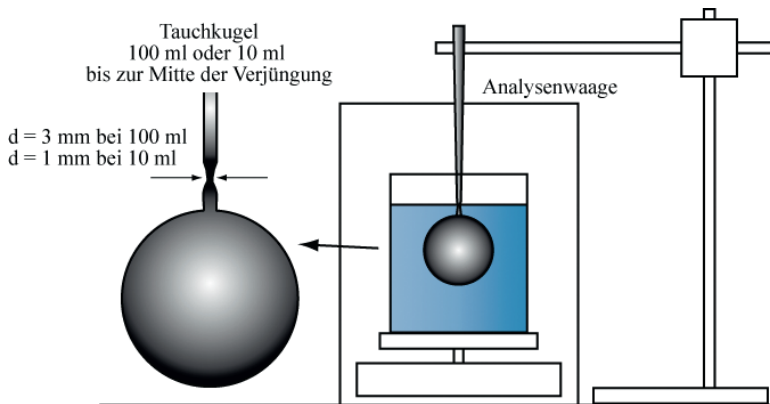


Bild 2.1 Bestimmung der Dichte nach dem Tauchkörperverfahren

Es sind Tauchkörper aus einem gegen die Prüfflüssigkeit beständigen Metall, z. B. aus einer Kupfer-Zink-Legierung (Messing), nicht rostendem, austenitischem Stahl oder Aluminium, mit dem Bezugsvolumen 100 ml oder 10 ml zweckmäßig. Das Volumen des Tauchkörpers ist regelmäßig zu kalibrieren. Nach Korrektur des Volumenausdehnungskoeffizienten des Tauchkörpers kann dieses Verfahren auch bei anderen Temperaturen eingesetzt werden.

Die Dichte einer Flüssigkeitsprobe in g/ml wird bei der Prüftemperatur T nach folgender Gleichung berechnet:

$$\rho = \frac{W_1 - W_2}{V} + \rho_L \quad (2.2)$$

- ρ Dichte der Flüssigkeit [g/ml]
 W_1 Wägewert des mit der Probe gefüllten Messgefäßes vor dem Eintauchen des Tauchkörpers [g]
 W_2 Wägewert des mit der Probe gefüllten Messgefäßes nach dem Eintauchen des Tauchkörpers [g]
 V Volumen des Tauchkörpers bis zur Mitte der Verjüngung des Haltestabes [ml]
 ρ_L Dichte der Luft, $\rho_L = 0,0012$ g/ml

2.3.3 Trennung von Kunststoffgemischen mit dem Schwimm-Sink-Verfahren [DIN EN ISO 1183-1]

Das Verhalten in Flüssigkeiten kann zu einer Trennung von Kunststoffen herangezogen werden. Zum Beispiel können mit Wasser Kunststoffe mit einer Dichte größer oder kleiner 1 getrennt werden. Unverstärkte Polyolefine (PE und PP) haben eine geringere Dichte als Wasser (kleiner 1 g/cm³) und schwimmen somit in Wasser auf, alle anderen Kunststoffe sinken im Wasser. Das Wasser muss evtl. mit einem Netzmittel entspannt werden.

Neben Wasser können weitere Flüssigkeiten bekannter Dichte zur Trennung verwendet werden. Als Prüfflüssigkeiten können die in Tabelle 2.4 aufgeführten Salzlösungen und organischen Flüssigkeiten verwendet werden.

Tabelle 2.4 Prüfflüssigkeiten zur Dichtebestimmung

Prüfflüssigkeit	Dichte ρ [g/cm ³]
Wasser	1,00
ges. Natriumchloridlösung (~26 Gew.-%)	1,20
Glycerin	1,26
ges. Magnesiumchloridlösung (~32 Gew.-%)	1,34
Trichlorethylen	1,47
Perchlorethylen	1,62
ges. Zinkchloridlösung (~61 Gew.-%)	2,01
Dijodmethan	3,33

Bei Verdünnungsreihen wird mit Prüfflüssigkeiten begonnen, die eine deutlich geringere Dichte als die Proben aufweisen. Dabei sinken die Proben in der Flüssigkeit ab. Bei Zugabe einer schwereren Flüssigkeit steigen die Proben nach oben (siehe auch Bild 1.6 in Kapitel „Einfache Bestimmungsmethoden“).

Bei der Erfassung können Fehler durch mangelhafte Benetzung und am Prüfobjekt haftende Luftblasen auftreten. Durch Füll- und Verstärkungsstoffe (Glasfasern, Kreide, Treibmittelzusätze usw.) verändert sich die Dichte des Ausgangsmaterials. Lunker im Bauteilinneren oder in Granulatkörnern können das Ergebnis verfälschen. Durch Trennen der Probe kann das Innere hinsichtlich vorhandener Lunker bewertet werden. Sollten Lunker vorhanden sein, empfiehlt es sich, einen Span abzutrennen.

Zur ersten Orientierung bzw. Erkennung von Verunreinigungen und zur Ermittlung der Mischungszusammensetzung von Schüttgütern (z. B. Anteil PP im PE-HD-Mahlgut) dient das „Schwimmverfahren“ in einem hohen Becherglas (ca. 100 ml) oder schlanken Messzylinder. Dazu wird die Probe in Flüssigkeiten unterschiedlicher, bekannter Dichte eingelegt und beobachtet, ob sie auf der Flüssigkeit schwimmt oder sinkt oder ob schwerere oder leichtere Anteile enthalten sind.

Beispiel: Die aus dem „Gelben Sack“ aussortierte Becherfraktion (PP oder PS) wird in einer Waschscheidmühle zerkleinert, in einer Schwimm-Sink-Anlage in eine PS- und eine PP-Fraktion aufgeteilt, von Fremdstoffen wie zerkleinerten Aluminiumdeckelchen, PVC- und PET-Anteilen getrennt und zu einem Granulat aufbereitet. Zur Auslegung der Trennanlage, des Schmelzefilters und zur Bestimmung der Qualität will nun der Aufbereiter wissen, wie viele Verunreinigungen im Ausgangsmahlgut vorhanden sind. Die Vorgehensweise und Ergebnisse sind in Bild 2.2 dargestellt.

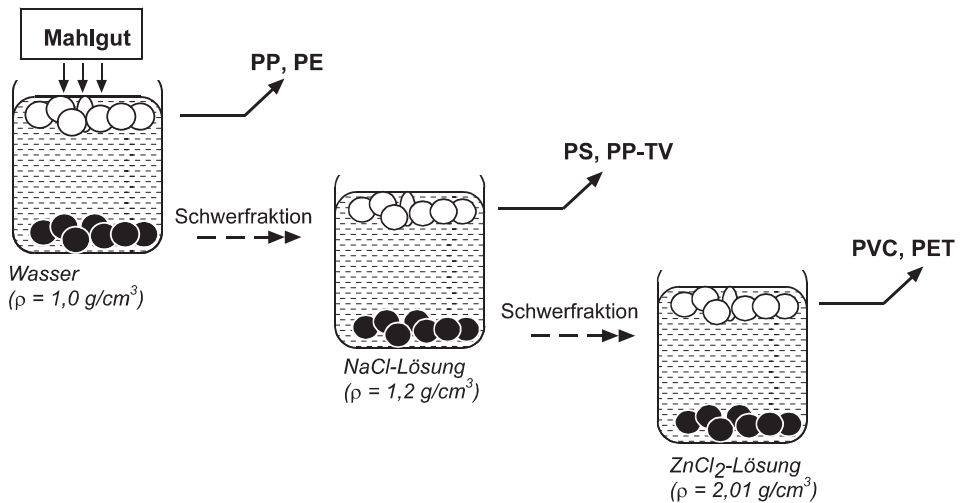


Bild 2.2 Analyse der Zusammensetzung einer sortierten PP-Becherfraktion mit Hilfe des Schwimm-Sink-Verfahrens (Gelber Sack, DSD)

Das Mahlgut wird mit Wasser, das ein wenig Spülmittel enthält, versetzt. Es muss immer in ausreichend großen Behältern und mit so viel Flüssigkeit gearbeitet werden, dass sich nur eine dünne Mahlgutschicht am Boden und an der Oberfläche des Gefäßes befindet, um so ein Absinken oder Aufsteigen nicht zu verhindern. Die an der Wasseroberfläche schwimmende Fraktion besteht aus PE und PP (Dichte $< 1 \text{ g/cm}^3$).

Der am Boden des Wassergefäßes zurückgebliebene Rückstand wird ebenfalls abgetrennt und in eine gesättigte Kochsalzlösung (Dichte = $1,2 \text{ g/cm}^3$) überführt. Die Dichte kann mit einem Aräometer genau bestimmt werden. Die Mahlgutpartikel aus größtenteils PS und wenig PP-TV schwimmen an der Oberfläche der Flüssigkeit, und nur die schwereren PVC- und PET-Anteile sowie Al-Verunreinigungen sinken ab. Durch Verbrennen und Analyse der Verbrennungsgase mit einem feuchten Indikatorpapier wurde festgestellt, dass es sich um eine Mischung aus PVC und PET handelt (PVC: saure Reaktion der Brandgase, PET: neutrale Reak-

tion). Der abgesunkene Anteil wird abgetrennt und ausgewogen. Die Menge der Aluminiumdeckel wird bestimmt, indem der Rückstand in einer ausreichenden Menge an gesättigter ZnCl_2 -Lösung (oder anderen Lösungen mit einer Dichte $> 1,5 \text{ g/cm}^3$) eingerührt wird. Die schweren Al-Partikel sinken ab und werden abgetrennt.

Störende Verunreinigungen sind Textilfasern, beschichtete Kunststoffe, Werkstoffverbunde, geschäumte Kunststoffe usw., die aufgrund anhaftender Luftblasen oder unbekannter Dichten nicht eindeutig bestimmten Fraktionen zugeordnet werden können.

2.3.4 Bestimmung der Rohdichte nach dem Auftriebsverfahren [DIN EN ISO 1183-1]

Die folgenden Methoden beruhen auf dem Archimedes-Gesetz, das besagt, dass die scheinbare Masse eines Körpers in einer Flüssigkeit um so viel kleiner ist, als die Masse der verdrängten Flüssigkeit.

Die Methode nach dem Auftriebsverfahren eignet sich für **Halbzeuge und Fertigteile**.

Die Probe wird zunächst an Luft (m_L) gewogen, dann an einem dünnen Draht hängend in der Flüssigkeit (m_F). Die Dichte der Prüfflüssigkeit (ρ_F) wird mit einem Aräometer bestimmt und ist vor jeder Messung zu überprüfen: da die Dichte deutlich von der Temperatur abhängt. Auf anhaftende Luftblasen muss besonders geachtet werden.

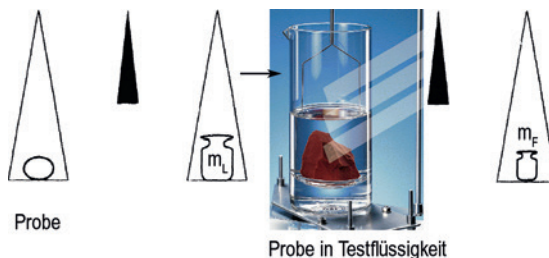


Bild 2.3 Bestimmung der Dichte nach dem Auftriebsverfahren [Halbzeuge, Fertigteile (Wiederholbarkeit $0,002 \text{ g/cm}^3$)] (Hydrostatisches Wiegen)



Differenz $m_L - m_F$ = Masse der verdrängten Testflüssigkeit

Die Dichte der untersuchten Probe wird nach folgender Formel berechnet:

$$\rho_K = \frac{m_L}{m_L - m_F} + \rho_F \quad (2.3)$$

- ρ_K Dichte der untersuchten Probe [g/cm³]
 m_L Masse der Probe in der Luft [g]
 m_F Masse der Probe in der Flüssigkeit [g]
 ρ_F Dichte der verwendeten Flüssigkeit [g/cm³]

Die Temperatur der Prüfflüssigkeit beträgt (20 +/- 0,1) °C oder (23 +/- 0,1) °C. Ist die Genauigkeit des Ergebnisses auf drei wertanzeigende Ziffern ausreichend, so ist eine Temperierung der Prüfflüssigkeit auf +/- 1 °C ausreichend.

Die Dichte der Probe kann nicht genauer bestimmt werden als die Genauigkeit, mit der die Dichte der Flüssigkeit angegeben wird. Die Wiederholbarkeit liegt bei 0,002 g/cm³.

Erforderliche Geräte:

- Analysewaage, Fehlergrenze 0,0001 g
- Aräometer, Skalenwert 0,0005 g/cm³
- Prüfflüssigkeit

2.3.4.1 Bestimmung der Rohdichte mit dem Flüssigkeitspyknometer [DIN EN ISO 1183-1]

Mit einem Pyknometer wird die Dichte von beliebig geformten Festkörpern und Flüssigkeiten bestimmt.

2.3.4.2 Messprinzip des Pyknometers

Durch genaue Bestimmung des Volumens und des Gewichts der Prüflinge unter Verwendung eines Pyknometers, dessen Volumen konstant und Gewicht bekannt ist, kann die Dichte von Flüssigkeiten und Festkörpern bestimmt werden. Dabei wird im Prinzip wie folgt vorgegangen, Bild 2.4.

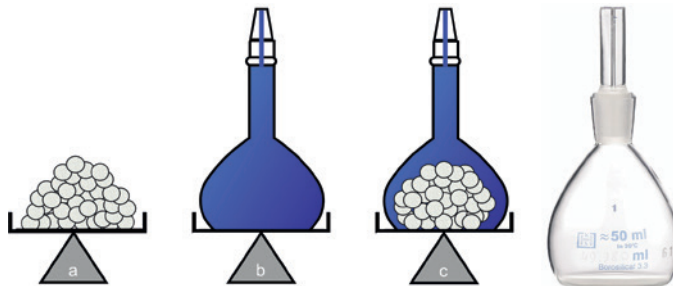


Bild 2.4 Bestimmung der Dichte mit einem Pyknometer mit definiertem Inhalt [Granulate, Pulver (Wiederholbarkeit 0,005 g/cm³)]

Zunächst wird das saubere und trockene Pyknometer leer gewogen. Anschließend wird die Probe in das Pyknometer eingebracht und beide zusammen gewogen. Dann wird das Pyknometer mit den Proben mit der definierten Prüfflüssigkeit bis zur Ringmessmarke aufgefüllt und wieder gewogen. Danach wird das Pyknometer geleert, gesäubert und ganz mit der Prüfflüssigkeit gefüllt und gewogen.

Dabei ist zu berücksichtigen:

- das Pyknometer muss bei seiner Benutzung völlig sauber sein;
- seine Leermasse und sein Leervolumen müssen bekannt sein, ggf. bestimmt werden;
- das Pyknometer muss so voll sein, dass die blasenfreie Mess- oder Prüfflüssigkeit beim Einsetzen des Stopfens durch die Kapillare nach außen dringt;
- das Pyknometer mit Inhalt wird äußerlich gereinigt und in einem Wasserbad bis zur gewünschten Temperatur gleichmäßig erwärmt;
- nach dem Entfernen aus dem Bad wird das Pyknometer äußerlich gereinigt und ggf. gewogen.

Die Temperatur der Prüfflüssigkeit beträgt besonders bei Messungen nach Norm $(20 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ oder $(23 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. Ist die Genauigkeit des Ergebnisses auf drei wertanzeigende Ziffern ausreichend, so ist eine Temperierung der Prüfflüssigkeit auf $\pm 1^\circ\text{C}$ genügend.

Die Prüfung wird mindestens dreimal durchgeführt und es wird ein Mittelwert mit drei Dezimalstellen errechnet. Die Dichte der Probe kann nicht genauer bestimmt werden als die Genauigkeit, mit der die Dichte der Flüssigkeit angegeben wird. Die Wiederholbarkeit liegt bei $0,005 \text{ g/cm}^3$.

Nach der Methode nach DIN EN ISO 1183 – Teil 1 – Verfahren B – Verfahren mit Flüssigkeitspyknometer, wird die Masse der untersuchten Probe durch Wiegen, das Volumen mit Hilfe eines Flüssigkeitspyknometers bestimmt. Das Flüssigkeitspyknometer ist ein meist birnenförmiges Wäge-Fläschchen mit Schliffstopfen, der mit einer Kapillarbohrung versehen ist. Der genau definierte Rauminhalt, 10, 25 oder 50 cm^3 , wird mit der zu prüfenden Flüssigkeit bis zum Ende der Kapillare bei der bestimmten Temperatur zugefüllt und dann gewogen. Während Aräometer vorwiegend zu Übersichtsmessungen dienen, werden mit Pyknometern höhere Genauigkeiten erreicht.

Dieses Verfahren eignet sich für die Messung von Flüssigkeiten und Proben in Form von Pulver, Granulat oder Flocken. Zum Wiegen ist eine Analysenwaage mit einer Genauigkeit von mind. $0,1 \text{ mg}$ notwendig.

2.3.4.3 Probenpräparation

Die Probengröße wird durch deren Art und Größe, deren Handhabbarkeit und die Größe des Pyknometers bestimmt. Es ist auf eine materialschonende und sorgfältige Präparation, bei der Bestimmung der Reindichte auf Lunkerfreiheit zu achten.

Probekörper, deren Dichte sich bei der Prüfung (z.B. durch Wasseraufnahme) so stark verändert, dass die Veränderung größer als die erforderliche Genauigkeit ist, müssen vor der Messung nach der entsprechenden Produktspezifikation konditioniert werden.

Neben der konstanten Temperatur während der Dichtemessung sind an der Probenoberfläche anhaftende Luftbläschen die größten Einflussfaktoren. Eine Luftblase von ~ 2 mm Durchmesser verursacht bereits einen Auftrieb von $\sim 0,42$ g. Luftblasen müssen aus diesem Grunde durch Verdrängung mit einem Stäbchen oder durch Anlegen eines Unterdruckes, z.B. in einem Exsikkator, mit einer Wasserstrahlpumpe beseitigt werden. Eine Temperaturänderung um 1°C verursacht eine Dichteänderung um 0,02 % bei Wasser und von 0,1 % bei Iso-Propanol.

2.3.4.4 Messung

Prüfflüssigkeit, Volumen und Gewicht

- das leere, trockene Pyknometer wird mit dem Stopfen gewogen, m_0 ;
- das Pyknometer wird bis zum Überlaufen mit Wasser gefüllt;
- das Pyknometer wird ohne Stopfen temperiert – der Flüssigkeitsstand eingehalten;
- der Stopfen wird aufgesetzt, die aus der Kapillare austretende Flüssigkeit entfernt, das gesamte System gewogen als m_1 ;
- aus m_0 und m_1 ergibt sich das Gewicht des Wassers, $m_W = m_1 - m_0$;
- daraus ergibt sich das genaue Volumen des Pyknometers V_p :

$$V_p = (m_1 - m_0) / \rho_W;$$
- $\rho_W = 0,9982 \text{ g/cm}^3$ [Dichte des Wassers bei 20°C]
- das Pyknometer wird mit flüchtigem Lösemittel (Ethanol; Methanol; Aceton) ausgespült und Pressluft ausgeblasen;
- das Pyknometer wird bis zum Überlaufen mit der vorgesehenen Prüfflüssigkeit gefüllt und temperiert;
- der Stopfen wird aufgesetzt mit überlaufender Prüfflüssigkeit;
- das System wird gewogen, m_2 ;
- aus der Differenz m_2 und dem leeren Pyknometer m_0 ergibt sich das Gewicht der Prüfflüssigkeit m_p , die durch das Pyknometervolumen V_p dividiert die Dichte ρ_p der Prüfflüssigkeit ergibt.

Feste Kunststoffproben

- In das trockene, leere und gewogene Pyknometer werden die festen gewogenen Kunststoffproben, m_s , eingegeben und das gesamte System gewogen;
- die Prüfflüssigkeit mit der Dichte ρ_p , wird eingefüllt, Luftbläschen evtl. im evakuierten Exsikkator entfernt;
- das System wird im Flüssigbad temperiert und ggf. nachgefüllt.

Die Dichte der Kunststoffproben beträgt dann:

$$\rho_s = m_s \cdot \rho_p / (m_1 - m_2) \quad (2.4)$$

ρ_s	Dichte der Kunststoffproben
m_s	Gewicht Pyknometer incl. Kunststoffproben
ρ_p	Dichte Prüfflüssigkeit
m_1	Gewicht Pyknometer + Wasser gef.
m_2	Gewicht Pyknometer + Prüfflüssigkeit

Erforderliche Geräte:

- Analysewaage, Fehlergrenze 0,0001 g
- Pyknometer, geeicht
- Prüfflüssigkeit

2.3.5 Bestimmung der Rohdichte nach dem Titrationsverfahren [DIN EN ISO 1183-1]

Zwei Flüssigkeiten verschiedener Dichte werden so gemischt, dass die Probe im Flüssigkeitsgemisch schwebt. Die Dichte des Gemisches wird mit einem Aräometer bestimmt. Sie ist gleich der Dichte ρ_R der Probe.

Von der Eintauchflüssigkeit mit der niedrigeren Dichte werden mit einem Messkolben 100 ml abgemessen und in einem Flüssigkeitsbad auf $25\text{ °C} \pm 0,5\text{ °C}$ temperiert. Danach werden die Probekörperstücke zugegeben und sollten auf den Boden des Messgefäßes fallen. Auch hier ist wieder auf Blasenfreiheit zu achten. Nun wird die Flüssigkeit höherer Dichte mit einer Bürette tropfenweise zugegeben. Mit einem Glasstab muss die Dichte des Gemisches langsam gerührt werden, wobei die Bildung von Luftblasen zu vermeiden ist.

Die zugegebene Menge Flüssigkeit höherer Dichte wird abgelesen, wenn der Prüfkörper nach dem Rühren innerhalb 1 min schwebend in einer Position verharret.

In DIN EN ISO 1183-1 Anhang A vorgeschlagene Flüssigkeitspaarungen sind in Tabelle 2.5 aufgeführt. Prüfflüssigkeiten für Kunststoffe mit $\rho_R < 1,0\text{ g/cm}^3$ sind Ethanol-Wasser-Gemische; mit $\rho_R > 1,0\text{ g/cm}^3$ wässrige Zinkchlorid-, Magnesiumchlorid- oder Kochsalzlösungen.

Tabelle 2.5 Flüssigkeitspaare für Verfahren C (Teil 1) und Dichtegradienten-Säule (Teil 2) nach DIN EN ISO 1183-1 und -2

	Flüssigkeitspaarung	Dichtebereich [g/cm ³]
Teil 1 – Titration	Methanol/Benzylalkohol	0,79 bis 1,05
	Isopropanol/Wasser	0,79 bis 1,00
	Isopropanol/Diethylenglykol	0,79 bis 1,11
	Ethanol/Wasser	0,79 bis 1,00
	Toluol/Kohlenstofftetrachlorid	0,87 bis 1,60
	Wasser/wässrige Natriumbromidlösung	1,00 bis 1,41
	Wasser/wässrige Calciumnitratlösung	1,00 bis 1,60
Teil 2 – Dichte- gradient	Ethanol/wässrige Zinkchloridlösung	0,79 bis 1,70
	Kohlenstofftetrachlorid/ 1,3-Dibrompropan	1,60 bis 1,99
	1,3-Dibrompropan/Ethylenbromid	1,99 bis 2,18
	Ethylenbromid/Bromoform	2,18 bis 2,89
	Kohlenstofftetrachlorid/Bromoform	1,60 bis 2,89
	Isopropanol/Methylglykolacetat	0,79 bis 1,00

Während einer Titration kann die Dichte mehrerer Proben bestimmt werden, sofern sie in Form oder Farbe zu unterscheiden sind.

Bei jedem Flüssigkeitspaar muss der funktionelle Zusammenhang zwischen Menge der Flüssigkeit mit der höheren Dichte und der Dichte festgestellt und graphisch dargestellt werden. Dabei gilt:

$$\rho_{ges} = \frac{(\rho_1 \cdot V_1) + (\rho_2 \cdot V_2)}{V_1 + V_2} \quad (2.5)$$

ρ_{ges} Dichte des Flüssigkeitsgemisches [g/cm³]

ρ_1 Dichte der Flüssigkeit 1 [g/cm³]

ρ_2 Dichte der Flüssigkeit 2 [g/cm³]

V_1 Volumen der Flüssigkeit 1 [cm³; ml]

V_2 Volumen der Flüssigkeit 2 [cm³; ml]

Anhand dieser Darstellung kann über die Ermittlung der Dichte des titrierten Flüssigkeitsgemisches die Dichte des Prüfkörpers abgelesen werden.

Als Beispiel sei die Messung der Dichte von Polyamid mit einer Tetrachlorkohlenstoff-Toluol-Mischung beschrieben. 20,0 ml Tetrachlorkohlenstoff (1,594 g/cm³) werden in einem Erlenmeyer-Kolben vorgelegt und 3 Proben Polyamid zugegeben. Dazu lässt man die Hauptmenge des erwarteten Toluolanteils (0,864 g/cm³) zulaufen. Bei Proben mit unbekannter Dichte wird der Toluolverbrauch in einem Vorversuch näherungsgrößenweise ermittelt. Danach wird es in kleinen Portionen, jeweils 5 bis 10 Tropfen, zugegeben und der Ansatz gut durchgemischt.

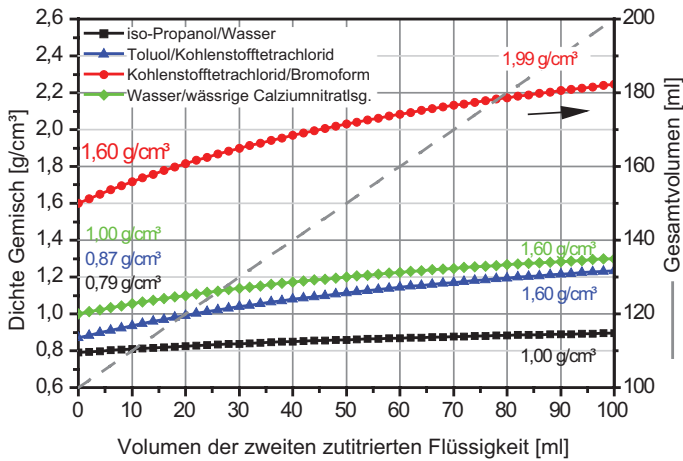


Bild 2.5 Darstellung des Dichte-Volumen-Zusammenhangs verschiedener Flüssigkeitspaarungen

Nähert sich die Dichte der Lösemittelmischung derjenigen der Proben, verstärkt sich deren Neigung zum Untertauchen. Die Mischung hat die Dichte der Probe dann erreicht, wenn die Proben in der Flüssigkeit zu schweben beginnen. Häufig ist bei Erreichen des Endpunktes eine Probe zum Boden abgesunken, die zweite in das Gemisch eingetaucht, während die dritte noch schwimmt. Schweben die Proben, lässt sich die Dichte der Prüflinge wie folgt berechnen:

$$\rho_R = \frac{(1,594 \cdot \text{ml Tetrachlorkohlenstoff}) + (0,864 \cdot \text{ml Toluol})}{\text{ml Tetrachlorkohlenstoff} + \text{ml Toluol}} \quad (2.6)$$

Während einer Titration kann die Dichte mehrerer Proben bestimmt werden, sofern sie in Form oder Farbe zu unterscheiden sind. Zur besseren Übersichtlichkeit können die jeweils untertauchenden Proben nach dem Ablesen des Toluolverbrauchs mit einer Pinzette entnommen werden. Die Titration ist nach dem Untertauchen der letzten Probe beendet.

Zur Ermittlung der Dichte dient eine Kalibrierkurve, Bild 2.6, die die Abhängigkeit der Dichte vom Toluolverbrauch bei einer Vorlage von 20 ml Tetrachlorkohlenstoff darstellt.

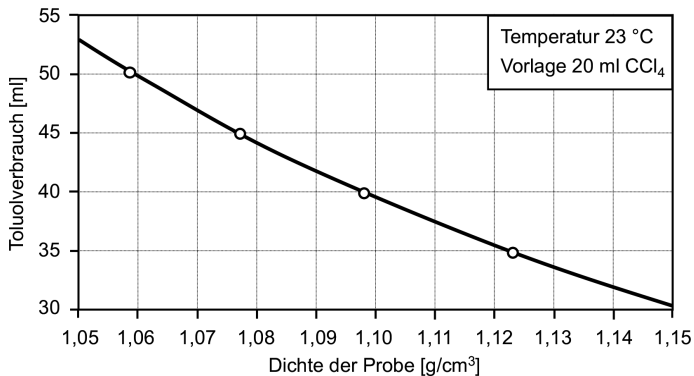


Bild 2.6 Dichtebestimmung nach der Titrationsmethode bei einer Mischung von 20 ml Tetrachlorkohlenstoff und unterschiedlichen Mengen Toluol [Granulate, Folien (Lösemittel)]

2.3.6 Bestimmung der Dichte nach dem Dichtegradienten-Verfahren [DIN EN ISO 1183-2]

Dichtegradienten-Säulen sind Säulen, die ein Gemisch von zwei Flüssigkeiten enthalten, in denen die Dichte gleichmäßig vom oberen Teil der Säule zum Boden zunimmt. Das Verfahren eignet sich für Folien, Granulate und kleine Formteilausschnitte ($\varnothing < 5 \text{ mm}$).

Die Dichtegradienten-Säule besteht aus einer doppelwandigen Glassäule, die zur Temperierung an einen Flüssigthermostat mit einer Genauigkeit von mind. $\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ angeschlossen wird. Der Dichtegradient wird im gewünschten Dichtebereich durch Wahl geeigneter, mischbarer Flüssigkeiten unterschiedlicher Dichten hergestellt, die längs einer Säule kontinuierlich miteinander vermischt sind, Tabelle 2.5 und Bild 2.7. Bringt man eine Kunststoffprobe in die Gradientensäule ein, so sinkt sie bis zu der Höhe, die dem Gleichgewichtszustand ihrer Dichte entspricht.

Zur Herstellung des Dichtegradienten sind 2 Verfahren in DIN EN ISO 1183-2 beschrieben: die Befüllung der Säule von unten oder oben. Bild 2.7 zeigt die Apparatur zur Vorbereitung eines Dichtegradienten-Rohres von unten. Sie besteht aus den Behältern A (Flüssigkeit niedriger Dichte) und B (höhere Dichte) zum Mischen zweier Flüssigkeiten.

Beim Mischvorgang muss Flüssigkeit vom Behälter B zum Behälter A befördert und gut homogenisiert werden. Das sich in seiner Zusammensetzung ständig verändernde Gemisch (Erhöhung der Dichte) gelangt dann über das Einfüllrohr in die thermostatisierte Säule und drückt das dort vorhandene Gemisch niedriger Dichte nach oben.

Tabelle 2.6 Flüssigkeitspaare für das Dichtegradienten-Verfahren und die Titrationsmethode (Beispiele)

Prüfflüssigkeiten	Dichtebereich [g/cm ³]
Isopropanol – Wasser	0,79 bis 1,00
Ethanol – Wasser	0,79 bis 1,00
Isopropanol – Diethylenglykol	0,79 bis 1,119
Ethanol – Tetrachlorkohlenstoff	0,79 bis 1,59
ethanolische Zinkchlorid-Lösung – Wasser	0,80 bis 1,70
Toluol – Tetrachlorkohlenstoff	0,87 bis 1,59
Wasser – Zucker	1,00 bis 1,13
Wasser – Natriumchlorid (Kochsalz)	1,00 bis 1,20
Wasser – Calciumnitrat	1,00 bis 1,60
Tetrachlorkohlenstoff – 1,3-Dibrompropan	1,60 bis 1,99
Tetrachlorkohlenstoff – Tribrommethan	1,60 bis 289
1,3-Dibrompropan – Ethylenbromid	1,99 bis 2,18
Ethylenbromid – Tribrommethan	2,18 bis 2,89

Die Schwebehöhe der Proben sollte nicht **vor 1,5 h nach Eingabe** in die Gradientensäule abgelesen werden. Eine weitere Kontrolle auf Veränderung der Schwebehöhe nach einigen Stunden ist ratsam.

Die **Haltbarkeit einer Gradientensäule** beträgt mehrere Wochen, wird jedoch durch große Probenanzahl oder häufige Nutzung deutlich verringert. Eine Kontrolle der Kalibrierkurve ist daher ratsam.

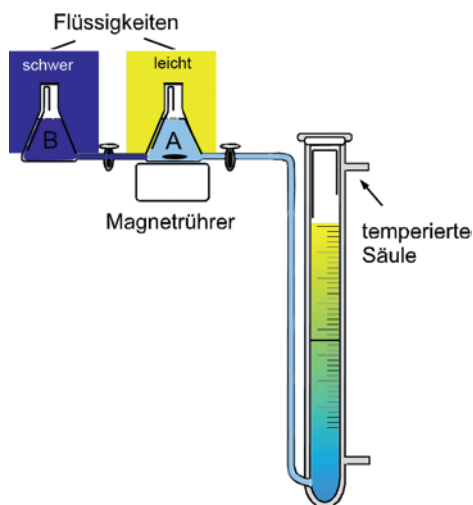


Bild 2.7 Aufbau zur Befüllung eines Dichtegradienten-Rohres [Folien 0,00001 g/cm³]

Bild 2.7 zeigt die Apparatur zur Vorbereitung eines Dichtegradienten-Rohres. Sie besteht aus den Behältern A und B zum Mischen beider Flüssigkeiten und einer thermostatisierten Säule. Beim Mischvorgang muss Flüssigkeit vom Behälter B zum Behälter A befördert werden. Dies kann durch hydrostatischen Druck erfolgen. Mittels eines Magnetrührers werden die beiden Flüssigkeiten intensiv gemischt. Daher dürfen keine Luftblasen in die Flüssigkeit eindringen. Das sich in seiner Zusammensetzung ständig verändernde Gemisch gelangt dann über das Einfüllrohr in die thermostatisierte Säule. Die Füllung des Gradienten-Rohres dauert mindestens eine Stunde, um einen möglichst linearen Dichtegradienten zu gewährleisten.

Der Dichteverlauf über die Höhe der Gradientensäule wird mit geeichten Glashohlkugeln (Glasschwimmern) bestimmt. Diese werden vorsichtig mit der weniger dichten Flüssigkeit benetzt eingetaucht; nach 24 h werden die eingenommenen Höhen im Gradienten-Rohr gegenüber ihren Dichten graphisch aufgetragen. Die Linearität der Geraden ist meistens so gut, dass in der Auftragung der Schwebeshöhen gegen die Schwebekörperdichte die Messpunkte im Rahmen der Zeichengenauigkeit stets auf einer Geraden liegen, Bild 2.8. Sollte dies nicht der Fall sein, so muss das Rohr neu gefüllt werden. Probleme können sich auch durch Luftblasen ergeben.

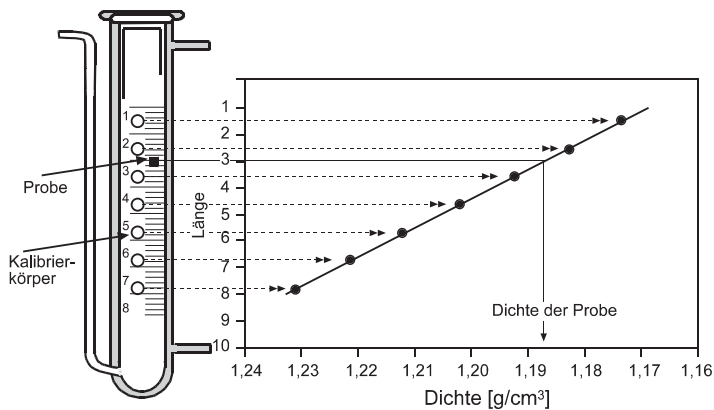


Bild 2.8 Kalibrierung einer Gradientensäule [Folien 0,00001 g/cm³]

Die rechnerisch ermittelte relative Unsicherheit der Steigung der Eichgeraden liegt bei einer statistischen Sicherheit von 95 % unter 1 %. Das bedeutet, dass bei einem Dichtegefälle im Rohr von $2 \cdot 10^{-4}$ g/cm³ pro mm Säulenhöhe die Genauigkeit bei ca. 0,00001 g/cm³ liegt.

Sowohl die Kalibrierkörper als auch die untersuchten Proben werden aus dem Gradienten-Rohr mittels eines kleinen Körbchens, das sich von Anfang an am Boden des Gradienten-Rohres befindet, langsam herausgeholt. Die Haltbarkeit einer Gra-

dientensäule beträgt mehrere Wochen, doch ist bei starker Ausnutzung eine häufige Erneuerung notwendig.

Erforderliche Geräte:

- Dichtegradienten-Rohr mit Rundumgradierung (Länge ca. 1 m; Innendurchmesser: ca. 40 mm)
- Glasschwimmer auf $0,0001 \text{ g/cm}^3$ kalibriert bei $(23 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$
- Wasser-Thermostat $(23 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$
- Prüfflüssigkeiten

2.3.7 Bestimmung der Dichte nach dem Gaspyknometer-Verfahren [DIN EN ISO 1183-3]

Das Archimedische Prinzip wird bei diesem Verfahren durch die Ermittlung des durch einen Festkörper verdrängten Gasvolumens verfolgt. In der Regel wird indirekt durch die Bestimmung der Druckänderung in einem Pyknometer definierten Volumens gemessen und das verdrängte Gasvolumen durch die Anwendung des Boyle-Mariotteschen Gesetzes berechnet. Robert Boyle (1662) und Edme Mariotte (1676) entdeckten, dass das Produkt aus Druck p und Volumen V bei unveränderter Temperatur konstant ist.

Dieses Verfahren ist für Granulate, Pasten, nicht flüchtige Flüssigkeiten, Formteile und vor allem für Messungen an Probekörpern mit rauen Oberflächen geeignet.

Das Gaspyknometer besteht aus einer Mess- und Expansionskammer, einem Gaseinlassventil (V_1), Gasauslassventil (V_3) und einem Ventil zum Trennen beider Kammern (V_2) sowie einem Drucksensor, der sich an der Messkammer befindet, Bild 2.9. Das Volumen einer Probe wird aus der Druckänderung des Gases beim Expandieren vom Proben- in den Expansionsraum bestimmt. Die beiden Kammer volumina werden durch eine Kalibrierung ermittelt. Durch Eingabe der vorher durch Wägung ermittelten Masse wird die Feststoffdichte bestimmt.

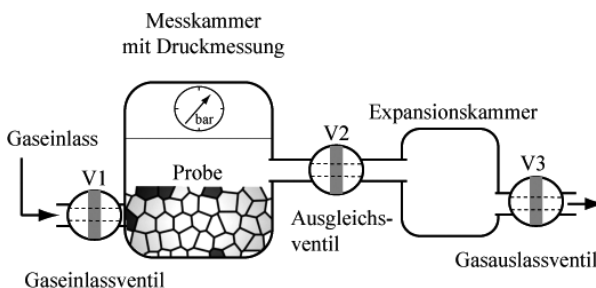


Bild 2.9 Aufbau eines Gaspyknometers [Festkörper, Pulver, Pasten (Wiederholbarkeit $0,001 \text{ g/cm}^3$)]

Vorzugsweise sollten Gase mit geringer Adsorptionsneigung an der Probenoberfläche verwendet werden. Je kleiner die Moleküle des verwendeten Gases sind, desto geringer können die Poren sein, in die das Gas einzudringen vermag. Die Einhaltung des Boyle-Mariotteschen Gesetzes bestimmt wesentlich die Genauigkeit der Messgeräte mit Druckmessung. Aus diesem Grund ist diese Methode nur eingeschränkt für geschlossenporige Materialien geeignet. Die Messgenauigkeit kann durch eine möglichst gute Ausfüllung (mind. 2/3) des Probenraumes erhöht werden.

In die steife Messkammer wird die Probe mit dem Volumen V_F eingegeben und die Messkammer fest verschlossen. Durch das Ventil V_1 wird das Messgas (meist Helium) in die Messkammer eingegeben. Nach Erreichen des gewünschten Messdrucks p_A wird das Ventil V_1 wieder verschlossen und das Ventil V_2 geöffnet. Durch die Expansion des Messgases in die Expansionskammer mit dem Volumen V_Z erfolgt ein Druckabfall und es stellt sich in beiden Kammern ein Gleichgewichtsdruck p_E ein. Ist dieser erreicht, wird auch das Ventil V_3 geöffnet. Es stellt sich der Umgebungsdruck ein. Damit ergibt sich das Probenvolumen V_F zu:

$$V_F = V_K - P_E / (P_A - P_E) \cdot V_Z \quad (2.7)$$

Erforderliche Geräte:

- Analysenwaage, Fehlergrenze 0,0001 g
- Gaspyknometer
- Gas (z. B. Helium)

Dichten wichtiger Kunststoffe sind in Tabelle 2.7 und Tabelle 2.8 zusammengestellt.

Tabelle 2.7 Dichten verschiedener unverstärkter Kunststoffe

Dichte [g/cm ³]	Abkürzung	Kunststoff
0,8	Si	Silikongummi
0,85 – 0,92	PP	Polypropylen
0,93 – 0,98	PE-LD	Polyethylen niedriger Dichte
0,91 – 0,92	PB	Polybuten-1
0,91 – 0,94	PE-LLD	lineares Polyethylen niedriger Dichte
0,92 – 1,00	NR	Naturkautschuk
0,94 – 0,98	PE-HD	Polyethylen hoher Dichte
1,01 – 1,04	PA 12	Polyamid 12
1,03 – 1,05	PA 11	Polyamid 11
1,03 – 1,05	SB	schlagfestes Polystyrol
1,04 – 1,06	ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer

Dichte [g/cm ³]	Abkürzung	Kunststoff
1,05 – 1,08	PS	Polystyrol
1,05 – 1,07	PPO	Polyphenylenoxid
1,06 – 1,10	SAN	Styrol-Acrylnitril-Copolymer
1,07 – 1,09	PA 610	Polyamid 610
1,12 – 1,15	PA 6	Polyamid 6
1,13 – 1,16	PA 66	Polyamid 66
1,10 – 1,40	EP, UP	Epoxidharz, ungesättigtes Polyesterharz
1,14 – 1,17	PAN	Polyacrylnitril
1,15 – 1,25	CAB	Celluloseacetobutyrat
1,16 – 1,20	PMMA	Polymethylmethacrylat
1,17 – 1,20	PVAC	Polyvinylacetat
1,18 – 1,24	CP	Cellulosepropionat
1,19 – 1,35	PVC	Polyvinylchlorid, weich (ca. 40 %)
1,20 – 1,22	PC	Polycarbonat
1,20 – 1,26	PUR	vernetztes Polyurethan
1,20 – 1,31	PBT	Polybutylenterephthalat
1,24	PSU	Polysulfon
1,26 – 1,28	PF	Phenol-Formaldehyd-Harz
1,21 – 1,31	PVAL	Polyvinylalkohol
1,25 – 1,35	CA	Celluloseacetat
1,27	PEI	Polyetherimid
1,3	PEK	Polyetherketon
1,26 – 1,32	PEEK	Polyetheretherketon
1,34 – 1,36	PPS	Polyphenylensulfid
1,37	PES	Polyethersulfon
1,38 – 1,41	PVC	Polyvinylchlorid
1,34 – 1,40	CN	Cellulosenitrat
1,38 – 1,41	PET	Polyethylenterephthalat
1,4	PAI	Polyamidimid
1,41 – 1,43	POM	Polyoxymethylen
2,10 – 2,30	PTFE	Polytetrafluorethylen

Tabelle 2.8 Dichten verschiedener gefüllter und verstärkter Kunststoffe sowie von Füllstoffen
TV: Talkum, GF: Glasfaser, CF: Kohlenstofffaser, FR: Flammenschutz,
TSG: Thermoplast-Schaumguss

Dichte [g/cm ³]	Abkürzung	Kunststoff
0,85 – 0,92	PP	Polypropylen
0,98	PP-TV10	PP mit 10 % Talkum
1,06	PP-TV20	PP mit 20 % Talkum
1,04	PP-GF20	PP mit 20 % Glasfasern
0,93 – 1,58	PP-FR	PP mit Brandschutz
1,20 – 1,22	PC	Polycarbonat
1,20 – 1,35	PC-FR	PC mit Brandschutz
1,25 – 1,43	PC-GF, FR	PC mit Glasfasern und Brandschutz
0,85 – 1,20	PC-TSG	PC, Thermoplast-Schaumguss
1,01 – 1,04	PA 12	Polyamid 12
1,08	PA 12-CF15	PA 12 mit 15 % Kohlenstofffasern
1,12	PA 12-GF15	PA 12 mit 15 % Glasfasern
1,13	PA 6	Polyamid 6
1,35	PA 6-GF30	PA 6 mit 30 % Glasfasern
1,35	PA 6-MV30	PA 6 mit 30 % Kreide
2,8	Talkum	
2,7	Kreide	
2,4	Aluminiumhydroxid	
0,15 – 0,7	Holzmehl	
2,5 – 2,6	Glasfasern	
0,15 – 0,3	Hohlglaskugeln	
1,6 – 2,0	Kohlenstofffasern	

2.3.8 Schaumstoffe – Bestimmung der Dichte aus Masse und Volumen [DIN EN ISO 845]

Die Bestimmung der Rohdichte von Festkörpern wird vor allem für offenporige Kunststoffe und stark quellende Werkstoffe verwendet. In DIN EN ISO 845 ist die Bestimmung der Rohdichte für Schaumstoffe aus Kautschuk und Kunststoffen beschrieben. Es wird zwischen vier Dichten eines Schaumstoffes unterschieden:

- **Stoffdichte:** die Masse pro Volumeneinheit einer Probe einschließlich aller beim Formen gebildeten Außenhäute,
- **Materialdichte:** die Masse pro Volumeneinheit einer Probe nach dem Entfernen jeglicher Außenhäute,

- **Rohdichte:** die Masse pro Volumeneinheit eines Materials, das unter bestimmten Bedingungen geprüft wird und in dem sowohl permeable als auch nicht permeable Hohlräume vorhanden sind,
- **Schüttdichte** beschreibt die Masse je Volumeneinheit von Formmassen aus Pulvern oder Körnern, die durch einen gegebenen Trichter abfließen können.

Bei einfach geformten oder aus Block-, Rund- bzw. Tafelmaterial geschnittenen Prüfobjekten wird das Volumen aus den Probenabmessungen ermittelt. Bei weichen Schaumstoffen sind mindestens drei Probekörper und bei harten Schaumstoffen mindestens fünf Probekörper zu prüfen. Zwischen der Fertigung des Produktes und dem Herausschneiden der Probekörper sollte mindestens eine Zeitspanne von 72 h liegen. Zur Bestimmung der Masse wird eine Waage mit einer Genauigkeit von 0,5 % der Probenmasse verwendet.

2.3.9 Scheinbare Dichte von Pulvern – Schüttdichte, Stopfdichte [DIN EN ISO 60 und 61]

Die Bestimmung der Stopfdichte von Formmassen, die nicht durch einen gegebenen Trichter abfließen können, ist in Bild 2.10 dargestellt.

Für die Durchführung der Bestimmung der Schüttdichte nach DIN EN ISO 60 sind ein Messzylinder mit polierter Innenfläche, z. B. aus Metall, mit einem Volumen von $100 \text{ ml} \pm 0,5 \text{ ml}$ und einem Innendurchmesser von $45 \text{ mm} \pm 5 \text{ mm}$, ein Trichter mit Abschluss der unteren Öffnung (siehe Bild 2.10 links) und eine Analysenwaage mit einer Messunsicherheit von 0,1 g notwendig.

Der Trichter wird vertikal in einer Achse über dem Messzylinder mit einem Abstand von ca. 20 mm befestigt. Die untere Öffnung ist durch eine Abschlussplatte geschlossen. Das Pulver, ca. 110 bis 120 ml, wird vor der Untersuchung gut gemischt und in den Trichter gefüllt. Der Abschluss des Trichters wird danach geöffnet, so dass das Pulver ungehindert in den Messzylinder abfließen kann. Wenn nötig darf das Auslaufen mit einem Stäbchen unterstützt werden. Falls die Formmasse wegen elektrostatischer Ladung nicht abfließt, sollte der Versuch wiederholt werden, indem man eine kleine Menge Aluminiumoxid der Gamma-Modifikation oder Ruß oder Ethanol in kleinen Mengen beifügt. Der Überschuss der Formmasse wird mit einem Stab vom Messzylinder abgestreift und gewogen. Es werden zwei Prüfungen durchgeführt.

Die Bestimmung der Stopfdichte von nicht gestampften Formmassen, die nicht durch einen genormten Trichter durchfließen, ist in DIN EN ISO 61 beschrieben.

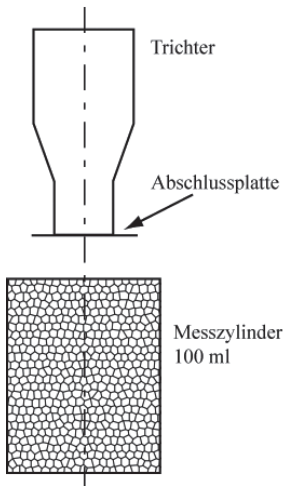
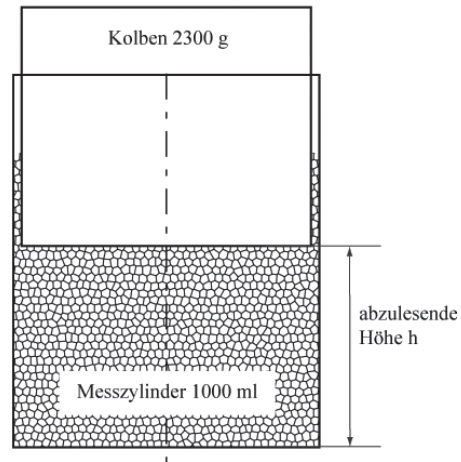
Schüttdichte**Stopfdichte**

Bild 2.10 Messaufbauten zur Bestimmung der Schüttdichte (links) und der Stopfdichte (rechts)

Die Formmasse ($60 \text{ g} \pm 0,2 \text{ g}$) wird locker in einen polierten Messzylinder mit einem Volumen von $1000 \text{ ml} (\pm 20 \text{ ml})$ und einem Innendurchmesser von $90 \text{ mm} (\pm 2 \text{ mm})$ eingefüllt, so dass eine möglichst ebene Oberfläche entsteht. Danach wird ein Kolben (geschlossener Hohlzylinder mit einer Masse von $2300 \text{ g} \pm 20 \text{ g}$) in die Formmasse abgesenkt, bis er von der Probe getragen wird. Nach einer Minute ist die Höhe der Formmasse unter dem Kolben auf 1 mm zu messen, Bild 2.10 rechts. Es sind jeweils 3 Prüfungen durchzuführen. Die Angabe der Stopfdichte wird nach folgender Formel in g/ml angegeben:

$$\rho_{\text{Stopfdichte}} = \frac{m}{A \cdot h} \quad (2.8)$$

$\rho_{\text{Stopfdichte}}$	Stopfdichte der Formmasse [g/ml]
m	Masse der Formmasse im Messzylinder [g]
ρ	innere Querschnittsfläche des Messzylinders [cm^2]
h	Höhe der Formmasse im Messzylinder unter dem Kolben [cm]

2.3.10 Anwendungen der Dichtemessung

Füll- und Verstärkungsstoffe

Die Reindichte eines Werkstoffes und die Rohdichte des aus ihm hergestellten Formteiles werden durch eine Vielzahl von Einflussfaktoren bestimmt. So lassen sich durch Dichtemessungen z.B. Strukturänderungen, Füll- und Verstärkungsstoffe sowie Lunker und Fehlstellen nachweisen.

Die genannten Einflussfaktoren können allerdings auch Fehlerquellen darstellen. So bedingt die Berechnung des Füllstoffgehalts aus Dichtewerten eine Probe, die nicht durch weitere Einflüsse wie Lunker und Fehlstellen in ihrer Dichte verändert ist.

Sind Dichten von Füll- und Verstärkungstoffen bekannt (siehe Kapitel: *Bestimmung des Gehalts an Füll- und Verstärkungstoffen*), so kann der Gehalt an diesen Zusatzstoffen über folgenden Zusammenhang bestimmt werden:

$$G_F = \frac{\rho_F \cdot (\rho_P - \rho)}{\rho_P \cdot (\rho_F - \rho)} \cdot G_P \Rightarrow M_{\text{Füllstoff}} = \frac{G_F \cdot 100}{G_P} \quad (2.9)$$

G_P	Gewicht der Formteilprobe [g]
G_F	Gewicht des Faser- oder Füllstoffes [g]
ρ	Dichte des ungefüllten Kunststoffes [g/cm ³]
ρ_F	Dichte des Faser- oder Füllstoffes [g/cm ³]
ρ_P	Dichte des gefüllten Kunststoffes [g/cm ³]
$M_{\text{Füllstoff}}$	Füllstoffgehalt [Gew.-%]

Kristallisationsgrad aus Dichtewerten

Unterschiede im Kristallisationsgrad können zu erheblichen Unterschieden in der Dichte führen, z. B. eine Dichte von 0,8908 g/cm³ entspricht bei PP einem Kristallisationsgrad von 40 %, eine Dichte von 0,9214 g/cm³ einem Wert von 70 %. Berechnung des Kristallisationsgrades aus Dichtewerten setzt die Kenntnis von Dichtewerten rein amorpher und rein kristalliner Werkstoffe voraus. Sind diese bekannt, kann der Kristallisationsgrad wie folgt berechnet werden:

$$K_W = \left(1 - \frac{\rho_k - \rho_{\text{Probe}}}{\rho_k - \rho_a} \right) \cdot 100 \quad (2.10)$$

K_W	Kristallisationsgrad [Gew.-%]
ρ_k	Dichte 100 % kristallin [g/cm ³]
ρ_{Probe}	Dichte der Probe [g/cm ³]
ρ_a	Dichte 100 % amorph [g/cm ³]

Üblicherweise werden die Kristallisationsgrade gewichtsbezogen angegeben. Die meisten Auswertungen von Kennwerten des Kristallisationsgrades für teilkristalline Thermoplaste gehen von einem 2-Phasen-Modell aus, nach dem es perfekte kristalline und ebenso eindeutige amorphe Bereiche gibt. In Wirklichkeit dürften aber unterschiedliche Gittereffekte, Fehlstellen und Übergänge amorph/kristallin bis zu einigen Prozent betragen. Eine scharfe Trennung ist daher eine vereinfachte Annahme.

■ 2.4 Normen

DIN EN ISO 1183-1 (2013)	Kunststoffe – Verfahren zur Bestimmung der Dichte von nicht verschäumten Kunststoffen – Teil 1: Eintauchverfahren, Verfahren mit Flüssigkeitspyknometer und Titrationsverfahren
DIN EN ISO 1183-2 (2004)	Kunststoffe – Verfahren zur Bestimmung der Dichte von nicht verschäumten Kunststoffen – Teil 2: Verfahren mit Dichtegradienten-Säule
DIN EN ISO 1183-3 (2000)	Kunststoffe – Bestimmung der Dichte von nicht verschäumten Kunststoffen – Teil 3: Gas-Pyknometer-Verfahren
DIN EN ISO 845 (2009)	Schaumstoffe aus Kautschuk und Kunststoffen – Bestimmung der Rohdichte
DIN EN ISO 60 (2000)	Kunststoffe – Bestimmung der scheinbaren Dichte von Formmassen, die durch einen genormten Trichter abfließen können (Schüttdichte)
DIN EN ISO 61 (2000)	Kunststoffe – Bestimmung der scheinbaren Dichte von Formmassen, die nicht durch einen gegebenen Trichter abfließen können (Stopfdichte)
DIN EN ISO 787-10 (1995)	Allgemeine Prüfverfahren für Pigmente und Füllstoffe – Teil 10: Bestimmung der Dichte; Pyknometerverfahren
DIN EN ISO 787-11 (1995)	Allgemeine Prüfverfahren für Pigmente und Füllstoffe – Teil 11: Bestimmung des Stampfvolumens und der Stampfdichte
DIN EN ISO 787-23 (1995)	Allgemeine Prüfverfahren für Pigmente und Füllstoffe – Teil 23: Bestimmung der Dichte
DIN EN ISO 1675 (1998)	Kunststoffe – Flüssige Harze – Bestimmung der Dichte nach dem Pyknometer-Verfahren
DIN EN 542 (2003)	Klebstoffe – Bestimmung der Dichte
DIN EN ISO 2811-2 (2011)	Beschichtungsstoffe – Bestimmung der Dichte – Teil 2: Tauchkörper-Verfahren
DIN 66137 (2003)	Bestimmung der Dichte fester Stoffe – Teil 1 – Grundlagen
DIN 66137 – 2:2004	Bestimmung der Dichte fester Stoffe – Teil 2 – Gaspyknometrie
DIN 66137 – 3:2005	Bestimmung der Dichte fester Stoffe – Teil 3 – Gas-auftriebsverfahren

ASTM D 1505 (2003)	Standard Test Method for Density of Plastics by the Density-Gradient Technique
DIN EN ISO 3521 (1999)	Ungesättigte Polyester- und Epoxidharze – Bestimmung der Gesamtvolumenschwindung

■ 2.5 Verwendete Literatur

Braun, D.	Erkennen von Kunststoffen, 5. Aufl., Carl Hanser Verlag, München, 2012
Krause, A., Lange, A.	Kunststoff-Bestimmungsmöglichkeiten, Carl Hanser Verlag, München, 1972
N.N.	Einfache Möglichkeiten der Kunststoffbestimmung, Informationsschrift, BASF Ludwigshafen 1989
Pongratz, S.	Schadensanalyse an Kunststoffbauteilen, Vorlesung WS 2015/16, Universität Erlangen
Riedel, G.	Einfache Bestimmungsmethoden von Kunststoffen, 23. Hochschulseminar Schadensanalyse an Kunststoffen, Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Universität Erlangen 2016
Schiebisch, J.	Die Dichte zur Charakterisierung von Kunststoffen und Verarbeitungseinflüssen, Hochschulpraktikum, Kunststoffschadensanalyse (1997)
Grellmann, W., Seidler, S.	Kunststoffprüfung, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, 2011

3

Feuchtigkeit in Kunststoffen – Analyseverfahren

Mit Dr. K. Dreblow

■ 3.1 Feuchtigkeit in Kunststoffen

Feuchtigkeit ist generell ein Problem in vielen Industriebereichen. Für dessen Bestimmung gibt es unterschiedliche Messtechniken. Hier haben sich thermogravimetrische Methoden, wie beispielsweise das IR-Trocknen und weitere, etabliert.

Die Feuchtigkeit (kurz Feuchte) ist eine Erscheinung, die die Eigenschaften der Kunststoffe erheblich beeinflussen kann. Während im festen Zustand besonders auch in Fertigteilen der Feuchtigkeitsgehalt einigermaßen zuverlässig gemessen werden und bei relativ langsamer Änderung auch in seiner Wirkung abgeschätzt werden kann, ist eine Messung bei sich relativ schnell ändernden Umgebungsbedingungen wie z. B. bei der Trocknung des Granulats nur begrenzt genau durchzuführen.

Obwohl fast alle Kunststoffe, besonders aber die Thermoplaste, über die schmelzflüssige Phase verarbeitet werden, gibt es kaum ein vernünftiges Messverfahren, den Feuchtegehalt und seine Auswirkung im Verarbeitungsprozess im schmelzflüssigen Zustand innerhalb des Verarbeitungsgeräts zu messen, besonders wegen des sich relativ schnell ändernden Feuchtegehalts, bzw. des nicht statischen Materialzustands.

Feuchte ist aber im Prinzip alles, was bei Wärmeeinwirkung aus einer Probe verdampfen kann. Darunter zählen neben Wasser auch Fette, Alkohole, verschiedene Komponenten und andere Bestandteile.

Wasser ist im engeren Sinne auch eine Art Feuchte. Für die spezifische Bestimmung von Wasser gibt es vergleichsweise weniger Methoden als für die Bestimmung anderer Feuchtigkeitsstoffe. Es ist daher darauf zu achten, dass neben Wasser nicht andere flüchtige Substanzen die Messergebnisse beeinflussen.

■ 3.2 Wirkung von Wasser

Flüssigkeiten, Gase und sonstige mobile Stoffe als solche oder Bestandteile von ihnen können in das Kunststoffgefüge bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes eindringen und dadurch die intermolekularen Bindungskräfte reduzieren und die Beweglichkeit der Moleküle steigern. Die Folgen sind: Absinken des Elastizitätsmoduls, der Härte, der Festigkeit, Erniedrigung der Glasübergangstemperatur = Verschiebung der Zustandsbereiche, Beeinflussung elektrischer und physikalischer Eigenschaften. Diese Vorgänge sind physikalischer Natur und meist reversibel, sofern aus dem Kunststoff keine Bestandteile herausgelöst werden oder sich die Struktur, z. B. durch Sekundärkristallisation, nicht ändert.

Nach Vogel ist es oft schwer zu vermitteln, dass die chemische Wirksamkeit von inkludiertem Wasser bei Polymeren, die Heteroatome in der Hauptkette enthalten wie PA, PET, PBT, PC, TPU oder in der Seitenkette wie PVAC, PMMA ganz entscheidend beeinflusst wird von der Temperatur. Während unterhalb der Glasübergangstemperatur keine oder nur eine äußerst geringe Spaltung durch Wasser vorliegt, ist bei darüber liegenden Temperaturen, insbesondere oberhalb der Schmelztemperatur, eine hydrolytische Spaltung unvermeidlich. Diese wird, da die Ketten nicht vom Ende her zu Monomeren abgebaut werden, zu erheblichem Abbau der Molmasse selbst bei geringer Wasseraufnahme führen. Damit geht eine tiefgreifende Veränderung insbesondere der mechanischen Eigenschaften einher.

So werden z. B. die hydrolyseanfälligen Polyamide vom Hersteller in Aluminium kaschierten, verschweißten Gebinden geliefert, damit sie den Verarbeiter im trockenen Zustand erreichen. Nach dem Öffnen nehmen die Granulatkörner je nach Luftfeuchtigkeit und Umgebungstemperatur sehr schnell die Wassermoleküle aus der Luft auf, die sie dann nur deutlich langsamer wieder abzugeben bereit sind, denn das inkludierte Wasser wird durch die starken zwischenmolekularen Wasserstoff-Brückenbindungskräfte im Polymeren festgehalten.

Bei thermoplastischem Polyester PET sowie bei thermoplastischen Polyurethanen TPU, deren Wasseraufnahme vergleichsweise gering sind, ist eine Vortrocknung unmittelbar vor dem Aufschmelzen, also durch eine direkte dem Einfülltrichter der Maschine vorgeschaltete Trockenlufttrocknung unerlässlich, will man den die mechanischen Eigenschaften so stark veränderten hydrolytischen Abbau der Molekülketten vermeiden.

3.2.1 Feste Kunststoffe

Die Wasserabsorption ist eine Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit, der Temperatur, der Einwirkzeit, des Kristallisationsgrades, der Dicke der Probe (bzw. Verhältnis Oberfläche zu Masse) oder der Korngröße des Granulats bzw. Pulvers. Die Intensität der Wasseraufnahme ist unabhängig vom Molekulargewicht, kann aber neben der Glasübergangstemperatur auch die Rekristallisationstemperatur (PET) senken.

Besonders für die Polyamide ist die Aufnahme von Wasser oder Luftfeuchtigkeit von großer Bedeutung. Die physikalischen Eigenschaften der Polyamide können nur bewertet werden, wenn gleichzeitig der Wassergehalt bekannt ist. Aus diesem Grund werden Kennwerte im Allgemeinen bei drei verschiedenen, reproduzierbaren Feuchtigkeitseinstellungen (Gleichgewichtszustände) festgelegt:

- trocken: 0 % rel. Feuchte (z. B. spritzfrisch gegossener Zustand),
- luftfeucht: Lagerung bei 23 °C/50 % rel. Feuchte bis zur Gewichtskonstanz (z. B. im Normklima oder Klimaschrank),
- nass: Lagerung bei 100 % rel. Feuchte (Wasserlagerung) bis zur Gewichtskonstanz.

Die häufig verbreitete Meinung, amorphe Kunststoffe nehmen gegenüber teilkristallinen Kunststoffen erheblich schneller und mehr Wasser auf, gilt nicht generell. Teilkristalline Proben erreichen auch bei Wasserlagerung nicht die vergleichbaren Feuchtigkeitsgrade, die amorphe Proben bei Luftfeuchtigkeit erreichen, Bild 3.1. Das gilt für das hier dargestellte PET, jedoch nicht allgemein. Das amorphe Standardpolystyrol PS nimmt so gut wie kein Wasser auf, auch nicht das amorphe PVC.

Amorphe Kunststoffe nehmen gegenüber teilkristallinen Kunststoffen erheblich schneller und mehr Wasser auf. Teilkristalline Proben erreichen auch bei Wasserlagerung nicht die vergleichbaren Feuchtigkeitsgrade, die amorphe Proben bei Luftfeuchtigkeit erreichen, Bild 3.1.

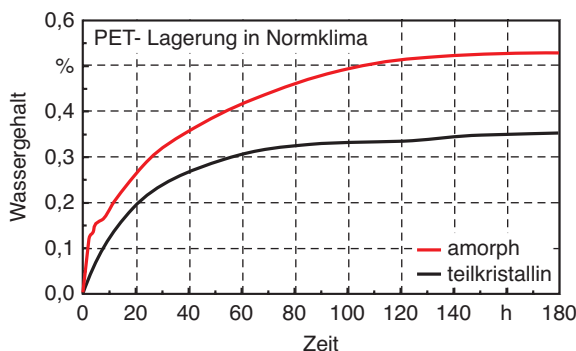


Bild 3.1 Wasseraufnahme von amorphem und teilkristallinem PET in Normklima.

Wasser kann sowohl den Kunststoff selbst als auch die darin enthaltenen Zuschlagstoffe beeinflussen. Das Wasser kann dabei nicht nur im direkten Kontakt, sondern auch in Form von Luftfeuchtigkeit und Wasserdampf mit dem Kunststoff in Kontakt kommen. Wasserlösliche Zusatz- und Abbaustoffe können besonders die atmosphärische Alterung beeinflussen und Oxidationsvorgänge beschleunigen.

Hydrolysierbare Gruppen in der Hauptkette können durch Wasser, besonders in Kombination mit katalytisch wirkenden Säuren und Basen, zu einem Molmasenabbau führen. Zu nennen sind hier Polykondensate wie PA, PET, PC und PUR. Erhöhte Temperaturen fördern diese Vorgänge, was besonders bei der Verarbeitung über den Hochtemperaturgeführten Schmelze-Zustand zu berücksichtigen ist. Um dieses zu vermeiden, sind Kunststoffe bei der Verarbeitung sorgfältig zu trocknen und Spuren von alkalischen und sauren Reagenzien sowie Metallionen zu vermeiden.

Die Hydrolyse läuft an normalen unbelasteten Bauteilen sehr langsam ab. Risse und Fehlstellen können die Hydrolyse beschleunigen. Andere Schäden aufgrund von Wasserdampfbildung können eine Schlieren- und Blasenbildung sein. Bei einigen Kunststoffen, besonders bei Polyamid, stellt sich die Frage, ob ein geringer Wassergehalt überhaupt hydrolytisch wirkt.

Die physikalische Wirkung einer Wasseraufnahme beruht überwiegend in einer weichmachenden Wirkung verbunden mit einer Quellung. Da der Wassergehalt selten gleichmäßig und konstant ist, können so unterschiedliche Wassergehalte zu unterschiedlichen Verformungen und somit zu variablen Spannungen führen. Da das Eindringen des Wassers stark von dem Diffusionskoeffizienten und somit von der Wanddicke und dem Oberflächen-Volumen-Verhältnis abhängt, sind unterschiedliche Feuchtigkeitsgehalte keine Seltenheit. So wird bei den meisten Prüfungen des Wassergehalts, da sie im Wesentlichen Kurzzeitprüfungen sind, ein Gleichgewichtszustand der Feuchtigkeit bzw. ein gleichmäßiger Feuchtigkeitsgehalt praktisch nicht erreicht.

Die Wasseraufnahme hängt bei teilkristallinen Thermoplasten deutlich vom Kristallisationsgrad ab, nicht aber vom Molekulargewicht. Wasser dringt in die amorphen Bereiche, nicht in die Lamellen. Dieses ist aber von den Temperatur- und Druckbedingungen in der abkühlenden Schmelze abhängig und praktisch niemals über einen ganzen Materialquerschnitt konstant. Grundsätzlich führt ein Feuchtigkeitsgehalt in einem Kunststoff zu:

- Absinken von Festigkeit und Steifigkeit und somit auch der Härte,
- Erhöhung der Zähigkeit und Verformbarkeit,
- Erniedrigung der Glasübergangstemperatur,
- Beeinflussung der elektrischen/dielektrischen Eigenschaften,
- Ausdehnung und Quellung.

Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt für die Kenntnis des Wassergehalts von Granulaten vor der Verarbeitung ist die Hydrolyseempfindlichkeit einiger Kunststoffe, z. B. Polyester. So können bereits geringste Wassergehalte im Granulat bei der Verarbeitung zu Schlieren, Blasen und Molekülkettenabbau führen, Bild 3.2. Die hydrolytische Spaltung von PET während der Verarbeitung kann nur durch vorheriges Trocknen des Granulates auf eine Restfeuchtigkeit von 0,02 % oder kleiner vermieden werden. Blasen und Schlieren sind nicht auf hydrolytischen Abbau zurückzuführen.

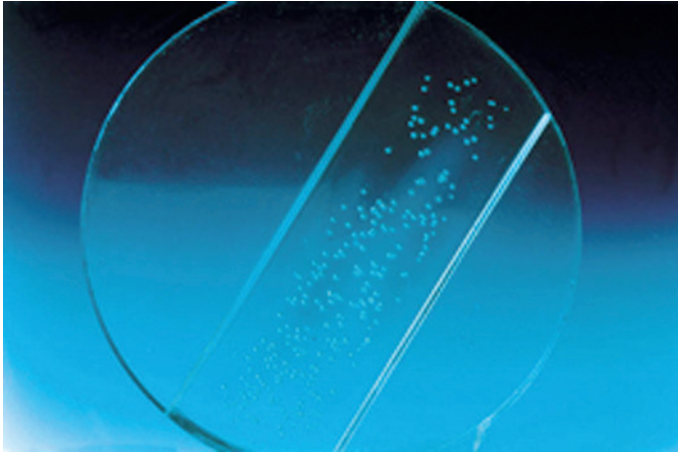


Bild 3.2 Blasen innerhalb von PC infolge zu hoher Feuchtigkeit beim Spritzgießen von nicht ausreichend getrockneten Kunststoffen (Bayer AG).

Bei der Verarbeitung zeigt sich Feuchtigkeit im Material durch feine Bläschen im Massestrang oder Massekuchen. Bei sehr feuchtem Material ist der Massestrang schaumig und hat eine matte, schlierige Oberfläche, Bild 3.3.

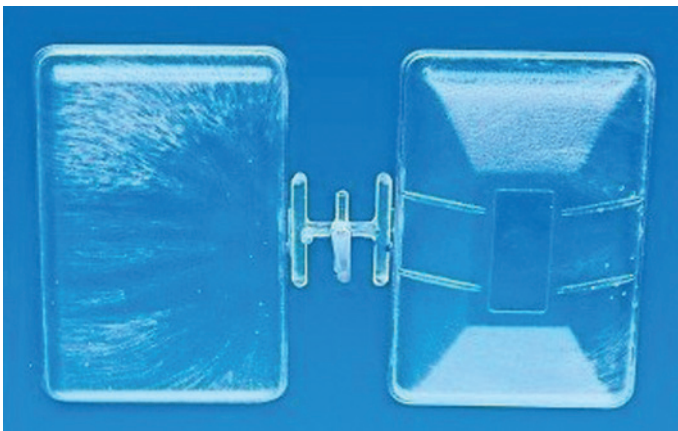


Bild 3.3 Formteil aus feucht verarbeitetem Material (PC) [Bayer PCS-1141d]

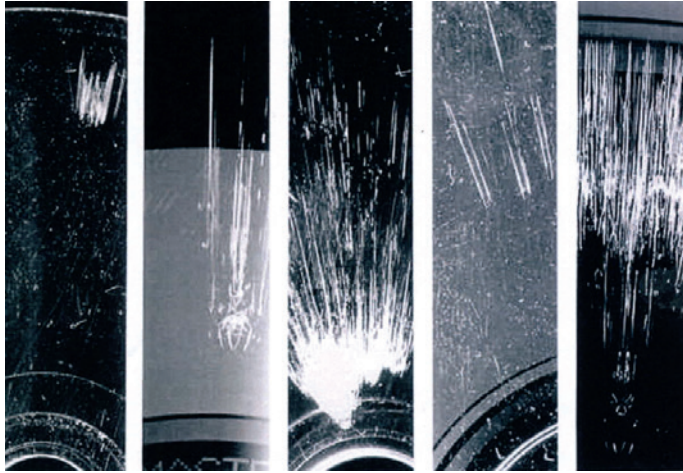


Bild 3.4 Silbrige Feuchteschlieren beim Spritzgießen von CDs aus PC

Neben der Bildung von Bläschen und Schlieren kann ein Molekülkettenabbau stattfinden, der äußerlich optisch nicht erkennbar ist, aber z.B. zu einer Versprödung des Materials führt. Dieses gilt besonders für PC und entsprechende Blends mit ABS, PBT und TPU.



Bild 3.5 Durch hydrolytischen Abbau versprödetes Formteil aus PC (TI Bayer Material Science, 2008)

Tabelle 3.1 Wasseraufnahme im Normalklima und bei Wasserlagerung 23 °C [nach: Johanner]

Kunststoff	Wasseraufnahme [%] (Richtwert)	
	Normklima (23 °C/50 % rel. Feuchte)	Wasserlagerung (23 °C)
PE-LD, PE-HD	< 0,1	0,002 bis 0,2
PP, PP-GF, PP-M	< 0,1	0,002 bis 0,2
ABS	0,22	0,8
PS	< 0,1	0,2 bis 0,3
SAN	< 0,1	0,2
E-PVC	ca. 0,18	0,5 bis 3,5 (60 °C)
S-PVC	–	0,3 (60 °C)
PEEK	< 0,1	0,5
PEEK-GF 30	< 0,1	0,11
PEEK-CF 30	< 0,1	0,06
PEI	< 0,7	1,25
PES	0,15	2,1
PI	1,2	3
PMMA	0,6	1,6 bis 2
POM-C	0,2	0,8
POM-H	0,22	0,9
PPE + PS	–	0,15
PPE + PS-GF	ca. 0,03	0,15
PPS-GF 40	0,01	0,02
PSU	0,22	1,0
PCDF	0,01	0,05
PBT	0,45	0,45
PBT-GF 33	0,1 bis 0,2	0,1 bis 0,2
PC	0,2	0,4
PET	0,35	0,5 bis 0,7
PET-GF 33	0,2	0,25
PSU	0,25	0,6
PA 6	2,8 bis 3,6	9 bis 10
PA 11	0,8 bis 1,2	ca. 1,8
PA 12	0,7 bis 1,1	1,3 bis 1,9
PA 66	2,5 bis 3,5	7,5 bis 9
PA 610	1,5 bis 2	3 bis 4
PA 612	1,3 bis 2	2,5 bis 2,8
PA 6-3-T	2,6 bis 3	6,2 bis 7

Kunststoff	Wasseraufnahme [%] (Richtwert)	
	Normklima (23 °C/50 % rel. Feuchte)	Wasserlagerung (23 °C)
PA-Guss	2,3 bis 2,7	7 bis 8
PA 6-GF 30	1,5 bis 2	ca. 6
PA 66-GF 30	1 bis 1,5	ca. 5,5
PA 11-GF 30	ca. 0,54	ca. 1,2
PA 12-GF 30	ca. 0,45	ca. 1,1
CA		3,8 bis 5
CAB		2 bis 2,5
CP		2,3 bis 2,7
UP		ca. 0,4
UP-GF		0,5 bis 2,5
EP	0,5 bis 0,8	0,7 bis 1,5
EP-GF 55	0,3 bis 0,5	ca. 0,8

3.2.1.1 Mechanische Eigenschaften von Polyamid

3.2.1.1.2 Wasseraufnahme

Die Wasseraufnahme (engl.: water absorption) ist besonders bei Polyamiden zu berücksichtigen, die als bevorzugte Werkstoffe für Maschinenelemente und thermisch und mechanisch hoch belastete Teile im Automobilbereich und der Elektronik verwendet werden.

Wassermoleküle diffundieren in Polyamide ein und lagern sich überwiegend in den weniger dicht gepackten amorphen Bereichen, begünstigt durch die Wasserstoffbrücken, an. Es sind drei Konditionierungszustände trocken, luftfeucht und nass definiert.

Tabelle 3.2 Einfluss des Wassergehalts auf die Glasübergangstemperatur bei PA 6 und PA 66

Zustand	Umgebung	Wassergehalt PA 6/PA 66 [Gew.-%]	Glasübergangs- temperatur PA 6/PA 66 [°C]	Schmelztemperatur PA 6/PA 66 [°C]
trocken	keine	< 0,2 Feuchte	78/90	223/264
luftfeucht	23 °C/50 % rel. Feuchte	3/2,7	28/39	
nass	Wasser	8/7,2	-8/-6	

Diese Zustände ergeben sich, wenn das Material bis zur Gewichtskonstanz (d. h. es findet keine Änderung des Wassergehalts mehr statt) in einer definierten Umgebung gelagert wird. Ein trockenes Teil mit 2 mm Wanddicke nimmt in normaler

Umgebung innerhalb von Monaten deren Feuchtegehalt an. Bei erhöhten Temperaturen wird der Vorgang erheblich beschleunigt. Kurzfristige, auch Tage dauernde Schwankungen der Feuchtigkeit in der Umgebung, z.B. in den Nutzungsphasen, führen nur zu geringen Änderungen im Wassergehalt und damit den mechanischen Eigenschaften von Polyamid-Formteilen.

Die Feuchtigkeitsaufnahme ist mit einer Quellung verbunden. Die Längenänderung ϵ in % (Bild 3.7 u. 3.8) ergibt sich ungefähr als 1/4 der Gewichtsänderung in %. Eine weitere Besonderheit ergibt sich dadurch, dass während der Feuchtigkeitsänderung die mechanischen Eigenschaften über den Querschnitten variieren.

Da die Feuchtigkeit nur langsam in die Formteile eindringt, sind Maßänderungen und Verzug fast unvermeidlich.

Deutlich erkennbar tritt durch die Aufnahme von Wasser eine Verschiebung der Glasübergangstemperatur zu tieferen Temperaturwerten ein. Während die Glasübergangstemperatur für trockenes PA 6 bei $+78\text{ °C}$ festgestellt wird, beträgt sie nach einer Wasseraufnahme von 3 % bereits $+28\text{ °C}$ und von 8 % nur noch -8 °C , Bild 3.6.

Die Änderung von T_g mit der Wasseraufnahme gerade im Bereich der normalen Umgebungstemperatur macht sich auch in unterschiedlichen Formen der Spannungs-Dehnungs-Kurven und damit der Steifigkeit und Festigkeit für diese Feuchtezustände bemerkbar, Bild 3.7.

Im Gegensatz zur Festigkeit und Steifigkeit nimmt die Zähigkeit mit dem Wassergehalt zumindest bis zum luftfeuchten Zustand zu. Kennwerte von Polyamiden müssen daher immer einen Hinweis auf den Feuchtigkeitsgehalt enthalten.

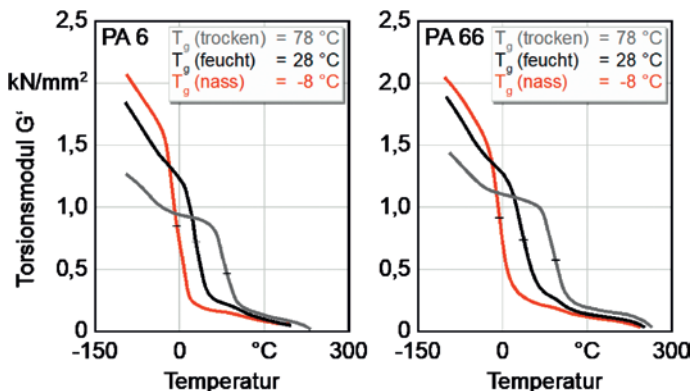


Bild 3.6 Dynamischer Torsionsmodul (geringe Belastung) von PA 6 und PA 66 mit Angabe der Glasübergangstemperatur im trockenen, luftfeuchten und nassen Zustand.

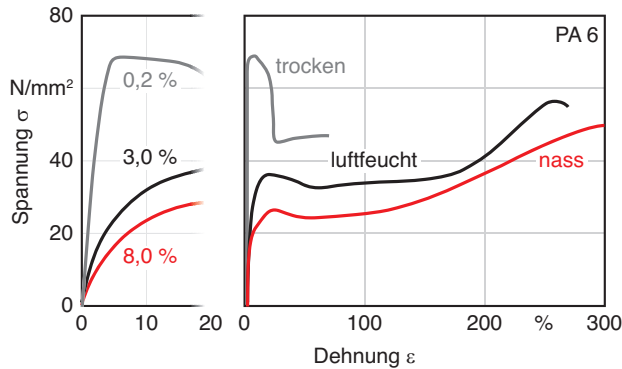


Bild 3.7 Spannungs-Dehnungs-Diagramme von trockenem, luftfeuchtem und nassem PA 6

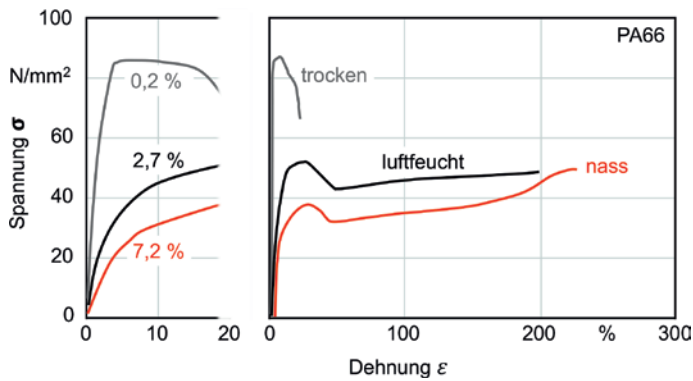


Bild 3.8 Spannungs-Dehnungs-Diagramme von trockenem, luftfeuchtem und nassem PA 66

Die Wasseraufnahme von Polyamiden hängt vom Verhältnis der CH₂-Gruppen zu den Polyamid-charakteristischen Carbonamid-CONH-Gruppen ab. Je geringer der relative Anteil dieser Gruppen ist, umso geringer ist die Wasseraufnahme. Einen Überblick über die Wasseraufnahme bei 23 °C und 50% rel. Luftfeuchte und bei Sättigung nach Wasserlagerung zeigt Tabelle 3.3. Es ist zu berücksichtigen, dass die Wasseraufnahme von der kristallinen Struktur und der Molekülorientierung abhängt. Senkrecht zur Fließrichtung kann die Wasseraufnahme durchaus doppelt so hoch sein wie in Fließrichtung.

Tabelle 3.3 Wasseraufnahme von Polyamidteilen bei 23 °C/50% rel. Feuchte und bei Lagerung im Wasser bei 23 °C.

Polyamid	Wasseraufnahme in Gew.-%	
	23 °C/50% rel. Feuchte	Sättigung in Wasser
PA 6	≈ 3%	≈ 9,9%
PA 66	≈ 2,7%	≈ 8,8%

Polyamid	Wasseraufnahme in Gew.-%	
	23 °C/50 % rel. Feuchte	Sättigung in Wasser
PA 46	≈ 4,2 %	≈ 12 %
PA 6.10	≈ 2 %	≈ 3,7 %
PA 11	≈ 0,8 %	≈ 1,4 %
PA 12	≈ 0,8 %	≈ 1,5 %

Als Normklima werden 23 °C und 50 % rel. Feuchte angenommen. Diese ISO-Festlegung entspricht einer politischen Correctness. Die früher bei 20 °C und 75 % rel. Feuchte gemessenen Werte entsprechen eher dem realen Klima besonders in geschlossenen Räumen wie Technika. Bei 70 % rel. Feuchte wäre der Wassergehalt schon doppelt so hoch wie bei 50 %, bei 90 % rel. Feuchte mehr als 3mal so hoch.

Die Wasseraufnahme von Teilen aus Polyamid lässt sich abschätzen, wobei Wand-dickenunterschiede kritisch zu bewerten sind. Bei Formteilen mit gleicher Wand-dicke lässt sich der Feuchtigkeitsgehalt näherungsweise beschreiben (Bayer):

$$C_t = C_s \cdot \frac{2,256}{s} \cdot \sqrt{D \cdot t} \quad (3.1)$$

$$t = \frac{\left(\frac{C_t \cdot s}{C_s \cdot 2,256} \right)^2}{D} \quad (3.2)$$

C_t Wasserkonzentration zur Zeit t in %

C_s Sättigungskonzentration in %

s Dicke in cm

t Zeit in sec

D Diffusionszahl in cm^2/s

Die Diffusionszahlen D betragen bei PA 66 bei 23 °C $\approx 0,35 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$; bei 40 °C $\approx 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$ und bei 60 °C $\approx 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$. Bei 30 % Glasfasergehalt liegen die Werte ca. 15 % höher. Bei PA 6 liegen die Diffusionszahlen etwa doppelt so hoch, allerdings scheint es hierbei keinen Unterschied zu geben für PA 6 mit und ohne Kurzglasfasern. Generell sind Diffusionszahlen nicht leicht zu finden.

Es sind aber folgende Nachteile mit diesen Formeln verbunden:

- sie gelten nur für plattenförmige Probekörper und können nicht auf komplexere Geometrien wie Maschinenelemente übertragen werden;
- Gradienten innerhalb des Probekörpers werden nicht erfasst;
- die Diffusionszahl des zu untersuchenden Materials muss bekannt sein;
- die Extrapolation führt bei großen Zeiten zu überhöhten Werten für den Feuchtigkeitsgehalt.

Da die Wasseraufnahme den gleichen physikalischen Gesetzmäßigkeiten wie die Wasserabgabe unterliegt, kann die Gleichung umgeformt und durch Zusammenfassen von Probekörperdicke und Diffusionszahl vereinfacht werden:

$$C_t = C_s (1 - a\sqrt{t}) \quad (3.3)$$

C_t Wasserkonzentration zur Zeit t in %

C_s Sättigungskonzentration in %

t Zeit in sec

a Regressionsparameter

Mit dieser Gleichung kann der Wassergehalt ohne Kenntnis der Diffusionszahl auf Grundlage weniger gemessener Werte für die untersuchte Probekörpergeometrie zeitabhängig beschrieben und extrapoliert werden. Der Parameter a wird für jede Lagerungstemperatur getrennt durch Regression ermittelt. Der betrachtete Zeitraum zur Approximation sollte dabei nicht unter 20 h bzw. einer Abnahme von ca. 50 % rel. Wassergehalts (bezogen auf die luftfeuchte Konditionierung) liegen. An Platten bzw. Zugstäben ermittelte Zusammenhänge können nicht auf Bauteile mit komplexen Geometrien, wie z. B. Zahnräder, übertragen werden, da hier teilweise stark unterschiedliche Oberflächen-Volumen-Verhältnisse vorliegen. Wie sehr der Wassergehalt bei PA 6 den Schubmodul beeinflusst, zeigt Bild 3.9.

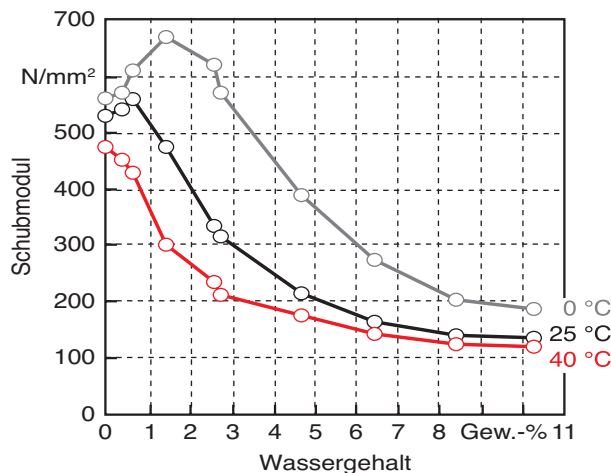


Bild 3.9 Schubmodul von PA 6 bei 0 °C, 25 °C und 40 °C für verschiedene Wassergehalte.

Einflussgrößen auf die Wasseraufnahme bei PA:

- Polyamid nimmt bis zu einem Gleichgewichtszustand Feuchtigkeit bzw. Wasser aus der Umgebung auf. Ist dieser erreicht, so tritt eine Verschiebung des Gleichgewichts nur nach Änderung der Umgebungsbedingungen, wie Feuchtigkeitsgehalt und Temperatur der Luft, ein.

- Für einen gegebenen Diffusionseinfluss ist die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme proportional zur spezifischen Oberfläche des Bauteils.
- Da der Diffusionskoeffizient von Wasser in einem Festkörper mit steigender Temperatur erheblich zunimmt, erhöht sich die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme mit zunehmender Umgebungstemperatur.
- Die Aufnahme und Abgabe von Wasser verläuft bei gefülltem Polyamid gewöhnlich wesentlich langsamer als bei ungefülltem.
- Die Sättigungskonzentration von PA-Homopolymeren ist bei vergleichbarer Bauteilgeometrie und Umgebungsbedingung eine Funktion des Verhältnisses von CH_2 - zu NHCO -Gruppen. Je geringer die NHCO -Konzentration ist, umso niedriger ist die Sättigungskonzentration.
- Da überwiegend amorphe Bereiche des PA Wasser aufnehmen, hängt die Wasseraufnahme auch wesentlich vom Kristallinitätsgrad (30 – 45 %) ab, der weitgehend durch die Verarbeitungsbedingungen beeinflusst wird. Mit steigender Kristallinität nehmen sowohl die Sättigungskonzentration als auch die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme beträchtlich ab. Da Mischpolyamide eine geringere Kristallinität aufweisen, nehmen sie selbst bei übereinstimmender Amidgruppenkonzentration mehr Wasser auf als Homopolyamide.

3.2.1.2 Rücktrocknung

Teile aus Polyamid, die eine luftfeuchte Konditionierung aufweisen, ändern ihre mechanischen Eigenschaften bei Lagerung oder Nutzung unter verschiedenen Temperaturen relativ schnell. Die 2 und 4 mm dicken Proben wurden bei 70 °C und 60 % rel. Feuchte luftfeucht konditioniert und anschließend bei verschiedenen Temperaturen gelagert und dann geprüft. Der Konditionierungszustand luftfeucht betrug bei dem unverstärktem PA 66 = 2,8 Gew.-% und bei PA-66-GF30 = 1,8 %.

Die Änderung des E-Moduls kann näherungsweise zwischen den Zuständen luftfeucht und trocken (< 0,2 % rel. Feuchte) in Abhängigkeit vom Wassergehalt $R_{\text{H}_2\text{O}}$ nach folgender Gleichung beschrieben werden:

$$E(R_{\text{H}_2\text{O}}) = E_{\text{tr}} - \frac{E_{\text{tr}} - E_{\text{lf}}}{100} \cdot R_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.4)$$

E_{tr}	E-Modul trocken
E_{lf}	E-Modul luftfeucht
$R_{\text{H}_2\text{O}}$	H_2O Restgehalt in %

Eine Extrapolation dieses Zusammenhangs auf nasse Polyamid-Probekörper ist nicht zulässig, da mit weiter steigendem Feuchtigkeitsgehalt bis zur nassen Konditionierung die mechanischen Eigenschaften nicht im gleichen Verhältnis abnehmen.

Sowohl der E-Modul wie auch die Streckspannung ändern sich nach einigen Stunden relativ schnell, Bild 3.10 und Bild 3.11.

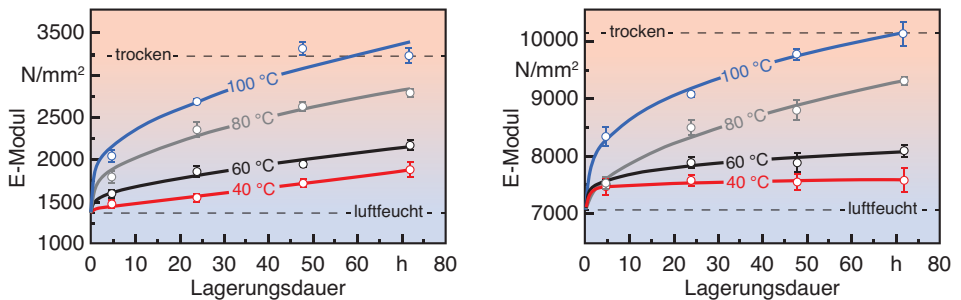


Bild 3.10 Zunahme des E-Moduls in Abhängigkeit von der Lagerungstemperatur und -zeit, trocken

links: PA 66 (Ultramid A3K©);

rechts: PA 66-GF30 (Ultramid A3EG6©)

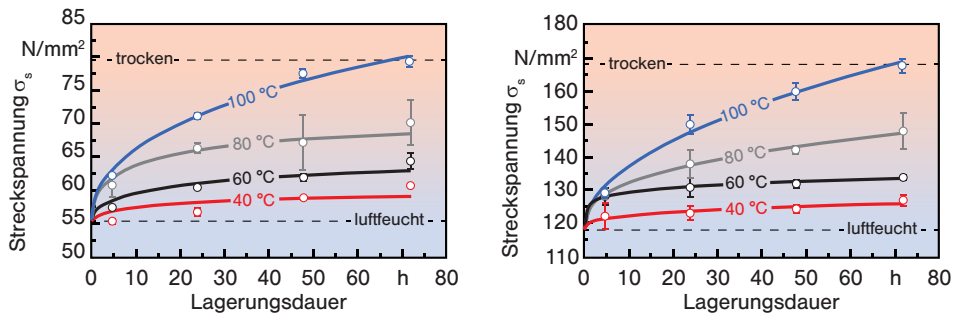


Bild 3.11 Zunahme der Streckspannung in Abhängigkeit von der Lagerungstemperatur und -zeit, trocken

links: PA 66 (Ultramid A3K©);

rechts: PA 66-GF30 (Ultramid A3EG6©)

2 mm dicke Plättchenproben aus PA 66 und PA 66-GF 30 wurden bis zur Gewichtskonstanz im Klimaschrank bei 70 °C und 62 % rel. Feuchte gelagert und somit luftfeucht konditioniert. Anschließend wurden sie bei unterschiedlichen Temperaturen in normaler Umgebung (Wärmeschränke) gelagert und die Änderung des Wassergehalts nach 50 und 200 Stunden gemessen. Dabei zeigte sich, dass diese luftfeucht konditionierten Proben mit zunehmender Temperatur schnell an Feuchtigkeit verlieren und sich dem Zustand trocken (0,2 % Feuchtegehalt) nähern. Der jeweilige Wassergehalt wurde mittels Karl-Fischer-Titration gemessen. Dazu wurden die Proben aus den Wärmeschränken entnommen und jeweils 5 min bei RT abgekühlt und dann gemessen.

Tabelle 3.4 Verbleibender Wassergehalt von luftfeucht konditionierten 2 mm-Plattenproben aus PA 66 mit und ohne Glasfasern nach Lagerung bei verschiedenen Temperaturen (Rück-trocknung).

* Die negativen Werte sind wahrscheinlich auf ausdiffundierende niedermolekulare Bestandteile zurückzuführen.

Lagerungstemperatur	Ausgangswassergehalt (Gew.-%)	verbleibender Wassergehalt (Gew.-%) nach	
		5 h	200 d/125 h/40 h
RT			
PA 66	2,8	2,8	1,5 (200 d)
PA 66 – GF 30	1,9	1,9	1 (200 d)
40 °C			
PA 66	2,8	2,6	0,53 (200 d)
PA 66 – GF 30	1,9	1,8	0,26 (200 d)
60 °C			
PA 66	2,8	2,4	0,3 (200 d)
PA 66 – GF 30	1,9	1,6	0,06 (200 d)
80 °C			
PA 66	2,8	2	0,26 (125 h)
PA 66 – GF 30	1,9	1,3	-0,09* (125 h)
100 °C			
PA 66	2,8	1,3	0,05 (40 h)
PA 66 – GF 30	1,9	0,86	-0,14* (40 h)

3.2.1.3 Konditionierungsverfahren

Bei der Konditionierung ist zu berücksichtigen, dass das Wasser zunächst in die Außenbereiche eindringt und erst langsam ins Innere. Dies kann besonders bei dickwandigen Teilen längere Zeit dauern. Als Prüfverfahren für die Änderung des Wassergehalts eignet sich die Gewichtsprüfung. Ist der Ausgangswassergehalt für den wasserfreien Zustand nicht bekannt, empfiehlt sich eine Trocknung im Vakuum bei 60 – 80 °C ebenfalls bis zur Gewichtskonstanz, Tabelle 3.5.

Als Konditionierungsverfahren haben sich bewährt:

Tabelle 3.5 Konditionierungsverfahren in der Praxis (Bayer).

Verfahren	Bedingungen	Vorteile	Nachteile	Abhilfe/Besonderheiten
Tropenklima	40 °C 90 – 95 % r. F.	schonend, verstärkte und gefärbte PA	Aufwand/ Klimaschrank	
Wasserlagerung	80 – 90 °C	schnell	Verfärbung, Wasserflecken	0,2 – 0,5 % Reduk- tionsmittel (Bisulfit) enthärtetes/entsalz- tes Wasser
	70 °C/ 62 % r. F.	ISO 1110		Probekörper
	60 °C	empfohlen/ schonend		
	20 – 40 °C	billig	Dauer	große Teile
Verpackung in PE-Beuteln	RT + 2 – 5 % Wasser	preiswert	unkontrolliert	besonders für Klein- teile



Die Wasseraufnahme folgt den gleichen physikalischen Gesetzen wie die Wasserabgabe.

Sollen also bestimmte Eigenschaften erreicht werden und ist die normale Umgebungsfeuchte im Betrieb zu erwarten, müssen Teile aus hydrophilen Kunststoffen, und hier besonders aus Polyamid, vor dem Gebrauch konditioniert, d. h. auf einen bestimmten Feuchtegehalt gebracht werden. Auch hierbei ist darauf zu achten, dass der Konditionierungszustand nicht beliebig durch Temperaturerhöhung beschleunigt werden kann, wenn eine Schädigung durch Hydrolyse vermieden werden soll. Typische Fehler beim Konditionieren und sinnvolle Abhilfen sind in Tabelle 3.6 dargestellt.

Tabelle 3.6 Fehler beim Konditionieren, speziell Polyamid (Bayer).

Fehler	Maßnahme
Korrosion von Stahl- teilen	▪ Werkstoffänderung für Metallinsert ▪ Zusatz von Korrosionsschutzmitteln, z. B. 0,2 bis 0,5 % Hexa- methylenetetramin
Verfärbungen	▪ Senken der Konditioniertemperatur ▪ Zusatz von 0,2 bis 0,5 % eines Reduktionsmittels wie Natrium- hydrogensulfit („Bisulfit“)
Wasserflecken	▪ Verwendung von enthärtetem oder entsalztem Wasser (Ionen- tauscher) ▪ Erniedrigung der Wassertemperatur ▪ Umstellung auf Klimakammer

Fehler	Maßnahme
Oberflächenbelag aus Mono- und Oligomeren	■ Konditionieren in Klimakammer ■ häufiger Wasserwechsel und niedrigere Wassertemperatur ■ Abwischen der Teile mit Spiritus oder Isopropanol
Risse an Fließnähten	■ kein Konditionierproblem – Verarbeitungsmaßnahmen erforderlich, z. B. Erhöhung von Masse und Werkzeugtemperatur
Verzug	■ Konditionieren bei niedriger Wassertemperatur, ggf. bei 20 °C ■ konstruktive Maßnahmen zur Formteilgestaltung ■ Verarbeitung – z. B. höhere Werkzeugtemperaturen

3.2.2 Feuchte bei der Verarbeitung

Der Grad des Abbaus bei feucht verarbeitetem, hydrolyseempfindlichem Material lässt sich durch Viskositätsmessung bestimmen, da die Feuchte einerseits eine Schmierwirkung ausübt, andererseits die Molekülkettenzerstörung ebenfalls die Viskosität verringert, Bild 3.12. Zur Messung eignen sich sowohl die Messung der Lösungsviskosität als auch die bekannte Schmelzeviskositäts- bzw. Schmelzindexmessung. Da beide Wirkungen in die gleiche Richtung gehen, sind Vergleichsmessungen sinnvoll.

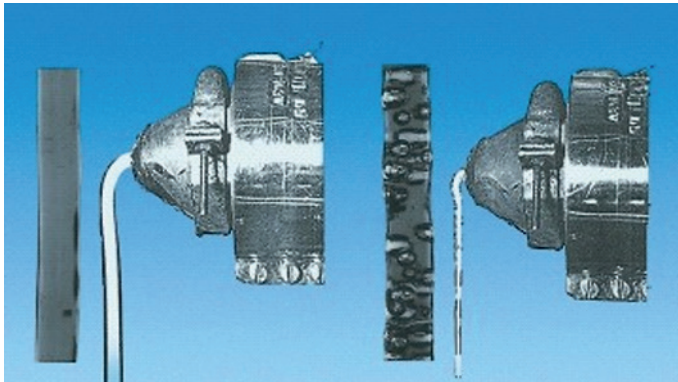


Bild 3.12 Aussehen des Massestranges bei trockenem bzw. feuchtem Material (PC)
[Bayer (TI PCS-1141d)]

Von der Feuchte sind nach *Johannaber* und *Heinzler* folgende Wirkungen bei der Verarbeitung zu erwarten:

- Feuchte erniedrigt die Viskosität und erhöht die Gefahr der Hydrolyse.
- Für jeden Kunststoff gibt es einen optimalen Feuchtegehalt; dieser ist bis heute weitestgehend unbekannt.

- Vollständig trocken ist immer verkehrt; angegebene Empfehlungen orientieren sich an Oberflächenstörungen.
- Oberflächenfeuchte und eindiffundierte Feuchte trocknen unterschiedlich.
- Trocknung erfolgt druck-, temperatur- und zeitabhängig; Lagerung, Trockner und Spritzgussmaschine unterliegen Schwankungen.
- Viskositätserniedrigung und chemischer Abbau während des Prozesses sind nicht einfach zu unterscheiden.

3.2.2.1 Grundlagen

Besonders zentrale Trocknungsanlagen bewirken Schwankungen. Flüssigkeiten und besonders Wasser können bis zum Erreichen eines Gleichgewichtszustandes eindringen und dadurch die intermolekularen Bindungskräfte reduzieren und die Beweglichkeit der Moleküle steigern. Dies trifft besonders wegen der Polarität des Wassers bei Kunststoffen mit ausgesprochen polaren Gruppen, wie den Polyamiden zu. Die Folgen sind: Absinken des Elastizitätsmoduls, Absinken der Glasübergangstemperatur, Beeinflussung elektrischer und physikalischer Eigenschaften, aber auch der Viskosität im Schmelzzustand. Diese Vorgänge sind physikalischer Natur und meist reversibel, sofern aus dem Kunststoff keine Bestandteile herausgelöst werden oder sich die Struktur, z.B. durch Sekundärkristallisation, nicht ändert.

Der Feuchtigkeitsgehalt spielt bei der Verarbeitung von Kunststoffen eine wichtige Rolle. Dass Kunststoffe bei der Verarbeitung „absolut trocken sein müssen“, ist falsch, da die Restfeuchte unter dem beim Spritzgießen herrschenden Druck gelöst bleibt und die Wassermoleküle das Fließen der Schmelze positiv beeinflussen. Weil beim Spritzgießen der Feuchtegehalt die Viskosität beeinflusst, ist ein konstanter Trocknungszustand wichtig. Abbau ist dabei meistens kein Thema.

Trocknen bedeutet das Beseitigen von Restfeuchte aus Kunststoffen, welche beim Verarbeitungsbetrieb eindiffundiert ist oder sich angelagert hat. Beim Beseitigen von flüchtigen Stoffen aus dem Polymerisations- oder Polykondensationsprozess spricht man ebenfalls von Trocknung. Bei der Verarbeitung muss damit gerechnet werden, dass bei Trocknungsvorgängen aller Art auch andere flüchtige Stoffe austreten können.

Generell kann man die Kunststoffe bezüglich der Verarbeitung in zwei Kategorien einteilen:

- Kunststoffe, die kein zusätzliches Trocknen vor der Verarbeitung erfordern
- Kunststoffe, die vor der Verarbeitung sorgfältig getrocknet werden müssen



Trocknung beginnt im Prinzip mit der Lagerung.

Die hygroskopischen Kunststoffe können seitens des Lieferanten ausreichend trocken angeliefert werden. Die sog. Offenzeiten dieser Kunststoffe betragen nur 10 bis 60 min.

Feuchte in ausreichend trockenen Kunststoffen zeigt sich in Blasen im aufgeschmolzenen Schmelzestrang oder in Schlieren auf den Formteilen, Bild 3.2 und Bild 3.4.

Das Prinzip der Trocknung von Kunststoffen beruht auf der Schaffung eines sog. Diffusionsgefälles. Das wesentliche Kriterium für das zu wählende Verfahren der Trocknung und die erforderliche Zeit ist der erforderliche Trocknungsgrad, sowie die temperatur-/zeitabhängige Belastung des Materials über der resultierenden Trocknungszeit bei den verschiedenen Verfahren.

Für die Granulattrocknung stehen die Umluft-, Mischluft-, Trockenluft- oder Vakuumtrocknung zur Verfügung. In allen Varianten wird künstlich ein Diffusionsgefälle erzeugt. Im einfachsten Fall reicht die Schaffung eines Temperaturgefälles durch Erwärmen. Trockener wird ein Kunststoff, wenn die warme Luft vorher getrocknet wurde.



Kein Kunststoff muss absolut trocken verarbeitet werden.

Kunststoffe sind bei Eingabe in eine Verarbeitungsmaschine nicht absolut trocken. Über die Restwassermenge bei der Verarbeitung gibt es strittige Auffassungen. Vereinfacht gesagt, darf der zu verarbeitende Kunststoff höchstens so feucht sein, dass keine sichtbaren Störungen an der Oberfläche auftreten. Die Löslichkeit der Feuchte im Kunststoff ist typ-, temperatur-, druck- und zeitabhängig. Angaben zum Trocknen erfolgen häufig unabhängig von der Verarbeitungsmethode, obwohl Feuchte z.B. beim Extrudieren bei niedrigerem Gehalt austritt als beim Spritzgießen, wegen des niedrigeren Verarbeitungsdrucks. Beim Spritzgießen selbst treten Beeinträchtigungen von Oberflächen umso weniger auf, je schneller eingespritzt wird (s. a. Abschnitt 3.2.2.2 „Einfluss auf die Viskosität“).

Der hydrolytische Abbau infolge der in den Verarbeitungsprozess eingeschleppten Feuchte kann meist vernachlässigt werden. Nur bei Polyamiden, Polyimiden, einigen Polyestern, Polysulfonen, Polyetherketonen und Polyurethanen – also insbesondere bei Polykondensaten – ist zur Erhaltung des Eigenschaftsniveaus eine ausreichende Trocknung auf 0,01 bis 0,1 % Restfeuchte erforderlich.

Zusammengefasst:

- im Unterschied zum Zustand bei Lagerung oder Verwendung verlassen Kunststoffe die gängigen Verarbeitungsprozesse relativ trocken;
- bei einigen Kunststoffen lagert Feuchte an der Oberfläche, andere nehmen sie in den molekularen Verband auf;

- die meisten Kunststoffe können bei wenig Feuchtegehalt verarbeitet werden, ohne sie trocknen zu müssen. Kein Kunststoff muss absolut trocken verarbeitet werden;
- auch in einem Trockner getrocknete Kunststoffe tragen Restfeuchte. Diese Restfeuchte kann nach dem speziellen Trocknungsvorgang vorhanden sein oder während des Transportes aufgenommen werden. Das gilt auch für Transporte in geschlossenen Systemen.

3.2.2.2 Einfluss auf die Viskosität

Insbesondere bei hygroskopischen Polymeren ist der Restfeuchtegehalt $c_{\text{H}_2\text{O}}$ ein entscheidender Faktor, der sich auf die Materialeigenschaften auswirkt und damit prozess- und qualitätsrelevant ist. Zum einen kann eine hydrolytisch verstärkte Degradation zu einer Reduzierung der Kettenlänge über u. a. Kettenspaltungsreaktionen, Depolymerisation und Umesterung führen. Kunststoffspezifisch sind diese Reaktionen zeit- sowie temperaturabhängig nicht auszuschließen. Die Reduzierung der Kettenlänge führt zu einer direkten Reduzierung der Viskosität. Diese Reaktionen vollziehen sich vornehmlich bei Polymeren mit hydrolysierbaren Gruppen, wie Ester-, Amid- oder Nitrilgruppen in den Hauptketten.

Unabhängig von den Temperatur- und Zeiteinflüssen ist eine Abnahme der Viskosität durch eine erhöhte Restfeuchte im Material zu erwarten. Durch die Konditionierung technischer Kunststoffe wird unter Vernachlässigung chemischer Reaktionen die physikalische Struktur beeinflusst. Bezogen auf die physikalische Struktur sind insbesondere Dipol- und Wasserstoffbrückenbindungen bei polaren Polymeren für das Viskositätsniveau entscheidend. Lagern sich Wassermoleküle zwischen den Polymerketten im freien Volumen der Werkstoffmatrix an, werden diese Bindungskräfte reduziert. Über die Wassermoleküle, und die damit veränderte Anordnung der Polymerketten, wird ein leichteres Abgleiten der Kettensegmente ermöglicht und die Anziehungskräfte sowie Interaktion der Ketten untereinander verringert.

Nach Bild 3.13 und Bild 3.14 ist die Viskosität in Abhängigkeit vom Restfeuchtegehalt $c_{\text{H}_2\text{O}}$ über der Schergeschwindigkeit für ein teilkristallines PA 6 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen eine deutliche Beeinflussung der Viskosität, die insbesondere in den niedrigen Schergeschwindigkeiten aufgelöst werden kann. Die Ausprägung dieses Effektes nimmt bei sehr hohen Schergeschwindigkeiten innerhalb der Messauflösung ab.



Vorsicht mit der Null-Viskosität – Gefahr logarithmischer Artefakte

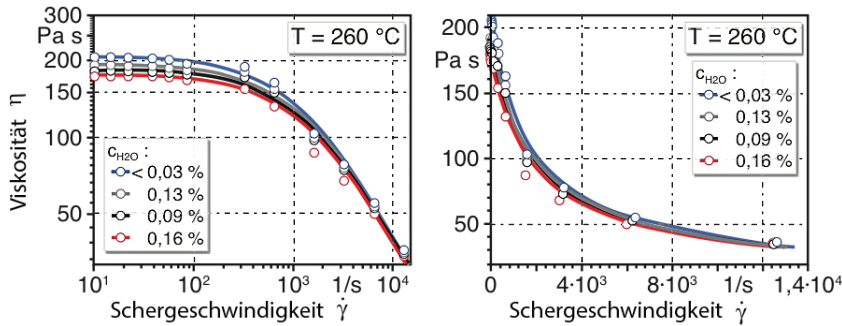


Bild 3.13 Einfluss der Materialkonditionierung auf die Viskosität von PA 6 [Heinzler]

Auch für den amorphen Kunststoff kann der viskositätsreduzierende Effekt mit steigendem Restfeuchteanteil bestätigt werden. Ausprägung und Einfluss sind materialspezifisch. Ein Beispiel hierzu ist in Bild 3.14 dargestellt.

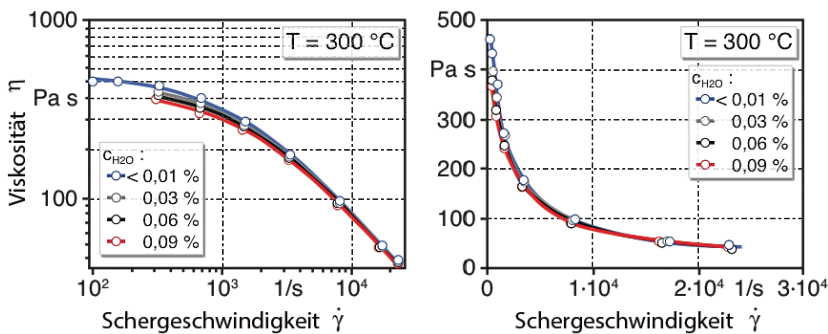


Bild 3.14 Einfluss der Materialkonditionierung auf die Viskosität von PC, logarithmisch und linear aufgetragen [Heinzler]

3.2.2.3 Einfluss auf die Struktur der Kunststoffe

Unter Einwirkung der Feuchte und der Temperatur ergeben sich im schmelzeförmigen Kunststoff einige fast immer irreversibel ablaufende Änderungen der Konstitution der Makromoleküle. Diese können physikalischer und chemischer Art sein.

Physikalisch kann die Restfeuchte wie ein Weichmacher wirken. Dabei genügt bereits ein geringer Anteil an Restfeuchte, um einen merklichen Abfall der Viskosität zu bewirken. Physikalisch entstehen durch den Einfluss der Temperatur und der mechanischen Belastung reversible Änderungen z.B. des Freien Volumens und des Ausdehnungsverhaltens, was zu Dimensionsänderungen verbunden mit mechanischen Spannungen führt. Die Spannungen können zu Rissbildungen und Brüchen führen. Die hohen mechanischen Belastungen im Plastifizieraggregat und

im Werkzeug können aber auch irreversibel zu einer Reduzierung der Kettenlängen führen und damit die Struktur beeinflussen. Zu diesen Vorgängen ist wenig bekannt (Heinzler).

Chemische Strukturänderungen können thermische, thermisch-oxidative und hydrolytische Ursachen haben. Bei den rein thermischen Abbaureaktionen wird zwischen

- der statistischen Kettenspaltung mit Abnahme der Molmasse ohne Bildung von niedermolekularen Verbindungen,
- der Depolymerisation mit Monomerenbildung ohne wesentliche Änderung der Molmasse sowie
- der Eliminierung bzw. Abspaltung von Seitengruppen und
- der Bildung niedermolekularer Verbindungen unterschieden.

Neben der Spaltung der Molekülketten können bei linearen Polymeren Vernetzungsreaktionen und Nachkondensationen auftreten, was zu einer Erhöhung der Molmasse führt und bei Polyamiden bekannt ist.

Wenn Sauerstoff für die Reaktion zur Verfügung steht, kommt es zu *thermisch-oxidativem Abbau*. Da in niedrigen Temperaturbereichen bei technischen Polymeren noch kein rein thermischer Abbau auftritt, sind nur oxidative Reaktionen in diesem Temperatursegment von Bedeutung. Bei diesen Reaktionen wird durch die Bildung von Oxidationsprodukten die Zusammensetzung des Polymers verändert. Dabei können die drei Mechanismen Kettenspaltung, Vernetzung und Verzweigung von Molekülketten unterschieden werden. Der Sauerstoffanteil im Plastifizieraggregat einer Spritzgießmaschine ist jedoch als vernachlässigbar gering einzustufen, so dass diese Reaktionen keine entscheidende Rolle spielen.

Von großer Bedeutung ist, insbesondere bei Polykondensaten wie PA, PC, PBT und PET, der *hydrolytische Abbau* unter Temperatureinfluss. Durch Hydrolyse kommt es zu einer Aufspaltung dieser Gruppen und einer Reduktion der Molmasse.

3.2.2.4 Trocknung für die Verarbeitung nach *Friedrich Johannaber*

3.2.2.4.1 Ausgangszustand



Der Feuchtigkeitsgehalt spielt bei der Verarbeitung von Kunststoffen eine wichtige Rolle. Dass Kunststoffe bei der Verarbeitung „absolut trocken“ sein müssen, ist falsch.

Die Restfeuchte bleibt unter dem beim Spritzgießen herrschenden Druck gelöst und die Wassermoleküle beeinflussen das Fließen der Schmelze positiv. Beim Spritzgießen muss man also nur soweit trocknen, dass keine Oberflächenbeeinträchtigung auftritt. Da der Feuchtegehalt die Viskosität beeinflusst, ist ein konstanter Trocknungszustand wichtig. Abbau ist dabei meistens kein Thema.

Trocknen bedeutet das Beseitigen von Restfeuchte, welche in Kunststoffen im Verarbeitungsbetrieb eindiffundiert ist oder sich angelagert hat. Beim Beseitigen von flüchtigen Stoffen aus dem Polymerisations- oder Polykondensationsprozess spricht man ebenfalls von Trocknung. Bei der Verarbeitung muss damit gerechnet werden, dass bei Trocknungsvorgängen aller Art auch andere flüchtige Stoffe austreten können.

Generell kann man die Kunststoffe bezüglich der Verarbeitung in zwei Kategorien einteilen:

- Kunststoffe, die kein zusätzliches Trocknen vor der Verarbeitung erfordern;
- Kunststoffe, die vor der Verarbeitung sorgfältig getrocknet werden müssen. Die Trocknung beginnt im Prinzip mit der Lagerung.

3.2.2.4.2 Trocknungszeit und -temperatur

Die richtige Trocknungstemperatur und ausreichende Trocknungszeiten sind für die anschließende Verarbeitung entscheidend. Unterschiede in den Angaben erklären sich teilweise aus den sehr vom verwendeten Gerät abhängigen Trocknungsergebnissen. Unter Trocknungstemperatur wird vielfach nur die am Trockner eingestellte Temperatur verstanden. Die für eine Kontrolle der vorgeschriebenen Temperatur wichtigen Temperaturfühler findet man nicht immer.

Zusätzlich eingefüllte Batches, Füll-, Verstärkungs- und Farbstoffe können auf die Trocknungszeit Einfluss nehmen. Die Tabelle 3.7 zeigt die maximale Wasseraufnahme im Normalklima (luftfeucht), bei Wasserlagerung, zulässige Feuchte bei der Spritzgießverarbeitung, Dampfdruck bei der Verarbeitungstemperatur sowie empfohlene Trocknungstemperatur und -zeit.

Sie enthält nur Angaben für Standardprodukte der genannten Klassen, nicht für Sondertypen. Abhängig vom Kunststofftyp, aber auch vom Qualitätsanspruch eines Formteils können die Trocknungsanforderungen differieren.

Trocknungszeiten können nicht beliebig verlängert werden. Auch beim Trocknen kann, da intensiver Kontakt mit Sauerstoff besteht, Abbau eintreten. Bei einigen Kunststoffen äußert sich dieses sehr schnell in Form einer Farbverschiebung nach Gelb. Ein hoher Dampfdruck bei der Verarbeitungstemperatur ist günstig für die Direktentgasung beim Einsatz von Entgasungsschnecken.

Die Zeit zum Erreichen von Feuchtigkeitsgleichgewichtszuständen in feuchter Luft oder Wasser dauert Tage bis Wochen. Die Zeit bis zur kritischen Rückfeuchte ist um Größenordnungen kürzer. Die Zeit bei der Trocknung von feuchtem Material hin zum richtigen Verarbeitungszustand ist um Größenordnungen kürzer und liegt im Bereich von Stunden.

Tabelle 3.7 Maximale Wasseraufnahme im Normklima (luftfeucht) und bei Wasserlagerung, zulässige Feuchte bei der Spritzgießverarbeitung, Dampfdruck bei der Verarbeitungstemperatur, empfohlene Trocknungstemperatur und -zeit

1) bei Lagerung ohne Ausschluss der Umgebungsfeuchtigkeit

2) bei üblicher Lagerung nicht erreicht

3) Erfahrungswerte, keine physikalischen Messwerte, berücksichtigt Transport vom Trockner in Trichter, Aufenthalt im Trichter

4) ggf. bis 20 °C höher

5) die Zeiten berücksichtigen eine nicht optimale Handhabung des getrockneten Materials beim Transport vom Trockner bis zum Einzug durch die Schnecke.

Kurzzeichen	Prüfmethode	max. Wasseraufnahme im Normklima ¹⁾ [%]	max. Wasseraufnahme / Wasserlagerung ²⁾ [%]	zul. Feuchte bei Spritzgießverarbeitung ³⁾ [%]	Dampfdruck bei Verarbeitungstemperatur [bar]	Trocknungstemperatur ⁴⁾ [°C]	Verweilzeit bei Umgebungstemperatur ⁵⁾ [min]
ABS	DIN 53495	0,3 – 0,4	0,7	0,2	15 – 50	80	15
ASA	DIN 53495	0,3 – 0,4	0,6	0,1	15 – 50	80	15
CA	DIN 53472	3,5 – 5	3,8 – 5	< 0,2	10 – 30	75	30
CAB	DIN 53472	2 – 2,5	2 – 2,5	< 0,2	10 – 30	75	30
CP	DIN 53472	2,3 – 2,8	2,3 – 2,7	< 0,3	10 – 30	75	30
PA 6	DIN 53472	2,8 – 3,5	9 – 10	0,1 – 0,2	50 – 85	90	40
PA 66	DIN 53472	2,5 – 3 ¹⁾	7,5 – 9	0,1 – 0,2	50 – 85	90	40
PA 6-3-T	DIN 53472	2,8 – 3	6,5 – 7,5	0,1	50 – 65	90	40
PA 46	DIN 53472	2 – 3 ¹⁾	6 – 8	0,1 – 0,2	50 – 85	90	40
PA 10	DIN 53472	1,3 – 1,8 ¹⁾	2,5	0,1 – 0,2	40 – 60	90	40
PA 11,12	DIN 53472	0,7 – 1,3 ¹⁾	1,3 – 1,9	0,1 – 0,2	10 – 45	90	40
PAN	ASTM D570	0,4	0,5	0,1	10 – 30		
PAI	DIN 53495	0,15 – 0,35	0,22 – 0,28	0,1	110 – 160	150	30
PPA	DIN 53495	0,1 – 0,7	0,9	0,1	80 – 135	100	20

Kurzzeichen	Prüfmethode	max. Wasseraufnahme im Normklima ¹⁾ [%]	max. Wasseraufnahme / Wasserlagerung ²⁾ [%]	zul. Feuchte bei Spritzgießverarbeitung ³⁾ [%]	Dampfdruck bei Verarbeitungstemperatur [bar]	Trocknungstemperatur ⁴⁾ [°C]	Verweilzeit bei Umgebungstemperatur ⁵⁾ [min]
PBTP (PBT)	DIN 53495	0,4 – 0,5	0,4 – 0,45	0,03	30 – 60	110	30
PC	DIN 53473	0,15 – 0,19	0,4	0,02	50 – 90	120	5
PCTFE	ASTM D570	< 0,05	< 0,05	0,01	40 – 50		
PECA	DIN 53473		0,3	0,01	60 – 100	130	10
PC/ABS	DIN 53495	0,6 – 0,7	0,8	0,02 – 0,05	50 – 85	110	15
PE	DIN 53472	0,002	0,1 – 0,2	0,02	15 – 50	75	2 d
PAEK	ASTM D570	0,05	0,1	0,01	< 150	150 (bis 200)	60
PEK	ASTM D570	0,2	0,3	0,01 – 0,05	< 150	120	20
PEEK	ASTM D570	0,1 – 0,5	0,5	0,05	< 150	160	20
PEI	ASTM D570	1,25	3	0,1	< 150	100	60
PET	DIN 53495	0,16 – 0,35	0,55 – 0,8	< 0,2	50 – 85	120	30
PES	DIN 53472	0,2	2,3	0,05	120 – 150	130 – 150	30
PI	ASTM D570	0,24	3	0,01	< 120	140	30
PMMA	DIN 53495	0,35	1,6 – 2	0,06	10 – 65	80	15
POM	DIN 53495	0,15 – 0,9	0,2	0,1	10 – 30	100	60
PP	DIN 53472	< 0,01	< 0,01	0,02	25 – 85	90	2 d
PPO	ASTM D570	0,1	0,15	< 0,05	50 – 85	90	60
PPS	ASTM D570	0,05	0,1	0,02	< 120	150	60

Tabelle 3.7 Maximale Wasseraufnahme im Normklima (luftfeucht) und bei Wasserlagerung, zulässige Feuchte bei der Spritzgießverarbeitung, Dampfdruck bei der Verarbeitungstemperatur, empfohlene Trocknungstemperatur und -zeit (*Fortsetzung*)

Kurzzeichen	Prüfmethode	max. Wasseraufnahme im Normklima ¹⁾ [%]	max. Wasseraufnahme / Wasserlagerung ²⁾ [%]	zul. Feuchte bei Spritzgießverarbeitung ³⁾ [%]	Dampfdruck bei Verarbeitungstemperatur [bar]	Trocknungstemperatur ⁴⁾ [°C]	Verweilzeit bei Umgebungstemperatur ⁵⁾ [min]
PS	DIN 53495	0,2 – 0,3	0,2 – 0,3	0,2	10 – 30	80	2 d
PAR	DIN 53495	0,26		0,05	< 150	130	30
PSU	ASTM D570	0,3 – 0,6	≤ 0,6	< 0,02	130 – 150	130 – 150	30
PESU	ASTM D570	≤ 0,7	≤ 1,8	0,03	130 – 150	140	30
PPSU	ASTM D570	0,3 – 0,4	≤ 0,5	0,05	< 130	150	30
LCP	DIN 53495	< 0,08	< 0,2	0,01	40 – 60	150	60
PEBA	DIN 53495	0,3 – 0,7	≤ 0,7	0,03	20 – 65	80	30
TEEE (PEE)	ASTM D570	0,3 – 5	≤ 7	0,1	10 – 40	90 (110)	30
EVA	ASTM D570	0,07 – 0,1	< 0,4	0,1	10 – 40	70	30
EVAL	ASTM D570	< 0,2	< 0,4	0,1	5 – 10		
EBA	ASTM D570	< 0,2	< 0,4	0,1	5 – 10		
PVC	DIN 53472	< 0,1	0,5 – 3,5	0,08	5 – 20	60	120
PPE	ASTM D570	< 0,1	< 0,3	0,05	40 – 60		
PMP	ASTM D570	< 0,05	< 0,1	< 0,04	120 – 150		
PVDF	ISO 62	< 0,04	0,25	< 0,04	65 – 80	80	240
SAN	DIN 53495	0,1 – 0,2	0,2	0,1	10 – 50	80	30
SB	DIN 53495	< 0,1	≤ 0,2	0,04	10 – 60	70	30

3.2.2.4.3 Fehler beim Trocknen

Beim Trocknen werden viele Fehler gemacht, deren Ursachen relativ leicht zu beheben sind, Tabelle 3.8. Tatsächlich werden gerade bei der Lagerung und beim Transport frisch getrockneter Kunststoffe viele Fehler gemacht, u. a. beim Transport zur Anlage, bzw. zum Trichter.

Tabelle 3.8 Häufige Fehler beim Trocknen und Abhilfemaßnahmen (Bayer).

Fehler	Ursache	Abhilfe
falscher Trockner	- Behälterinhalt zu klein - Heizleistung zu gering/ zu hoch (selten) - Gebläseleistung (Luftmenge) zu gering	- Behälterinhalt $\geq$ 4-facher Stunden-durchsatz - spätestens nach ca. 60 min muss überall im Granulatbett die Solltemperatur erreicht sein - Trockner mit leistungsfähigem Gebläse verwenden - Granulat durch Temperaturfühler überwachen
Abweichungen von der Solltemperatur (Trocknungstemperatur)	- Reglerabweichung/ Regelschwankung - Heizelemente defekt	- Messung der Granulatbetttemperatur mit Einstichthermometer im oberen Granulatbett - Übertemperaturwächter - optischen oder akustischen Signalgeber für Fehlfunktion einbauen - bessere Regler einbauen
zu hohe Austrittstemperatur	- Luftführung im Gerät schlecht - zu lange getrocknet - mangelhafte Temperaturregelung	- bei Trockenlufttrocknern ggf. Abluft rückkühlen (Wärmetauscher) - Leistung und Durchsatz anpassen - Maßnahmen bei Pausen - Regelungssystem überprüfen
Wirkungsgrad (Trocknerleistung) eingeschränkt	- Filter verstopft - hohe Luftaustrittstemperatur - falsche Gebläsedrehrichtung - ungünstige Platzierung des Thermofühlers	- Filter reinigen/wechseln - Granulattemperatur messen - Luftführung im Gerät überprüfen - Differenzdruckanzeige einbauen - Thermofühler anders platzieren, Regler optimieren
verschmutztes Granulat	- mangelhafte Reinigung - Filter fehlt - Gerät nicht verschließbar - Behälterabdeckung fehlt	- äußerste Sorgfalt bei Reinigung (Vorschrift ausarbeiten) - Filter nachrüsten (Ansaug- und Austrittsseite) - Behälter abdecken
ungleichmäßige Trocknerleistung (Trocknungszeitbedarf schwankt)	- ungleichmäßige Trocknerfüllung - Trockenmittel geht zu Ende, Luft wird nur teilweise getrocknet - Trocknerleistung reicht nicht	- ausreichend großen Trockner verwenden - konstante Trocknerfüllung sicherstellen - Trockenmittel nachfüllen (Anzeige am Gerät) - leistungsfähigeren Trockner verwenden

Tabelle 3.8 Häufige Fehler beim Trocknen und Abhilfemaßnahmen (Bayer). (Fortsetzung)

Fehler	Ursache	Abhilfe
Rückfeuchtung nach ausreichender Trocknung	▪ Rückfeuchtung bei Transportvorgängen ▪ Rückfeuchtung im Trichter	▪ Transport im geschlossenen Behälter, mit getrockneter Luft bei erhöhter Temperatur (etwa Trocknungstemperatur) ▪ Maschinentrichter beheizen ▪ getrockneten Kunststoff sofort verarbeiten oder dicht verschließen
hoher Energieverbrauch	▪ Trockner nicht isoliert	▪ Gerät isolieren (Manschette) ▪ Doppelwandtrichter verwenden, Trichter isolieren
Klumpen und Zusammenbacken von Granulat	▪ Trocknungstemperatur zu hoch ▪ große Regelschwankungen ▪ Ansaugfilter verstopft ▪ falsche Gebläsedrehrichtung ▪ Totraum im Behälter ▪ Verweilzeit zu hoch	▪ Trocknungstemperatur herabsetzen ▪ Regler, Filter, Gebläse überprüfen ▪ Gerät entleeren, da angesinterte Kuchen unten im Gerät häufig nicht erkannt werden ▪ angepasste Trocknergröße verwenden ▪ Kontrolle der Beschickung durch Bedarfssignal von der Spritzgießmaschine aus steuern
Farbänderung, Eigenschaften fallen ab	▪ zu hohe Trocknungstemperatur ▪ zu lange Verweilzeit im Trockner ▪ einseitige Luftführung im Granulatbett	▪ Maßnahmen wie schon zuvor genannt
ungleichmäßige Trocknungsleistung in Geräten mit mehreren Behältern	▪ ungleichmäßige Luftstromteilung ▪ ungleiche Füllung ▪ falsche Luftstromteilung	▪ für gleiche Füllung sorgen ▪ Durchflussmengenmesser für Luftstrom anbringen
hohe Energieverluste, hohe Kosten	▪ Verlust von Abluftwärme	▪ Rückgewinnung der Abluftwärme durch Wärmetauscher im Trockner ▪ Rückgewinnung der Förderluftwärme durch Wärmetauscher

3.2.2.4.4 Bestimmung der Restfeuchte

Bei transparenten, nicht eingefärbten Kunststoffen tritt der Schneckenstrang bei niedriger Ausströmgeschwindigkeit glasklar aus der Düse ins Freie aus. Ist er frei von Blasen, so ist die Schmelze i. A. für die Verarbeitung ausreichend trocken. Feuchtigkeitsreste zeigen sich durch Blasen oder Schaumstrukturen oder schlierige Oberflächen. Absolut zuverlässig ist die Methode insbesondere dann nicht, wenn es nicht gelingt, den Ausströmvorgang im Takt des normalen Arbeitszyklus durchzuführen.

Ein zu hoher Grad an Feuchte zeigt sich z. B. durch Bläschen oder auch Schlierenbildung in Spritzgießteilen. Bei transparenten Kunststoffen würde sich die Feuchtigkeit mit diesen Merkmalen relativ zuverlässig an oder in Teilen erkennen las-

sen. Allerdings ist es durchaus möglich, dass Feuchteschlieren nicht bei jedem Formteil und nicht immer in großer Menge auftreten.

Außerdem muss bei visuellen Kontrollen bedacht werden, dass es für gleich oder sehr ähnlich aussehende Schlieren andere Ursachen gibt, wie Zersetzung oder eingezogene Luft.

Für hydrolysegefährdete und durch Feuchte abbauende Kunststoffe eignet sich die Methode des abwartenden Beobachtens grundsätzlich nicht. Bis zum Sichtbarwerden von Schlieren oder gar eindeutigen Verfärbungen durch Abbau können schon Abbauschäden eingetreten sein. Eigenschaftsänderungen an Formteilen sind mit dem bloßen Auge nicht zu erkennen.

Den Einfluss durch einen zu hohen Restfeuchtegehalt misst man üblicherweise durch Kontrolle der Lösungsviskosität oder durch Ermittlung des Schmelzindexes. Auch die Messung mechanischer Werte wäre möglich. Die Methoden sind allerdings für eine Produktionskontrolle in einem Spritzgießbetrieb nicht geeignet, da sie erst nach der Herstellung der Teile greifen und ggf. ganze Produktionslose verworfen werden müssen.

3.2.3 Methoden zur Bestimmung des Wassergehalts

Die Bestimmung des Wassergehalts in der Schadensanalyse wird eingesetzt zur:

- Überprüfung des für die jeweilige Anwendung des Bauteils festgelegten Wassergehalts, vor allem bei Problemen in der Montage,
- Überprüfung der Trocknung von Granulaten vor der Verarbeitung, um Hydrolyse zu vermeiden,
- Vermeidung weiterer Prozesseinflüsse, z.B. Druckschwankungen und Temperaturentwicklungen durch geänderte Fließeigenschaften.

Ist es im Rahmen einer Schadensanalyse erforderlich, den Wassergehalt zu bestimmen, so ist darauf zu achten, dass sich der Wassergehalt der Probe durch Lagerung unter Umgebungsbedingungen nicht mehr ändert. Die Probe sollte daher so schnell wie möglich gemessen werden, bzw. es muss sichergestellt werden, dass die Probe ihren Wassergehalt nicht mehr ändern kann.

Zur Bestimmung des Wassergehalts werden in der Schadensanalyse je nach erforderlicher Genauigkeit verschiedene gravimetrische Methoden, die Dampfdruckmethode oder coulometrische Methoden angewendet.

In folgenden Normen sind Verfahren zur Wassergehaltsbestimmung beschrieben:

- DIN EN ISO 62 (2008): Kunststoffe – Bestimmung der Wasseraufnahme
- DIN EN ISO 15512 (2019): Kunststoffe – Bestimmung des Wassergehalts
- DIN 53715 (1991): Prüfung von Kunststoffen – Bestimmung des Wassergehalts durch Titration nach Karl Fischer

Tabelle 3.9 fasst die zur Verfügung stehenden Methoden zur Bestimmung des Wassergehalts von Kunststoffen zusammen.

Tabelle 3.9 Vergleich der Messverfahren zur Wassergehaltsbestimmung.

	Gerät/ Methode	Aufwand	Bemerkung	Genau- keit	Norm
gravimetrische Methoden					
Wägung	Erwärmung im Trocken- ofen	einfach, zeit- aufwendig (Stunden)	nicht wasserselek- tiv, Verflüchtigung von Substanzen neben Wasser, gleichmäßige Erwärmungen, große Anzahl Prüf- körper	~ 0,01 %	Anlehnung an DIN EN ISO 62
Infrarott- rockner	Erwärmung durch IR- Metallstrah- ler	einfach, kurze Messdauer (5 – 15 min), schnelle Orientierungs- methode	dito, schlecht regelbar	~ 0,05 %	
Halogen- trockner	gleichmä- ßige Erwär- mung durch IR-Halogen- strahler	gute Tempera- turregelung, schnell (3 – 10 min)	Temperatur der Probe kann nicht direkt gemessen werden, daher sehr ungenau, was die tatsächliche Tem- peratur betrifft		
Dampfdruckmethode					
Dampf- druckme- thode	umfangrei- che Apparatur	zeitaufwendig	wasserselektiv bei Druckmessung infolge einer Was- serstoffentwick- lung	0,05 %	DIN EN ISO 15512, Verfahren C
Coulometrische Methoden (wasserselektive Methoden)					
Karl- Fischer- Titration	umfangrei- che Appara- tur, höhere Unterhalts- kosten	zeitaufwendig	exakte Bestim- mung des reinen Wassergehalts	1 µg	DIN EN ISO 15512, Verfahren A und B, DIN 53715
Phosphor- pentoxid- Methode, easyH ₂ O	relativ schnell, ein- fach, kosten- günstig	schneller		1 µg	

	Gerät/ Methode	Aufwand	Bemerkung	Genauig- keit	Norm
Schnelltest					
TVI-Test	einfach kostengüns- tig	schnell	überwiegend: PC, keine verstärkten Materialien, nicht wasserselektiv	—	

Bei allen gravimetrischen Methoden sowie der Dampfdruckmethode muss die Voraussetzung gelten, dass der Gewichtsverlust bzw. die Druckänderung nur durch eine Abgabe von Wasser verursacht wird und nicht durch den Verlust anderer flüchtiger Bestandteile verfälscht wird. Zu berücksichtigen ist, dass Oberflächenbeschaffenheit, Struktur und Verunreinigungen die Wasseraufnahme beeinflussen können.

3.2.3.1 Gravimetrische Methode

Die einfachste Methode besteht darin, die Proben vor und nach einer Vakuumtrocknung zu wiegen, wobei jedoch Voraussetzung ist, dass der Gewichtsverlust nur vom Wasser verursacht wird. Die Proben werden vor und nach einer Vakuumtrocknung gewogen. In Anlehnung an DIN EN ISO 62 werden jeweils mindestens 3 Prüfkörper mit gereinigter und vergleichbarer spezifischer Oberfläche untersucht. Proben, bei denen Wasser durch Kapillarwirkung eingelagert sein kann, z.B. Schäume, sind für dieses Verfahren nicht geeignet. Für kleine Wassergehalte (Größenordnung 0,1 %) ist dieses Verfahren zu unempfindlich und zeitaufwendig.

3.2.3.2 Infrarot-/Mikrowellentrocknung

Infrarot- und Mikrowellentrocknung:

In einem Infrarotofen wird die Probe mittels Infrarotstrahlen auf eine festgelegte Temperatur aufgeheizt. Das Gewicht der Probe wird mittels einer eingebauten Präzisionswaage kontrolliert. Bei der Infrarottrocknung läuft der Messvorgang schneller als bei der Vakuumtrocknung ab.

Bei der Infrarottrocknung läuft der Messvorgang schneller ab als bei der gravimetrischen Methode. Die Wägung und die Trocknung werden in einem integrierten Gerät durchgeführt, daher ist die Messung präziser.

Die Messgenauigkeit liegt bei 0,01 %, wobei berücksichtigt werden muss, dass andere flüchtige Bestandteile das Messergebnis zur Wasserbestimmung verfälschen können. Man erhält hier eine Angabe des Feuchtigkeitsgehalts, der neben dem Wasser auch andere flüchtige Substanzen enthalten kann.

Dampfdruckmethode (Manometrischer Nachweis):

Eine rasch durchzuführende und genaue Methode zur Bestimmung des Wassergehalts in Polyamiden besteht in der Messung des Dampfdruckes, wobei die Feuchtigkeit bei hoher Temperatur in einem Vakuum verdampft und die Druckzunahme ermittelt wird. Der gemessene Druckanstieg ist bei dieser Anordnung proportional zum Wassergehalt. Die Eichung wird mit einer genau gewogenen Menge Wasser durchgeführt, Bild 3.15.

Bei der Dampfdruckmethode wird eine Probenmenge in einem abgeschlossenen Raum unter Vakuum auf eine festgelegte Temperatur erwärmt. Der gemessene Druckanstieg ist proportional zum Wassergehalt. Die Berechnung des Wassergehalts erfolgt unter Bezugnahme auf einen Kalibrierfaktor (siehe DIN EN ISO 15512 – Verfahren C). Nach der Kalibrierung kann der Wassergehalt beliebiger Polymerwerkstoffe bestimmt werden. Die Eichung wird mit einer genau gewogenen Menge Wasser durchgeführt. Nachteile der Manometermethode sind der mögliche Einfluss flüchtiger Monomere und Weichmacher auf das Messergebnis und die umfangreiche Messapparatur.

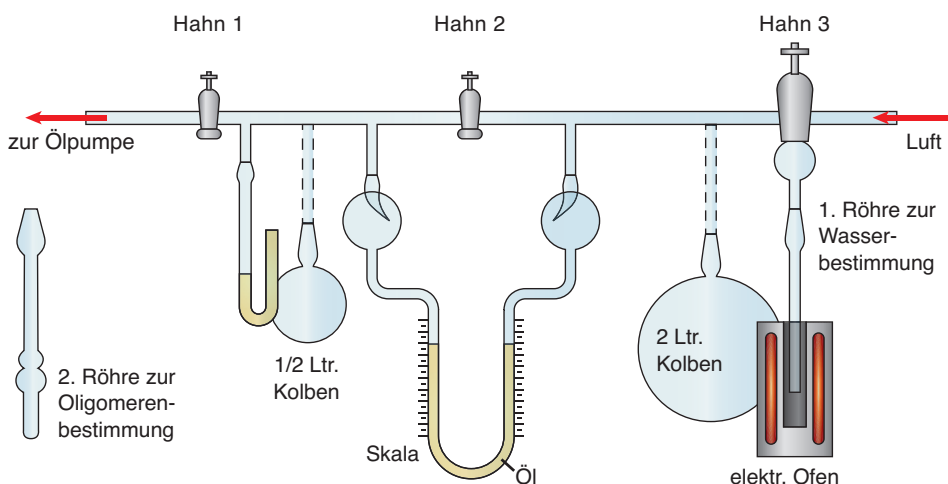


Bild 3.15 Apparatur zur Bestimmung des Wassergehalts in Polyamiden nach der Dampfdruckmethode.

Dazu werden in ein Wasserbestimmungsröhrchen ein Magnetstäbchen und eine zugeschmolzene Glaskapillare mit einer genau eingewogenen Wassermenge gebracht. Die Apparatur wird bei geöffnetem Hahn 1 und 2 und geschlossenem Hahn 3 auf etwa 1 mm Quecksilbersäule (Hg) evakuiert. Man schließt zunächst Hahn 1, dann Hahn 2 und erhitzt das Wasserbestimmungsröhrchen auf ca. 195 bis 210 °C. Mit einem Magneten zerschlägt man von außen die Glaskapillare. Der Stand des Ölmanometers wird nach dem Erreichen eines konstanten Wertes (nach

etwa 10 min) abgelesen. Der Manometerstand wird in einer Eichkurve als Funktion der Einwaage des Wassers aufgetragen.

Die Empfindlichkeit einer solchen Apparatur beträgt ca. 10 mm Manometersäule/mg H₂O, so dass bei einer Einwaage von ca. 10 g Polyamid bei einer noch sicher ablesbaren Höhendifferenz von ca. 2 mm theoretische Wassergehalte bis 0,002 % messbar sind. In der Praxis kann man Wassergehalte bis 0,05 % ohne Korrektur bestimmen. Nach der Eichung kann der Wassergehalt beliebiger Polymerwerkstoffe bestimmt werden, indem man eine genau bestimmte Einwaage in das Wasserbestimmungsröhrchen bringt, die Apparatur wie beschrieben evakuiert und das Wasser bei ca. 195 °C bis 210 °C durch Erhitzen aus dem Polymeren heraus treibt. Nach ca. 60 min. wird die Höhendifferenz am Manometer und die Wassermenge aus der Eichkurve abgelesen.

Nachteil der Manometermethode sind der mögliche Einfluss der flüchtigen Monomere und Weichmacher auf das Messergebnis und die umfangreiche Messapparatur.

Eine Weiterentwicklung der Dampfdruckmethode als wasserselektive Methode ist die Bestimmung des Wassergehalts mittels der Druckmessung infolge einer Wasserstoffentwicklung, Wasser und Kalziumhydrid (als Reagenz) reagieren miteinander unter Wasserstoffentwicklung nach folgender Reaktionsgleichung:



Diese Reaktion läuft in einem abgeschlossenen Reaktionsgefäß ab. Es wird vor der Messung mit einer eingebauten Vakuumpumpe auf ca. 5 mbar evakuiert und während der Messung elektrisch beheizt. Der durch die Erwärmung freiwerdende Wasserdampf reagiert mit dem Kalziumhydrid. Der Gasdruck des Wasserstoffs ist streng proportional zur eingebrachten Wassermenge und somit spezifisch für Wasser. Der Gasdruck wird mit einem piezoresistiven Druckwandler erfasst. Andere flüchtige Substanzen werden in einer Kühlfalle kondensiert.

Der durch die Erwärmung frei werdende Wasserdampf reagiert mit dem Kalziumhydrid und der Druck im Messsystem steigt durch den sich entwickelnden Wasserstoff.

3.2.3.3 TVI-Test (Tomasetti's-Volatile-Indicator)

Eine qualitative Methode der Kontrolle des Feuchtigkeitsgehalts ist der Plättchentest oder auch TVI-Test. Dieser Test wurde für die Trocknungsüberwachung von PC entwickelt.

Für den TVI-Test werden 2 Objektträger auf einer Heizplatte auf 250 – 270 °C (PC) erwärmt. Nach 1 bis 2 min Aufheizzeit werden 3 – 4 Granulatkörner des zu prüfenden Thermoplasts mittels Pinzette auf einen der Objektträger gelegt und mit dem 2. Objektträger zusammengedrückt. Nach ~ 60 s Verweilzeit auf der Heizplatte

werden die Objektträger mit den Proben an der Luft abgekühlt. Beobachtet wird eine evtl. Bläschenbildung aufgrund von ausdampfendem Wasser aus der Probe, Bild 3.16.

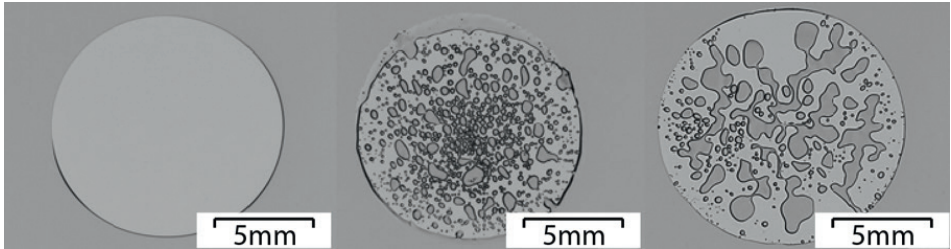


Bild 3.16 TVI-Test an PC

links: trockenes Granulat (3 Tage bei 120 °C) mit 0,016 Gew.-% H₂O (nach Karl-Fischer-Titration)

Mitte: luftfeuchtes Granulat (1 Tag Vakuumofen 70 °C + 7 Tage normale Umgebung) mit 0,065 Gew.-% H₂O

rechts: nasses Granulat (1 Tag Vakuumofen 70 °C + 7 Tage Wasser bei RT) mit 0,22 Gew.-% H₂O

Diese Methode funktioniert bei eingefärbtem PC, nicht jedoch bei glasfaserverstärktem PC. Auch bei anderen Materialien wie PA 6, amorphem PA und POM konnte dieser Versuch angewendet werden, Bild 3.17. Bei im kristallinen Zustand undurchsichtigen Materialien, wie z.B. POM, sollte die Blasenbildung vor der einsetzenden Kristallisation beobachtet werden.

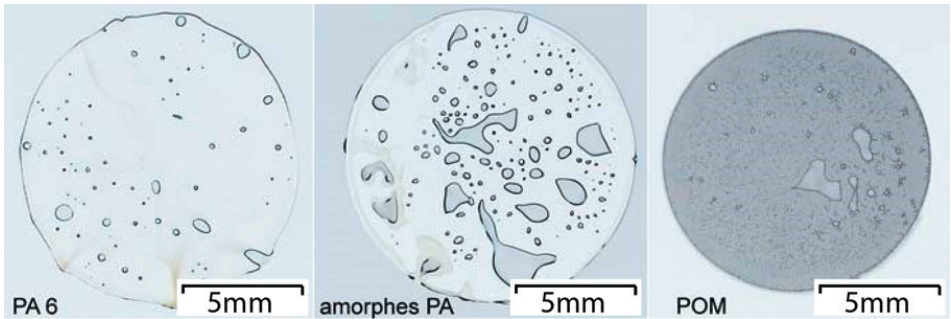


Bild 3.17 TVI-Tests an luftfeuchtem PA, amorphem PA und POM; Bestimmung des Wassergehalts mit Karl-Fischer-Titration

Es ist jedoch zu beachten, dass eine Verfälschung der Ergebnisse durch abdampfende niedermolekulare Zusatzstoffe möglich ist. Aufgrund des geringen apparativen Aufwandes empfiehlt sich diese Methode für die Kontrolle von Trocknungsprozessen in der Produktion bzw. zu Vergleichszwecken.

3.2.3.4 Wasserelektive Methoden (Coulometrische Methoden)

3.2.3.4.1 Karl-Fischer-Titration (KF-Titration)

Die Karl-Fischer (KF)-Titration beruht auf der Reaktion von Iod mit SO_2 in Gegenwart von Wasser. Bei KF-Titratoren gibt es unterschiedliche technische Aufbauten, die aber alle auf diesem Prinzip beruhen.

Bei der volumetrischen KF-Titration wird Iod in Methanol direkt als Maßlösung eingesetzt. Nur solange Wasser vorhanden ist, kann zudosiertes Iod reduziert werden. Wenn die Reaktion nicht mehr stattfindet, erfolgt ein Endpunktumschlag mit Braunfärbung der Lösung.

Bei der coulometrischen KF-Titration wird das Iod durch anodische Oxidation von Iodid erzeugt. Die Detektion basiert hier auf dem Faradayschen Gesetz, welches besagt, dass die freiwerdende Ladungsmenge proportional zur Wassermenge ist. Dazu gibt es eine Arbeitselektrode, die die Ladung misst.

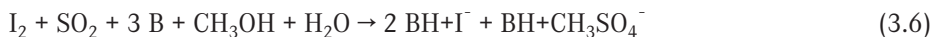
Zusätzlich gibt es noch coulometrische KF-Titratoren mit Ofen (Thermocoulometer). Hier wird die Probe nicht mit der Titrationslösung versetzt, sondern das Wasser mit einem Ofen ausgetrieben und dann in die Lösung geleitet. Die Chemie, die dahintersteckt, ist dieselbe wie bei der coulometrischen Titration.

Die gebräuchlichste Art der Wassergehaltsbestimmung ist die elektrochemisch indizierte Wasserbestimmung mittels der KF-Titration. Sie hat den großen Vorteil der Wasserelektivität. Andere flüchtige Substanzen beeinflussen das Ergebnis der Messung nicht. Mit handelsüblichen Karl-Fischer-Titriergeräten sind Wassermengen zwischen $1\text{ }\mu\text{g}$ und 65 mg bestimmbar.



Alle Reagenzien zur praktischen Durchführung der Karl-Fischer-Titration sind vor Luftfeuchtigkeit zu schützen

Die Probe wird in einem Ofen erwärmt und das ausgetriebene Wasser durch einen trockenen Inertgasstrom (Stickstoff) ins Titriergefäß gebracht. Zur Erkennung des Titrationsendpunktes benutzt man die coulometrische Analyse. Dabei wird an eine in die Titrationslösung eintauchende Doppelplatinelektrode eine konstante Gleichspannung (Biamperometrie) oder ein konstanter Gleichstrom (Bivoltametrie) angelegt. Gemessen wird während der Titration der fließende Gleichstrom bzw. die Gleichspannung. Die Titrierflüssigkeit nach „Karl Fischer“ ist eine Lösung aus Iod (I_2), Schwefeldioxid (SO_2), organischen Basen (z. B. Pyridin) und Methanol (CH_3OH). Die Wirkungsweise des Reagenzes beruht darauf, dass der Redoxvorgang durch die noch fehlende Komponente des Redoxsystems, in dem Fall das in der Probe vorhandene Wasser, ausgelöst wird. Bei Anwesenheit von Wasser wird das Schwefeldioxid durch Iod zur Schwefelsäure oxidiert. Der Reaktionsablauf lässt sich wie folgt zusammenfassen:



B steht für Pyridin oder andere geeignete Basen, die zur Neutralisation der entstehenden Säuren und zur Einhaltung eines definierten pH-Wertes dienen. Ist in der zu titrierenden Lösung kein Wasser mehr vorhanden, wirkt das überschüssige Iod als Elektronendepolarisator. Es erfolgt eine sprunghafte Spannungs- bzw. Stromänderung, die den Titrationsendpunkt signalisiert.

Nach dem Faradayschen Gesetz ist für die Umwandlung von 1 Mol Iod (I_2) eine elektrische Ladungsmenge von 2×96485 Coulomb erforderlich. Die Wasserbestimmung nach Karl-Fischer basiert darauf, dass ein Mol Iod (I_2) quantitativ mit einem Mol Wasser reagiert. Daher ist 1 mg Wasser äquivalent mit einer bei der elektrolytischen Umwandlung umgesetzten Ladungsmenge von 10,71 Coulomb. Der Wassergehalt kann quantitativ aus der Ladungsmenge bestimmt werden, welche für die Umwandlung des Iod (I_2) aus 2 mol Iodid (2I^-) notwendig ist.

Bei dem o. g. Messaufbau besteht die Möglichkeit, eine Probe durch ein definiertes Temperaturprofil so zu erwärmen, dass eine Unterscheidung der verschiedenen Bindungsformen des Wassers in Oberflächen-, Kapillar- und fester gebundenes Kristallwasser möglich wird.

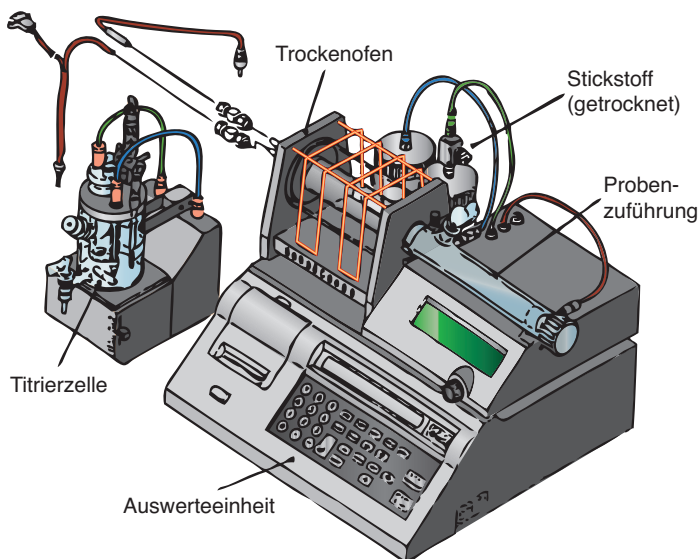


Bild 3.18 Apparatur zur Bestimmung des Wassergehalts nach der Karl-Fischer-Methode.

Das Verfahren darf nicht angewendet werden, wenn der zu untersuchende Kunststoff oder die in ihm eventuell enthaltenen Stabilisatoren mit der Karl-Fischer-Lösung reagieren, d. h. das Verfahren kann durch mit Iod oder schwefeliger Säure stark reduzierende oder oxidierende Substanzen gestört werden.

3.2.3.4.2 Wasserelektive Phosphorpentoxid-Methode

Das thermocoulometrische Verfahren, z.B. easyH₂O, bestimmt hoch selektiv das Wasser in einer Probe, Bild 3.18. Dabei wird die Probe in einem Ofen erhitzt (thermisch) und das Wasser nachfolgend coulometrisch detektiert.

Die Phosphorpentoxid-Methode arbeitet wie die KF-Titration nach dem bewährten Prinzip der Coulometrie, verzichtet aber auf den weiteren Einsatz von Verbrauchsschemikalien. Das thermocoulometrische Verfahren der beschriebenen Bauart wird in Bereichen verwendet, wo besonders geringe Wassergehalte bestimmt werden müssen. Aufgrund des Designs des Sensors und der Ofenkammer ist die Messung von maximal 15% Wassergehalt der Probe möglich. Die Nachweisgrenze dieses Verfahrens liegt bei ca. 1 µg Wasser.

Durch die Reaktion von P₂O₅ mit den Wassermolekülen wird das Metaphosphat gebildet und die Elektrolyse induziert:

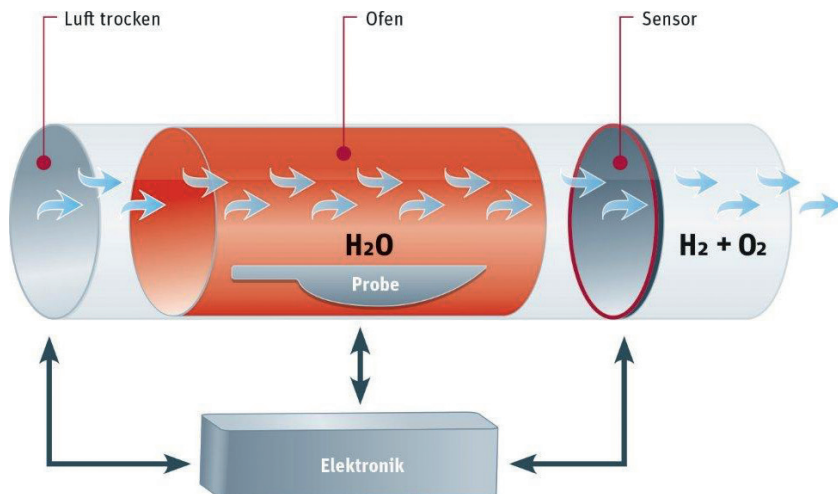
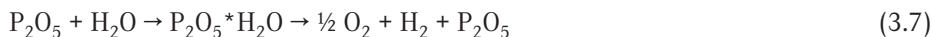


Bild 3.19 Apparatur zur Bestimmung des Wassergehalts nach der Phosphorpentoxid-Methode, schematisches Arbeitsprinzip des easyH₂O, Fa. Berghof

Elektrolyse von Wasser:

Anode:	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{e}^-$
Kathode:	$\text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

Nach dem Einwiegen wird die Probe in einem Ofen erwärmt und der entstehende Wasserdampf mit Hilfe von Stickstoff als Trägergas in eine mit Phosphorpentoxid beschichtete Messzelle überführt. Zwischen dem extrem hygroskopischen Phosphorpentoxid und dem Wasser kommt es zu einer chemischen Reaktion, die zur elektrolytischen Dissoziation der Wassermoleküle führt. Die für diesen Prozess erforderliche elektrische Ladungsmenge wird quantitativ erfasst und anschließend unter Anwendung des Faradayschen Gesetzes in die Menge Wasser umgerechnet, die in der untersuchten Ausgangsprobe enthalten war.

Bei dem o.g. Messgerät besteht die Möglichkeit, eine Probe durch ein definiertes Temperaturprofil so zu erwärmen, dass eine Unterscheidung der verschiedenen Bindungsformen des Wassers in Oberflächen-, Kapillar- und fester gebundenes Kristallwasser möglich wird.

Beim ABS kann man gut die Differenzierung zwischen oberflächlich gebundenem Wasser und stärker absorbiertem Wasser unterscheiden. Oberflächlich gebundenes Wasser wird bereits bei Raumtemperatur frei, Bild 3.20.

Einen Vergleich der verschiedenen Messverfahren zur Wassergehaltsbestimmung mit den jeweiligen Vor- und Nachteilen zeigt Tabelle 3.9.

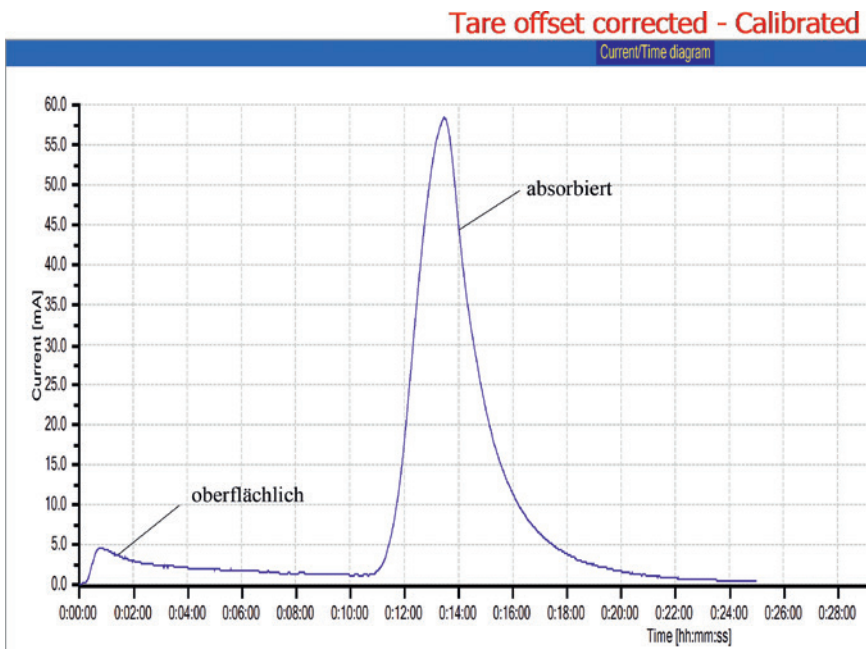


Bild 3.20 Differenzierung zwischen oberflächlich gebundenem und stärker absorbiertem Wasser

Als Trägergas wird normale Umgebungsluft angesaugt und über einem Molsieb getrocknet. Stickstoff oder auch andere Schutzgase können darüber hinaus angewendet werden; vor allem, wenn die Proben zu Oxidation neigen. Hierzu sollten die Schutzgase entsprechender Qualität genutzt werden. Dennoch ist die Verwendung von Stickstoff nicht generell notwendig.

Richtdaten: Empfindlichkeit $\sim 1 \mu\text{g}$ Wasser; Reproduzierbarkeit $< 2\%$; max. Probenvolumen $< 3 \text{ cm}^3$; Wassergehalt $< 15\%$; 1 % Wassergehalt $\sim 15 \text{ mg}$ Probenmaterial.

Der Sensor muss durchschnittlich alle 200 Proben neu beschichtet und alle 1000 Proben ausgetauscht werden. Der Aufbau des Geräts ist insgesamt einfacher als ein Karl-Fischer-Gerät.

3.2.3.4.3 Halogen-Moisture-Analysator

Der Halogen-Moisture-Analysator arbeitet ebenfalls nach dem Prinzip der Thermogravimetrie mit einem Halogenstrahler, der im Gegensatz zu üblichen Infrarotstrahlern ein schnelleres Erreichen der maximalen Temperatur ermöglicht.

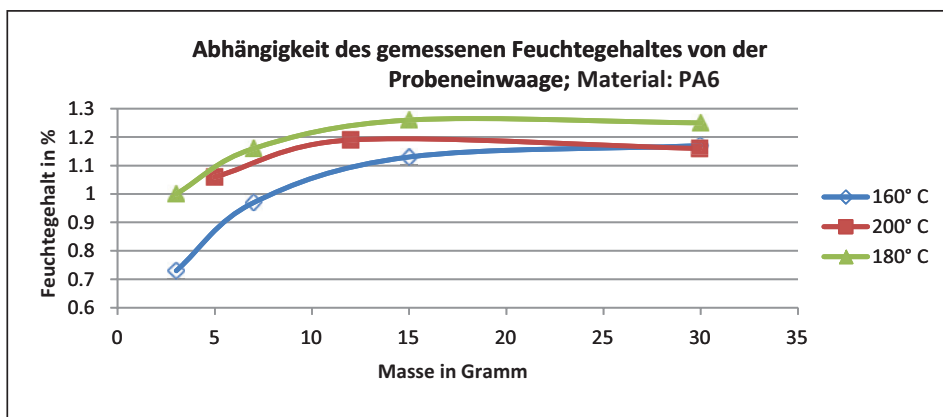


Bild 3.21 Feuchtigkeitsgehalt von PA 6 und PBT bei unterschiedlichen Einwaagemengen und unterschiedlichen Prüftemperaturen mit einem Halogen-Moisture-Analysator HB43-S

Die Bestimmung des Probengewichts von 0,5 – 54 g erfolgt in Abhängigkeit von Temperatur (50 – 200 °C) und Zeit mit einer Auflösungsgenauigkeit von 0,001 % in wenigen Minuten mit einer Probeneinwaage > 15 g. Der Arbeitsplatz sollte erschütterungsarm, frei von Zugluft und besonderen Wärmeinflüssen in konstanter Raumtemperatur (5 – 40 °C) sein. Die Luftfeuchtigkeit liegt idealerweise zwischen 45 bis 60 % rel. F. (nicht < 20 oder > 80 % rel. F.).

Im Vergleich zur bewährten Bestimmung des Wassergehalts nach Karl Fischer bietet sich für einfachere Messungen das HB45-S-Messgerät an. Damit ergeben sich die Werte in Bild 3.21, wobei berücksichtigt werden sollte, dass nach Karl Fischer direkt der Wassergehalt, nach dem HB43-S der Gesamtgehalt Feuchtigkeit (einschließlich anderer flüchtiger Bestandteile) angezeigt wird.

Berücksichtigt werden sollte, dass bei den hohen Temperaturen strukturelle Umwandlungen besonders bei teilkristallinen Thermoplasten, aber auch bei polymerisierenden Duroplasten und Elastomeren durchaus wahrscheinlich sind.

Tabelle 3.10 Messgenauigkeitsvergleich zwischen der Wasserbestimmung nach Karl Fischer und nach HB45-S

Material	Konditionierung	Wasserbestimmung nach Karl Fischer		Feuchtebestimmung mit HB43-S	
		Karl Fischer (Wassergehalt in %)	Temperatur in °C	HB43-S (Feuchtegehalt in %)	Temperatur in °C
PA 6	ca. 2 Wo/ 70 °C/ 62 % Luftfeuchte	2,56	230	2,57	180
PA 6B 27E	Normklima	0,99	180	1,16	180
PBT	ca. 2 Wo/ 70 °C/ 62 % Luftfeuchte	0,34	180	0,36	180
PBT	Normklima	0,08	180	0,11	180
PC	Normklima	0,06	160	0,08	150
PC	ca. 2 Wo/ 70 °C/ 62 % Luftfeuchte	0,21	160	0,22	150
PA 66	Normklima	1,06	190	1,29	180
ABS	Normklima	0,54	180	0,57	180
PET	Normklima	0,54	230	0,02	180
Standardabweichung bei unterschiedlichen Einwaagen am Bsp. von PC					
bei ca. 4 g Einwaage		bei ca. 15 g Einwaage		bei ca. 30 g Einwaage	
3,21 %		1,86 %		0,53 %	

3.2.3.5 Vergleich der Messverfahren nach Mettler

Es sind verschiedene Verfahren entwickelt worden, um den Feuchtegehalt zu bestimmen. Folgende Tabelle zeigt eine Auswahl typischer Messtechniken und beschreibt die Vor- und Nachteile.

Einen Vergleich verschiedener Messverfahren zur Bestimmung des Feuchtegehaltes gibt Mettler in „Feuchte richtig messen“ an:

Tabelle 3.11 Vergleich der Messverfahren zur Feuchtegehaltsbestimmung nach Mettler

	Trockenofen*	Infrarot-trocknung	Halogentrocknung*	Mikrowellen-trocknung
Verfahren	Thermogravimetrie			
Messprinzip	Erwärmung der Probe durch Konvektion. Massebestimmung vor und nach der Trocknung	Erwärmung durch Absorption der IR-Strahlung eines Metallstrahlers. Kontinuierliche Massebestimmung während der Trocknung	Erwärmung durch Absorption der IR-Strahlung eines Metallstrahlers. Kontinuierliche Massebestimmung während der Trocknung	Erwärmung durch Absorption von Mikrowellen. Massebestimmung vor und nach der Trocknung
Vorteile	▪ oft Referenzverfahren ▪ gleichmäßige Wärmeverteilung über die Probe ▪ mehrere Proben sind gleichzeitig bestimmbar ▪ große Probemengen möglich	▪ kurze Messdauer (typisch 5 – 15 min) ▪ große Probemengen möglich ▪ einfache Handhabung ▪ kompaktes Instrument	▪ gute Temperaturregelung ▪ gleichmäßige Wärmeverteilung über die Probe ▪ ausgezeichnetes Kalt-/Warmstartverhalten ▪ schnelle Messung (typisch 3 – 10 min) ▪ große Probemengen möglich ▪ einfache Handhabung ▪ kompaktes Instrument	▪ sehr schnell (typisch 2 – 5 min) ▪ große Probemengen möglich
Nachteile	▪ sehr lange Bestimmungsdauer (Stunden) ▪ Substanzen außer Wasser können verdampfen ▪ fehleranfällig aufgrund aufwendiger Handhabung	▪ Substanzen außer Wasser können verdampfen ▪ schlechte Regelbarkeit	▪ Substanzen außer Wasser können verdampfen	▪ nicht für Stoffe mit geringer Feuchte geeignet ▪ mäßige Temperaturkontrolle ▪ Substanzen außer Wasser können verdampfen

Tabelle 3.11 Vergleich der Messverfahren zur Feuchtegehaltsbestimmung nach Mettler
(Fortsetzung)

	Karl-Fischer-Titration*	Calciumhydrid	Mikrowellenspektroskopie	Infrarotspektroskopie	Refraktometrie*
Verfahren	Thermogravimetrie				
Messprinzip	Iod wird titriert und bei Anwesenheit von Wasser verbraucht. Dieser Verbrauch von Iod ist proportional zum Wassergehalt der Probe.	unter Anwesenheit von Wasser wird Wasserstoff freigesetzt. Die Menge des Wasserstoffs ist proportional zur Wassermenge und kann als Druckänderung gemessen oder mittels einer Wasserstoffelektrode gemessen werden.	Messung der Absorption/Reflexion einer Mikrowellenstrahlung	Messung der Absorption/Reflexion einer IR-Strahlung	Messung des Brechungsindex
Vorteile	- Referenzverfahren - wasserselektiv - für äußerst geringe Feuchten geeignet	- wasserselektiv - einigermaßen schnell (15 – 30 min)	- sehr kurze Messzeit (unter 1 min) - Online-Messung möglich	- sehr kurze Messzeit (unter 1 min) - Online-Messung möglich	- Schnellverfahren - geringer Aufwand - mobil
Nachteile	- Reagenzien und Labor benötigt - nasschemisches Verfahren (geschultes Personal wird benötigt)	- anfällig auf unsachgemäßes Arbeiten - Reagenz wird benötigt	- substanzspezifische Kalibrierung nötig - Störeinflüsse: Schüttdichte und Körnung	- substanzspezifische Kalibrierung nötig - nur Messung der Oberflächenfeuchte - abhängig von Temperatur und Körnung	nur für wenige Substanzen geeignet (z. B. Zuckerlösungen)

3.2.4 Beispiele

In den kalten Wintermonaten treten – bedingt durch die trockene Luft – vermehrt Montageprobleme bei Bauteilen aus Polyamid auf. Diese sind oftmals auf einen – gegenüber dem angestrebten luftfeuchten Zustand – zu geringen Wassergehalt des Polyamids zurückzuführen, wodurch sich das Polyamid spröde verhält.

Beispiel Griff

Ein Griff aus PA6 versagt v. a. in den Wintermonaten, Bild 3.22. Nachstellversuche zeigen, dass dieses spröde Verhalten nur bei Wassergehalten $< 1\%$ vorliegt. Bei höheren Wassergehalten lässt sich der Griff verformen – bricht jedoch nicht. Da nicht sichergestellt werden kann, dass der Griff im Einsatz aufgrund der Umgebungsbedingungen einen zu geringen Wassergehalt aufweist, wurde auf ein schlagzähmodifiziertes Polyamid umgestellt.

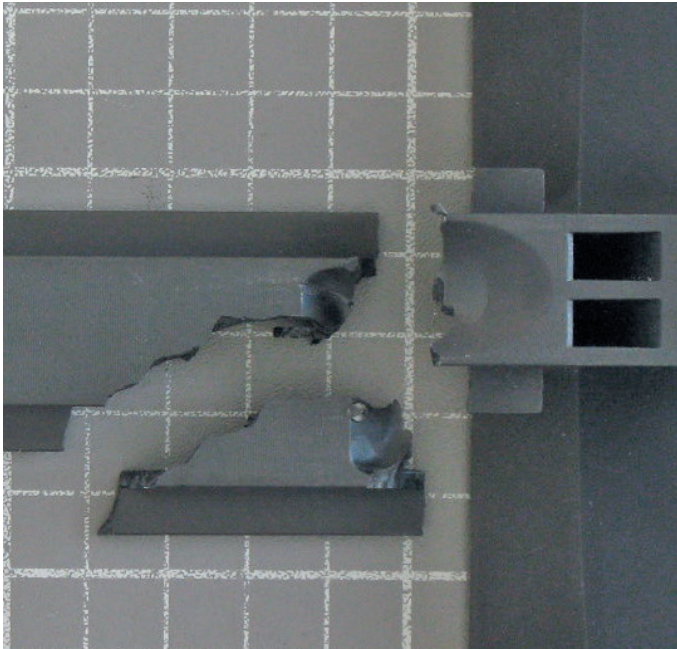


Bild 3.22 Bruch eines Griffes aus Polyamid 6 (Quelle: Volkswagen AG)

Beispiel Gewinde

Bild 3.24 zeigt das Verformungsverhalten eines Gewindes aus PA66, das unter ständigem Wasserkontakt steht. Nach einigen Monaten im Betrieb tritt jeweils Leckage ein. Bei der Bauteilauslegung wurde mit den mechanischen Kennwerten von luftfeucht konditioniertem Polyamid konstruiert. Der Abfall der mechanischen

Kennwerte durch weitere Wasseraufnahme wurde nicht berücksichtigt. Hierdurch tritt ein Verlust von Steifigkeit auf, der Glasübergang wird unter die Einsatztemperatur verschoben und der Werkstoff befindet sich im entropieelastischen Zustand.

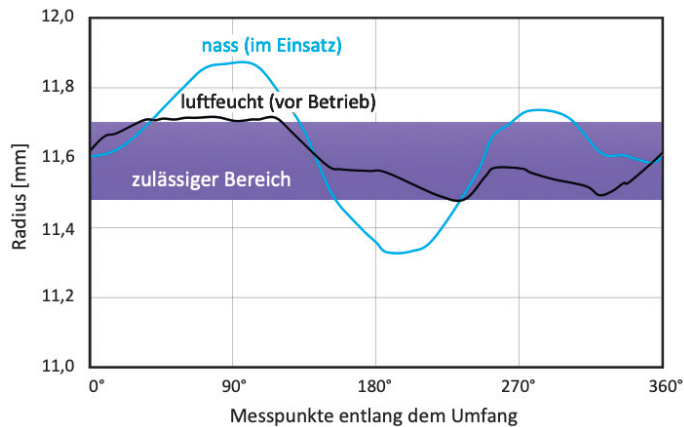


Bild 3.23 Änderung des Verformungsverhaltens eines Gewindes aus PA 66 durch Wasseraufnahme (FFD)

Hintergrund: Polyamide ändern ihre mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom Wassergehalt. Bei einer Gewindeverbindung, die in der Anwendung in ständigem Wasserkontakt ist, tritt nach ca. 6 Monaten Leckage ein. Bild 3.23 zeigt, wie sich die Dimensionen des Gewindes durch die Wasseraufnahme im Einsatz ändern.

Eine weitere Ursache kann eine **Materialverwechslung** sein. Diese kann im **Grundmaterial**, aber auch in den **Verstärkungs- und Füllstoffen** (Gehalt und Art der Verstärkungs- und Füllstoffe) sowie den **Additiven** liegen. Ebenfalls Ursache eines materialbezogenen Schadens können Verunreinigungen, sowohl organischer als auch anorganischer Art, sein sowie eine mangelhafte Verstärkungswirkung.

■ 3.3 Normen

DIN EN ISO 62 (2008)	Kunststoffe – Bestimmung der Wasseraufnahme
DIN EN ISO 291 (2008)	Kunststoffe – Normalklimate für Konditionierung und Prüfung
DIN EN ISO 15512 (2019)	Kunststoffe – Bestimmung des Wassergehaltes

■ 3.4 Verwendete Literatur

BASF	Konditionieren von Fertigteilen aus Ultramid, 2013
Bayer-bms	Spritzgießen von Qualitätsformteilen-Trocknung PCS-1141d; 2008
Bayer AG	Wasseraufnahme und Konditionierung von Formteilen aus Durethan, ATI 963
Dallner, C.	Thermomechanische Einsatzgrenzen von Kunststoffen; Diss. Universität Erlangen, 2006
Dallner, C.; Künkel, R.; Ehrenstein, G. W.	Einfluss der Gebrauchstemperatur auf den Feuchtegehalt und die mechanischen Eigenschaften von Polyamiden
Heinzler, F. A	Modellgestützte Qualitätsregelung durch eine adaptive, druckgeregelte Prozessführung beim Spritzgießen; Diss. Universität Duisburg-Essen; 2014
Heinzler, F. A.	div. persönliche Mitteilungen, 2014
Johannaber, Fr., Michaeli, W.	Handbuch Spritzgießen; Carl Hanser Verlag, München, 2002
Johannaber, Fr.	div. persönliche Mitteilungen; 2012 – 2014
K.I.M.W	Expertenwissen für Spritzgießer; Kunststoffinstitut Lüdenscheid 2009
Lehmann, J.	Wasseraufnahme von PMMA und PC, KU Prüftechnik, 91(2001) 7 S. 80 – 83
Riedel, G.	Wassergehaltsbestimmung, Schadensseminar LKT Erlangen, 2016
Zöllner, O.	div. persönliche Mitteilungen, 2013 – 2014
Mettler-Toledo	Feuchte richtig messen, Grundlagen und Anwendung, 2017
Scholz, E.	Karl-Fischer-Titration, Springer Verlag, Berlin 1984
Vogel, H.	persönliche Mitteilungen aus BASF-Erfahrungen, 2020

4

Bestimmung des Gehalts an Füll- und Verstärkungsstoffen

■ 4.1 Grundlagen

Ein Füllstoff ist nach DIN EN ISO 3262-1 eine Substanz in körniger oder in Pulverform, die im Anwendungsmedium praktisch unlöslich ist und verwendet wird, um bestimmte physikalische Eigenschaften zu erreichen oder zu beeinflussen.

Verstärkungs- und Füllstoffe beeinflussen je nach Gehalt, Form und Eigenschaften die Eigenschaften von Kunststoffen und den daraus gefertigten Bauteilen bei der Verarbeitung und im Gebrauch. Es ist zu unterscheiden zwischen Verstärkungsstoffen/-fasern, Füllstoffen und Additiven.

Füllstoffe dienen also nicht nur als Streckmittel zur Einsparung von Kunststoffen und dadurch zur Kostenreduzierung, sondern verbessern auch die Verarbeitbarkeit (kürzere Zykluszeit durch Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit) und Eigenschaften wie Steifigkeit, Schlagzähigkeit, Wärmeformbeständigkeit, elektr. Leitfähigkeit und Maßhaltigkeit – Füllstoffe können zudem die thermische Ausdehnung verringern. Längliche oder faserförmige Zusatzstoffe erhöhen zusätzlich die Festigkeit.

Als Füllstoffe dienen vorwiegend anorganische, aber auch organische partikelförmige, feste Substanzen. Als organische Füllstoffe werden Holzmehl (hoher Anteil an zusammenhängenden Fasern) und Cellulosepulver (zerkleinerte Einzelfasern) mit einem Anteil von bis zu 65 % in Phenol-, Amino- und UP-Harzen oder auch PP und PVC eingearbeitet.

Bei vielen Kunststoffen werden bestimmte Füllstoffe bevorzugt beigemischt, z. B. dem Polyvinylchlorid (PVC) Kieselsäure, Silikate, Kreide, Graphit und Kaolin, dem Polyethylen (PE) Ruß, dem Polyamid (PA) Titandioxid, Kaolin, Kieselsäure, Ruß, Silikate, Graphit und Molybdändisulfid sowie den Melamin- und Phenolharzpressmassen Zellulose, Holzmehl, Baumwollgewebeschnitzel, Kreide und Kaolin. Duroplastische Pressstoffe können außerdem Holz- und Gesteinsmehl, Zellstoff, Hartpapier oder Textilschnitzel, aber auch Aramid- oder Kohlenstofffasern enthalten.

Unter **Verstärkungsstoffen/-fasern** (engl.: **reinforcement**) versteht man in Kunststoffen eingesetzte anorganische oder organische Zusatzstoffe, die die Kunst-

stoffmatrix verstärken. Unter Verstärkung ist die Verbesserung mechanischer und physikalischer Eigenschaften, wie Steifigkeit, Festigkeit und reduziertes Kriechen, zu verstehen. Verstärkungsstoffe werden gezielt zur Verbesserung dieser Werkstoffeigenschaften eingesetzt. Bei der Komplexität besonders bei mehrachsiger Beanspruchung können sog. Verstärkungsstoffe/-fasern auch zu einer Verringerung der mechanischen Eigenschaften führen. Eine Verstärkung in einer Richtung kann zu einer Verschwächung in anderer führen.



Die Beurteilung der Wirkung von Verstärkungsstoffen/-fasern bedarf immer mehrachsiger Betrachtungen.

Füllstoffe (engl.: filler) sind unlösliche anorganische oder organische, synthetische oder natürliche Zusatzstoffe in unterschiedlichen Formen von globular bis flächig oder nadel- oder faserförmig, die, in unterschiedlichen Gehalten zum Grundmaterial (der Matrix) zugegeben, die mechanischen, physikalischen oder Verarbeitungs-Eigenschaften von Materialien stark ändern, und gleichzeitig den Anteil der typischerweise teureren Matrix im fertigen Produkt deutlich verringern. Von spezieller Bedeutung sind die Haftung und u.U. die Störspannungen durch spezielle Formen.

Additive (engl.: additives), auch Hilfsstoffe oder Zusatzstoffe genannt, sind im Gegensatz dazu in der Regel in der Matrix gelöst und haben Gehalte von weniger als einigen Prozent. Mit ihnen sollen bestimmte Eigenschaften erreicht oder verbessert werden.

Additive werden eingesetzt, um einen positiven Effekt auf Herstellung, Lagerung, Verarbeitung oder Produkteigenschaften während und nach der Gebrauchsphase zu erreichen. Im Gegensatz zu Füllstoffen sind Additive im Material sehr fein verteilt (häufig gelöst) und tragen fast immer nur zu wenigen Prozent zum Gesamtvolumen bei.

Bei der Beurteilung einer Wirkung von Verstärkungsmitteln und Füllstoffen ist die Art der Belastung besonders zu berücksichtigen, wobei die gebräuchliche eindimensionale Kennwertermittlung mit extra angefertigten Prüfkörpern häufig wenig mit den Eigenschaften und Kennwerten der realen Bauteile zu tun hat.

Die Rohstoffbasis für Zuschlagstoffe kann sehr unterschiedlich sein. Diese Sortenvielfalt kann nach verschiedenen Möglichkeiten gegliedert werden:

1. nach ihrem Chemismus: anorganisch oder organisch
2. nach ihrer Entstehung: natürlich oder synthetisch
3. nach ihrer Form: kugelförmig, kompakt, plättchenförmig, nadel- oder faserförmig

Bild 4.1 zeigt den E-Modul und die Zugfestigkeit von Polypropylen mit unterschiedlichen Füll- und Verstärkungsstoffen [2-4]. Deutlich ist zu erkennen, dass der E-Modul näherungsweise linear mit dem Füllstoffvolumen zunimmt, während die Zugfestigkeit bei steigendem Füllstoffgehalt an Wollastonit leicht und bei Glaskugeln deutlich sinkt. Demgegenüber bleibt die Festigkeit für Talkum näherungsweise konstant, für Glasfasern steigt sie an. Die Verstärkungswirkung der Glasfasern wird durch die Verwendung eines Haftvermittlers verbessert. Es muss aber berücksichtigt werden, dass die Verbundeigenschaften entscheidend von der Herkunft, Herstellung und Modifizierung der Füllstoffe sowie der Verarbeitung beeinflusst werden [1]. In Tabelle 4.1 sind die Eigenschaften und der Einsatzzweck unterschiedlicher Füll- und Verstärkungsstoffe angegeben.

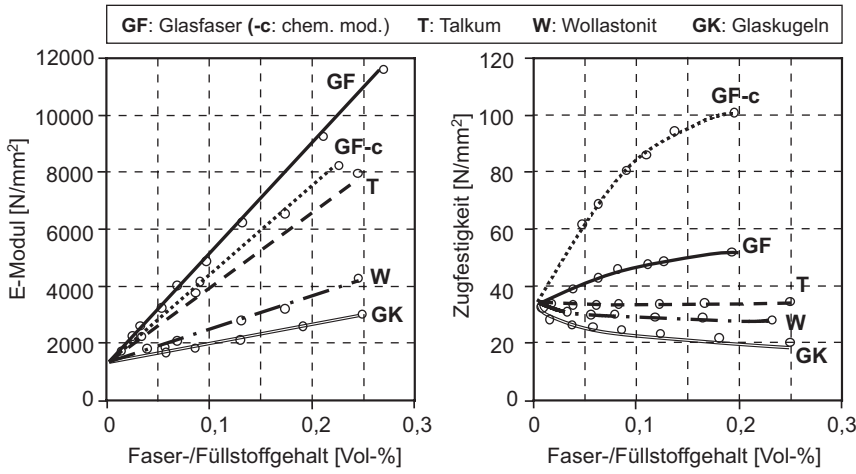


Bild 4.1 Eigenschaften spritzgegossener Schulterstäbe aus PP mit unterschiedlichen Füll- und Verstärkungsstoffen [2-4]
Glaskugeln: $\varnothing < 15\text{ }\mu\text{m}$, Talkum: $\varnothing \approx 12\text{ }\mu\text{m}$, Dicke $\approx 1 - 4\text{ }\mu\text{m}$; Wollastonit-Nadeln: $\varnothing \approx 0,5\text{ }\mu\text{m}$, Länge $< 10\text{ }\mu\text{m}$; Glasfasern: $\varnothing \approx 14\text{ }\mu\text{m}$, Länge $\approx 300\text{ }\mu\text{m}$

Tabelle 4.1 Füll- und Verstärkungsstoffe
pl = plättchenförmig, komp. = kompakt, r = rund, nad. = nadelig, f = faserförmig

Bezeichnung	Chemische Beschreibung	Einsatzzweck	Form	Dichte [g/cm³]
Talkum	Magnesiumhydro-silikat $\text{Mg}(\text{OH})_2$	PP, PS, Schlagzähigkeit, Kriechfestigkeit	pl	2,7 - 2,8
Aluminiumhydroxid	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Flammschutz	pl	2,4
Kaolin	Aluminiumhydrosilikat	Farbe, Lacke	pl	2,6
Glimmer	Aluminiumsilikat	Steifigkeit, el. Eigen-schaften	pl	2,7 - 3,2

Tabelle 4.1 Füll- und Verstärkungsstoffe (*Fortsetzung*)

pl = plättchenförmig, komp. = kompakt, r = rund, nad. = nadelig, f = faserförmig

Bezeichnung	Chemische Beschreibung	Einsatzzweck	Form	Dichte [g/cm ³]
Calciumcarbonat	CaCO ₃	Steifigkeit, Temperaturbeständigkeit	komp.	2,7 – 2,8
Wollastonit	CaSiO ₃	Schlagzähigkeit, el. Eigenschaften	nad.	2,8 – 2,9
Glaskugeln	A-Glas	Steifigkeit, Druckfestigkeit, Härte	r	2,5
Quarz	SiO ₂	Gießharze, Pressmassen, el. Eigenschaften	komp.	2,65
Holzmehl		Press- und Formmassen	f	
Glasfasern	SiO, Al ₂ O ₃ , CaO, MgO	Kurz- u. Langfasern	f	2,52
Kohlenstofffasern	C (90 %)	Kurz- u. Langfasern	f	1,6 – 2,0
Aramidfasern	aromatisches PA	Langfaser	f	1,44

Die wichtigsten Merkmale von Füllstoffen sind:

1. chemischer Aufbau
2. Partikelgeometrie, Längen- zu Dickenverhältnis (engl.: aspect ratio)
3. mittlerer Teilchendurchmesser
4. Breite der Kornverteilungskurve
5. größte Teilchen (engl.: top cut)
6. Oberfläche/Feinanteil
7. Oberflächenspannung
8. Oberflächenbeschichtung

Die Schadensursachen sind dabei in den folgenden Bereichen zu suchen:

- Konstruktion (kunststoffgerecht, Beachtung der Anisotropie)
- Verarbeitung (Orientierungen, Bindenähte, Unterhärtung)
- Werkstoff (Faser- und Füllstoffgehalt, Faserorientierung, Füllstoffverteilung)
- Einsatz (hohe Lasten, Temperatur, Medien)

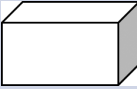
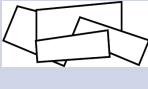
Tabelle 4.2 Verfahren zur Aufklärung von Schadensfällen bei faser- und füllstoffverstärkten Kunststoffen

Verfahren	mögliche Aussagen
Veraschung	Füllstoff- bzw. Fasergehalt in Gew.-%
Makroskopische Schadensbeschreibung	Verformung, Risse
Lichtmikroskopie	Rissverlauf, Füllstoff- und Faserverteilung
Rasterelektronenmikroskopie (REM)	Rissverlauf, Faser-Matrix-Anbindung
Computertomographie (CT)	Füllstoff- und Faserverteilung, Rissverlauf
Chemische Analyse	Füllstoff- und Faseridentifikation
Dynamische-Differenzkalorimetrie (DSC)	Morphologie, Zersetzungstemperatur
Thermogravimetrische Analyse (TGA)	Zersetzungstemperaturen, Füllstoff- und Fasergehalt in Gew.-%
Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA)	Temperaturabhängiges mechanisches Verhalten
Thermisch-Mechanische Analyse (TMA)	Ausdehnungsverhalten
Mechanische Prüfungen	Mechanische Kennwerte
Viskositätsmessung (HKR, RV, MVR)	Fließverhalten, Molekulargewicht

Der „**Aspect-Ratio**“, d. h. das Verhältnis der Länge zur Dicke, ist ein geometrisches Kriterium zur Unterscheidung von Füllstoffen und Verstärkungsmitteln, Tabelle 4.3.

Der Einfluss der Faser- und Teilchengrößenverteilung (L/D -Verhältnis, mittlere Teilchengröße, Breite der Verteilung) der Füll- und Verstärkungsstoffe ist komplex. Mit zunehmendem L/D -Verhältnis der Fasern nimmt i. a. die Verstärkungswirkung zu. Die meisten Füllstoffe werden nach spezifischen Kornverteilungskurven angeboten, Bild 4.2. Die Angabe des mittleren Teilchendurchmessers ist nicht ausreichend. Die Breite der Füllstoffverteilungskurve hat einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Der obere Schnitt (engl.: top cut) beeinflusst die Schlagzähigkeit, Oberflächeneigenschaften und Reißfestigkeiten negativ. Dies gilt für Farben und Lacke sowie für Kunststoffe. Ein höherer oberer Schnitt erhöht die Abriebneigung im Fertigprodukt, bedeutet eine höhere Abrasion in Verarbeitungsmaschinen, vermindert den Glanz und fördert in flüssigen Systemen das Absetzen. Ein höherer Feinanteil führt z. B. zu einer höheren Schlagzähigkeit und Festigkeit, aber auch schwierigeren Verarbeitung durch höhere Viskositäten, bei Farben z. B. zu höherem Glanz und Deckvermögen.

Tabelle 4.3 Teilchenform und -geometrie und „Aspect-Ratio“ von Füllstoffen und Verstärkungsmitteln

					
Form	Kugel	Würfel	Quader	Plättchen	Faser
Aspect-Ratio	1		1,4 – 4	5 – 100	> 10
Beispiele	Glaskugeln, Silicat-kugeln	Calcium-carbonat, Feldspat	Silica, Bariumsulfat	Glimmer, Talkum, Kaolin, Graphit, Aluminium-trihydrat	Glasfasern, Asbest, Wollastonit, Cellulosefasern, C-Fasern, Whisker, Kevlar-Fasern

Eine große Füllstoff- oder Verstärkungsmittel-Oberfläche ergibt eine größere Kontaktfläche und daher i. a. bessere mechanische Kennwerte als eine kleine Oberfläche. Eine zu große Oberfläche, d. h. hoher Feinanteil, führt zu einem deutlichen Anstieg der Viskosität und kann bei der Aufbereitung bei ungenügenden Scherkräften zu Dispergierproblemen führen, Tabelle 4.4.

Tabelle 4.4 Korngrößenverteilungskurven verschiedener Füllstoffe
Kg (50 %) = mittlere Korngrößendurchmesser

Füllstoffart	oberer Schnitt [µm]	Kg (50 %) [µm]	spez. Oberfläche [m ² /g]	Preis [€/kg]
1= Calciumcarbonat	10	3	4	0,3 – 0,7
2= Calciumcarbonat	25	5	1,6	0,15 – 0,2
3= Aluminiumhydroxid	5	2	3,5	0,8 – 1,5
4= Aluminiumhydroxid	25	8	0,7	0,4 – 0,5
5 = Wollastonit	16	4	4	1 – 1,5
6 = Kaolin	53	2	8,5	0,5 – 0,7

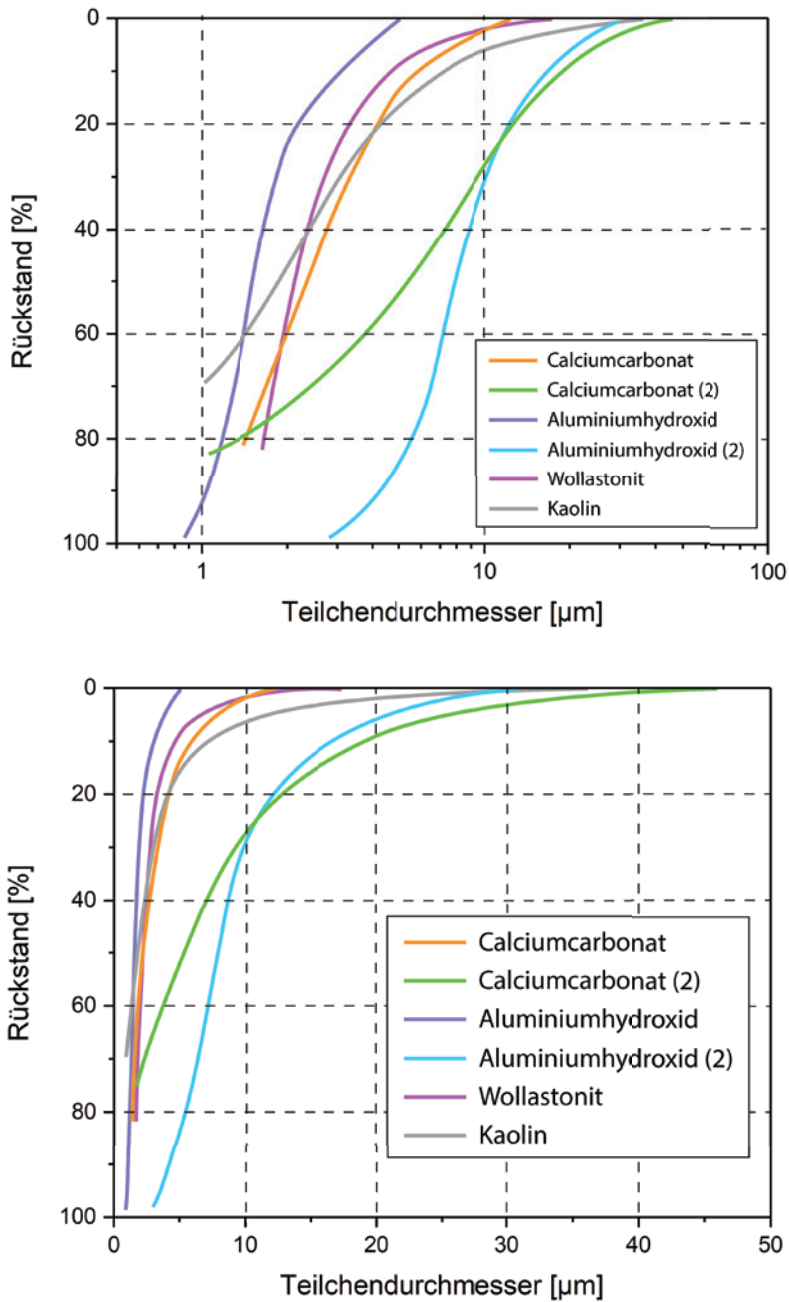


Bild 4.2 Verteilungskurven für verschiedene Füllstoffe in logarithmischer und linearer Darstellung