

# Zerstörungsfreie Charakterisierung des hydrothermischen Alterungsverhaltens von Polymeren

*Manuel Webersen<sup>1</sup>, Matthias Hüttner<sup>2</sup>, Fabian Bause<sup>1</sup>, Elmar Moritzer<sup>2</sup>, Bernd Henning<sup>1</sup>*  
<sup>1</sup>Elektrische Messtechnik, EIM-E, Universität Paderborn, Warburger Str. 100, 33098 Paderborn  
<sup>2</sup>Kunststofftechnik Paderborn, Universität Paderborn, Warburger Str. 100, 33098 Paderborn  
 webersen@emt.uni-paderborn.de

## Zusammenfassung

In der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung sind bereits zahlreiche Verfahren etabliert, deren Ziel die Detektion makroskopischer Defekt- und Fehlstellen (z.B. Risse, Poren, Fremdeinschlüsse) ist. Insbesondere bei Polymerwerkstoffen muss jedoch auch die Materialalterung auf molekularer Ebene berücksichtigt werden, die sich (zumeist negativ) auf die Materialkenngrößen auswirkt. Gängige Verfahren zur Bestimmung dieser Kenngrößen arbeiten jedoch üblicherweise zerstörend und sind somit beispielsweise für die vorbeugende Instandhaltung oder die Online-Komponentenüberwachung nur eingeschränkt geeignet.

In diesem Beitrag wird ein Verfahren zur zerstörungsfreien Charakterisierung des Alterungszustandes von Polymeren vorgestellt. Dazu wird der Zusammenhang zwischen akustisch (zerstörungsfrei, mittels Ultraschall-Transmissionsmessung) bestimmten Kenngrößen und klassisch (zerstörend, z.B. mittels Zugprüfung) bestimmten Kenngrößen betrachtet. Exemplarisch werden die Auswirkungen hydrothermischer Alterung auf das Material Polyamid 6 (PA6) untersucht.

Die Ergebnisse zeigen einen engen Zusammenhang zwischen der zerstörend bestimmten Viskositätszahl, die ein Maß für die mittlere Molekülkettenlänge darstellt, und der akustischen Longitudinalwellengeschwindigkeit. Das Alterungsverhalten, das durch hydrolysebedingten Molekülkettenabbau (Depolymerisation) bestimmt ist, kann somit auch akustisch und zerstörungsfrei charakterisiert werden. Auf dieser Basis können neuartige, zerstörungsfrei arbeitende Messsysteme entwickelt werden.

**Keywords:** Polymere, hydrothermische Alterung, zerstörungsfrei, Ultraschall

## Kunststoffprüfung

Die Verbreitung von Polymeren in den verschiedensten Bereichen der Industrie nimmt seit Jahren stetig zu. Die Möglichkeit, leichte und anforderungsgerechte Bauteile für eine Vielzahl von Anwendungen herzustellen, ist hierbei ein entscheidender Faktor [1].

In vielen Szenarien sind Polymere ständigen Umgebungseinflüssen ausgesetzt, die die Materialeigenschaften üblicherweise negativ beeinflussen. Aus Kostengründen sollen Bauteile zwar so lange wie möglich eingesetzt werden, gleichzeitig soll jedoch die Ausfallzeit im Defektfall minimiert werden. Neben einem detaillierten Materialverständnis für die Auslegung der Bauteile hat daher auch die Charakterisierung des Bauteilzustands während des Betriebs große Bedeutung.

Für die Detektion von makroskopischen Defekten wie Rissen, Poren oder Fremdeinschlüssen existiert bereits eine Vielzahl etablierter, zerstörungsfreier Methoden [2]. Einflüsse auf molekularer Ebene werden

hingegen zumeist mittels zerstörender Verfahren charakterisiert, die somit für die vorbeugende Instandhaltung nur eingeschränkt geeignet sind [2]. Eine Online-Komponentenüberwachung, die insbesondere bei sicherheitskritischen Anwendungen, wie im Flug- oder Fahrzeugbau gefordert wird, ist mit diesen Methoden prinzipbedingt nicht realisierbar.

Im Folgenden wird ein neuartiges Verfahren zur zerstörungsfreien Charakterisierung molekularer Änderungen in Polymerwerkstoffen vorgestellt. Dazu werden akustisch (zerstörungsfrei) und klassisch (zerstörend) bestimmte Kenngrößen an künstlich gealterten Proben bestimmt und ihre Änderung in Abhängigkeit von der Alterungsdauer betrachtet.

## Materialalterung

Unter dem Begriff Materialalterung werden irreversible Eigenschaftsänderungen auf mikroskopischer Ebene zusammengefasst.

Makroskopische Defekte werden hingegen ausgeschlossen.

Es existieren verschiedene Alterungsmechanismen, die wiederum in physikalische und chemische Alterung unterteilt werden [3]. Physikalische Alterung umfasst beispielsweise Relaxationsvorgänge oder die Nachkristallisation von teilkristallinen Werkstoffen, während im Bereich der chemischen Alterung molekulare Effekte, darunter der Abbau von Polymerketten (Depolymerisation), betrachtet werden [4].

Für diese Effekte kann es wiederum verschiedene Auslöser geben, beispielsweise Zuführung thermischer Energie, Anwesenheit von Wasser (vgl. Hydrolyse) oder UV-Bestrahlung [1].

Zur Reduktion der Komplexität wird in dieser Arbeit der Fokus auf hydrothermische Alterung gelegt, also jene Eigenschaftsänderungen, die durch Zuführung von Wasser und thermischer Energie verursacht werden.

### Probengeometrien und künstliche Alterung

Im Rahmen dieser Untersuchungsreihe wird Polyamid 6 (PA6) als Probenmaterial verwendet. Für die mechanische Bestimmung von Kenngrößen werden Zugstäbe nach DIN EN ISO 3167 [2] verwendet, die aus extrudierten Platten herausgearbeitet werden (Abb. 1, unten). Im Gegensatz dazu kommen für die Ultraschall-Transmissionsmessungen hohlzylindrische Proben zum Einsatz, die aus extrudierten Vollrundstäben gefertigt werden (Abb. 1, oben) [5, 6].



Abb. 1: Probengeometrien: Hohlzylinder und Zugstab.

Die künstliche Alterung erfolgt für alle Proben gemeinsam in einem auf 60 °C geheizten Wasserbad mit einer Salzkonzentration (NaCl) von 50 g/l. Zu definierten Zeitpunkten werden anschließend Proben entnommen, sodass sich sechs Alterungszeiträume gemäß Tab. 1 ergeben.

Nach der Entnahme werden die Proben zusätzlich bei Normklima nach DIN EN ISO 291 (23 °C, 50 % Luftfeuchte) konditioniert, um reproduzierbare Ausgangsbedingungen für die anschließenden Messungen sicherzustellen.

Tab. 1: Alterungsstufen und -dauern

| Stufe | Alterungsdauer $T_A$ |         |
|-------|----------------------|---------|
|       | Wochen               | Stunden |
| 1     | 0                    | 0       |
| 2     | 1                    | 168     |
| 3     | 2                    | 336     |
| 4     | 4                    | 672     |
| 5     | 8                    | 1344    |
| 6     | 12                   | 2016    |

### Ultraschall-Messplatz

Die akustischen Messungen erfolgen mit Hilfe einer Ultraschall-Transmissionsstrecke. Zum Einsatz kommen zwei Piezokomposit-Schallwandler als Sender und Empfänger, zwischen denen die hohlzylindrische Probe platziert wird [5], siehe Abb. 2.

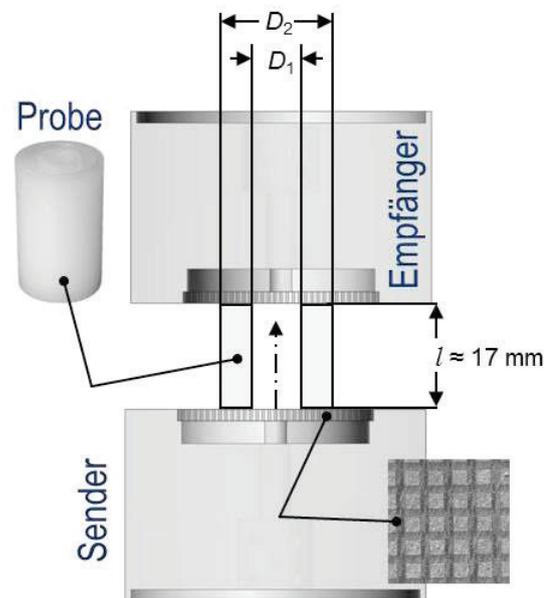


Abb. 2: Schematische Darstellung des Ultraschall-Messplatzes (Abb. nach [5]).

Die Mittenfrequenz der Schallwandler liegt bei ca. 750 kHz, sodass eine hochdynamische Anregung der Probe erfolgt. Das erforderliche Koppelmedium wird in einem Siebdruckverfahren aufgetragen, um reproduzierbare Schichtdicken zu erzielen.

Für eine einzelne Messung wird mit Hilfe eines Signalgenerators das Sendesignal  $u_{tx}(t)$ , ein Gauß-modulierter Sinuspuls, erzeugt, verstärkt, und auf den Sendeschallwandler gegeben. Am Empfänger wird das Empfangssignal abgegriffen, wiederum verstärkt und als  $\tilde{u}_{rx}(t)$  mit einem USB-Oszilloskop aufgenommen.

Da die Ultraschallwelle unter Ausnutzung der Wellenleitercharakteristik [6,7] durch die Probe transmittiert wird, ist das Empfangssignal von den Materialeigenschaften der Probe abhängig.

Durch Signalanalyse können somit Rückschlüsse auf Kenngrößen der Probe gezogen und damit Aussagen über das Alterungsverhalten gemacht werden [6].

Für jede Probe werden  $N = 50$  Einzelmessungen durchgeführt, aus deren Ergebnissen der Mittelwert  $u_{rx}(t)$  gebildet wird. Um mögliche Veränderungen des Messsystems detektieren zu können, wird in regelmäßigen Abständen eine Referenzprobe aus dem alterungsbeständigen Hochleistungspolymer Polyetheretherketon (PEEK) vermessen. Über den Untersuchungszeitraum wurden keine Veränderungen detektiert.

### Weitere Kenngrößen

Im Rahmen der klassischen, zerstörenden Materialcharakterisierung werden zahlreiche Kenngrößen bestimmt, darunter der Elastizitätsmodul  $E$  (Zugversuch nach DIN EN ISO 527-1 und 3-Punkt-Biegung nach DIN EN ISO 178), der Kristallisationsgrad (dynamische Differenzkalorimetrie, DSC, nach DIN EN ISO 11357) sowie die Viskositätszahl (auch reduzierte Viskosität)  $I$  (nach DIN EN ISO 307). Die Viskositätszahl stellt ein Maß für die mittlere Molekülkettenlänge im Polymer dar, wodurch sie sich zum Nachweis von Depolymerisationseffekten eignet. Dieser Zusammenhang wurde bereits durch [8] nachgewiesen.

Zum Elastizitätsmodul ist anzumerken, dass es sich hier um eine quasistatisch bestimmte Größe handelt. Aus den hochdynamisch ermittelten akustischen Messgrößen kann zwar ebenfalls ein Elastizitätsmodul  $E_{ak}$  bestimmt werden, dessen Wert sich jedoch üblicherweise vom quasistatisch bestimmten  $E$  unterscheidet.

### Auswertung des Empfangssignals

Das hinter dem Empfangsverstärker des Ultraschall-Messplatzes abgegriffene Empfangssignal  $u_{rx}(t)$  enthält Informationen über die Probe, die durch Vergleich mit dem Sendesignal ausgewertet werden können [6]. Zusätzlich beeinflussen jedoch auch die Komponenten des Messsystems (Schallwandler „S“, Verstärker „V“, jeweils für Sende- und Empfangsseite „tx“ und „rx“) das Empfangssignal. Dieser Einfluss kann mit Hilfe der Impulsantwort ausgedrückt werden, siehe Gl. (1).

$$u_{rx}(t) = g_{V,rx}(t) * g_{S,rx}(t) * g_P(t) * g_{V,tx}(t) * g_{S,tx}(t) * u_{tx}(t) \quad (1)$$

Diese Einflüsse müssen eliminiert werden, sodass ausschließlich der Effekt der Probe  $g_P(t)$  beurteilt werden kann [6].

Zu diesem Zweck wird ein Simulationsmodell der Schallwandler und Verstärker verwendet, das die Berechnung der jeweiligen Impulsantworten ermöglicht [6,9,10]. Daraus wird der Signalprototyp  $u_{SP}(t)$  berechnet, der ein virtuelles Messsignal ohne Einfluss der Probe darstellt. Der Vergleich zwischen dem realen Empfangssignal  $u_{rx}(t)$  und dem Signalprototyp  $u_{SP}(t)$  ermöglicht dann eine Aussage über die Eigenschaften der Probe. Abb. 3 zeigt exemplarisch den Signalprototyp (blau, erstes Pulspaket) und ein reales Messsignal (grün).

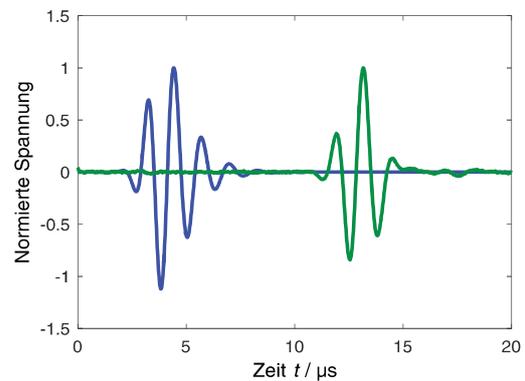


Abb. 3: Signalprototyp (blau) und reales Empfangssignal (grün).

Als zentrales Merkmal wird die Longitudinalwellengeschwindigkeit  $c_L$  betrachtet. Sie kann nach Gl. (2) aus der bekannten Probenlänge  $l$  und der Signallaufzeit  $\Delta t$  berechnet werden.

$$c_L = \frac{l}{\Delta t} \quad (2)$$

Letztere kann aus der Kreuzkorrelationsfunktion von Signalprototyp und Empfangssignal  $\Phi_{u_{SP},u_{rx}}(\tau)$  bestimmt werden, siehe Gl. (3).

$$\Delta t = \operatorname{argmax} \Phi_{u_{SP},u_{rx}}(\tau) \quad (3)$$

Weitere akustische Kenngrößen wie die Transversalwellengeschwindigkeit werden ebenfalls aus dem Vergleich von Signalprototyp und realem Messsignal bestimmt, hier jedoch nicht weiter betrachtet.

### Ergebnisse

Durch Anwendung des zuvor beschriebenen Ansatzes kann für jede Probe eine Longitudinalwellengeschwindigkeit angegeben werden. In Abb. 4 sind die jeweiligen Ergebnisse in Abhängigkeit von der Alterungsdauer dargestellt. Zu erkennen ist ein

zunächst systematisches Absinken der Longitudinalwellengeschwindigkeit  $c_L$  über die ersten vier Alterungswochen. In den nächsten vier Wochen steigen die Werte wieder leicht an, um danach erneut abzusinken.

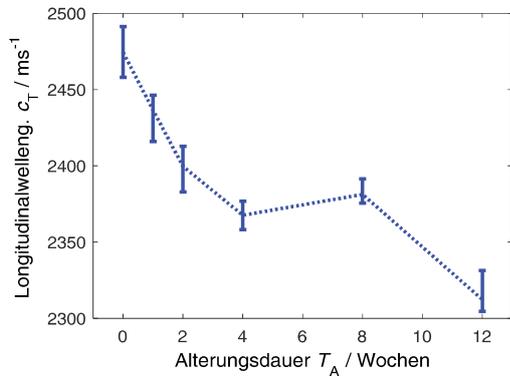


Abb. 4: Longitudinalwellengeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Alterungsdauer.

Für die mechanisch bestimmten Kenngrößen zeigt sich grundsätzlich ein starker Abfall innerhalb der ersten Alterungswoche, anschließend jedoch ein nahezu konstanter Wert. Abb. 5 zeigt exemplarisch die Ergebnisse für den Elastizitätsmodul. Weitere Kenngrößen, beispielsweise die maximale Zugspannung, weisen jedoch ein vergleichbares Verhalten auf. Es kann somit kein direkter Zusammenhang zwischen den mechanisch bestimmten Kenngrößen und der Longitudinalwellengeschwindigkeit  $c_L$  gezeigt werden.

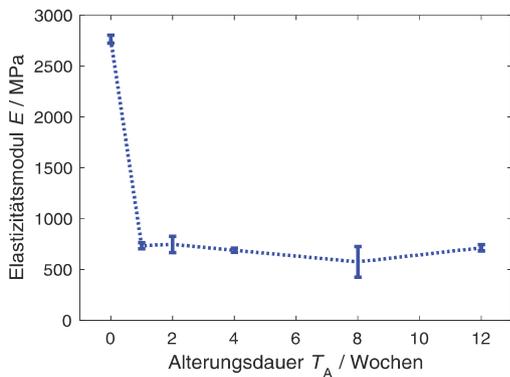


Abb. 5: Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der Alterungsdauer.

In Abb. 6 ist der Kristallinitätsgrad in Abhängigkeit von der Alterungsdauer dargestellt, der über den gesamten Untersuchungszeitraum konstant bei ca. 25 % bleibt. Es findet also unter den vorgegebenen Alterungsbedingungen keine Nachkristallisation statt, sodass die Kristallstruktur als Ursache für Änderungen der akustischen Kenngrößen ausgeschlossen werden kann.

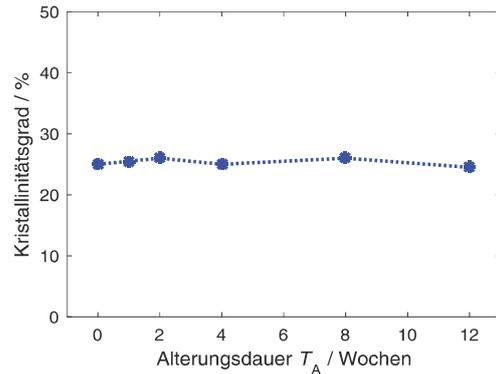


Abb. 6: Kristallinitätsgrad in Abhängigkeit von der Alterungsdauer.

Einen starken Zusammenhang zur Longitudinalwellengeschwindigkeit zeigt hingegen die Viskositätszahl  $I$ , wie in Abb. 7 dargestellt. Hier sind ebenfalls drei Abschnitte erkennbar, in denen die Werte zunächst absinken, dann konstant bleiben und anschließend wieder sinken.

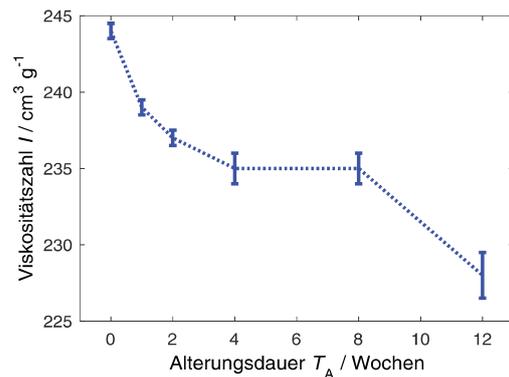


Abb. 7: Viskositätszahl in Abhängigkeit von der Alterungsdauer.

Werden beide Kenngrößen auf den Anfangswert (Alterungswoche 0) normiert, wird der starke Zusammenhang noch deutlicher, siehe Abb. 8.

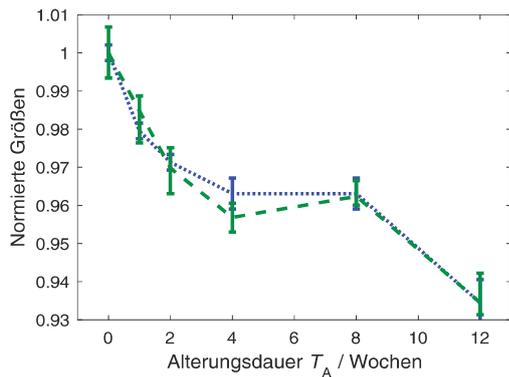


Abb. 8: Vergleich der auf den Anfangswert normierten Viskositätszahl (blau, gepunktet) und der normierten Longitudinalwellengeschwindigkeit (grün, gestrichelt).

### Interpretation

Die Ergebnisse aus Abb. 8 zeigen, dass die Information aus der Viskositätsmessung ebenfalls akustisch, und damit zerstörungsfrei, gewonnen werden kann. Die beiden Kenngrößen können für alle Proben über einen Proportionalitätsfaktor von ca. 10 verknüpft werden und zeigen ansonsten nahezu identische Abläufe in Abhängigkeit der Alterungsdauer.

Dieser Zusammenhang kann als Basis für die Entwicklung eines neuen Messverfahrens zur Viskositätsmessung interpretiert werden. Neben dem Vorteil der zerstörungsfreien Vorgehensweise bietet der akustische Ansatz hier zusätzlich die Möglichkeit, den zeitlichen (und damit finanziellen) Aufwand für derartige Messungen zu reduzieren. Außerdem kann auf die Verwendung umweltgefährdender Lösemittel verzichtet werden.

Des Weiteren geben die vorliegenden Ergebnisse Auskunft über den stattfindenden Alterungsprozess. Das Absinken der Viskositätszahl zeigt Molekülkettenabbau, also Depolymerisation, an. Aufgrund der gewählten Alterungsbedingungen kommt als chemische Ursache dafür die Hydrolyse in Frage. Über die Auswertung der Longitudinalwellengeschwindigkeit kann somit der Alterungsfortschritt durch Hydrolyse charakterisiert werden.

### Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit untersucht die Änderung mechanisch und akustisch bestimmter Kenngrößen von Polyamid 6-Proben unter dem Einfluss hydrothermischer Alterungsbedingungen. Dabei zeigt sich ein enger Zusammenhang zwischen der Viskositätszahl und der

Longitudinalwellengeschwindigkeit. Auf dieser Basis kann ein Messverfahren zur zerstörungsfreien Bestimmung der Viskositätszahl entwickelt werden. Gleichzeitig kann aus der Änderung der Viskositätszahl in Zusammenhang mit den gegebenen Alterungsbedingungen chemisch auf Depolymerisation durch Hydrolyse zurückgeführt werden. Ein Zusammenhang mit anderen mechanischen Kenngrößen wie dem Elastizitätsmodul kann mit den vorliegenden Daten nicht abgeleitet werden.

In folgenden Arbeiten soll der Untersuchungszeitraum verlängert werden. Mit fortschreitender Depolymerisation ist eine Änderung der mechanischen Eigenschaften zu erwarten, die im bisherigen Zeitraum nicht nachgewiesen werden konnte. Daher konnte auch kein Zusammenhang mit weiteren akustisch bestimmten Kenngrößen untersucht werden. Des Weiteren ist eine höhere zeitliche Auflösung der ersten Alterungswoche geplant, um die dort stattfindenden Prozesse besser untersuchen und erklären zu können. Außerdem soll die Übertragbarkeit der Ergebnisse in einer weiteren Untersuchungsreihe mit einem anderen Polymer als Probenmaterial verifiziert werden.

### Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Förderung des Projektes HE 2897/6-1 sowie der Firma Centroplast Engineering Plastics GmbH für die Unterstützung mit Versuchsmaterial.

### Literatur

- [1] G. Menges, E. Haberstroh, W. Michaeli, E. Schmachtenberg, *Werkstoffkunde Kunststoffe*, Carl Hanser Verlag, München, 2011
- [2] W. Grellmann, S. Seidler (Hrsg.), *Kunststoffprüfung*, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, 2011
- [3] DIN 50035, *Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien – Polymere Werkstoffe*, Beuth-Verlag, 2012
- [4] P. Potthoff, *Alterung und Recycling von HDPE für Flaschentransportkästen*, *Kunststoffe 75* (1985) 8, Carl Hanser Verlag, München, 481-486
- [5] J. Rautenberg, F. Bause, B. Henning, *Messsystem zur Bestimmung akustischer Kenngrößen stark absorbierender, transversal isotroper Kunststoffe*, *Technisches Messen* 80 (2013) 1; doi: 10.1524/teme.2013.0005
- [6] F. Bause, *Ein ultraschallbasiertes inverses Messverfahren zur Charakterisierung viskoelastischer Materialparameter von Polymeren*, Dissertation, Universität Paderborn (laufendes Verfahren)

- [7] J. Rautenberg, *Ein wellenleiterbasiertes Verfahren zur Bestimmung von Materialdaten für die realitätsnahe Simulation von Schallausbreitungsphänomenen am Beispiel stark absorbierender Kunststoffe*, Dissertation, Universität Paderborn, 2012
- [8] A. Horbach, R. Binsack, H. Müller, *Mark-Houwink-Beziehung für Polytetramethylenterephthalat im Vergleich zu Polyethylen- und Polyhexamethylenterephthalat*, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 98, Hüthig & Wempf Verlag, Basel, 1981
- [9] F. Bause, J. Rautenberg, B. Henning, *Design, modeling and identification of an ultrasonic composite transducer for target impedance independent short pulse generation*, 16th International Conference on Sensors and Measurement Technology, 68-73 (2013); doi: 10.5162/sensor2013/A3.2
- [10] M. Webersen, F. Bause, J. Rautenberg, B. Henning, *Identification of Temperature-Dependent Model Parameters of Ultrasonic Piezo-Composite Transducers*, 17th International Conference on Sensors and Measurement Technology, 195-200 (2015); doi: 10.5162/sensor2015/B1.2