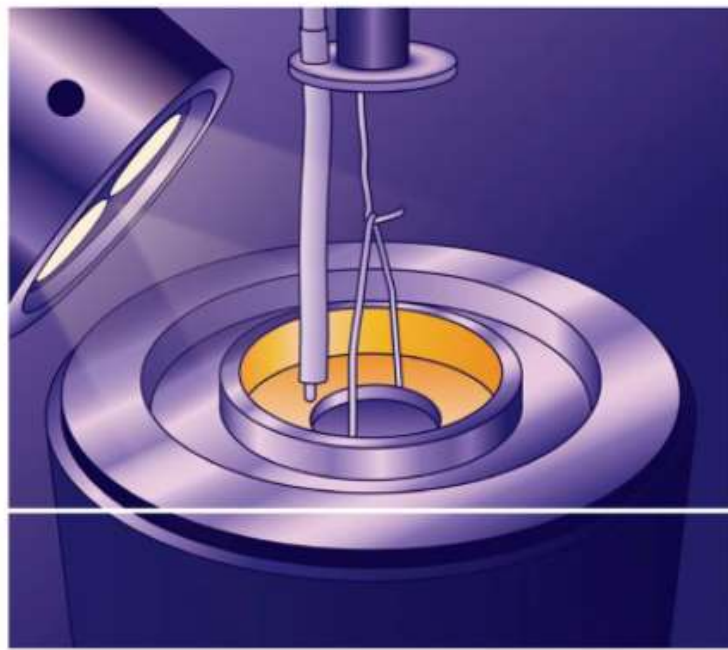


Gottfried W. Ehrenstein



Massenanalyse

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



Literatur-Auszug NUR für Kunden von EPROM SYSTEMS

<https://eprom.systems/>

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.

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 Molmassenabbau 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.

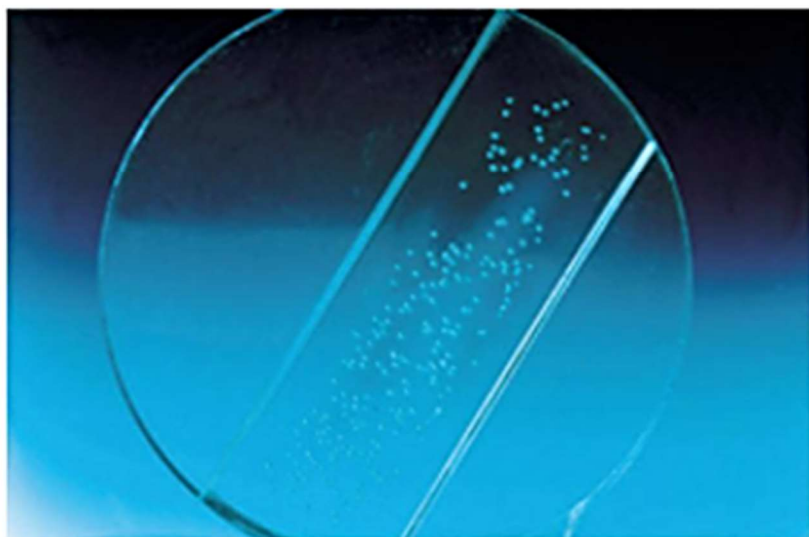


Bild 3.2 Blasen innerhalb von PC infolge zu hoher Feuchtigkeit beim Spritzgießen von nicht ausreichend getrockneten Kunststoffen (Bayer AG).

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.

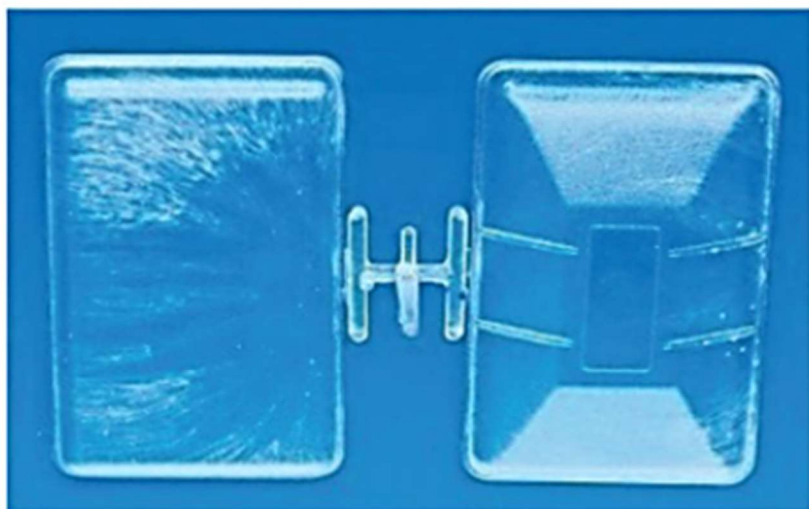


Bild 3.3 Formteil aus feucht verarbeitetem Material (PC) [Bayer PCS-1141d]

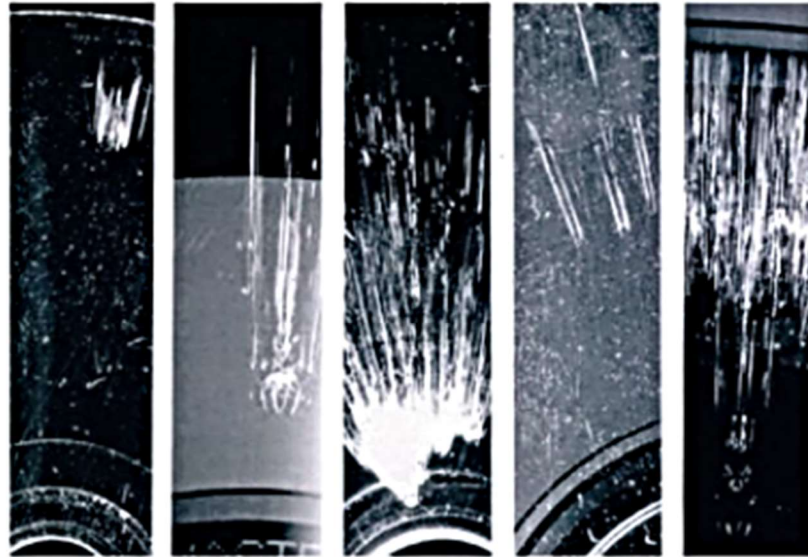


Bild 3.4 Silbrige Feuchteschlieren beim Spritzgießen von CDs aus PC

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 Normklima und bei Wasserlagerung 23 °C [nach: Johannaber]

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

Verfahren zur präzisen Bestimmung der Restfeuchte in Kunststoff-Materialien
(nach DIN EN ISO 155 12)

HT3 ist der aktuelle Mess-Standard zur Feuchte-Bestimmung von Kunststoffgranulaten in der Betriebspraxis



Die Genauigkeit des patentierten Messverfahrens in Verbindung mit relativ großen Probenmengen ermöglicht die Messung von Restfeuchte mit einer Auflösung im ppm-Bereich.

Mit dem HT3 können Kunststoff-Granulate, Recyklate, Pulver und Folien gemessen werden.

Besonders wenn getrocknetes Kunststoffmaterial beim Spritzguss oder Extrusionsprozessen verwendet wird, ist der HT3 das optimale Messgerät. Da die Restfeuchte von Kunststoffgranulat ein qualitätsbestimmender Parameter für die Qualität der Endprodukte ist, gilt es, die Grenzwerte nach der Trocknung akribisch zu überwachen.

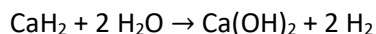
Die kompakte, leichte Bauform und die einfache Bedienung prädestinieren das Gerät für den Einsatz in der Fertigung.

Der absolute Wassergehalt des untersuchten Materials wird chemisch bestimmt – andere flüchtige Bestandteile oder Zusatzstoffe beeinflussen das Messergebnis nicht. Dieses grundlegende Konzept macht es zu einem wasserselektiven Messverfahren.



Messverfahren

Das Probenmaterial wird gewogen und in eine Probenschale gefüllt. Die Probenschale bildet einen Teil des im HT3 integrierten Reaktors. Anschließend wird das PAD mit dem Reagenz platziert. Eine Heizung erwärmt nun die Probe. Es sind Temperaturen zwischen 50°C bis 210°C frei einstellbar. Das aus dem Probenmaterial austretende Wasser reagiert in einem gekühlten Bereich mit dem pulverförmigen Reagenz, welches Wasser in Wasserstoff umwandelt. Es folgt der chemischen Reaktion:



Die Konzentration des Wasserstoffgases wird gemessen. Sie ist ein Maß für die Wassermenge im Reaktor. Mit dem Probengewicht und mit den automatisch erfassten Feuchtigkeitswerten der Luft lässt sich der Wassergehalt hochgenau bestimmen.

- (1) Das Messgut wird erhitzt, Wasser dampft aus
- (2) Das feuchte, heiße Gas steigt auf
- (3) Das Reagenz tauscht Wasser gegen Wasserstoff aus
- (4) Der Sensor misst die Wasserstoffkonzentration
- (5) Das abgekühlte, getrocknete Gas sinkt ab und kann wieder Wasser aufnehmen

