



Auszüge aus dem Buch „Massenanalyse“
zum Thema „Restfeuchte in Kunststoffen“

- 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_{H_2O} 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_{H_2O} 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.

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_{H_2O} 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_{H_2O} 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

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.

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

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.

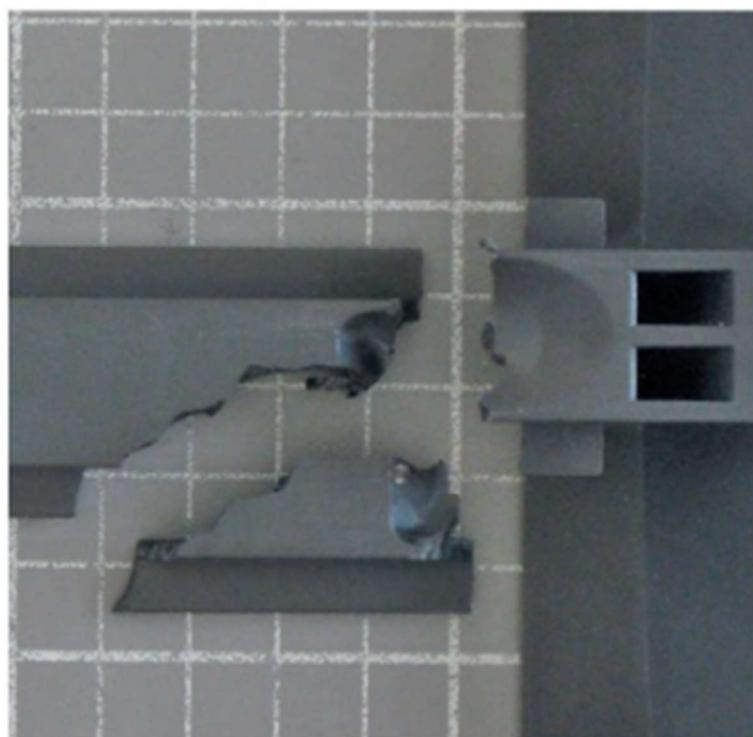


Bild 3.22 Bruch eines Griffes aus Polyamid 6 (Quelle: Volkswagen AG)

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.

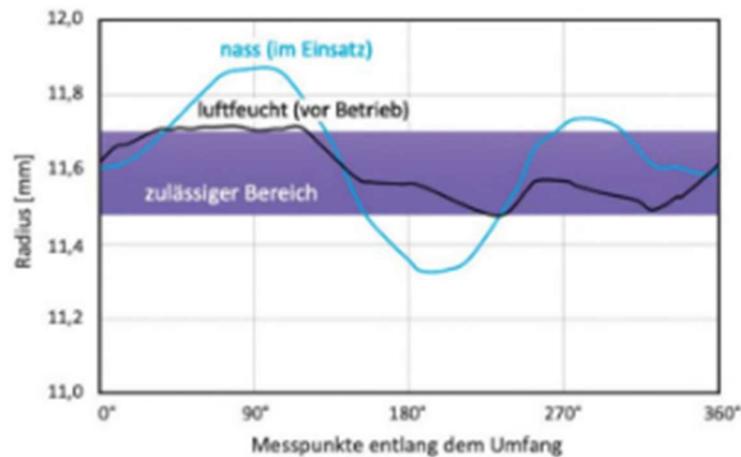


Bild 3.23 Änderung des Verformungsverhaltens eines Gewindes aus PA 66 durch Wasseraufnahme (FFD)

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

HT3 Messtechnik – konform zur DIN EN ISO 15512

HT3 bestimmt den Wassergehalt der Probe chemisch. Die eingebrachte Probe wird im Reaktor erhitzt, Wasser wird in Wasserstoff umgewandelt und der Wasserstoffgehalt wird von einem Sensor erfasst.

Dieses patentierte Messverfahren erfasst spezifisch den Wassergehalt, andere Inhaltsstoffe werden nicht gemessen.

