



Rosenheim,

## Prüfbericht

Nr.

**Analysen-Projekt**

**Abrieb-Symptomatik**

### **1. Sachverhalt**

Proben Batch zeigten bei dem Aufschieben von Bauteil-Ringen wachsartige Abschabungen. Durch vorliegende Untersuchung sollen deren Ursache belegt und Hinweise auf Abhilfe begründet werden.

### **2. Proben**

Probe

### 3. Konstruktions-Details

### 4. Extraktion

Extraktion der belagbildenden Fraktionen

THF-Extraktion



Vortrocknung

Vakuum-Rückdestillation des Extraktionsmittels bis zur Trockne zur Rückwaage der extrahierten Menge



Anschließende Endtrocknung im Vakuum-Trockenschrank

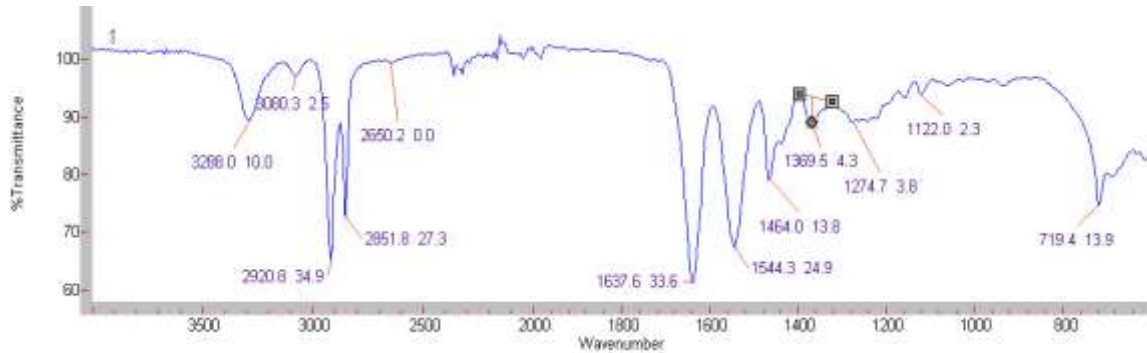
## 5. Labor-Analytik

### 5.1 Infrarot-Spektroskopie FT-IR - Golden-Gate ATR

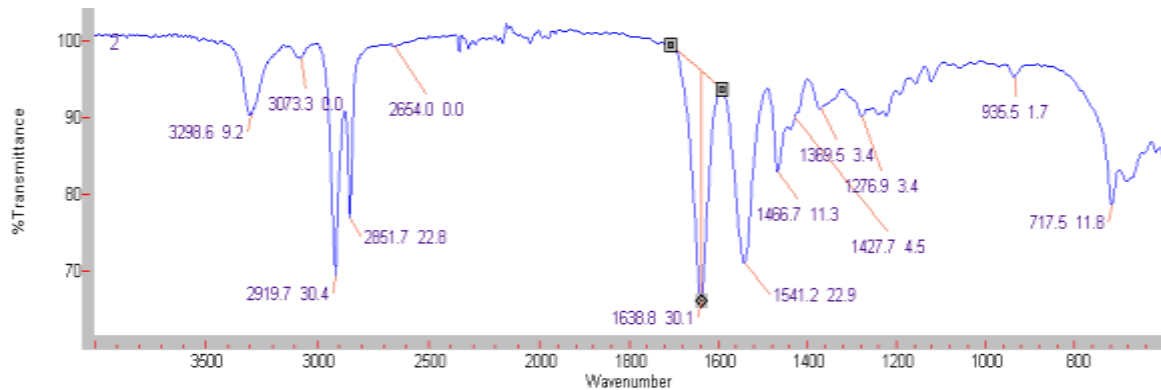
FT-IR Biorad Excalibur FTS 3000 MX  
und Specac Golden-Gate ATR



Außenfläche der Probe **vor der Extraktion**

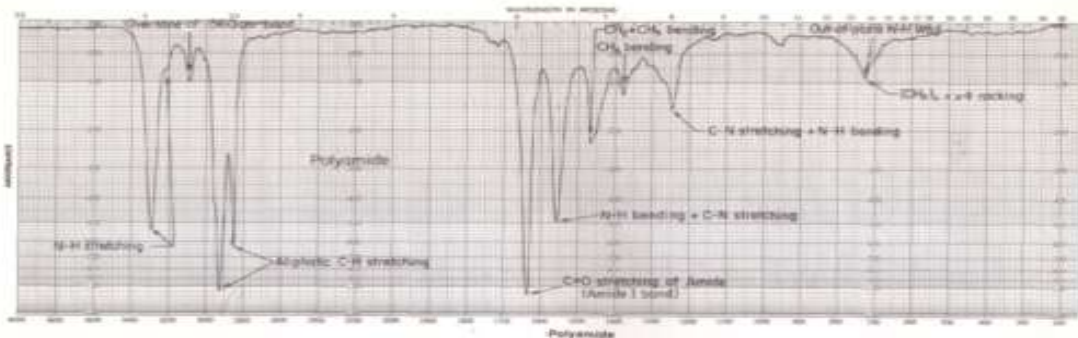


Außenfläche der Probe **nach der Extraktion**

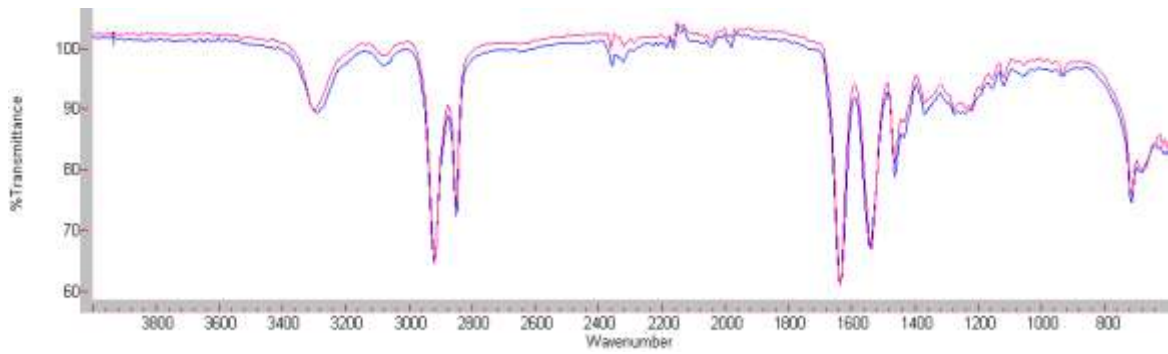


### Literatur - Referenz-Spektrum

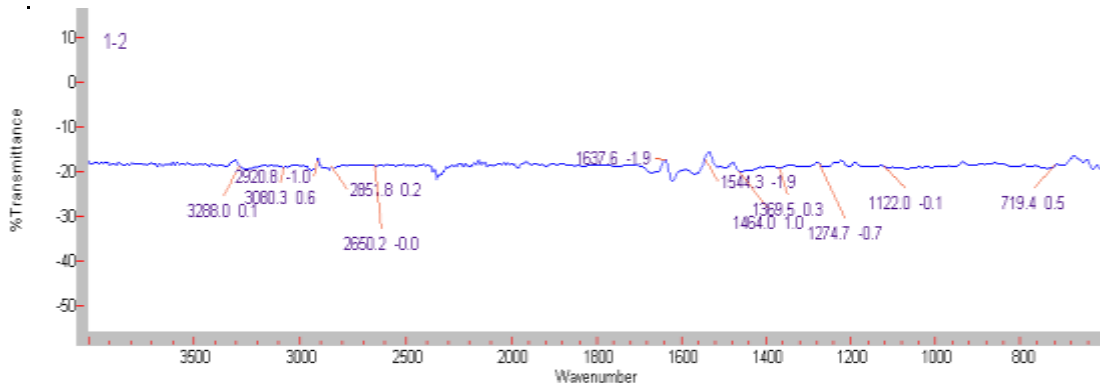
Zuordnung der Polyamid - spezifischen Banden



**Differenz der Spektren ( vor der Extraktion minus nach der Extraktion )**

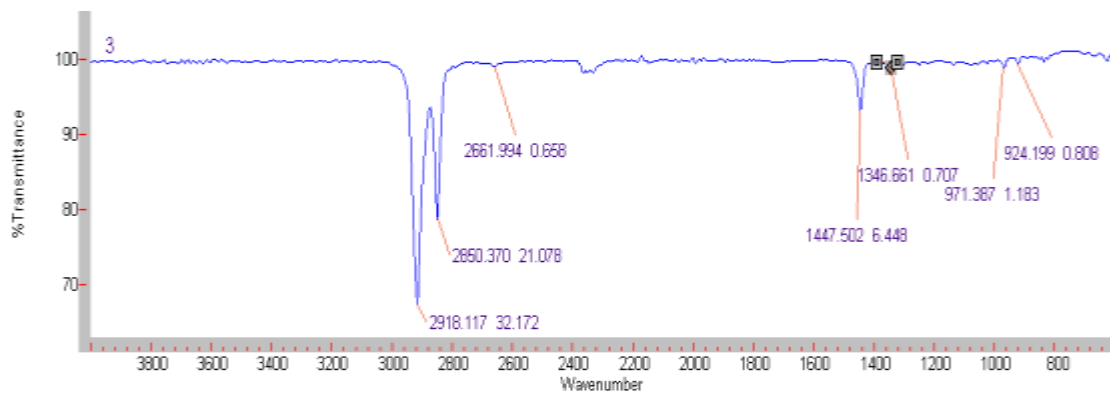


**Ergebnis der Spektren-Subtraktion - Proben vor minus nach der THF-Extraktion**



Es sind keine signifikanten Differenz-Banden auszuweisen.

**IR-Spektrum des getrockneten Extraktes (herausgelöste Komponente)**



Ergebnis: Polyethylen resp. PE-Wachs

## 5.2 Menge der extrahierten Komponente

Halb-Mikrowaage hier mit Dichtebestimmungs-Zusatz  
(Auftriebsverfahren)



Endtrocknung im Vakuum-Trockenschrank



Einwaage	Proben	0,2941 g
Rückwaage	nach der Extraktion und Vakuum-Trocknung	0,2351 g
Menge	der extrahierten Komponente	0,059 g
	bezogen auf die Einwaage	<b>20,06 %</b>

### 5.3 Gel-Permeations-Chromatographie - GPC ( semi-präparative duale GPC)

Bestimmung der extrahierten Komponente

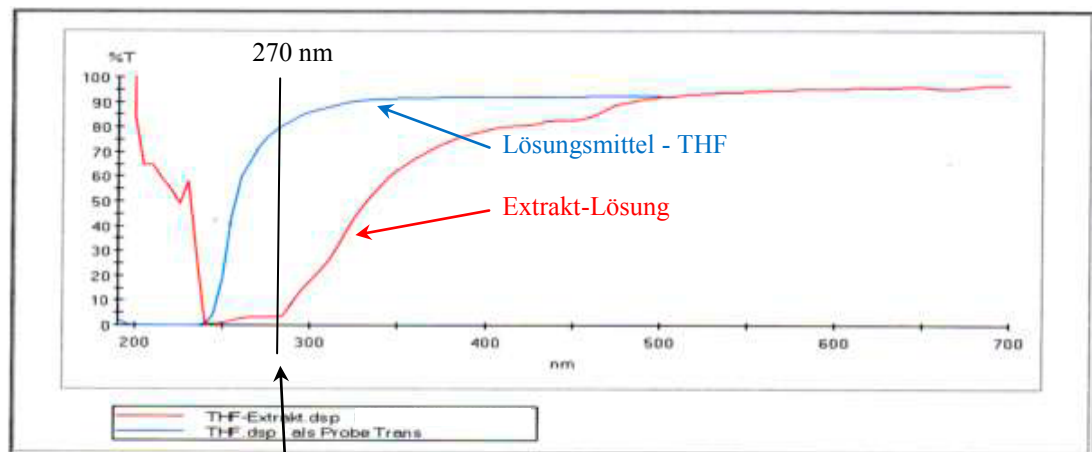


Detektion der zu bestimmenden Komponente

UV-Vis - Spektroskopie



UV-Vis-Spektren



THF.dsp als Probe Trans  
280 nm 78,9 %T

THF-Extrakt.dsp B.Braun, Drahtlumen  
280 nm 3,3 %T  
270 nm 3,3 %T

UV-Messbereich für die GPC = 270 nm, da hier der THF-Einluß am geringsten und das Probensignal am größten ist.

**Analysen-Parameter:**

Eluent: Tetrahydrofuran (THF)  
 Säulenofen: 27° C (Peltier)  
 Säulensatz: Präparative Säulen Nucleogel GPC 500 x 25  
 Vorsäule 100 - 10  
 Hauptsäulen 50 - 10; 100 - 10; 104 - 10; 500 - 10  
 Flow: 5 ml / min. ( THF )  
 Detektoren: RI Brechungs-Index-Detektor  
 UV-VIS UV 270 nm  
 Molmassen-Zuordnung Eichreihe aus Polystyrolen mit Abschluß durch Monostyrol und Toluol mit nachfolgenden Retentionszeiten ( RT ) in min.

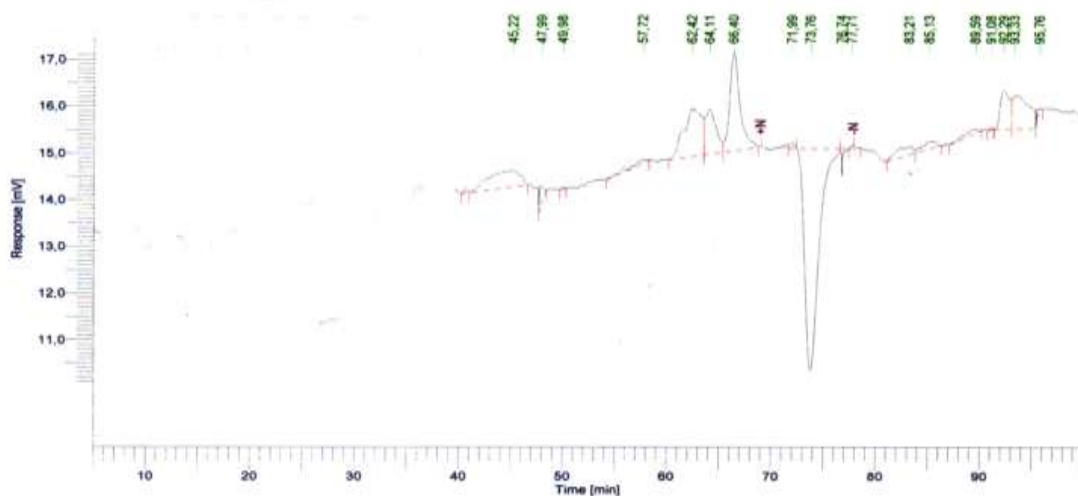
**Eichreihe - Polystyrol - RID und UV, qualitativ und quantitativ ( Area Integral % )**

Channel A Calibration Table		
RT	Mp	
39,800	1260000	1.260.000 M
40,461	700000	700.000 M
41,957	350000	350.000 M
43,782	127000	127.000 M
45,361	68000	68.000 M
46,792	34500	34.500 M
49,485	12500	12.500 M
50,000	7000	7.000 M
56,163	2200	2.200 M
60,820	950	950 M
72,219	580	580 M
77,660	104	Styrol
77,957	92	Toluol
81,000	70	Luft

Differenzsignal zwischen RI-Detektion (RID) und UV-Detektion (UV-D): 0,01 min.

Obige Eichreihe ist bei dem gegebenen Flow von 5 ml/min. für RID u. UV 270 nm anzuwenden.

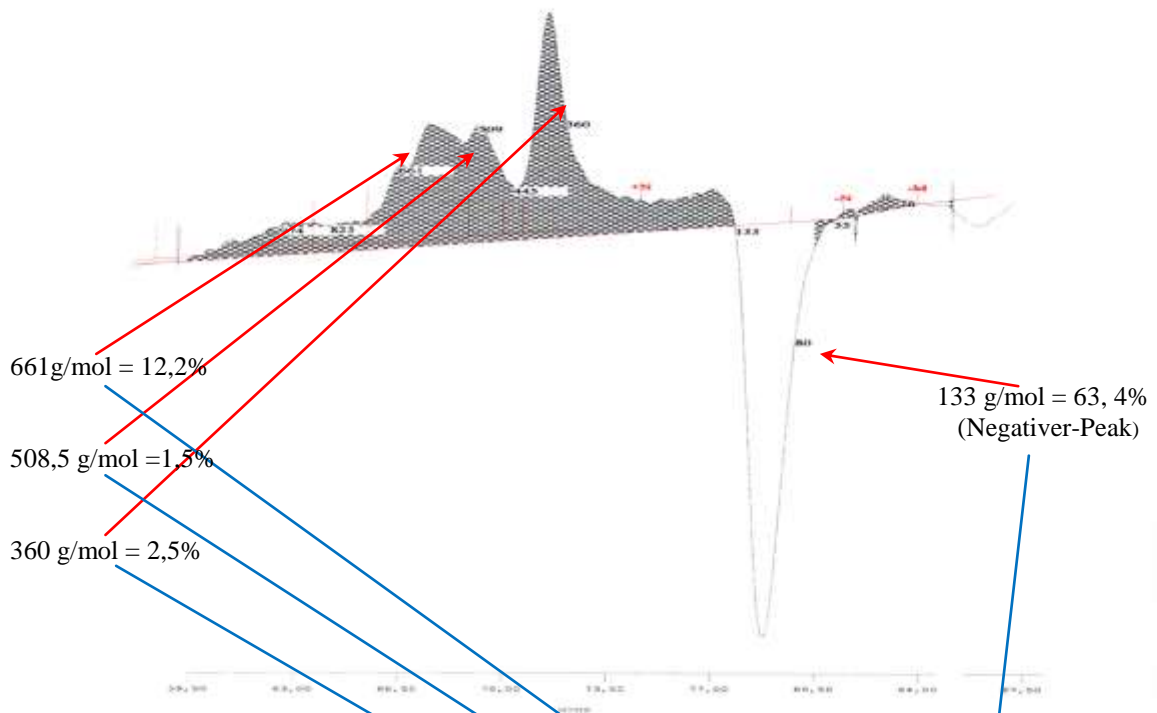
**RI-Detektion - GPC-Chromatogramm**



Die **grünen** Ziffern geben die Retentions-Zeiten der erkannten Peaks an.

**RI - Detektion - Molmassen-Verteilung - SEC Report**

% - Werte = Peakflächen-Anteil von der Gesamtfläche



**RI - Detektion - SEC - Peaktabelle**

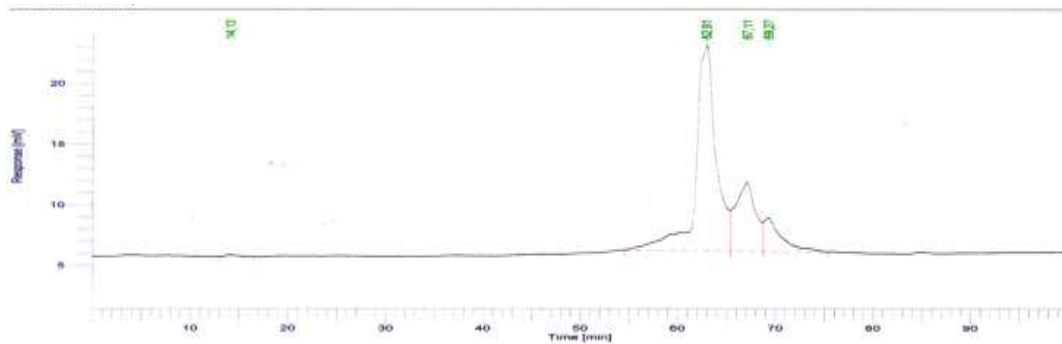
Peak	Component	RT	%Area	PMwt
10		62,416	11,795	974,4
11		64,105	5,892	823,2
12		66,400	12,157	661,3
13		69,038	1,470	508,5
14		70,259	0,737	444,7
15		71,988	2,507	359,8
16		77,708	63,370	133,1
17		79,767	0,312	79,7
18		81,031	0,120	55,2
19		83,205	0,702	26,4

Erklärung: PMwt = Molekularmasse an der Peak-Spitze  
 Mw = Molekularmasse als Mittelwert der bezeichneten Verteilungs-Zone

Das Eluat kennzeichnet sich in der RI-Detektion als Konglomerat niedermolekularer Fraktionen. Der Hauptanteil liegt im Molmassenbereich zwischen 900 und 300 g/mol. Der deutliche Negativ-Peak ist auf enthaltene Feuchte zurückzuführen.

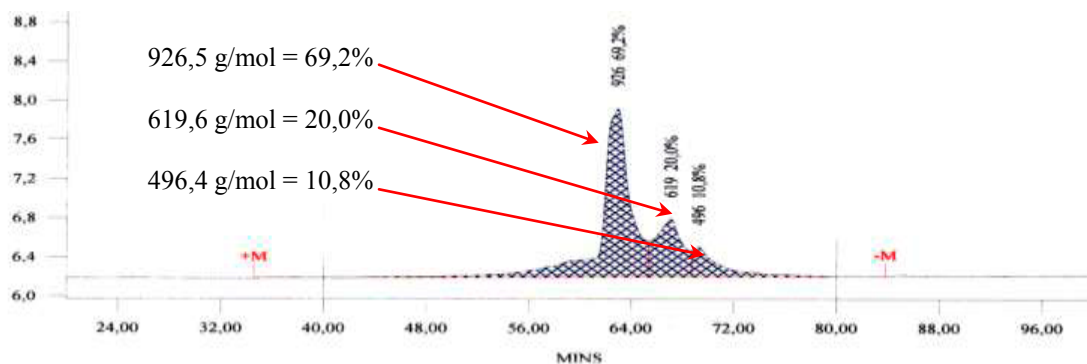


**UV-Detektion 270 nm - GPC-Chromatogramm**



**UV 270 nm - Detektion - Molmassen-Verteilung - SEC Report**

% - Werte = Peakflächen-Anteil von der Gesamtfläche



**UV 270 nm - Detektion - SEC - Peaktabelle**

<i>Peak Molecular Weight Report</i>				
Peak	Component	RT	%Area	PMwt
2		62,908	69,179	926,5
3		67,077	20,006	619,6
4		69,266	10,815	496,4

Erklärung: PMwt = Molekularmasse an der Peak-Spitze  
 Mw = Molekularmasse als Mittelwert der bezeichneten Detail-Zone

Das Eluat kennzeichnet sich in der UV -Detektion bei 270 nm als Konglomerat niedermolekularen Fraktionen. Der Hauptanteil liegt im Molmassenbereich zwischen 1000 und 490 g/mol. Es kennzeichnet sich, daß einige Komponenten des Extraktes mit RI-Detektion zur UV-Detektion deutlich signifikantere Signale ergeben. Diese finden Berücksichtigung bei einer quantitativen Referenz-Eichung (Additiv-Eichmethode).

Im Zusammenhang mit dem IR-Spektrum des Extraktes ergibt sich ein Gemisch an PE-Wachsen unterschiedlicher Mischungsbestandteile, die sich abreiben läßt. Der hohe Anteil dieser Fraktionen an der Gesamt-Rezeptur wdeudet auf den Grund der hohen Abriebrate.

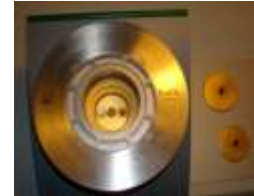
### 5.4 Differential-Thermo-Analyse - DSC

Bestimmung der jeweiligen Zustands-Energie-Mengen = Enthalpien in Joule/g  
(Enthalpien-Änderungen =  $\Delta H$ )

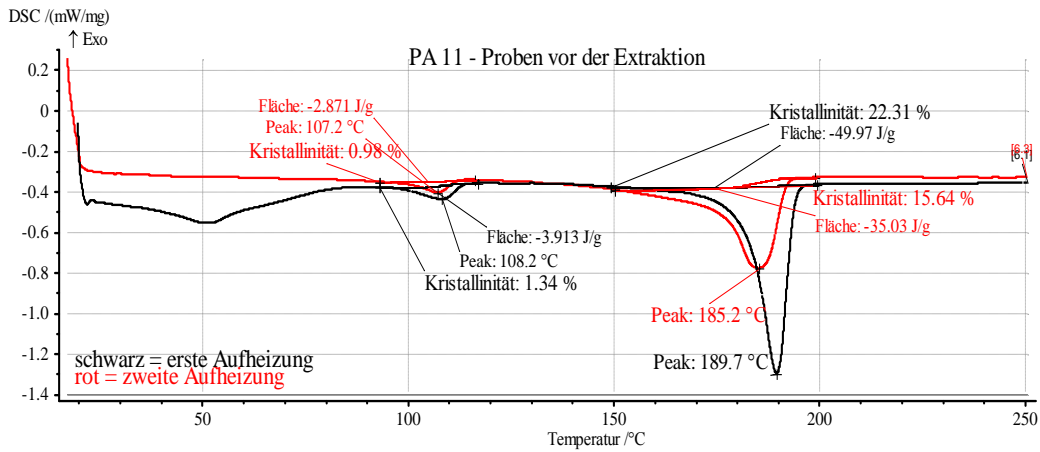


Netzsch DSC 204 Phoenix

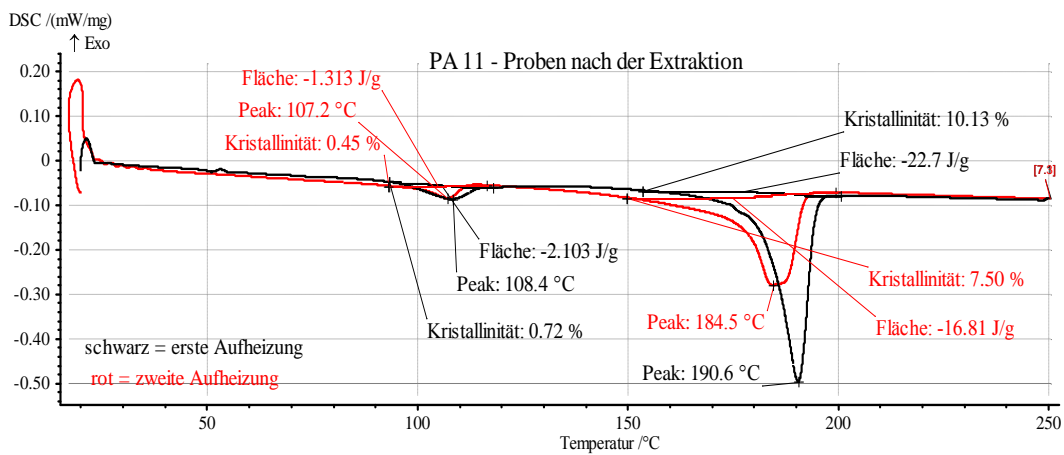
Messzelle (Thermo-Ofen) geöffnet

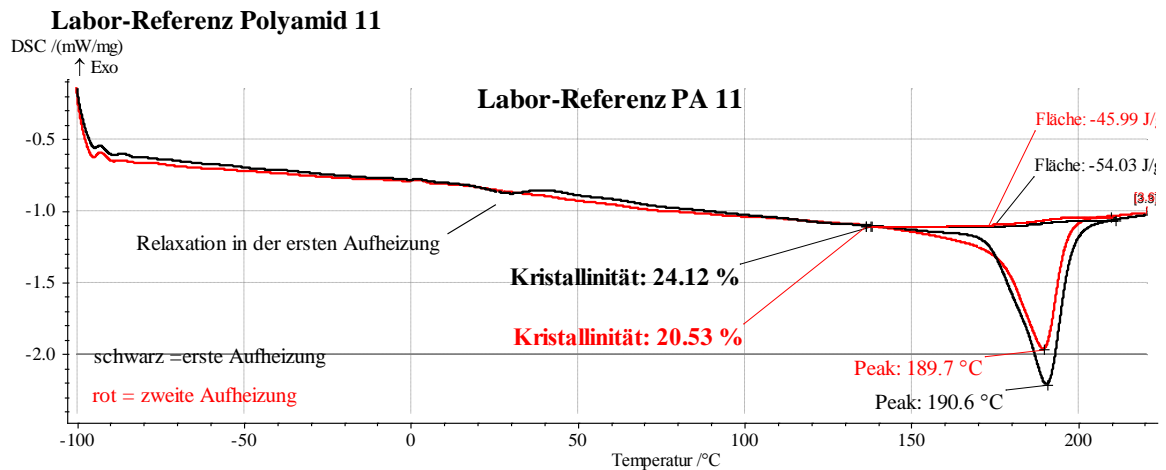


#### Proben vor der Extraktion - erste und zweite Aufheizung



#### Proben nach der Extraktion - erste und zweite Aufheizung





**DSC-Ergebnis: Haupt - Komponente bei 190 °C - Polyamid 11 - Fraktion**

Probe	1 te Aufheizung			2 te Aufheizung		
	Kristallit-Schmelzpunkt °C	Kristallisations-Enthalpie J/g	Kristallinität %	Kristallit-Schmelzpunkt °C	Kristallisations-Enthalpie J/g	Kristallinität %
Proben vor der Extraktion	189,7 °C	49,97 J/g	22,31 %	185,2 °C	35,03 J/g	15,6 %
Drahtlumen nach der Extraktion	190,6 °C	22,7 J/g	10,13 %	184,5 °C	16,8 J/g	7,50 %
Labor-Referenz PA 11	190,6 °C	54,03 J/g	24,12 %	189,7 °C	46,0 J/g	20,53 %

**DSC-Ergebnis: Neben - Komponente - Vor-Peak bei 108 °C - Poly-Ethylen-Fraktion**

Probe	1 te Aufheizung			2 te Aufheizung		
	Kristallit-Schmelzpunkt °C	Kristallisations-Enthalpie J/g	Kristallinität %	Kristallit-Schmelzpunkt °C	Kristallisations-Enthalpie J/g	Kristallinität %
Drahtlumen vor der Extraktion	108,2 °C	3,9 J/g	1,34 %	107,2 °C	2,87 J/g	0,98 %
Drahtlumen nach der Extraktion	108,4 °C	2,1 J/g	0,72 %	107,2 °C	1,3 J/g	0,45 %

## 5. Zusammenfassung

Die Proben sind gemäß der eingereichten Konstruktions-Unterlagen aus PA 11 mit 8% LDPE und eines Farbmasterbatches gefertigt. Die Nutzung der Proben zeigte vermehrt Abtrag der äußeren Mantelfläche beim Aufschieben von medizinischen Funktions-Ringen. Die Ursache und Hinweise zur Beseitigung dieses störenden Effektes war Gegenstand des vorliegenden Analysen-Kontingentes.

Die Analysen wiesen PA 11 sowohl in der IR-Spektroskopie wie auch in der Differential-Thermo-Analyse (DSC) aus. Bei der DSC zeigte sich ein signifikant unterschiedliches Kristallisations-Verhalten zwischen erster und zweiter Aufheizung. Die Drahtlumen wiesen dabei zusätzlich vor und nach der Extraktion auch unterschiedliche Kristallisationen auf. Bei der Probe vor der Extraktion lag die Kristallinität mit 22,31% normal, wie der Vergleich mit der Labor-Referenz-Probe zeigt. Nach der Extraktion zeigte sich die Kristallinität mit dem Wert von 10,13% signifikant niedriger. Dieses galt jeweils für die ersten Aufheizungen. Bei den zweiten Aufheizungen lagen die Kristallinitäten beider Proben (vor und nach der Extraktion) mit den Werten 15,6% und 7,5% nicht nur deutlich niedriger, sondern ebenfalls auch noch untereinander different. Das extrahierte Drahtlumen sank in der Kristallinität auf einen für PA 11 untypisch geringen Wert von 7,5% ab. Hier erscheint infolge der Ausrüstung mit nicht optimalen Kristallisations-Keimen eine zu langsame Kristallisation die Folge zu sein. Neben der Hauptkomponente zeigte sich mit dem Kristallit-Schmelzbereich bei 110°C die LDPE-Fraktion. Sie nimmt mit niedrigen, auf PE bezogenen Kristallinitäten an dem Schmelzverhalten teil. Nach der Extraktion ist der LDE-Anteil noch deutlich vorhanden, bleibt aber mit niedrigeren Werten von 0,72% (erste Aufheizung) hinter der Kristallinität vor der Extraktion von 1,34% (erste Aufheizung) zurück.

Das gesamte Kristallisations-Verhalten erscheint durch den Einfluß des LDPE-Anteiles und des Farb-Masterbatches gestört zu sein. Die THF-Extraktion ergab einen deutlichen Anteil von 20,06%, die als PE-Wachs mit Anteilen von weiteren Additiven gemäß IR und GPC dargestellt wurden. Die GPC weist dazu noch den Molmassenbereich der Wachs- resp. Batch-Fractionen im Bereich von 1.000 bis 400 g/mol in den Oligomer- bis Polymerbereich aus. In diesem niedrigen Molmassenbereich liegen diese Fraktionen als Extender im Polymeren und an dessen Oberfläche vor. Dort sind sie auch mechanisch durch übergeschobene Ring-Bauteile wegschiebbar.

Die Abhilfemaßnahme kann daraus abgeleitet werden. Der Anteil dieser freien Fraktionen sollte deutlich reduziert werden. Das PA 11 selbst weist aus den Analysen kein Korrektur-Erfordernis aus.

R. Wagemann  
Rosenheim,

