



Gutachten

Nr. 07

Untersuchungen zur
Fehlerursache an Schläuchen

1. Sachverhalt

An den zu expandierten Zonen der Schläuche treten vermehrt Fehler in Form von Stippen auf. Diese Stippen verursachen Ausfallquoten.

2. Aufgabe

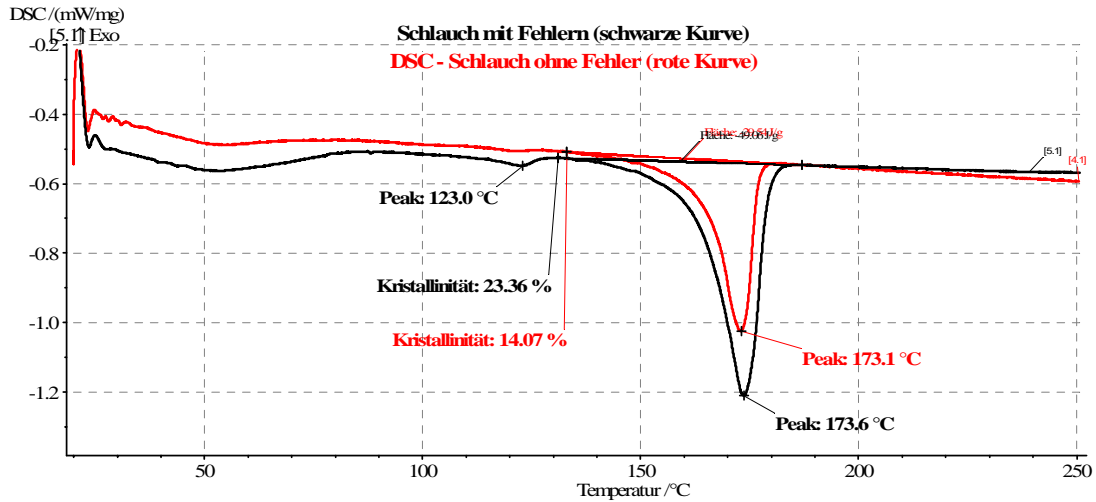
Im vorliegenden Gutachten waren Untersuchungen zur Fehlerursache durchzuführen. Aufgabe war, anhand der analysierten Fehler deren Ursachenzuordnung zu ermöglichen und durch Kontrollanalytik zu belegen. Des weiteren sollen Maßnahmen zur Beseitigung abgeleitet und belegt werden. Der Untersuchungsablauf sieht vor, zunächst die angegebenen Kunststoffe durch Infrarotspektroskopie (FT-IR) und Thermoanalyse (DSC) zu bestätigen und deren im Schlauchbereich vorliegenden Mengenanteile abzuleiten. Die Angabe der enthaltenen Mengen wird damit verglichen. Als Kunststoffe wurden zwei Granulattypen eingereicht. Zum einen handelt es sich um polymermodifiziertes Polyamid 11 resp. PA 12 zum anderen um LLD-PE- Polymeres. Mit diesen Daten sind die Polymeren in der DSC darstellbar. Die Intensitäten der Kristallitschmelz-Enthalpien der DSC lassen die Bestimmung durch Flächen-Korrelation zu.

3. Proben

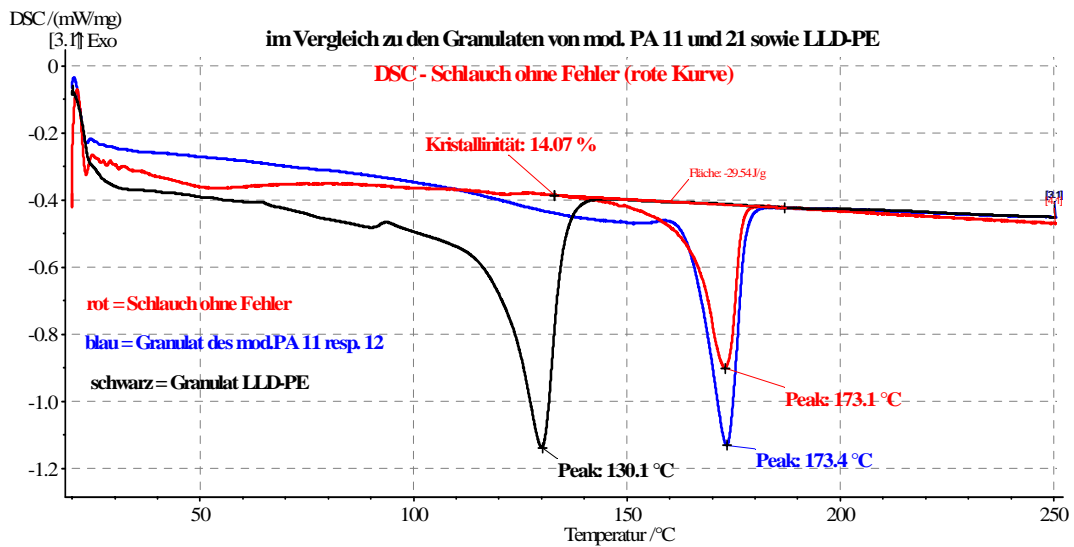
- Probe Nr. 1 Granulat des polymermodifiziertes Polyamid 11 resp. PA 12
- Probe Nr. 2 Granulat des LLD-PE- Polymeres
- Probe Nr. 3 Schlauch ohne Fehler
- Probe Nr. 4 Schlauch mit Fehlern
- Probe Nr. 5 Schlauch Sondereinstellung 1
- Probe Nr. 6 Schlauch Sondereinstellung 2

4. Untersuchungen

4.1 Differential-Thermo-Analyse – (DSC)



Schlauch ohne Fehler und mit Fehler im Vergleich (erste Aufheizung)



Schlauch ohne Fehler im Vergleich zu den Granulaten mod. PA 11 resp. 12 und LLD-PE

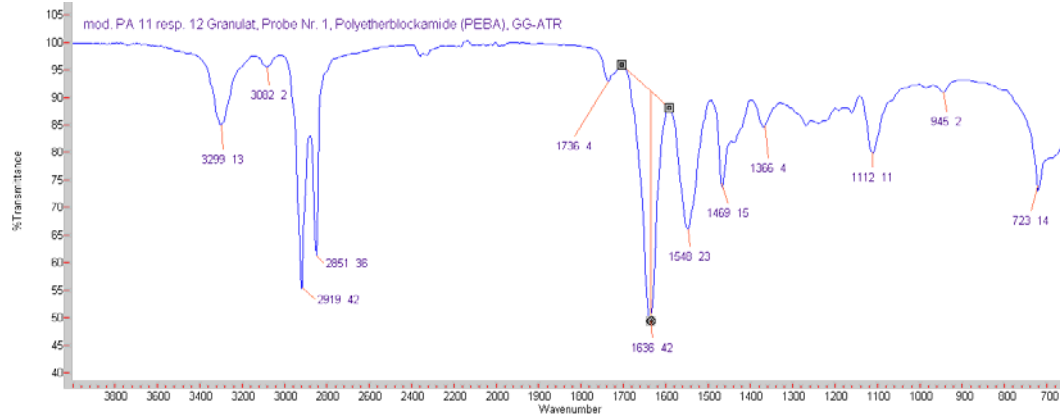
Bewertung

Der Anteil mod. PA 11 resp. 12 ist sehr gering und deutet sich mit dem Vorpeak bei 123°C an (Bild oben). Aus der Korrelation der Peakflächen vom LLD-PE -Anteil mit 1,566 J/g und vom mod. PA 11 resp. 12 - Anteil mit 48,8 J/g der Schläuche mit Fehlern von 3,2% LLD-PE -Fläche. Die analoge Korrelation der Peakflächen ergibt bei den Schläuchen ohne Fehler mit einem LLD-PE-Anteil 0,3945 J/g und einem mod. PA 11 resp. 12 - Anteil von 29,52 J/g von 1,35 % LLD-PE- Fläche. Die Anteile sind somit bei beiden Produkten unterschiedlich. Der Schlauch ohne Fehler weist einen geringeren Anteil an LLD-PE auf.

4.2 IR-Spektroskopie

Probe Nr. 1 mod. PA 11 resp. 12 - Materialcharakterisierung

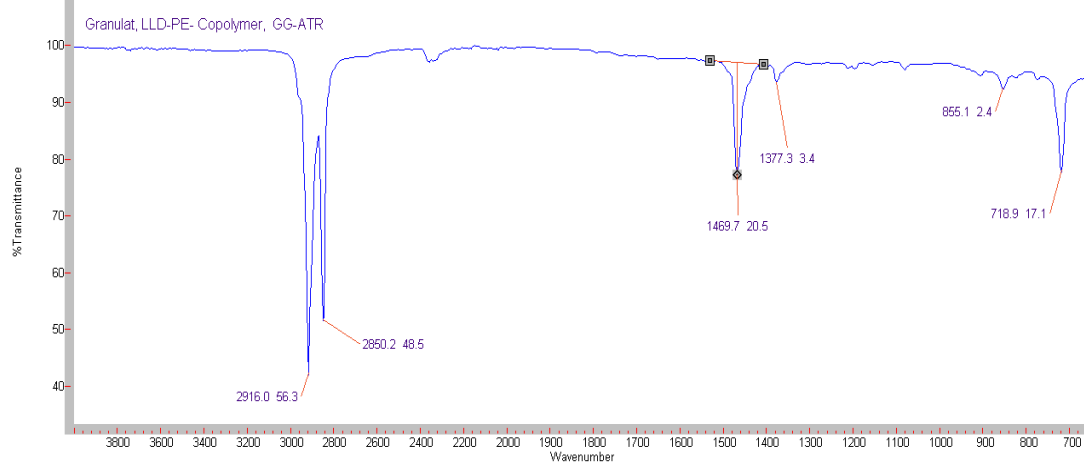
Granulat



Das Spektrum gibt die Banden von Polyether-Block-Amid wieder. Die Peaks bei 1.738 cm^{-1} (Esterbande) und 1.111 cm^{-1} (Etherbande) kennzeichnen den Elastomeranteil.

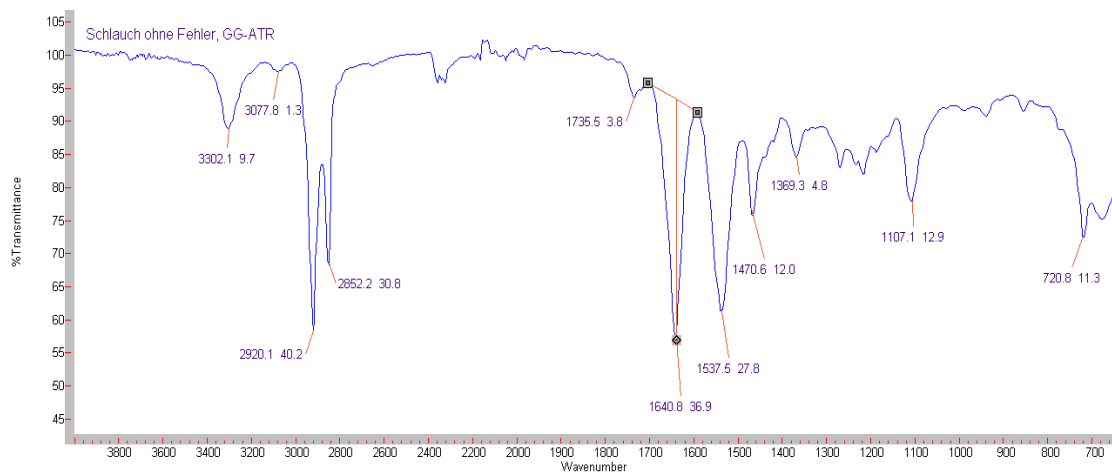
Probe Nr. 2 Plexar® 7033 SA01 - Materialcharakterisierung

Granulat



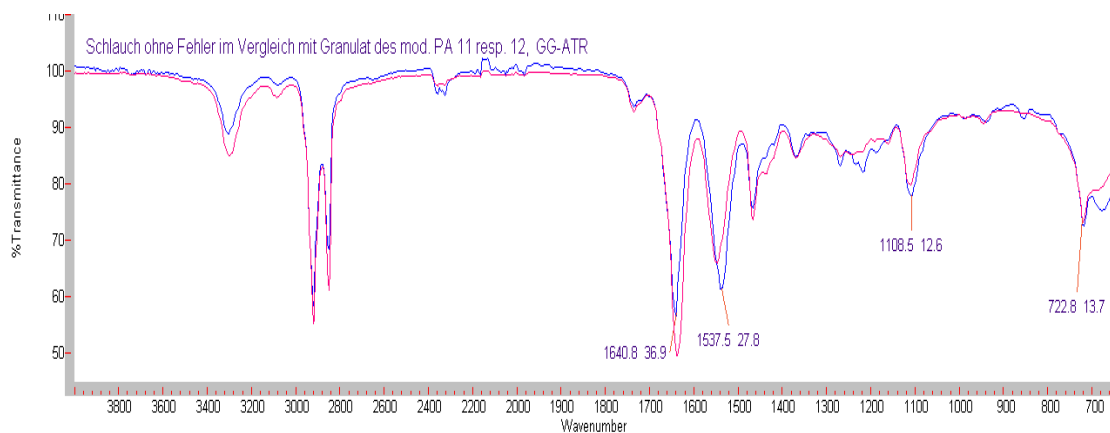
Das Spektrum gibt die Banden von Polyethylen wieder. Der Peak bei 853 cm^{-1} (C=CH-) kennzeichnet den ungesättigten Anteil im LLD-PE (PE-LLD-Blend). Der geringe Anteil an CH_3 -Gruppen (Bande 1.377 cm^{-1}) gegenüber dem $\text{CH}_2 + \text{CH}_3$ Bereich bei 1.469 cm^{-1} kennzeichnet den engen Molmassenbereich.

Probe Nr. 3 Schlauch ohne Fehler



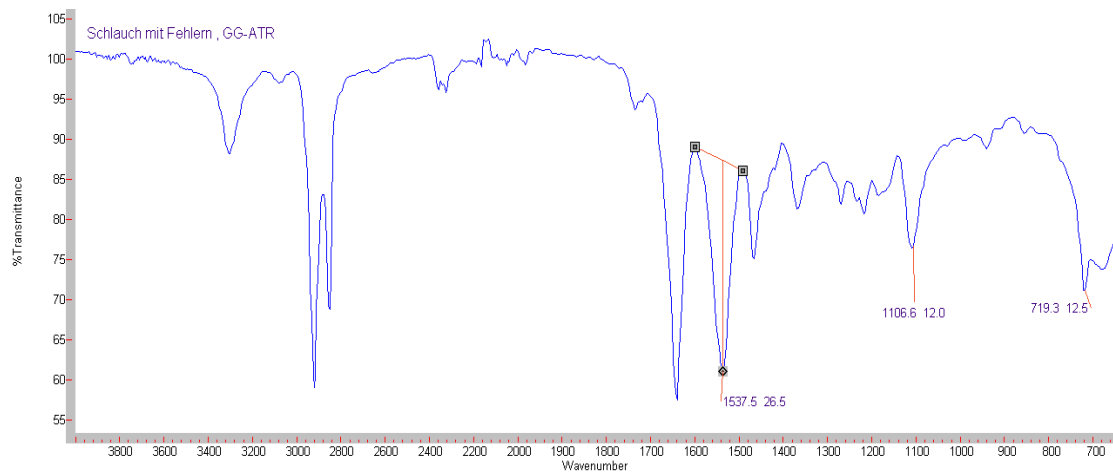
Der Anteil mod. PA 11 resp. 12 dominiert die Kunststoffmatrix. Es wird im folgenden der Divergenzvergleich somit zwischen den verschiedenen Schlauchproben zum mod. PA 11 resp. 12 - Spectrum durch Übereinanderlegen der Spectren (Overlay) gezogen.

Vergleich des Schlauches ohne Fehler (**blaue Kurve**) mit dem IR-Spectrum des mod. PA 11 resp. 12 Granulates (**rote Kurve**)

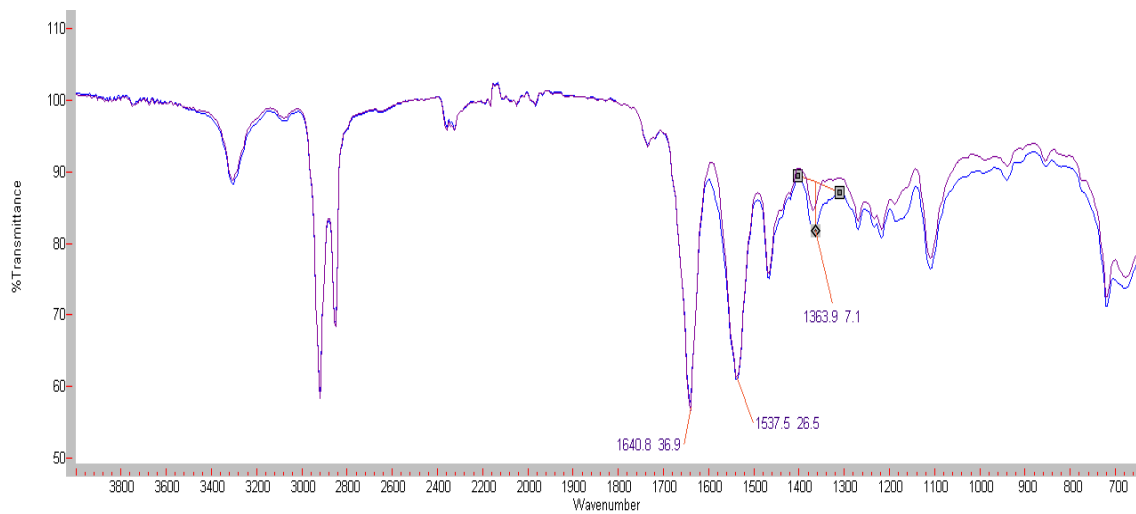


In dem Spectrum des Schlauches o. Fehler ist mit der höheren Intensität der Bande bei 1.538 cm^{-1} deutlich mehr NH- gegenüber dem reinen mod. PA 11 resp. 12 - Granulat enthalten (Relation zur Carbonylbande des Amids bei 1.640 cm^{-1}). Der ungesättigte Anteil (Peak bei 1.110 cm^{-1}) liegt bei der Probe 4 (Schlauch o. Fehler) signifikant höher. Diese Differenzen entstammen nicht dem regelgemäßen Zusatz des LLD-PE da dessen Banden nicht mit den gefundenen Divergenzbereichen übereinstimmen. Es deuten sich darin potentielle Abbauzustände der Extrusion an, da diese Intensitäten beim Granulat geringer sind.

Probe Nr. 4 Schlauch mit Fehlern

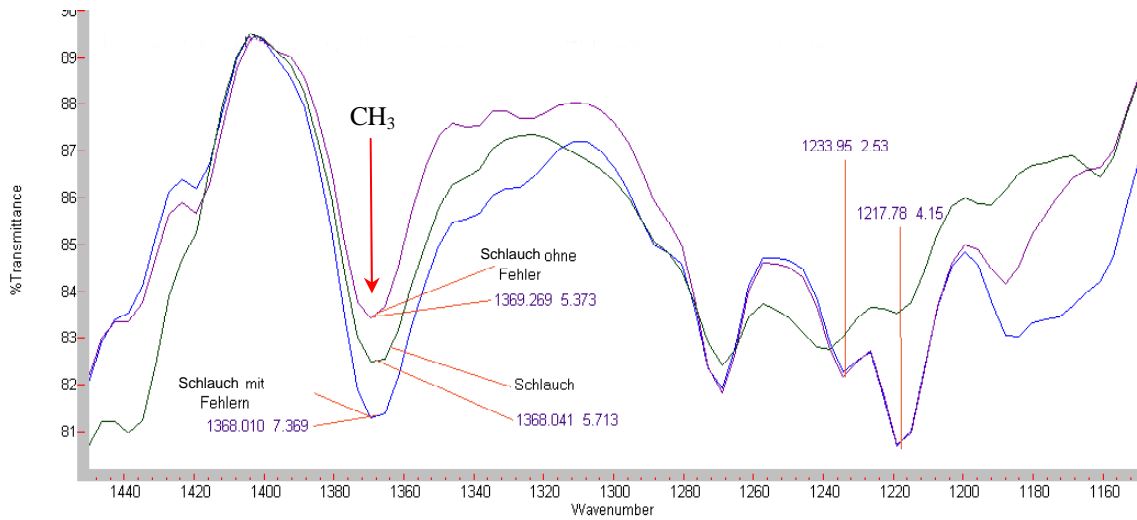


Vergleich der IR-Spektren der Probe Nr. 3 (lila Kurve - Schlauch ohne Fehler) mit Probe Nr. 4 (blaue Kurve - Schlauch mit Fehlern)



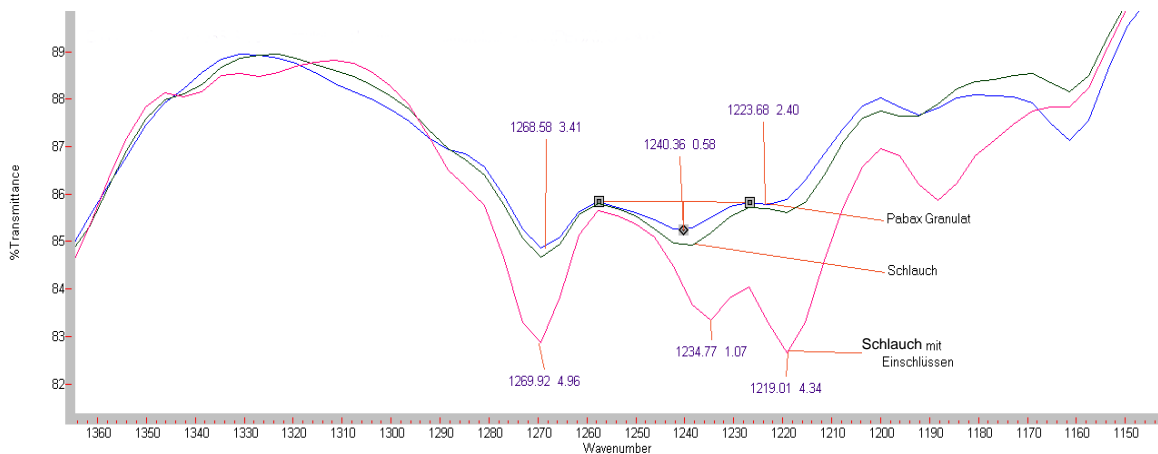
Zwischen beiden Proben bestehen keine signifikanten Differenzen. Lediglich die CH₃-Bande bei 1.363 cm⁻¹ erscheint bei der Probe Nr. 4 (Schlauch mit Fehlern-**blaue Kurve**) deutlich höher. Damit ist bei dieser Probe ein höherer CH₃-Anteil vorhanden. Gründe dafür liegen in thermischem Abbau resp. Wachsuzusätzen, die hier höher sind als bei der Probe Nr. 3 (Schlauch o. Fehler - **lila Kurve**).

IR-Vergleich des Schlauches **ohne** Fehler (**lila Kurve** –Probe Nr. 3) zu dem Schlauch **mit** Fehlern (**blaue Kurve** –Probe Nr. 4) und dem Vergleichs-Schlauch (**grüne Kurve** –Probe Nr. 5).



Auffällig innerhalb des Vergleiches ist der geringere CH₃-Gehalt (Bande bei 1.368 cm⁻¹) sowohl beim Schlauch (**grüne Kurve** - 5,713%T) wie auch beim Schlauch **ohne** Fehler (**lila Kurve** – 5,373 %T) gegenüber dem Schlauch **mit** Fehlern (**blaue Kurve** – 7,369 %T). Die höhere Intensität weist auf höheren CH₃-Gehalt. Das ist gleichzusetzen mit thermischen Abbauvorgängen resp. mit Wachszusätzen. Zwischen dem Zustand als Schlauch und dem Blasvorgang zum Schlauch treten beim Schlauch **ohne** Fehler und beim Schlauch **mit** Fehlern deutliche Zusatzbanden mit 1.233 cm⁻¹ und 1.217 cm⁻¹ in gleicher Intensität auf. Da sich diese Banden nicht im mod. PA 11 resp. 12 - Granulat und nicht im LLD-PE-Granulat und beim Vergleichsschlauch nur schwach finden, liegt hier das Merkmal von thermischer Schädigung oder oberflächlichen Zusätzen vor, die Ethern, Estern resp. Lactonen als Spaltprodukten zugeordnet werden können (es bestehen weitere Stoffzuordnungsmöglichkeiten). Sie gehören nicht zu den Ausgangsmaterialien und stellen damit potentielle Fehlerhinweise dar.

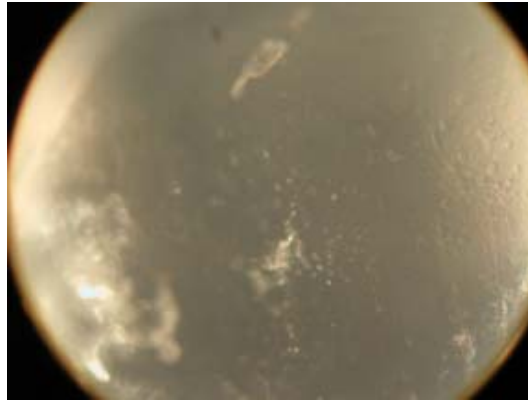
Der Vergleich der Probe Nr. 6 – Schlauch mit Einschlüssen- (**rote Kurve**) präsentiert im Vergleich zum Schlauch (**grüne Kurve**) und zum mod. PA 11 resp. 12 - Granulat (**blaue Kurve**) deutlich intensivere Banden bei 1.234 cm⁻¹ und 1.219 cm⁻¹ sowie 1.269 cm⁻¹. Es wird der Verarbeitungseinfluß in gleicher Weise wie vor beschrieben deutlich. Dem liegt ein forciertes Extrusionsprozess zugrunde.



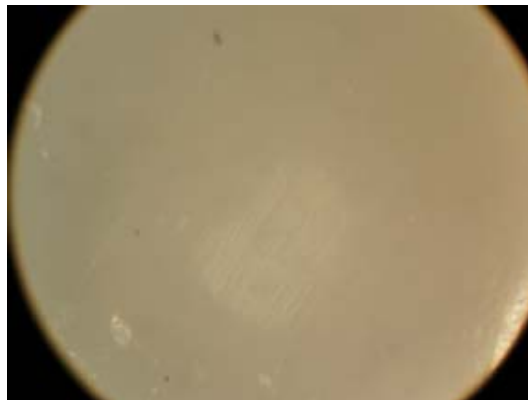
4.3 Mikroskopie – Schadensmerkmale der Proben

Die Proben wurden mit dem Mikroskop unter Auf- und Durchlicht mit Vergrößerungen von 80-fach und 200-fach untersucht. Die nachfolgenden Bilder geben die repräsentativ enthaltenen Fehler wieder.

Probe Nr. 1 – Granulat mod. PA 11 resp. 12



Probe Nr. 2 – Granulat LLD-PE



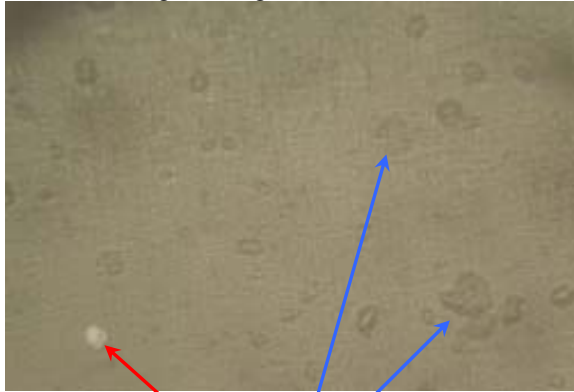
Probe Nr.3 – Schlauch ohne Fehler



Probe Nr.3 – Schlauch ohne Fehler

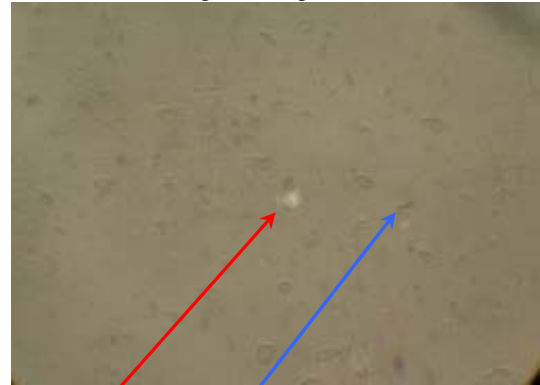
2 Bereiche

1 te Stelle Vergrößerung 200-fach



Merkmale: Blase, Einlagerungen (Fehlstellen), flächiger Marmorierungseffekt

2 te Stelle Vergrößerung 80-fach



Blase, Partikel im Material, flächiger Marmorierungseffekt

Probe Nr.4 – Schlauch mit Fehlern

Schlauchbereich

1 te Stelle Vergrößerung 80-fach



2 te Stelle Vergrößerung 200-fach



Schlauchbereich - Lufteinschluss (resp. Gaseinschluß) Vergrößerung 200-fach



Probe Nr. 5 – Schlauch

Schlauchstück

1 te Stelle Vergrößerung 200-fach

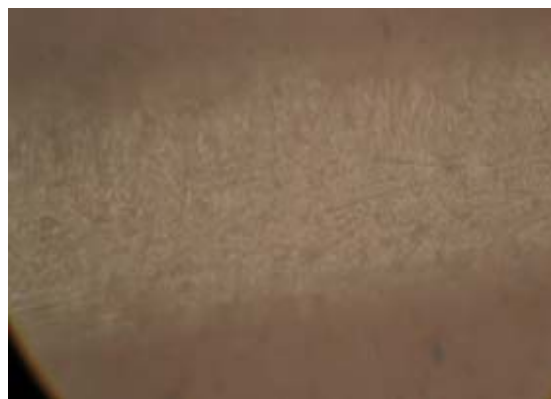


Gutbereich

2 te Stelle Vergrößerung 200-fach



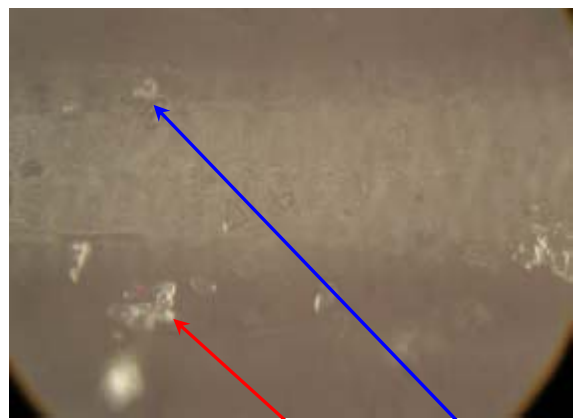
weiterer Gutbereich



weiterer Gutbereich



Schadensbereich Bläschenbildung im Ansatz



Schadensbereich mit Einlagerungen, Luftblasen

5. Zusammenfassung

Bei der Herstellung von dezidierten Zonen an Schläuchen traten vermehrt Schäden dadurch auf, daß Blasen an der Wandung zu erkennen waren. Durch Untersuchungen wurden Ursachengründe belegt.

Die Kunststoffmatrix kennzeichnet sich gemäß DSC und IR mit 1-3% als LLD-PE in mod. PA 11 resp. 12. Das eingereichte Granulat LLD-PE weist gemäß DSC als Polyether-Block-Amide mit einem Kristallitschmelzpunkt von 173,4°C den Hauptcharakter des PA 12 aus. Daraus resultiert die erforderliche Feuchtigkeitsaufnahme zur Erzielung elastischer Festigkeitseigenschaften. Die Normalfeuchte bei 65% rel. Luftfeuchte und 20°C beträgt 0,95%. Bei Wasserlagerung resultiert eine Maximalfeuchte von 1,5%. Dieser Wasserhaushalt bedingt zur Extrusion einen Restfeuchtegehalt des Granulates < 0,05%, da höhere Gehalte zu Blasenbildung und hydrolytischem Abbau führen. Nach dem Extrusionsdüsenaustritt ist der Feuchteinfluß solange zu unterbinden, bis der Ballonblasvorgang beendet ist. Die DSC's der Schläuche und Schlauch verdeutlichen in dem Temperaturintervall bis 70°C die Abgabe der Materialfeuchte.

Der Schlauch ohne Fehler weist mit 10,08 % eine deutlich geringere Kristallinität auf als der Schlauch mit Fehlern mit der Kristallinität von 16,65 %. Das Granulat zeigt im Zustand vor der Trocknung eine Kristallinität von 14,35%. Die beiden Schläuche sind demnach mit unterschiedlicher Kühltemperatur, Kühlgeschwindigkeit resp. Masstemperatur produziert worden. Materialdivergenzen zwischen den fehlerhaften Schläuchen und denen ohne Fehler konnten nicht gefunden werden. Die thermoanalytisch gefundenen LLD-PE- Mengen differieren hingegen zwischen 1 und 3 %.

Der IR-Vergleich der Proben ohne Fehler (Probe Nr. 3) und dem mod. PA 11 resp. 12 –Granulates (Probe Nr. 1) weist im Bereich der Bande bei 1.538 cm^{-1} (NH-) einen höherem NH-Gehalt des Schlauches ohne Fehler auf, die nicht dem LLD-PE zuzuordnen sind (S. 4 unten). Der ungesättigte Anteil C=C (Peak bei 1.110 cm^{-1}) liegt bei der Probe 3 (Schlauch ohne Fehler) signifikant höher als beim Granulat (S. 4 unten). Es deuten sich darin potentielle Abbauzustände der Extrusion an, da die Intensitäten beim Granulat geringer sind. Der IR-Vergleich der Probe ohne Fehler (Pr.Nr. 3) mit der Probe mit Fehlern (Pr.Nr. 4) zeigt ebenfalls signifikante Differenzen (S. 5 unten und S. 6 oben). Es weist die Probe mit Fehlern einen höheren CH₃-Anteil aus, der auf das Resultat thermischen Abbaus resp. Zusätzen von Wachsen deutet. Auch die bei den Proben mit Fehlern und denen ohne Fehler gegenüber dem mod. PA 11 resp. 12 Granulat auftretenden Banden bei 1.233 cm^{-1} und 1.217 cm^{-1} (S. 6 oben, ungesättigt C=C) weisen auf thermischen Abbau bei der Extrusion resp. Batchprozess sowie Trocknung hin.

Der Schlauch mit Einschlüssen (Pr.Nr. 4) verdeutlicht in diesem Bandenbereich signifikant höhere C=C-Banden als der Schlauch aus dem geblasen wurde (Pr.Nr. 5). Es ist der Schlauch in diesem Bandenbereich gleichzusetzen mit dem Granulat mod. PA 11 resp.12 (S. 6 oben und unten). Der Abbauvorgang erfolgt demnach wesentlich erst mit dem Blasvorgang. Vor dem Blasvorgang nehmen die zwischengelagerten Schläuche Feuchtigkeit auf. Die nachfolgende Aufheizung beim Fertigungsschritt des Schlauches bedingt anhand unterschiedlicher Feuchte des Schlauches auch unterschiedlichen hydrolytischen Abbau begleitet von der Freisetzung der Abspaltgase. Der thermische sowie der hydrolytische Abbau von mod. PA 11 resp. 12 (Polyamid) wird von der Entstehung und Freisetzung von CO₂ und Ammoniak (NH₃) begleitet. Diese Spaltprodukte (Gase) deuten sich in den gefundenen IR-Bandenverstärkungen an (S. 7). Der Schlauch (Probe Nr. 5) zeigt Kunststoffpartikel, die in die Schlauchoberfläche eingesintert sind (S. 7 unten). Die aufgeblasenen Schläuche der Probe ohne Fehler (Pr.Nr. 3) weisen in der verbliebenen Kunststoffschicht feinverteilte Einschlüsse sowie Blasen auf (S. 8 oben). Die Probe des Schlauches mit Fehlern (Pr.Nr. 4) enthält in dem Schlauchbereich ebenfalls Partikeleinschlüsse und Bläschen (S. 8 mitte). Im Blasbereich finden sich dann deutlich verstreckte, größere Luftblasen und Materialpartikel (S. 8 unten). Der noch nicht dem Blasfertigungsschritt unterzogene Schlauch (Pr.Nr. 5) hat bereits deutlich eingeschmolzene Materialpartikel sowie stecknadel- große Bläschen (S. 9 unten links). Der gleiche Schlauch hat überwiegend auch homogene Gutbereiche (S. 9 oben und mitte). Es ist zu folgern, daß die im Schlauch gefundenen Bläschen bei dem Expansionsschritt des Blasteils zu oval langen Blasen wachsen und die Materialeinschlußstellen zu Fehlerteilen führen.

Der prioritäre Schaden wird den ovalen Blasen des Schlauches zugeordnet. Die Blasen sind Feuchtigkeitsblasen sowie Gasvolumina der Spaltprodukte. Diese Blasen resultieren aus der Aufblähung des feuchten Schlauches (Zwischenlagerung), unzureichender Trocknung des Granulates (hydrolytischem Abbau), zu langer Verweilzeit bei überhöhter Massetemperatur resp. zu hoher Friktion (Schneckendrehzahl).

Als Hauptverursacher der Blasen kann die zu hohe Materialfeuchte gesetzt werden. Im weiteren deuten die Materialpartikel auf der Schlauchoberfläche auf unreine Düsen, Siebe oder Rückstände des Schneckenganges hin. Die Oberfläche des Schlauches zeigt darüber hinaus einen Marmorierungseffekt, der einer inhomogenen Vermischung des mod. PA 11 resp. 12 zuzuordnen ist. Unter Punkt 5 S. 12 wird ein Schlauch dargestellt, der ohne diese Fehler produziert wurde.

R. Wagemann

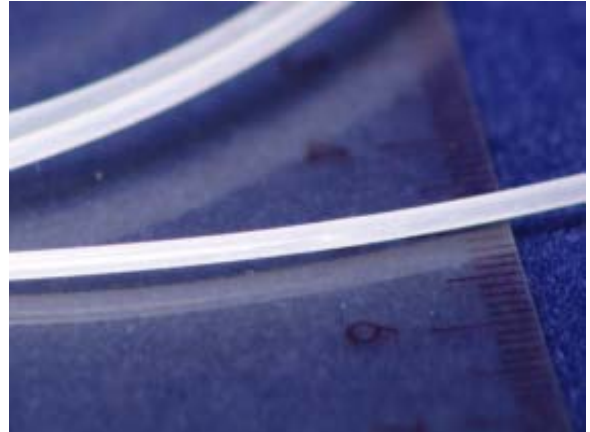
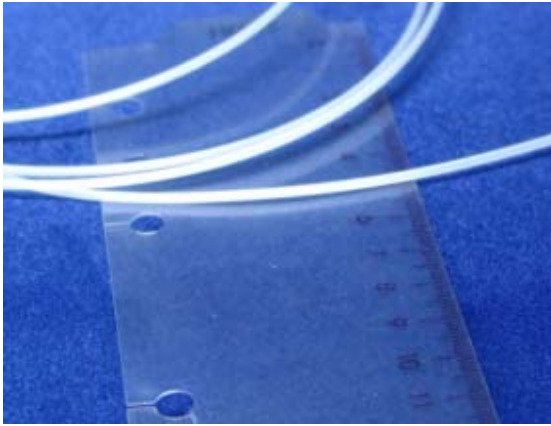


Ergänzung:

Beispiel Alternativ-Produkt – Darstellung der Produkthomogenität S. 12

6. Ergänzung:

Beispiel Alternativ-Produkt – Darstellung der Produkthomogenität

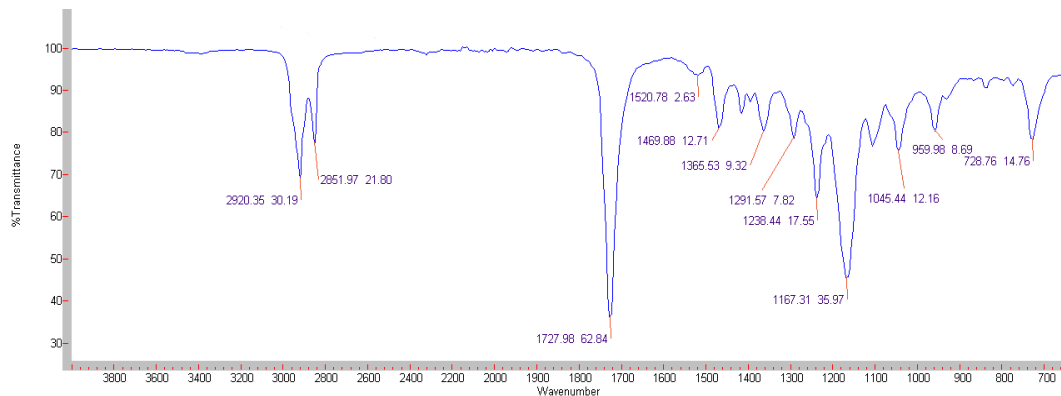


Schlauch - Ø 1,8 mm, Wandstärke 0,2 mm



Homogenität – keine Blasen, keine Einschlüsse

Schlauch – IR-Spektrogramm



EVA / Acrylat - Compound