



Gutachten

Nr. 08

Zum Projekt:

Untersuchung der Bruchneigung
von Behälter aus PA 6.6

1. Auftrag

Zu obigem Problem wurde der Unterzeichner mit Schreiben vom zur Erstellung eines Gutachtens beauftragt.

2. Sachverhalt

Die Behälter wurden aus PA 6.6 natur gefertigt. Das Granulat war im Anlieferungszustand unverfärbt, opak. Nach Trocknung über 15 min. bei 75°C im Vakuumtrockner zeigte es grünliche Verfärbung. Zum Spritzguß wurde das Granulat mit Gleitmittel versetzt. Bei den gespritzten Behältern wurde im Drucktest eine Bruchneigung festgestellt. Nachdem auch Behälter aus dem Kundeneinsatz mit Brüchen zurückkamen, sollten nachfolgende Untersuchungen Ursachen der Bruchneigung klären. Vorrangig war zu klären, ob Rezepturänderungen insbesondere die potentielle Verwendung von Rezyklat mit der Bruchneigung in Verbindung zu bringen waren.

3. Proben

- Granulat im Anlieferungszustand PA 6.6 natur
- Granulat nach der Vakuumtrocknung 75°C ca. 15 min.
- Behälter 1 bis 4 mit Brüchen

4. Untersuchungen

An den Granulatproben wurde der Feuchtigkeitsgehalt im Aquatrac® geprüft. Die Materialreinheit resp. potentielle Rezyklatabmischungen und Rezepturabweichungen wurden mittels Infrarotspektroskopie (FT-IR) und Differential-Thermo-Analyse (DSC) geprüft. Der Verarbeitungszustand stellt sich ebenfalls innerhalb der FT-IR- und der DSC-Untersuchung dar. Die FT-IR präsentiert bei abgemischtem oder thermisch geschädigtem Material Oxidationsbanden bei 1.740 cm⁻¹. Innerhalb der DSC stellen sich Anomalien mit unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen, Kristallitschmelzverhalten und abweichenden Kühlkurven dar.

3.1. Feuchtigkeitsgehalt

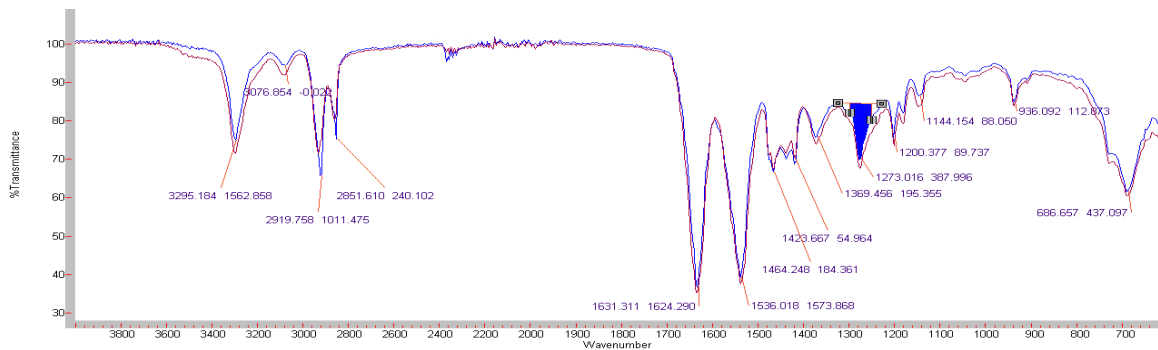
Messgerät: Aquatrac® (Calciumcarbid-Methode)

	Granulat PA 6.6 natur Anlieferungszustand	Granulat PA 6.6 natur nach Trocknung	Behälter spritzfrisch (2,9 bar)	Behälter Serienmaterial mit 0,8% Wm.	Behälter Muster (Alterung Verfärbung)
			Probe Nr. 3	Probe Nr. 4	Probe Nr. 5
Feuchtegehalt in %	2,15	0,12	0,35	1,3	2,8

3.2 Materialuntersuchung – ATR-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

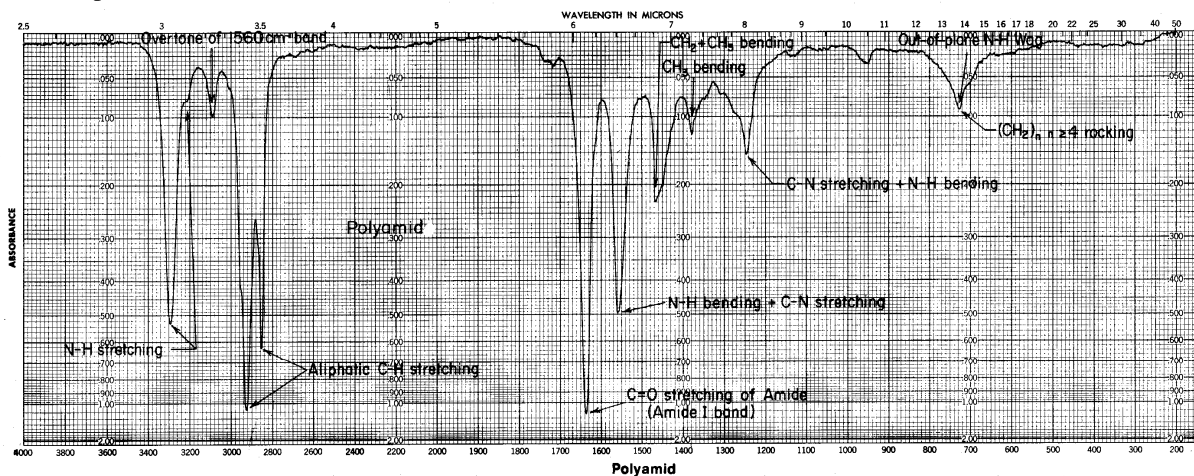
3.2.1 Granulat - Identität und Materialdivergenzen

PA 6.6 natur im Anlieferungszustand – Vergleich zum Granulat nach Vakuumtrocknung



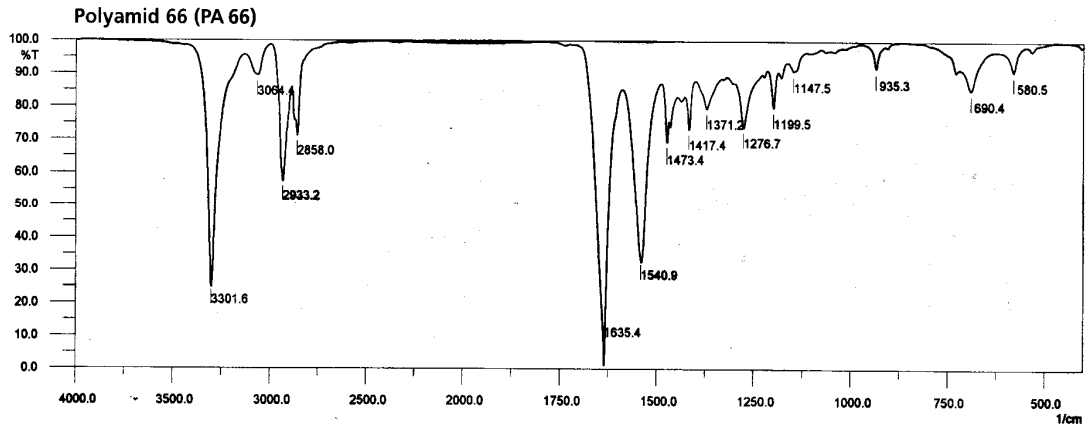
Beide Granulatzustände stellen sich identisch als PA6.6 dar. Die braune Kurve weist mit dem Granulat des Anlieferungszustandes einen höheren Feuchtegehalt aus, dokumentiert durch die deutlichere Bande bei 3.500 cm⁻¹. Abmischungen anderer Rezepturbestandteile sind im IR nicht zu detektieren.

Lit.-Spectrum Nr. A



Der Literaturvergleich weist das Spectrum des Granulates als PA 6.6 aus (Lit.-Spectrum Nr. B). Einzelbanden sind nach obigem Lit.-Spectrum Nr. A zuzuordnen.

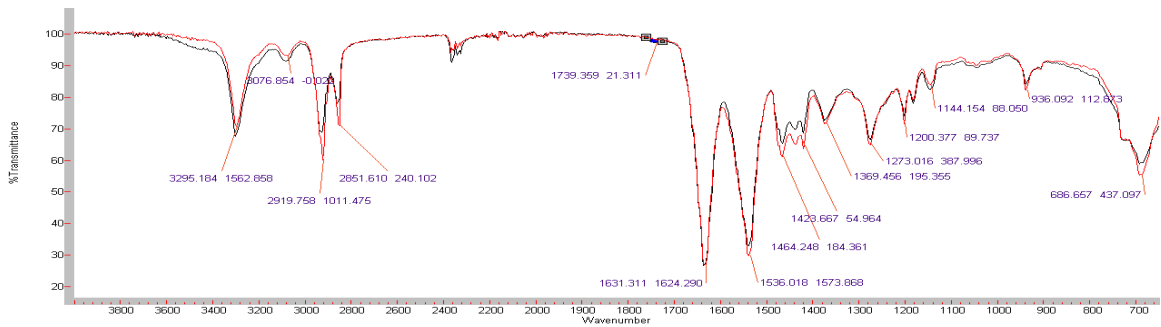
Lit.-Spectrum Nr. B



Der Literaturvergleich weist das Spectrum des Granulates als PA 6.6 aus (Lit.-Spectrum Nr. B). Die in Relation zur NH-Amidbande 3.301 cm⁻¹ intensiveren CH-Banden bei 2.919 cm⁻¹ und 2851 cm⁻¹ zeigen beim Granulat PA 6.6 natur höheren Gleitmittelanteil an.

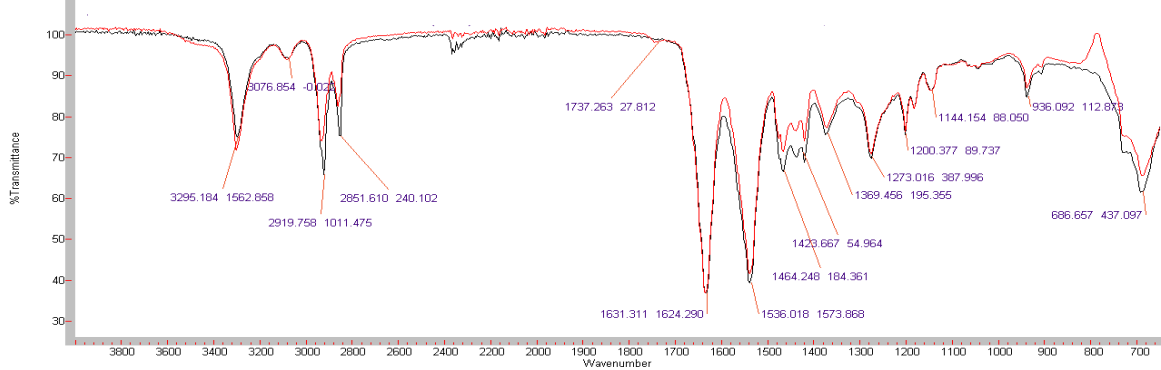
3.2.2 Gebrochene Behälter - Identität und Materialdivergenzen – ATR-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Behälter Probe 1 - Vergleich zum Granulat PA 6.6 natur nach Vakuumtrocknung



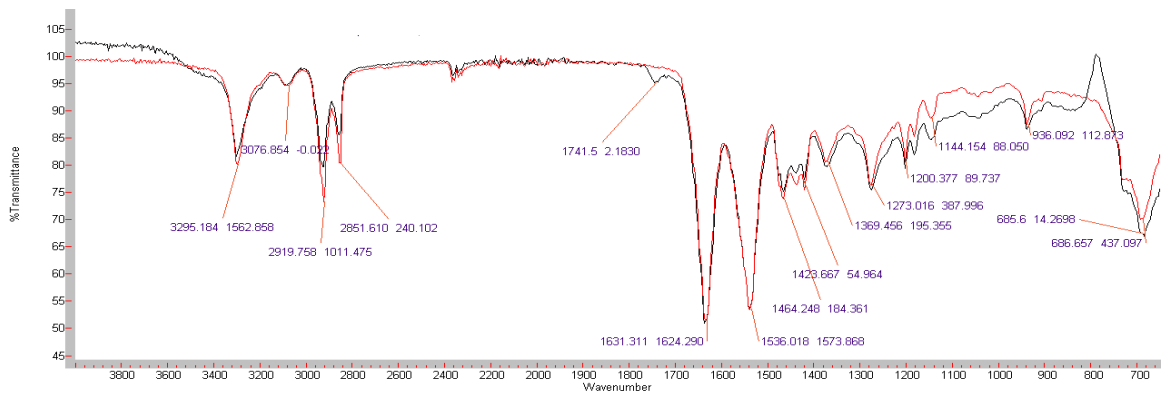
Der gebrochene Behälter Nr. 1 (schwarze Kurve) weist außer dem geringfügig höheren Feuchtegehalt (Bande 3.500 cm⁻¹) weitgehende Identität mit dem Granulat-Spektrum (rote Kurve) nach Vakuumtrocknung auf. Zusätzlich zeigt das Spektrum des Behälters einen Oxidations-Peak bei 1.739 cm⁻¹, der auf eine thermisch, oxidative Schädigung im Spritzgussprozess verweist. Dieser ist bei dem Granulat nicht vorhanden.

Behälter Probe 2 - Vergleich zum Granulat PA 6.6 natur nach Vakuumtrocknung



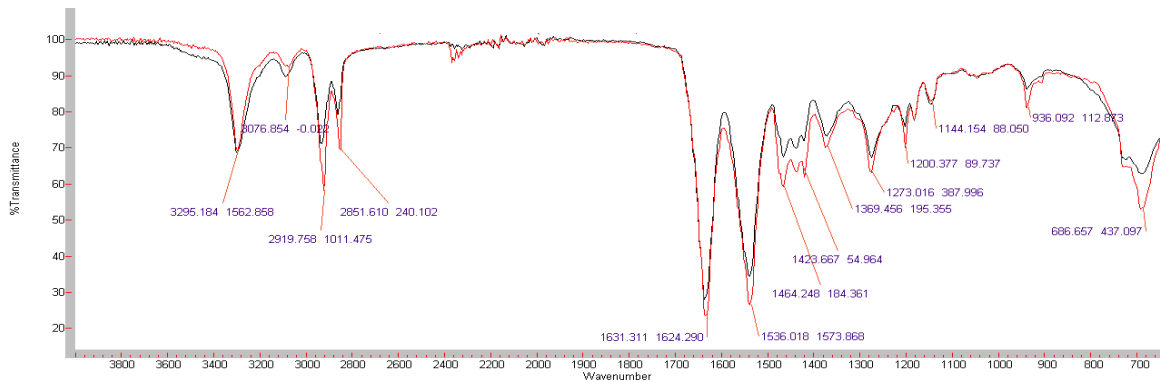
Der Behälter Probe 2 (schwarze Kurve) weist mit dem Granulat (rote Kurve) Identität auf. Zusätzlich weist er bei 1.737 cm⁻¹ einen Oxidations-Peak aufgrund geringer thermisch oxidativer Schädigung auf.

Behälter Probe 3 - Vergleich zum Granulat PA 6.6 natur nach Vakuumtrocknung



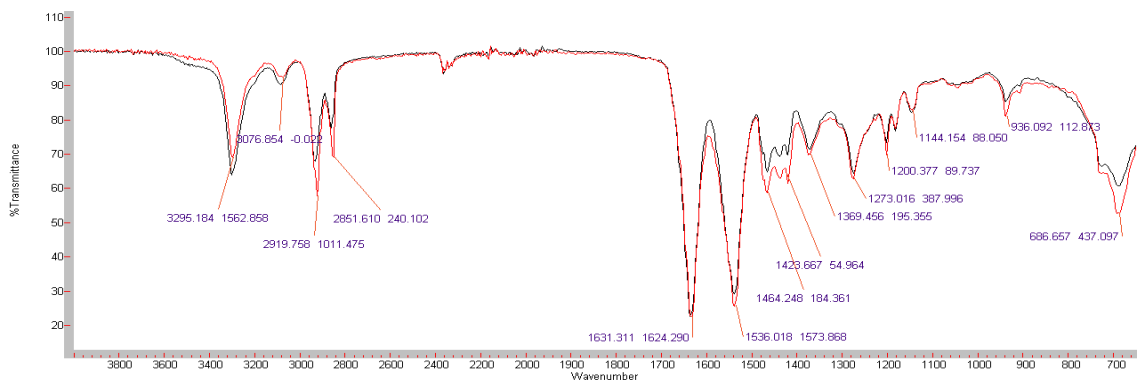
Der gebrochene Behälter 3 weist mit der Bande 1.741 cm^{-1} und der Intensität von 2,1% Transmission einen deutlichen Oxidations-Peak aus. Die thermisch oxidative Schädigung zeigt sich hier deutlicher als bei den vorangegangenen Ölbehältern.

Behälter Probe 4 - Vergleich zum Granulat PA 6.6 natur nach Vakuumtrocknung



Bei dem Behälter 4 (schwarze Kurve) zeigt sich neben der Identität mit dem Granulat (rote Kurve) keine thermisch oxidative Schädigung.

Behälter Probe 5 - Vergleich zum Granulat PA 6.6 natur nach Vakuumtrocknung



Der gebrochene Behälter Probe 5 weist neben der gering höheren Feuchte (Bande bei 3.500 cm^{-1}) gegenüber dem Granulat keine Differenzen auf. Der Oxidations-Peak fehlt hier vollständig.

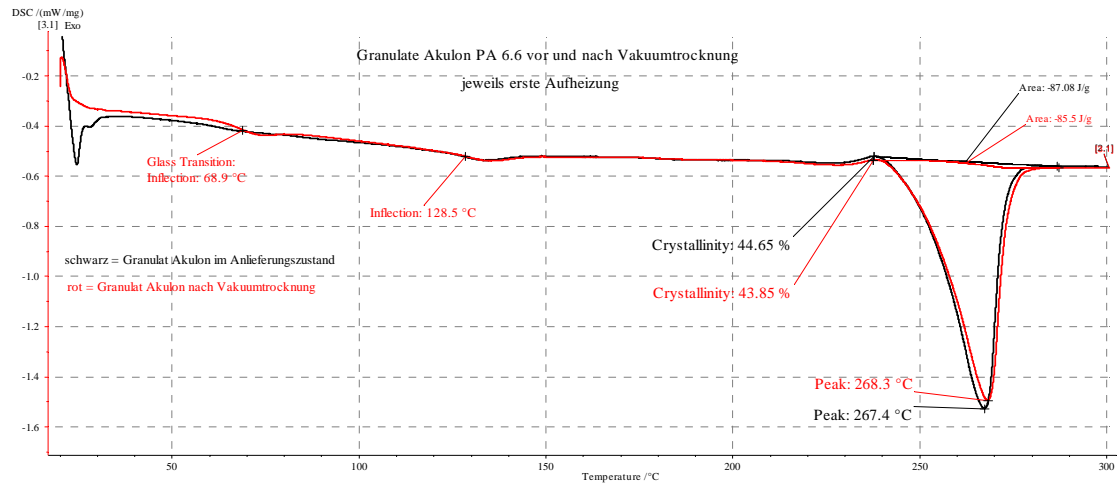
3.3 Materialuntersuchung – Differential-Thermo-Analytik (DSC)

3.3.1 DSC - Granulat - Identität und Materialdivergenzen

Schmelzverhalten

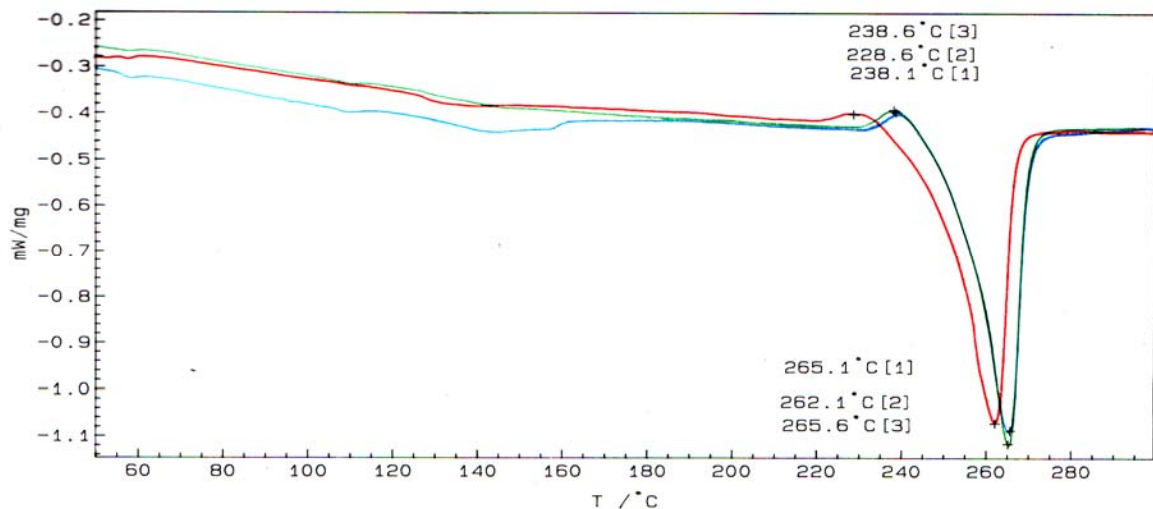
Vergleich der **Granulate** im Anlieferungszustand (schwarze Kurve) und nach der Vakuumtrocknung (rote Kurve).

Erste Aufheizungen



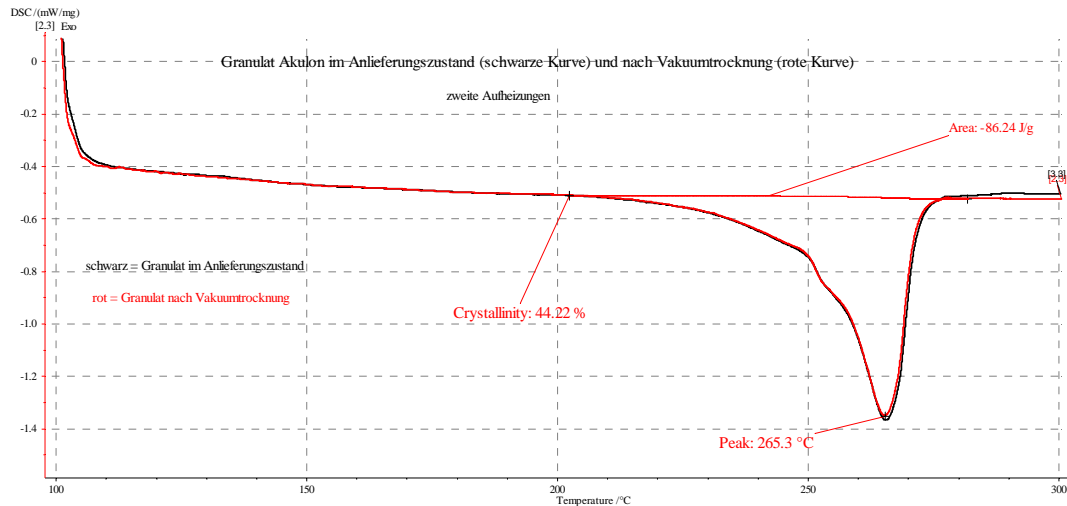
Innerhalb der Granulat-Thermogramme bestätigt sich die Grundmatrix PA 6.6 durch den Kristallit-Schmelzpunkt von 267,4°C (Vergleich Lit.-Thermogramm). Mit 43% und 44% liegen hohe Kristallinitätsgrade vor. Der Glasübergang ist mit 68,9°C schwach ausgeprägt. Der zweite Wendepunktsbereich bei 128,5°C zeigt einen geringen Gehalt an Gleitmittel an. Mit dem Schmelzbereich von 128,5°C deutet sich PE-HD (130°C bis 140°C) an. Weitere Komponenten insbesondere Hinweise auf Rezyklatanteile resp. Abbaufractionen, die sich durch niedrige Kristallit-Schmelzbereiche dokumentieren würden, sind innerhalb der DSC nicht detektierbar.

Vergleich Lit.-Thermogramm PA 6.6



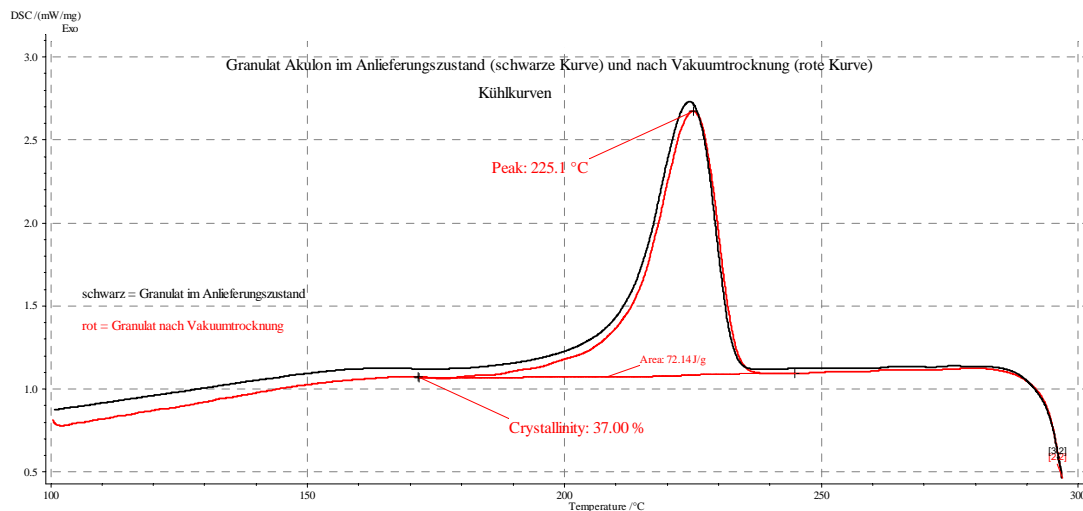
Vergleich der **Granulate** im Anlieferungszustand (schwarze Kurve) und nach der Vakuumtrocknung (rote Kurve).

Zweite Aufheizungen



In der zweiten Aufheizung zeigen sich keine Wendepunkte der Gleitmittelzusätze mehr. Ebenfalls bleibt feuchtigkeitsbedingte Senkbereich vollständig weg. Die Kristallitschmelzzone ist durch einen Anschmelzbuckel gekennzeichnet, der auf Mischkristallbildung nach definierter Abkühlung (20K/min.) zurückzuführen ist.

Abkühlkurve der **Granulate** nach erster Aufheizung

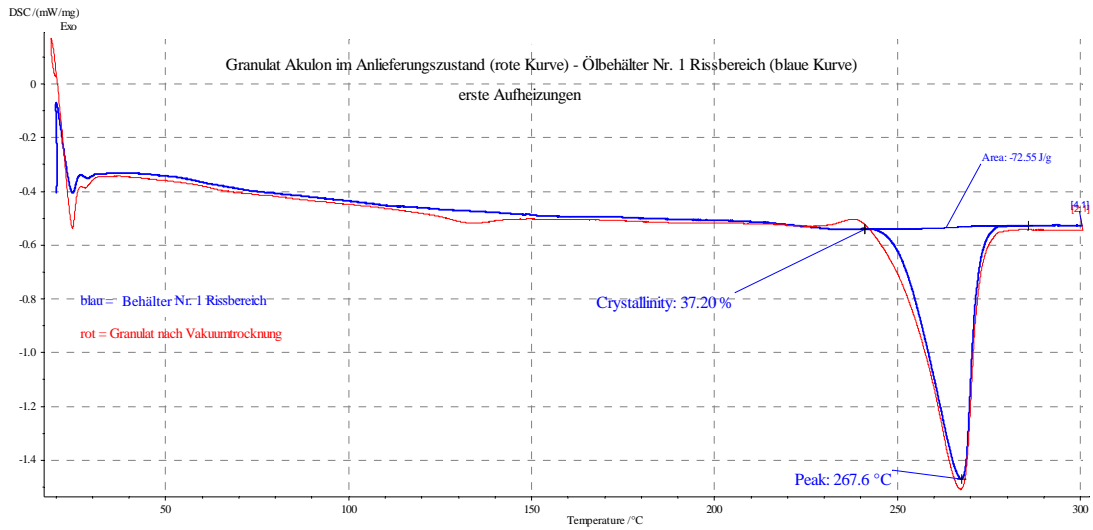


Die Kühlkurve (20K/min.) weist mit 225°C Peaktemperatur einen für PA 6.6 hohen Nukleierungsgrad auf. Die Rekristallisation mit einem Kristallinitätsgrad von 37% ist in Relation zur Kristallisation der ersten Aufheizung als durchschnittlich zu beurteilen. Störungen, die auf Rezepturabweichungen durch Abbau resp. Rezyklatanteile hinweisen, liegen bei beiden Granulatkonfigurationen nicht vor.

3.3.2 DSC – Behälter

Behälter Probe 1 - Vergleich zum Granulat PA 6.6 natur nach Vakuumtrocknung

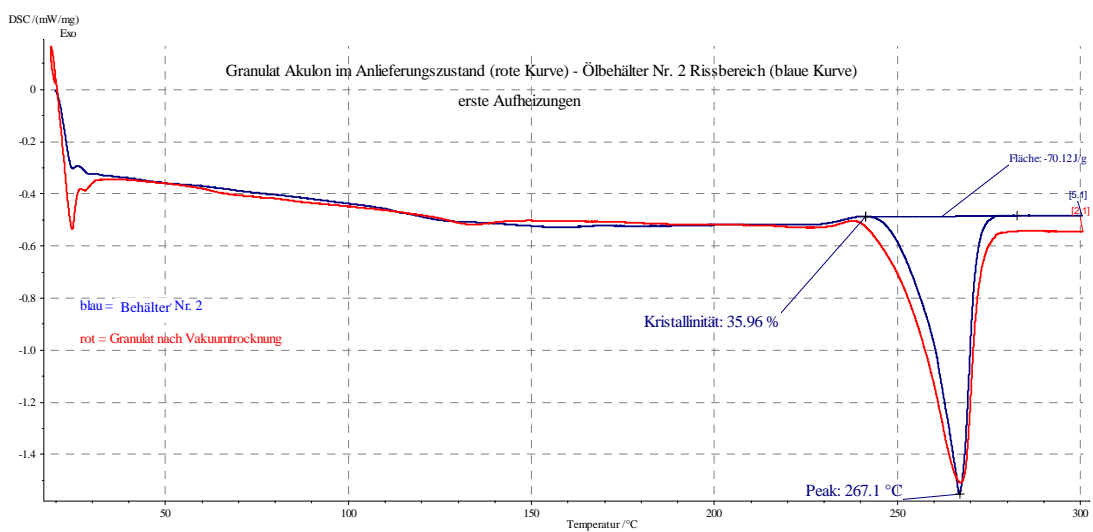
Erste Aufheizungen



Die Kurven des Behälters Probe 1 und des Granulates im Anlieferungszustand weisen unterschiedliche Kristallinitäten auf. Die Kristallinität des Ölbehälters von 37% ist noch hoch, das trockene Formteil ist damit spröde.

DSC – Behälter Probe 2 - Vergleich zum Granulat PA 6.6 natur nach Vakuumtrocknung

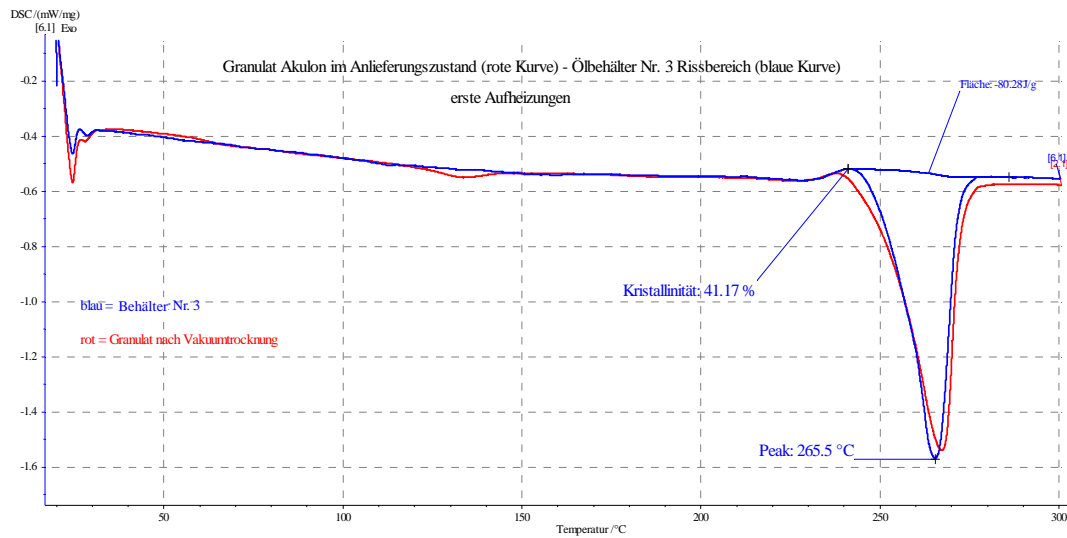
Erste Aufheizungen



Die Kristallinität des Behälters Nr. 2 ist mit 35,9% noch zu hoch. Das Teil ist im spritzfrischen Zustand spröde.

DSC – Behälter Probe 3 - Vergleich zum Granulat PA 6.6 natur nach Vakuumtrocknung

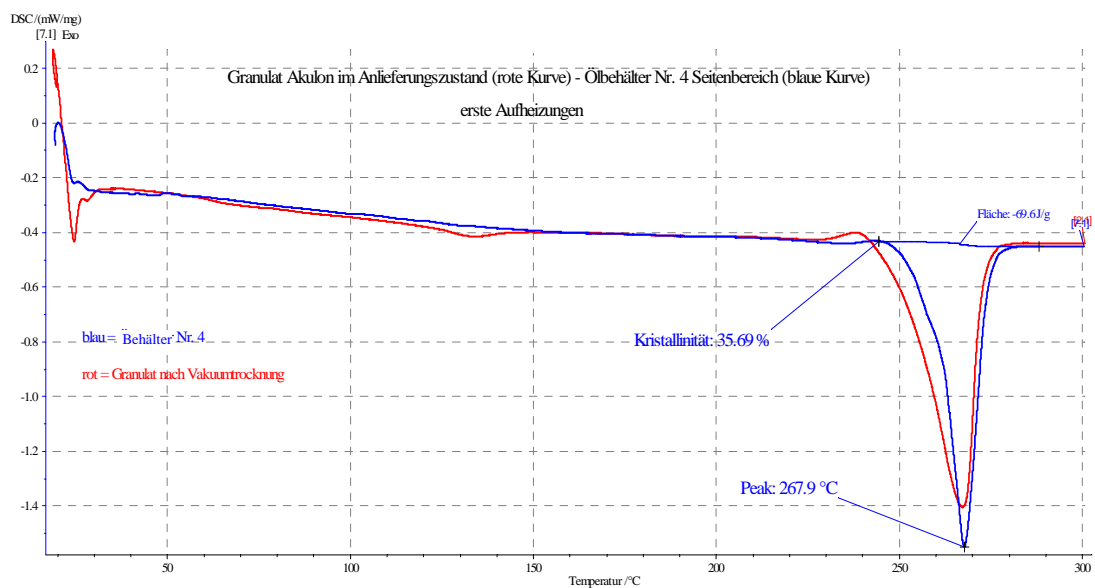
Erste Aufheizungen



Die Kristallinität des Behälters Nr. 3 weist mit 41% einen zur Versprödung neigenden hohen Wert auf.

DSC – Behälter Probe 4 - Vergleich zum Granulat PA 6.6 natur nach Vakuumtrocknung

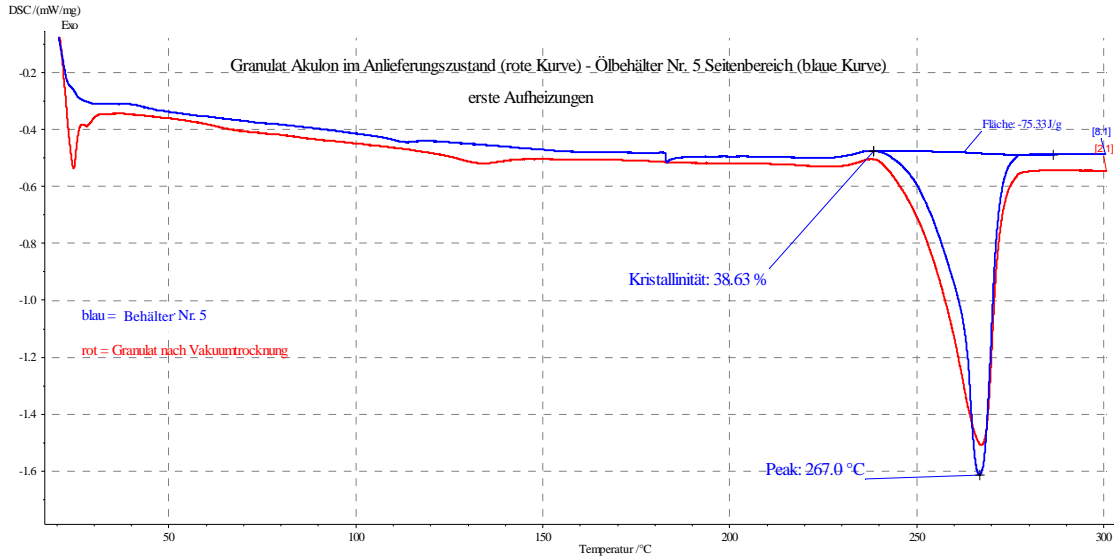
Erste Aufheizungen



Die Kristallinität des Behälters Nr. 4 weist mit 35,7% einen niedrigeren Wert auf. Die Versprödungsneigung ist geringer.

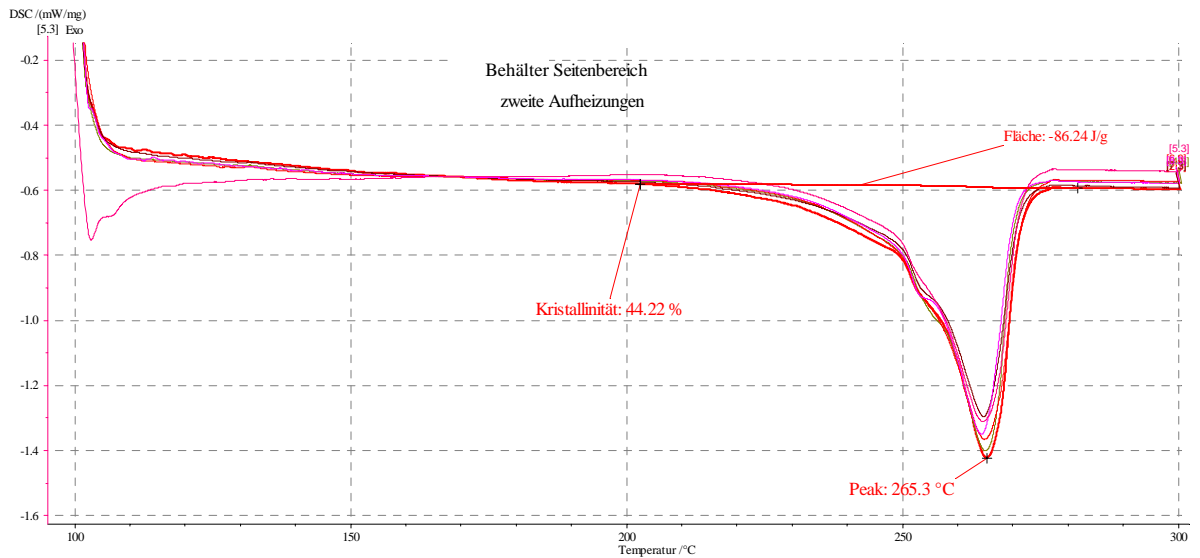
DSC – Behälter Probe 5 - Vergleich zum Granulat PA 6.6 natur nach Vakuumtrocknung

Erste Aufheizungen



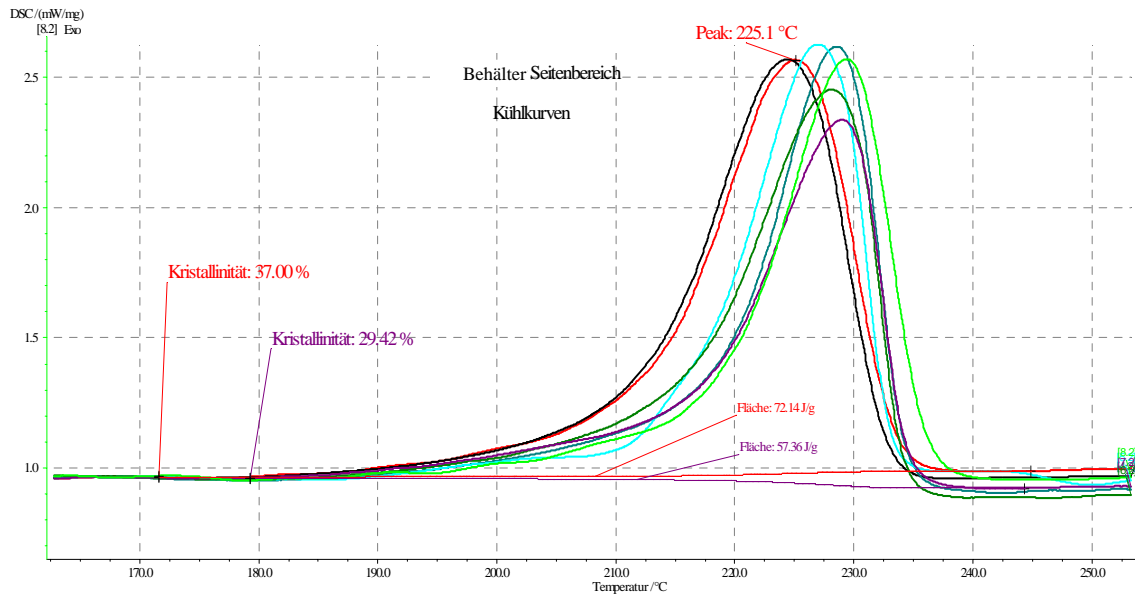
Die Kristallinität des Behälters Nr. 5 weist mit 38,6% einen noch zu hohen Wert auf.

Zusammenfassung aller Behälter und Granulat nach dem Vakuumtrocknen – zweite Aufheizungen



Die zweiten Aufheizungen weisen summarisch mit Kristallinitäten um 44% hohe Werte auf, die eine hohen Gehalt an Keimbildnern repräsentieren. Die Behälter weisen damit eine grundsätzliche Neigung zu spröden Eigenschaften (niedrige Schlagzähigkeit) auf.

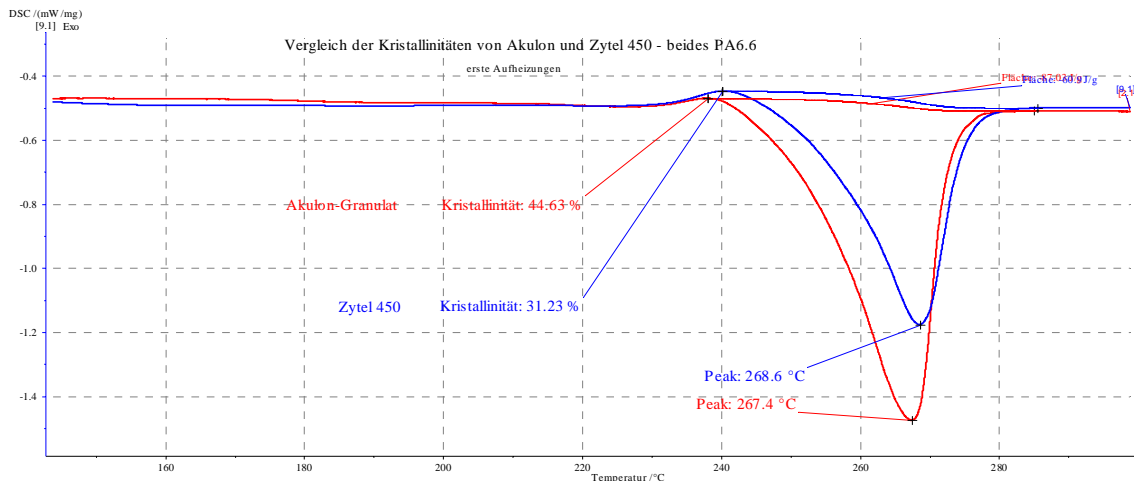
Zusammenfassung aller **Behälter** und **Granulat** nach dem Vakuumtrocknen – **Kühlkurven**



Die Behälter weisen auch bei den Kühlkurven keine Anomalien auf. Driftungen im unteren Temperaturbereich resp. Zusätzliche Schmelzpeaks treten nicht auf. Die Rekristallisationsgrade liegen zwischen 29% und 37% in Analogie zu den höheren Aufschmelz-Kristallinitäten der ersten Aufheizungen.

3.3.3 DSC – Vergleich zu alternativem PA6.6

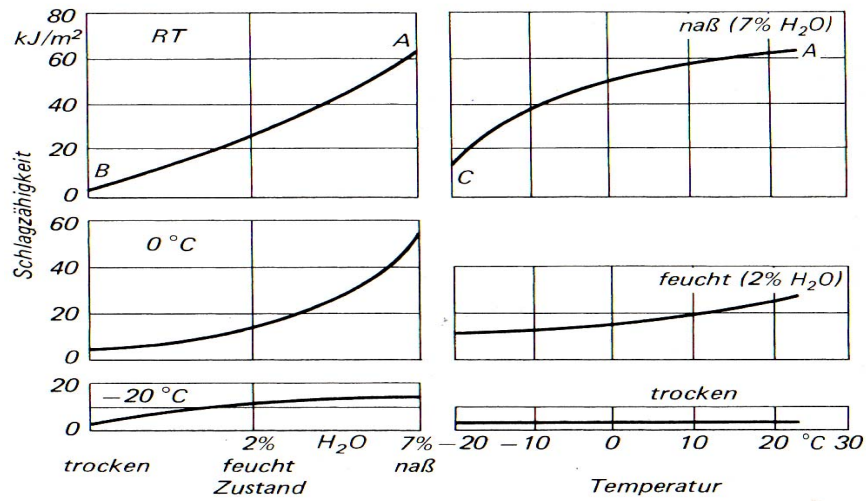
Ein Vergleich mit einem **alternativen PA 6.6** weist die hohe Nukleierung (hohe Kristallinität) des PA 6.6 natur aus. Alternatives PA 6.6 weist mit 29% bis 31% einen schlagzäheren und nicht zur Versprödung neigenden Kristallinitätsgrad aus.



Die Kristallinität dirigiert die Schlagzähigkeit im spritzfrischen Zustand. Hohe Kristallinitäten > 30% neigen zu Sprödbrüchen im trockenen, spritzfrischen Zustand. Mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt wird dieser Effekt kompensiert.

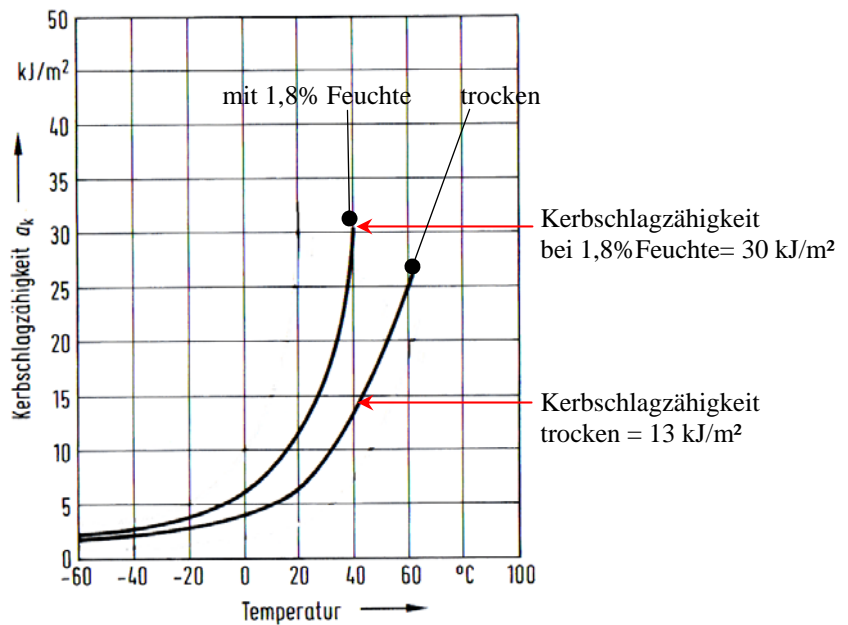
4. Nachbehandlung spritzfrischer PA6.6 - Teile – **Konditionieren**

Der Feuchtigkeitseinfluss auf die Bruchneigung (hier Schlagzähigkeit) auf PA6.6 in Abhängigkeit der Materialfeuchte und der Temperatur.



Eigenschaftsänderungen für PA 6.6

Kerbschlagzähigkeit für PA 6.6 trocken und mit 1,8% Feuchte

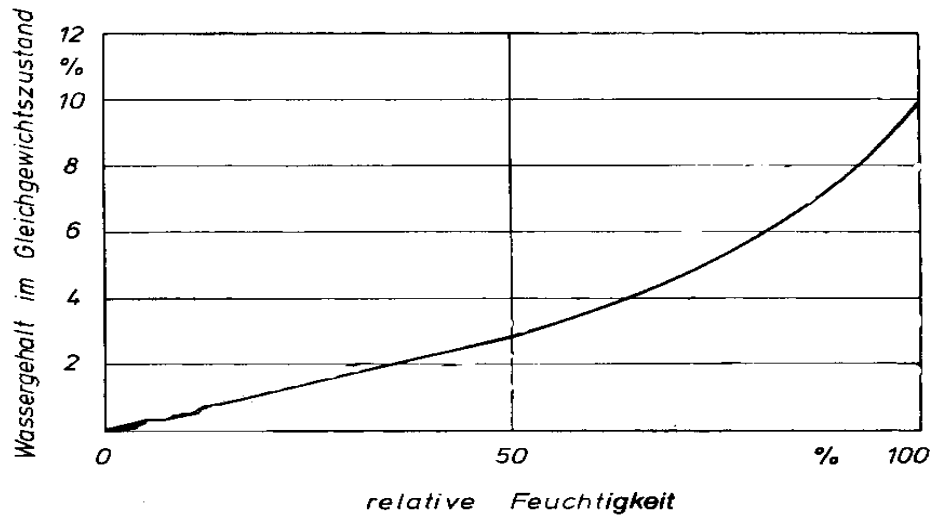


mehr als doppelte Kerbschlagzähigkeit bei geringem, Feuchtegehalt von 1,8%.

Eigenschaften von PA6.6 in frisch spritzgegossenen und im Normklima konditionierten Zustand

	PA 6.6	
	spritzfrisch	im Normklima konditioniert
Zug E-Modul MPa	3200	1300
Streckspannung MPa	85	55
Streckspannung %	4,5	20
Kerbschlagzähigkeit kJ/m ²	60	200

4.2 Gleichgewichtsfeuchte für PA6.6



4.3 Konditionierungsbedingungen

Zeitintervalle der Feuchteaufnahme für PA 6.6

Polyamid 6.6 gilt nach der Herstellung nicht direkt als verwendbar. Es erfordert eine Konditionierung zu kontrollierter Wasseraufnahme, bevor ihr endgültiges Eigenschaftsniveau erreicht ist. Polyamid 6.6 gilt grundsätzlich als besonders schlagzäh. In gerade spritzgegossenem Zustand ist es das aber nicht. PA6.6 steigert die Schlagzähigkeit nach dem Spritzgießen bei Sättigung mit Wasser um das Zwanzigfache. Dieser Vorgang ist reversibel, d.h. auch der Rücktrocknungseffekt stellt sich in gleicher Diffusionsgeschwindigkeit unter analogen Bedingungen gleichschnell ein. Ohne Konditionierung dauert die erforderliche Wasseraufnahme an Umgebungsluft mind. 6 Wochen. Die Lagerung im PE-Beutel mit Wasser erfordert 6 bis 7 Tagen. Nachfolgende Konditionierbedingungen geben Hinweise auf die Steigerung der Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser mit steigender Temperatur. Das zeitliche Eindringen von Wasser hängt von der Wandstärke ab. Das Konditionieren dient dazu, in kürzester Zeit einen Wassergehalt herbeizuführen, der dem Gebrauchszustand möglichst nahe kommt. Der angestrebte Wassergehalt ist bei ungefülltem PA6.6 3%, bei gefülltem 1,5%.

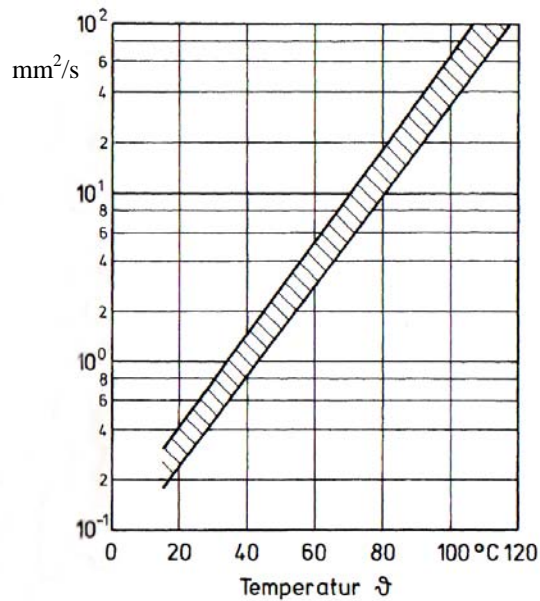
Normativer Verweis

In DIN 53 471 und ISO R 117 sowie ISO DIS 62 ist die Lagerung in kochendem Wasser beschrieben. DIN 53 495 und ISO 1110 gehen von Lagerung in kaltem Wasser aus. DIN 53 473 von Lagerung in feuchter Luft aus.

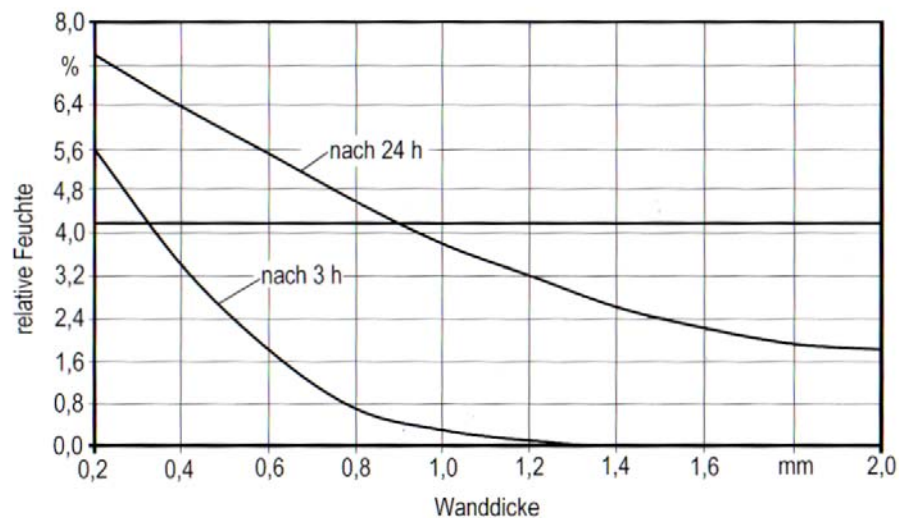
Verfahren	Konditionierbedingung	Vorteile	Nachteile
Lagerung an Umgebungsluft	undefiniert bei beliebiger RT, Wartezeit mind. 6 Wochen	kein Aufwand durch Handling und Geräte	langwierig, undefinierte Bedingungen
Tropenklima	40 °C bei 90 bis 95 % rel. Feuchte etwa 7 bis 22 Tage (70 °C/ 62 % Feuchte)	technisch beste Methode, keine Beeinträchtigung der Oberflächen	
Wasserlagerung	50–90 °C (optimal 60 °C) 2 bis 4 h Einzelheiten	schnelles Verfahren	ab 80 °C Verfärbungen der Oberfläche, Nachkristallisation,
	20 bis 40 °C 6 bis 20 h Einzelheiten	einfache und preiswerte Methode	nicht geeignet für Kunststoffe mit (Glas-) Fasern
Sattdampf	95 bis 100 °C 100 % rel. Feuchte 4–24 h	schnelles Verfahren	Verfärbungen an Oberflächen, Oxidation, Belagbildung durch Monomere, Verzugsneigung
Lagerung im PE-Beutel mit Wasserzugaben	beliebige RT, einige Tage (6–7)	wenig aufwendig, preiswert	unkontrollierte Wasseraufnahme

4.4 Konditionierbeispiele

Diffusionskoeffizient $D \times 10^6$ für PA6.6 in Abhängigkeit der Temperatur



Feuchtigkeitsgehalt in einem Formteil mit 4 mm Wanddicke nach 3 bzw. 24 Stunden Lagerung bei 70°C und 62% rel. Luftfeuchtigkeit, Gleichgewichtsfeuchte 4,2%.



5. Alternative Polyamide mit herabgesetzter Feuchte (RM = reduced moisture)

Die Zugabe von Monophenolen, Bisphenolen, modifizierten Bisphenolen, Tris- und Polyphenolen reduziert die Wasseraufnahme bis zu 30%, ohne die Eigenschaften merklich zu ändern. Diese RM-Modifikation bringt zusätzlich eine deutliche Verbesserung des Fließverhaltens. Dadurch kann das Bisphenol modifizierte PA6.6 bei 30°C niedrigerer Masstemperatur ohne Schwierigkeiten verarbeitet werden. Durch das Wegfallen der Konditionierung entsteht ein deutlicher Kostenvorteil.

6. Zusammenfassung

Auffälliges Bruchgeschehen anlässlich der Druckprüfung an Behältern aus PA6.6 gab Anlass zu Ursachenuntersuchungen. Das Granulat PA 6.6 natur wurde im Anlieferungszustand und nach Vakuumtrocknung infrarotspectrometrisch und thermoanalytisch untersucht. Beide Untersuchungswege ergaben eine Identität mit PA6.6 und keine detektierbaren Hinweise auf Abmischungen, Rezyklatanteile resp. Abbaufractionen.

Die aus dem Granulat hergestellten Behälter zeigten neben geringen Oxidationsbanden des IR (1.740 cm^{-1} der Behälter 1;2 u.3; 4 u.5 wiesen keine Oxidationspeaks auf) keine weiteren Merkmale einer Rezepturänderung resp. Abbaufractionen. Die Feuchtigkeitskontrolle mittels Aquatrac®-Bestimmung (Calcium-Carbid) ergab bei den Behältern durchwegs zu niedrige Feuchtigkeitsgehalte zwischen 0,35% und 1,3%. Das normale Eigenschaftsbild insbesondere die Schlagzähigkeit erfordern für das vorliegende PA6.6 einen normalen Feuchtigkeitsgehalt von 3%, um die normalen Eigenschaften zu gewährleisten. Diese Feuchtigkeitsgehalte waren bei den vorliegenden Behältern deutlich unterschritten, sodaß ein Spröbruchverhalten resultiert. Der Kristallinitätsgrad bei allen geprüften Behältern ist mit 35% bis 44% sehr stark differierend und in der Kategorie zu hoch. Daraus folgt die Spröbrucheigenschaft im spritzfrischen Zustand sowie bei zu geringer Feuchtigkeit. Der Kristallinitätsgrad sollte bei 25% bis 30% liegen.

Zur Erzielung und Gewährleistung der normalen Feuchtigkeitsgehalte (normales Eigenschaftsniveau) bei Auslieferung ist ein Konditioniervorgang vorzuschalten. Die Konditionierbedingungen wurden in Tabellen angegeben. Die Wahl des geeigneten Verfahrens resultiert aus kalkulatorischen wie Anlagengegebenheiten. Der Konditioniervorgang bedarf Zeiträume zwischen 4 Stunden und 7 Tagen. Dabei ist der geringere Aufwand mit langen und analog umgekehrten Gegebenheiten verbunden.

Es hat sich in der Praxis bewährt, die Teile direkt nach dem Entformen (90° bis 120°) in ein 70°C heißen Wasser fallen zu lassen und nach 2 Stunden zum Abtropfen und Abdunsten zu entnehmen. Dadurch wird die Oberfläche ausreichend befeuchtet und die Spröbruchneigung deutlich reduziert. Weitere Feuchtigkeitsaufnahme erfolgt im Feuchtraumklima unter Dampfatosphäre (Siehe Tabelle S.13).

Dem Granulat und den Teilen konnten keine Rezyklatgehalte, Rezepturänderungen resp. Abbauprozesse nachgewiesen werden. Auffällig bleibt, dass der Gleitmittel-Peak in der zweiten Aufheizung innerhalb der DSC nicht mehr gefunden wurde. Das Gleitmittel war bei der End-Temperatur der ersten Aufheizung von 300°C verdampft.

Mit einer Möglichkeit der Materialänderung bietet sich gleiches Grundmaterial PA6.6 als RM (reduced moisture) –Modifikation an. Dabei werden Mono- bis Polyphenole zugesetzt, die die Feuchtigkeitsgehalte reduzieren und stabilisieren. Diese Systeme verbessern die Verarbeitbarkeit.

gez.

R. Wagemann

