Zeitschrift: Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins

Herausgeber: Schweizerischer Elektrotechnischer Verein; Verband Schweizerischer

Elektrizitätswerke

Band: 64 (1973)

Heft: 21

Artikel: Kunststoffausdünstungen und ihre Auswirkungen

Autor: Mühlethaler, K.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-915614

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 26.11.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Kunststoffausdünstungen und ihre Auswirkungen

Von K. Mühlethaler

678.01:539.213.28

Mit der Tendenz nach höherer thermischer Beanspruchung der Kunststoffe ist das Ausdünstungsverhalten im Apparatebau zu einem vordringlichen Problem geworden. Als Ursache wie als Erscheinung in Alterungsvorgängen auftretend, ist das Evaporieren und Ausschwitzen flüchtiger Stoffanteile von der Einsatztemperatur des Werkstoffes geprägt. Es wird eine Zusammenstellung bekannter Ausdünstungen gegeben und auf deren Auswirkungen im Apparat anhand von Beispielen aus der Praxis hingewiesen.

Du fait de la tendance à une sollicitation thermique de plus en plus grande des matières plastiques, les émanations de celles-ci constituent un problème prioritaire dans la construction des appareils. L'une des causes du phénomène de vieillissement est l'évaporation et l'exsudation de substances volatiles, ce qui dépend essentiellement de la température d'emploi de la matière plastique. Les émanations connues sont indiquées et on en explique les effets dans des appareils par des exemples tirés de la pratique.

1. Zur Komplexität organischer Werkstoffe

Organische Werkstoffe sind meist heterogene Stoffsysteme und haben die unangenehme Eigenschaft, bei erhöhter Temperatur und, begünstigt durch die Einwirkung hoher Luftfeuchtigkeit, flüchtige Anteile abzugeben. Diese Instabilität liegt teils im Kunststoff selbst bei Vorhandensein niedermolekularer Anteile, häufiger aber in den dem Kunststoff zur Verarbeitung und Weichmachung beigemengten Zusätzen.

Es handelt sich hierbei um ein ausgesprochen negatives Verhalten, das man bei Metallen praktisch nicht kennt und das weitgehend den komplexen Vorgängen der Alterung zuzurechnen ist. Altern umfasst alle über die Zeit in einem Werkstoff irreversibel ablaufenden Vorgänge, die mehrheitlich eine Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften zur Folge haben. Bei den Ursachen und Vorgängen der Alterung ist zu unterscheiden zwischen inneren und äusseren, chemischen und physikalischen. Hält man sich bei der Begriffserläuterung an DIN [1]¹, nachstehend vereinfacht wiedergegeben, so ist das Ausdünsten direkt oder verursachend in fast jeder Alterungserscheinung zu erkennen:

Alterungsvorgänge

Chemische: unter Veränderung der Molekülgrösse und der Molekülstruktur

- Korrosion (durch innere Spannungen und chemischen Angriff)
- Kettenabbau (thermisch, oxydativ, hydrolytisch, mikrobiell)
 Vernetzung (Härtung, Vulkanisation, Strahlungsvernetzung)

Physikalische: unter Veränderung des Aggregatzustandes, des Ordnungszustandes, der Konzentrationsverhältnisse

- Nach- und Umkristallisation
- Entmischung (Phasentrennung bei Mehrstoffsystemen)
- Evaporation (durch Diffusion)
- Ausscheidungen (durch Ausschwitzen oder Extraktion)

Alterungserscheinungen

- Nachwindung (Nachkondensation, Evaporation, Kristallisation)
- Quellung (infolge Eindiffundieren)
- Deformierungen (durch Schwindung und Nachkristallisa-
- Evaporationen (Feuchte, niedermolekulare Rückstände, Zersetzungsgase)
- Ausschwitzungen (Weichmacher, Gleitmittel, UV-Absorber)
- Rissbildung (oxydativ, hydrolytisch oder durch Ermüdung)

Für den Einsatz des Kunststoffes im Apparat ist das Ausdünstungsverhalten ein Kriterium ähnlicher Bedeutung wie das des mechanischen Verhaltens in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Wirkung der Betriebs- und Umweltbedingungen bereits bei der Werkstoffwahl zu berücksichtigen, gilt umfassend. So wird ein Polyamid durch Sorption und Desorption von Feuchtigkeit nicht nur quellen oder schrumpfen, sondern auch seine Schlagzähigkeit verändern. In gleicher Wechselwirkung hat die Feuchtigkeit bei Phenodurteilen, vor allem bei organisch gefüllten, eine gewisse Auslaugung extrahierbarer Anteile zur Folge. Ein Weichmacher wird allein aufgrund seines Dampfdruckes mit zunehmender Temperatur flüchtiger, und die Versprödung gewisser Stoffe unter der Einwirkung von Sonnenlicht und Sauerstoff ist begleitet von der Bildung gasförmiger Zersetzungsprodukte.

2. Woher und wann droht Gefahr?

Mit der enormen Sortimentsausweitung durch Modifizierungen jeglicher Art gelangen nicht selten Produkte in den Handel, deren Nebenwirkungen von der Herstellerseite zu wenig deklariert sind.

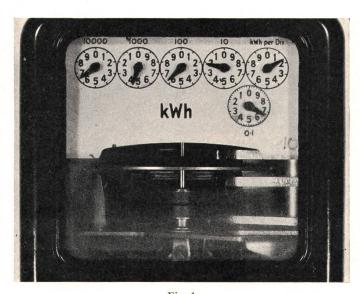


Fig. 1
Verschmutzung an einem während 4 Jahren im Wüstenklima
frei montierten Zähler

¹⁾ Siehe Literatur am Schluss des Aufsatzes.

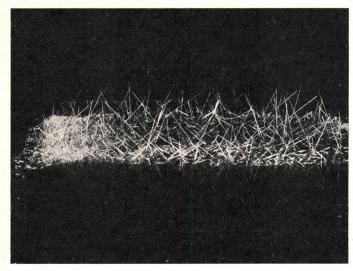


Fig. 2 Nadelförmiges Sublimat aus Phthalsäureanhydrid

Grundsätzlich neigt jeder Kunststoff zur Abgabe flüchtiger Anteile, die Frage ist nur, unter welchen Bedingungen. Mit Sicherheit ist die Ursache eine thermisch-klimatische Überbeanspruchung. Temperatur, Licht, Sauerstoff, Feuchtigkeit und chemische Medien bewirken je nach Dauer und Intensität der Einwirkung die stoffliche Veränderung. Die Stabilität eines Werkstoffes ist weitgehend vorbestimmt durch den molekularen Aufbau und Vernetzungsgrad, die Stabilisierung sowie durch die Weichmachungs- und Verarbeitungszusätze. Enge Bauanordnung und schlechte Belüftung machen es ratsam, die Isolierstoffe sorgfältigst nach ihrer langfristig zulässigen Belastbarkeit auszuwählen.

Als Beispiele gefährlicher, ja in der Feinwerktechnik diskriminierter Stoffe gelten imprägnierte und lackierte Papiere und Gewebe, also heterogen aufgebaute dünne Schichten, die von Wärme- und Lichtstrahlen sowie von gasförmigen Medien leicht durchdringbar sind.

3. Evaporierende oder extrahierbare Stoffanteile

Die an sich schon grosse Auswahl an Thermoplasten, Thermoduren und Elastomeren wird noch vermehrfacht durch Modifikation zwecks geeigneterer Verarbeitung und Anwendung. Dies bringt es mit sich, dass auch die Hilfs- und Zusatzstoffe sehr vielfältig und bei der Evaluation der Werkstoffe zu beachten sind. Primär sind es aber doch die vom chemischen Aufbau her gegebenen Anteile, die flüchtig sind, wie:

- a) Niedermolekulare Rückstände von der Kettenbildungsreaktion;
- b) Unverbrauchte Vernetzer, wie Schwefel aus Vulkanisaten, Styrol aus Polyesterharz, Phthalsäure aus heisshärtendem Epoxidharz:
- c) Zersetzungsprodukte instabiler Härter, wie Ammoniak aus Hexamethylentetramin oder Triäthylentetramin von der Phenodur- bzw. Epoxidharzhärtung, ferner Radikale organischer Peroxide aus Äthylen-Propylen-Terpolymeren;
- d) Anteile wiederum vom Kettenabbau selbst, wie Formaldehyd aus Polyacetal oder Salzsäuregas aus überhitztem Polyvinylchlorid.

Hilfs- und Zusatzstoffe, die gasförmig-flüchtig oder extrahierbar sind und somit eine nicht gewollte Nebenwirkung haben, können umschrieben werden als:

- a) Lösungsmittelrückstände von Lacken und Klebstoffen;
- b) Weichmacher aus Chlorvinylpolymeren, Celluloseestern sowie flexibilisierten Giessharzen;

- c) Antioxydantien und UV-Absorber in den meisten Thermoplasten und Elastomeren;
- d) Reaktionsbeschleuniger in Laminier- und Giessharzen;
 - e) Organische Pigmente für die Farbgebung;
 - f) Flammhemmende Zusätze;
 - g) Gleitmittel für die Formverarbeitung.

4. Auswirkungen der Ausdünstungen

Flüchtige Anteile aus einem Kunststoffteil werden in kühleren Zonen des Apparates kondensieren oder sublimieren. Die Ablagerungen kommen meist über die Dampfphase, in selteneren Fällen aber auch durch Kriechausbreitung und werden je nach Art und Anhäufung eine störende bis schädigende Wirkung haben. Auf diese Tücke der Kunststoffe stösst man immer wieder bei ihrer Erprobung als Konstruktionswerkstoff. Typische Auswirkungen von Ausdünstungen sind:



Fig. 3

Blindes Methacrylat-Oberteil nach 2jähriger Einwirkung
der Ausdünstungen eines bei 50 °C Umgebungstemperatur
mit Grenzstrom

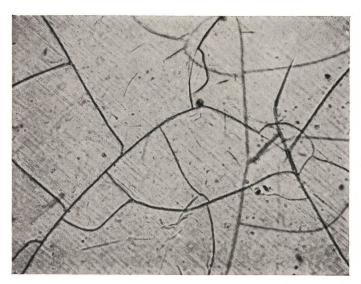


Fig. 4
16fach vergrösserte Spannungsrisse eines Polykarbonat-Oberteiles bei gleichen Bedingungen wie Fig. 3

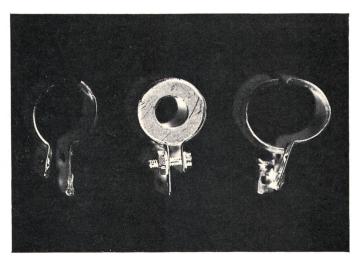


Fig. 5 Spannungsrissbildung an einer Messingklemme in ammoniakhaltiger, feuchtwarmer Atmosphäre

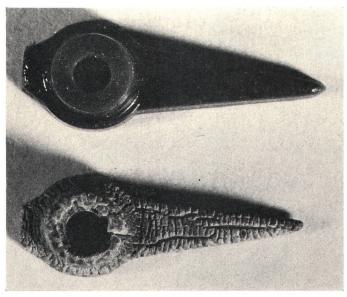


Fig. 6

Geschrumpfte Polyacetal-Zeiger nach mehrjähriger, intensiver
Wärme-Licht-Einwirkung
(vgl. Fig. 1)

a) Verharzung der Schmiermittel und damit Beeinträchtigung tribologischer Funktionen. Die Wirkung von Ausdünstungen auf das Schmiermittel und seine Additive ist stets problematisch. Sie werden vom Öl absorbiert, das sich dadurch selbst ohne chemische Veränderung verfärbt und verdickt. Der Vorgang wird durch bestimmte Lagermetalle katalytisch noch beschleunigt. Je nach Öltyp sowie Art und Menge der aufgenommenen Ausdünstung kann der Ölzustand niederviskos bis zähfest, farblos bis dunkelfarbig sein [2].

b) Verschmutzung der Skalen- und Schaugläser, wobei der Niederschlag das Aussehen feiner Tröpfchen oder fester Partikel, auch vermischt, haben kann. Fig. 1 zeigt eine solche Verschmutzung an einem während vier Jahren im Wüstenklima frei montierten Zähler. Unter bestimmten Voraussetzungen kann die Ablagerung ausgeprägte Kristallform aufweisen wie im Fall von Phthalsäureanhydrid aus einer vergossenen Stromspule (Fig. 2). Trotz Härtung des Epoxidharzes bei 130 °C wird ein allfälliger Härterüberschuss auch nachträglich bei niedrigerer Temperatur weiter sublimieren.

c) Anlösen chemisch wenig widerstandsfähiger Stoffe wie Polystyrol (PS), Polycarbonat (PC), Methacrylat (PMMA) mit Verursachung von Spannungsrissen. PMMA und PC werden vornehmlich für durchsichtige Gehäuseoberteile verwendet. Fig. 3 zeigt ein blind gewordenes PMMA-Oberteil nach zweijähriger Einwirkung der Ausdünstungen eines dauernd in einer Umgebungstemperatur von 50 °C mit Grenzstrom betriebenen Zäh-

lers. Ein denselben Bedingungen ausgesetztes PC-Oberteil erfährt zudem feine, doch deutliche Spannungsrisse (Fig. 4).

d) Spannungskorrosion bei mechanisch beanspruchten Messingteilen. In ammoniakhaltiger Atmosphäre besteht für eine dünnwandige Messingklemme die akute Gefahr der Spannungsrissbildung (Fig. 5).

Man könnte annehmen, solch komplexe Bedingungen, die zu Spannungsrissen führen, seien in der Praxis sehr selten. Dem ist aber nicht so. Ammoniak und Wasser sind in allen Phenodurteilen gespeichert, und erhöhte Temperatur ist durch den Betriebszustand eines elektrischen Apparates meist gegeben. Sowohl Messing wie die erwähnten Thermoplaste erhalten bei ihrer Verarbeitung Spannungen induziert, beim Messing durch Kaltverformung, bei den Thermoplasten durch die Spritzgiessfertigung. Damit sind die Bedingungen für ein schädliches Klima ausreichend erfüllt, wenn nicht durch genügende Belüftung für dessen Unwirksamkeit oder durch Tempern der Teile für den Abbau von Spannungen und das vorzeitige Austreiben flüchtiger Stoffanteile gesorgt wird.

e) Kontaktverschmutzung und Kontaktkorrosion sind ein häufiges und komplexes Problem, auch wenn Einflüsse aus der freien Atmosphäre für einmal unberücksichtigt bleiben. Sowohl nicht aggressive Ablagerungen wie Weichmacher als auch korrodierende Gase wie im Fall von freiem Schwefel auf Silber werden zu einem Anwachsen der Übergangswiderstände führen. Kritisch wird dies mithin bei Relais in gekapselter Bauart. Aussere Einflüsse werden ferngehalten, innere aber um so mehr zur Geltung gebracht, indem mit einer Anreicherung an Ausdünstungen, sei es von Isolierstoffen der Spule, des Kontaktsatzes, der Anschlusspartie oder selbst vom Gehäuse gerechnet werden muss. Sind die Ablagerungen silikonhaltig, beispielsweise von Formtrennmitteln, wasserabstossenden und korrosionsschützenden Überzügen, Klebstoffmassen oder aber vom Abrieb mineralischer Füllstoffe herrührend, so werden sie im elektrischen Schaltfunken nicht verdampfen, sondern, zu SiO2 abgebaut, allmählich sicher zu Kontaktunterbrüchen führen. Ausführlicher über den Einfluss organischer Dämpfe sowie die Ausbreitung und Wirkung von Silikonen berichtete Gerber [3].

Nun interessiert noch die Frage, wie sich der ausdünstende Stoff selbst verhält. Zufolge des Substanzverlustes wird er in seiner Form schrumpfen und versteifen. Ein augenfälliges Beispiel dafür ist die Austrocknung von Polyamid. Mit zunehmender Alterung unter Bildung und Abgabe niedermolekularer Zersetzungsprodukte wird das Kunststoff-

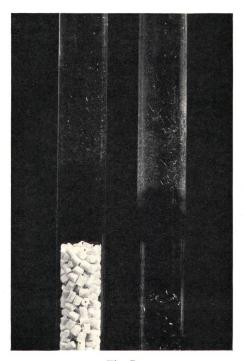


Fig. 7

Kristalliner Belag aus Polyamid-12-Granulaten unterschiedlicher Herkunft

links: nach 1 Woche bei 85 °C

rechts: nach 1 Woche bei 125 °C

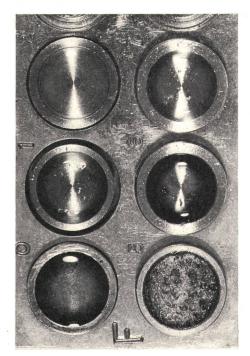


Fig. 8 Veränderung eines Mineralöls durch die Ausdünstung eines ausgehärteten Ölkunstharzlackes:

links: in Stahlschälchen rechts: in Messingschälchen

oben: Blindprobe
Mitte: Öl ohne Zusatz
unten: Öl mit Additiven

teil verspröden und wie im Extremfall Polyacetal (Fig. 6) eine stark rissige Struktur aufweisen. Mit dieser Alterungsursache und -erscheinung ändern wie bekannt auch das mechanische und dielektrische Verhalten in meist unerwünschter Richtung. Eine Beobachtung von besonderem Interesse für die Feinwerktechnik ist die, dass der Kunststoff durch Ausschwitzen oder Extrahieren flüchtiger Anteile auch sein Reibungsverhalten verändert.

5. Wie erkennt man ungeeignete Stoffe?

Die meist doch nur vage Kenntnis vom molekularen Aufbau und der weiteren Zusammensetzung der Kunststoffe zwingt den Anwender zu globalen, doch über die Endauswirkung möglichst direkt aussagenden Prüfungen. Für die Eignungsabklärung erwiesen sich folgende Methoden als zweckmässig:

a) Durch Erwärmung einer bestimmten Materialmenge in einem Glasrohr wird diejenige Temperatur gesucht, bei der erstmals ein Belag in der Kühlzone des Rohres erkennbar ist. Die Beobachtung wird nach einer Woche Konstanttemperatur vorgenommen und bei negativem Ergebnis auf drei Wochen ausgedehnt. Bei wiederum negativem oder fragwürdigem Ergebnis wird eine gleiche Probe analog der nächsthöheren Temperaturstufe ausgesetzt. Zur Anwendung gelangen je nach Material die Prüftemperaturen 55, 70, 85, 100, 125 sowie im Ausnahmefall 150 °C. Mit dem Sichtbarwerden eines Belages ist die Grenze als Einsatztemperatur bereits überschritten. Fig. 7 zeigt den kristallinen Belag zweier Granulate aus Polyamind 12 unterschiedlicher Herkunft, links das Ergebnis nach einer Woche 85 °C, rechts nach einer Woche 125 °C. Bis anhin begnügte man sich mit einer halbquantitativen Erfassung und der Charakterisierung des Kondensates/Sublimates nach pH-Wert, Schmelzpunkt und allgemeiner Zustandbeschreibung. Beabsichtigt ist die nähere Identifizierung mittels gaschromatographischer Trennung und in IR-Spektrogrammen.

b) Bei Bestandteilen, die in der Fertigung und Montage gereinigt werden müssen, ist deren Beständigkeit in üblichen Reini-

gungsmitteln wie Freon und Benzin abzuklären. Dabei wird auf Quellung wie allfällig Extrahierbares geachtet.

c) Die sich durch den Gewichtsverlust bei thermischer Auslagerung ergebende Nachschwindung wird nach VSM 77115 an Prüfstäben nach 168 h (1 Woche) bei 110 °C für Phenodure und Melaminharze ermittelt.

d) Zur Bestimmung des Gewichtsverlustes von weichmacherhaltigen Kunststoffen besteht die ISO/R 176, die eine Auslagerung in Aktivkohle während 24 h bei 90 °C vorsieht.

e) Nach interner Prüfvorschrift von Landis & Gyr wird im verschlossenen Glas während 60 Tagen bei 60 °C die Auswirkung der Ausdünstung auf die Ölalterung erforscht mit visueller Beurteilung von Verfärbung, Viskosität, Haut- und Schlammbildung. Über die Veränderung zweier Mineralöle, die der Ausdünstung eines ausgehärteten Ölkunstharzlackes ausgesetzt waren, gibt Fig. 8 Aufschluss. Im Vergleich zur Blindprobe (oben) ist deutlich eine Verfärbung und Verharzung erkennbar, die beim

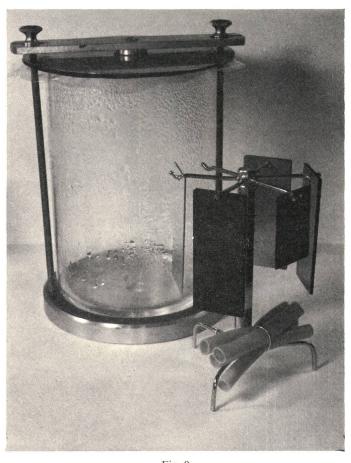


Fig. 9 Prüfanordnung zur Erfassung der Korrosionswirkung von Ausdünstungen in feuchter Wärme

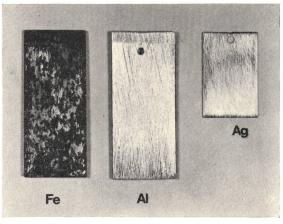


Fig. 10 Visuelle Beurteilung der korrodierten Prüfbleche

Additive enthaltenden Öl (unten) vermehrt und im Messingschäl-

chen (rechts) noch verstärkt auftritt.

f) Fig. 9 gibt die Prüfanordnung zur Erfassung der Korrosivwirkung von Ausdünstungen wieder. Nach einer internen Prüfvorschrift werden im verschlossenen Glas während 48 h bei 70 °C und 100 °/0 rel. Feuchtigkeit die Standardprüfbleche St, Ms, Cu, Al, Ag, frei über der Kunststoffprobe hängend, deren Ausdünstung ausgesetzt. Im Vergleich zu einer Blindprobe wer-

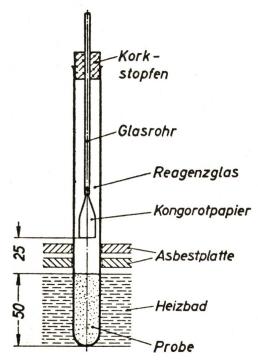


Fig. 11 Bestimmung der thermischen Stabilität von Chlorvinylpolymerisaten nach DIN 53381

Masse in mm

den die Prüfbleche visuell (Fig. 10), ferner das kondensierte Wasser nach Geruch und pH-Wert beurteilt.

g) Die Schwefelausdünstung von Vulkanisaten wird nach VSM 77059 geprüft, wobei interessiert, ob und in welchem Ausmass Ag und Cu in direktem Kontakt mit der Probe im verschlossenen Glas nach 24 h bei 100 °C eine Verfärbung aufwei-

h) Chlorhaltige Kunststoffe werden auf ihre Hitzestabilität geprüft nach DIN 53381 (Fig. 11). Am Farbumschlag des Kongorotpapieres ist zu erkennen, ob ein im Reagenzglas während ¹/₂ h auf 180 °C erhitztes Weich-PVC als Leiterisolation in der

Nähe von Lötoperationen am Draht tauglich ist.

j) Heiszler und Kottenhahn beschrieben eine Methode mit Apparatur [4], die speziell zum Nachweis flüchtiger Silikonanteile dient. Dabei wird die Probe in einem Glaskolben unter Stickstoffdurchfluss während 8 h auf 150...180 °C erhitzt. Das Gasgemisch führt zwecks Kondensatniederschlag durch ein gekühltes U-Rohr. Allfällige Silikonausscheidungen werden mit Methylenchlorid aus dem Kondensat extrahiert und IR-spektroskopisch identifiziert.

k) Natürlich können auch Beobachtungen aus den eigentlichen Alterungsversuchen, bei denen die Proben langzeitig erhöhter Temperatur und Feuchtigkeit in Wechselwirkung sowie dem UV-Licht ausgesetzt werden, zur Beurteilung des Ausdünstungs-

verhaltens herangezogen werden.

Literatur

- [1a] Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien. Blatt 1: Grundbegriffe. DIN 50035 Blatt 1, März 1972.
 [1b] Begriffe auf dem Gebiet der Alterungen von Materialien. Blatt 2: Hochpolymere Werkstoffe. DIN-Entwurf 50035 Blatt 2, Januar 1970.
 [2] H. Merz: Zuverlässigkeit und Qualität. Technische Rundschau 64(1972) 14, S. 9...12 und Nr. 18 S. 41...42.
 [3] T. Gerber: Umgebungsbedingte Einflüsse auf Schwachstromkontakte. Techn. Mitt. PTT 44(1966)8, S. 233...249.
 [4] L. Heiszler und H. Kottenhahn: Chemische und physikalische Prüfungen zur Vermeidung von Kontaktschädigungen beim Einsatz von Silikon-Werkstoffen. Tagungsbericht der 5. internationalen Tagung über elektrische Kontakte vom 5. bis 8. Mai 1970 in München. Berlin, VDE-Verlag, 1970. Band 1, S. 50...53

Adresse des Autors:

K. Mühlethaler, Landis & Gyr AG, 6301 Zug,