

Endlich keine Vorversuche mehr

Abschätzung des Spannungsrissspotenzials von Kunststoffen im Medienkontakt mithilfe von Molekulardynamik-Simulationen

Making up 25 % of all failures of plastics components, environmental stress cracking is one of the major causes of failure with high technical and economic relevance. Environmental stress cracking is the failure of a part due to interactions with an environmental medium under mechanical loading. An obvious solution to avoid component failure is the use of a material which is known to be uncritical with regard to existing media influences. Here, the stress crack potential of a particular medium/material combination is usually assessed on the basis of experience or through extensive test series. The media to be tested are often expensive. For this reason, a simulative approach is urgently needed in case of a high variation of the ambient media. The aim of the presented research is to determine the stress crack potential of different plastic/media combinations using molecular dynamics simulations. To this end, suitable material properties must be determined, which can be calculated

using molecular dynamics simulations. The solubility parameters and the helium diffusion coefficient were identified here. The prediction of the stress crack potential for different media and polymers based on solubility parameters has already been mentioned in the literature several times, but the solubility of the pure polymer is always considered. Using molecular dynamics simulations, however, it is possible to calculate the solubility of a polymer that has already absorbed a certain proportion of the medium. Looking at the solubility parameters of a polymer with different proportions of media, trends are already discernible in the combination of polycarbonate in contact with different media. With the help of these trends, it becomes possible to estimate the respective stress crack potential. The same applies to a calculation of the helium diffusion coefficient, which enables an estimation of the plasticizing capacity of the respective media.

Bauteile aus Kunststoff können während ihres Gebrauchs mit einer Vielzahl flüssiger Umgebungsmedien in Kontakt kommen, welche deren Funktion sehr stark gefährden. Die häufigste Ausfallursache ist die sogenannte umgebungsbedingte Spannungsrisssbildung, die das Versagen eines Kunststoffbauteils aufgrund der Wechselwirkung des Materials mit einem Umgebungsmedium beschreibt. Das Schadensbild kann sich vom Auftreten feiner Risse, die die optischen Eigenschaften des Bauteils beeinflussen, bis hin zum Bruch des Bauteils bei vergleichsweise geringer Belastung zeigen, siehe Bild 1. Die Anfälligkeit eines Kunststoffs ist im Wesentlichen vom kontaktierenden Medium abhängig. In der Medizintechnik gibt es zum Beispiel umgebungsbedingte Spannungsrisssbildung, etwa im Operationssaal durch häufige Desinfektionsvorgänge mit einer Vielzahl unterschiedlicher und aggressiver Medien. Um eine bestimmte Kunststoff-/Medien-Kombination hinsichtlich des Risikos

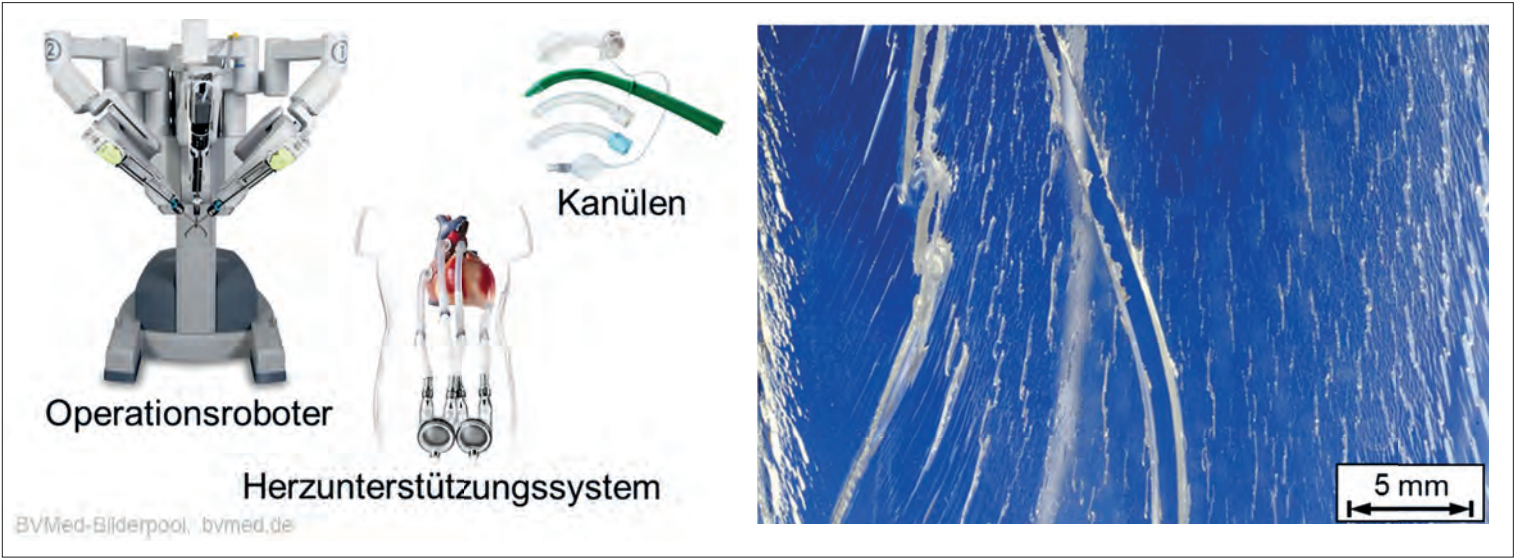


Bild 1: Medizinprodukte mit häufigem Medienkontakt (links); umgebungsbedingte Spannungsrisssbildung in einem amorphen Thermoplasten (rechts).

für das Auftreten der umgebungsbedingten Spannungsrisssbildung abzuschätzen, sind ein umfangreicher Erfahrungsschatz oder aufwendige Vorversuche notwendig. Bei über 50.000 Handelsprodukten und einer nicht quantifizierbar großen Menge an möglichen Kontaktmedien stellt die Abschätzung des Risikos eine große Herausforderung dar. Dieser Problematik wird mit aufwendigen Materialtests begegnet. Daher ist es wünschenswert, den Einfluss unterschiedlichster Medien auf ein Kunststoffbauteil bereits in der Entwicklung ohne großen Aufwand ermitteln und abschätzen zu können.

Am Institut für Kunststoffverarbeitung wurde in Zusammenarbeit mit dem israelischen ORT Braude College im Rahmen des Exzellenzclusters „Integrative Produktionstechnik für Hochlohnländer“ – mit finanzieller Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft – ein Ansatz entwickelt, der das Risiko mithilfe von Molekulardynamik-Simulationen beschreibt [1,2,3].

Grundlagen der umgebungsbedingten Spannungsrisssbildung

Die umgebungsbedingte Spannungsrisssbildung ist das Resultat einer komplexen Schädigungsevolution. Sie ist ein physikalischer Prozess, der auf der Wechselwirkung zwischen dem Kunststoff und dem umgebenden Medium mit der Überlagerung einer Zugverformung beruht. Diese Zugverformung kann sowohl durch äußere mechanische Lasten als auch durch Eigenspannungen, die bei der Bauteilherstellung oftmals unvermeidbar sind, hervorgerufen werden. Beim Kontakt eines Kunststoffbauteils mit einem spannungsrisss-auslösenden Medium diffundiert dieses in den Kunststoff und stört die Wechselwirkungen zwischen den Makromolekülen. Ihre mechanischen Eigenschaften werden herabgesetzt. Unterliegt das Bauteil nun einer mechanischen Last, werden die Makromoleküle verstreckt und aus dem Molekülverbund herausgelöst. Es entstehen Hohlräume, wodurch das Medium weiter in das Bauteil hineindiffundieren kann und somit auch Schichten im Bauteilinneren beeinflusst. Bei anhaltender mechanischer Belastung führt die mechanische Schwächung des Materials durch das Medium zum Spannungsrisss. Herauszustellen sind an dieser Stelle zwei Effekte, welche bei der Vorhersage der umgebungsbedingten Spannungsrisssbildung mithilfe von Molekulardynamik-Simulationen aufgegriffen werden: zum einen die Herabsetzung der mechanischen Eigenschaften in

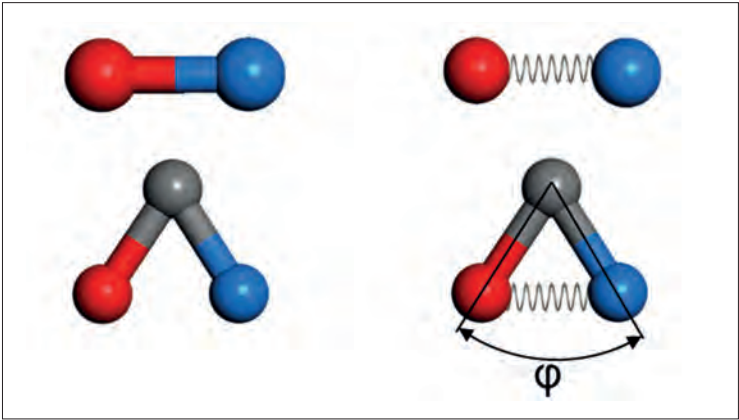


Bild 2: Mechanische Abbildung chemischer Wechselwirkung für Bindungs-Streckung beziehungsweise Biegung mithilfe mechanischer Federn.

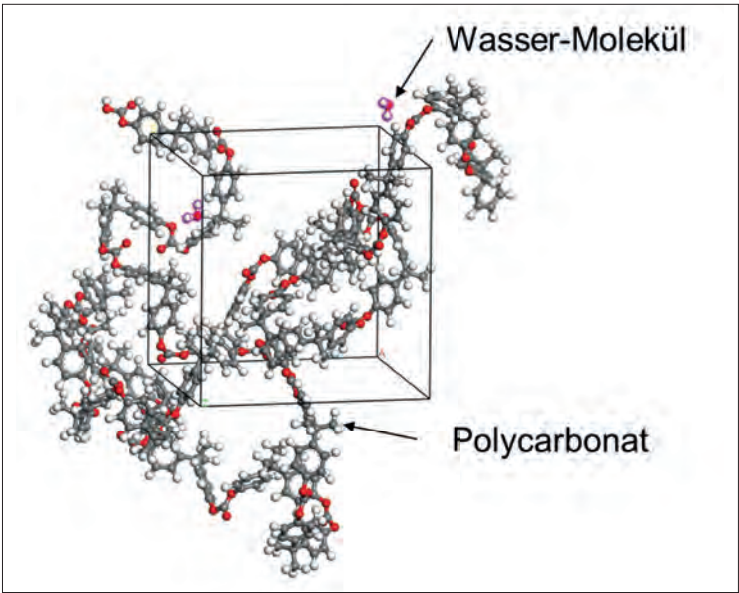


Bild 3: Molekulardynamik-Modell für die Kombination Polycarbonat/Wasser.

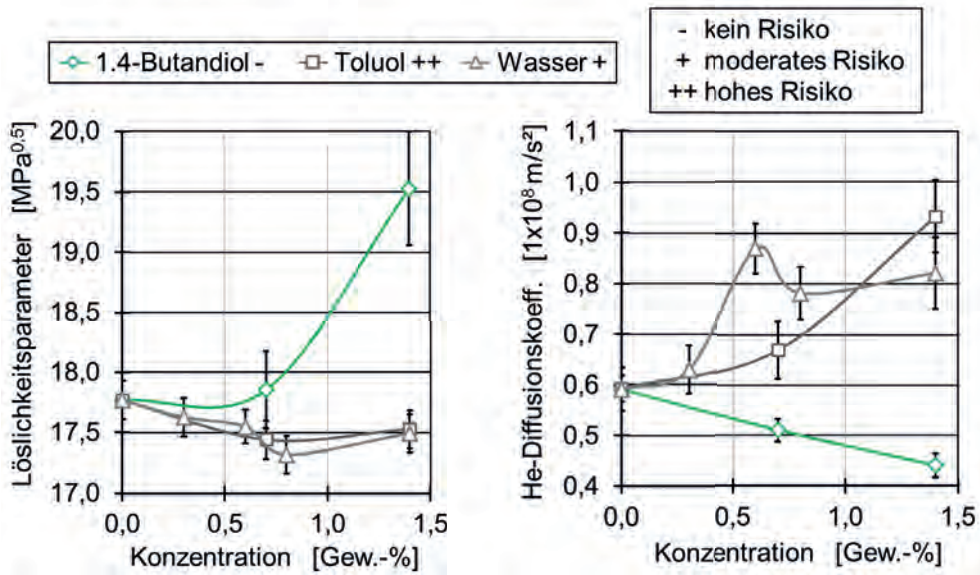


Bild 4: Durch Molekulardynamik-Simulation ermittelte Löslichkeitsparameter und der Helium-Diffusionskoeffizient für verschiedene Medien und deren Konzentrationen am Beispiel von Polycarbonat.

Bild 5: Validierung der Simulationsergebnisse im Labor.
Foto: Peter Winandy

Form einer Schwächung der Wechselwirkungen der Makromoleküle des Kunststoffs und zum anderen die Bildung von Hohlräumen, die auf molekularer Ebene als freie Volumina bezeichnet werden.

Die Molekulardynamik-Simulation

Die Molekulardynamik-Simulation (Molecular Dynamics Simulation, MDS) ist eine Technik zur Berechnung der Gleichgewichts- und Transporteigenschaften eines Vielkörpersystems, wie es ein Makromolekül in seiner Grundstruktur ebenfalls darstellt. Es können mithilfe geeigneter molekular-mechanischer Modelle die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen berechnet und daraus die Bahnkurven, also Trajektorien, der modellierten Moleküle auf atomarer Ebene simuliert werden. Hierbei sind molekulare Wechselwirkungen durch einfache Federgleichungen beschrieben, die in ihrer Art der klassischen Mechanik entsprechen, siehe Bild 2.

Ausgangspunkt einer Molekulardynamik-Simulation ist stets ein durch den Anwender zu definierendes atomares Modell, welches die Realität möglichst detailgetreu innerhalb einer simulativen Versuchszelle abbildet, siehe Bild 3.

Ein solches Modell wurde genutzt, um die Einflüsse der Medien bei unterschiedlichen Konzentrationen auf die Wechselwirkungen der Makromoleküle verschiedener Kunststoffe zu simulieren. Hierbei wurden die bereits in den werkstofftechnischen Grundlagen angesprochenen Indizien für eine Spannungsrissbildung, die Schwächung der Gesamtheit der Wechselwirkungen zwischen dem Makromolekül sowie die Ausbildung freier Volumina untersucht. Die Schwächung der Gesamtheit der Wechselwirkungen kann unmittelbar mithilfe des Löslichkeitsparameters abgeschätzt werden. Er ergibt sich aus der mittels Molekulardynamik-Simulation berechneten Kohäsionsenergiedichte. Die Bildung freier Volumina aufgrund der Anwesenheit von Medien-Molekülen stellt eine größere Herausforderung dar, der sich die Wissenschaftler mit einem simulationstechnischen Trick genähert haben. So gaben sie dem bereits dargestellten Modell Helium-Atome hinzu, deren Bewegung durch das System für die Abschätzung des freien Volumens herangezogen wird. Helium-Atome werden

als inert angenommen, weisen somit keine Wechselwirkung mit den beteiligten Atomen auf. Ihre Bewegung durch das Gesamtsystem ist lediglich von dem Vorhandensein freier Volumina abhängig und würde bei geringem freien Volumen stark eingeschränkt werden. Die untersuchte Größe ist somit der Helium-Diffusionskoeffizient, welcher anhand eben dieser Helium-Atome berechnet werden kann.

Im Rahmen erster Simulationen wurden die drei Kunststoffe Polycarbonat (PC), Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA) untersucht. Es wurden für jeden Kunststoff die Wechselwirkungen bei Anwesenheit jeweils drei unterschiedlicher Medien in unterschiedlichen Konzentrationen simuliert sowie der Diffusionskoeffizient der Helium-Moleküle berechnet, siehe Bild 4.

Es zeigt sich ein deutlicher Einfluss der spannungsrisssauslösenden Medien auf die Eigenschaften des Polycarbonats, erkennbar durch ein Absenken des Löslichkeitsparameters und einen Anstieg des Helium-Diffusionskoeffizienten. Das unterschiedliche Risiko der umgebungsbedingten Spannungsrissbildung verschiedener Medien kann mithilfe von Molekulardynamik-Simulation sehr gut abgebildet werden. Daher ist es für den Bauteilentwickler möglich, eine Abschätzung des Risikos zu treffen, um somit ein vorzeitiges Bauteilversagen zu verhindern. Zukünftig wird dieser Ansatz weiterentwickelt. Dies soll durch die Identifikation weiterer Materialkennwerte, welche mithilfe von Molekulardynamik-Simulationen berechnet werden, gelingen. Auch wird die Übertragbarkeit auf weitere Kunststoff/Medien-Kombinationen überprüft.

Literatur

- [1] Alperstein, D.; Knani, D.; Borchmann, N.; Spekowius, M.; Hopmann, Ch., Prediction of environmental stress cracking in polycarbonate by molecular modeling. *Polymers for Advanced Technologies* 25 (2014) 12, S. 1433-1438.
- [2] Hopmann, Ch.; Schlenk, C.; Schöngart, M.; Dahmann, R.; Standfuß-Holthausen, S.; Borchmann, N.; Alperstein, D., Alterung von Kunststoffen – modellieren und beschleunigt prüfen. 28. Internationales Kolloquium Kunst-

stofftechnik: Integrative Kunststofftechnik 2016. Bd. 28. Aachen: Shaker Verlag, 2016 – ISBN 978 3 8440 4033 3, S. 17/1-37.

- [3] Hopmann, Ch.; Wolf, A.; Koch, S.; Alperstein, D., Standfuß-Holthausen, S., Medieneinfluss auf Kunststoffe analysieren und modellieren. 29. Internationales Kolloquium Kunststofftechnik: Kunststoffindustrie 4.0, Aachen: Shaker Verlag, 2018 – ISBN: 978-3-8440-5609-9, S. 575-612.





Autoren

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Christian Hopmann ist Inhaber des Lehrstuhls für Kunststoffverarbeitung und Leiter des Instituts für Kunststoffverarbeitung (IKV) in Industrie und Handwerk an der RWTH Aachen.

Simon Koch, M. Sc., ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Kunststoffverarbeitung.

Dr.-Ing. David Alperstein forscht am ORT Braude College, Israel.
