Keine Trauminsel für Kunststoffe

ENTSCHEIDER-FACTS

Für Anwender

- Neue Produkte müssen in immer kürzerer Zeit gemeinsam mit dem Anwender entwickelt werden, ohne dass die Entwicklungskosten dadurch ansteigen.
- Die statistische Versuchsplanung kann helfen, vielfältige Anforderungen auf einmal zu berücksichtigen; die Anzahl der Experimente und somit die Kosten werden reduziert, ohne die Genauigkeit der Ergebnisse zu beeinträchtigen.
- Moderne Computerprogramme sind einfach anzuwenden und setzen keine Statistik-Kenntnisse voraus.
- Die statistische Versuchsplanung unterstützt unter anderem die Optimierung von Kunststoffprodukten, die Formulierung von Klebstoffen oder Arzneimitteln sowie die Entwicklung chemischer Syntheserouten.

OPTIMIEREN WIE GESCHMIERT

Statistische Versuchsplanung beschleunigt Optimierung von Kunststoffprodukten Polyamide werden vielfältig eingesetzt: Zum Beispiel für Kabelummantelungen, pneumatische Schläuche, als Schutzfilm oder Verpackung. Verlangt werden immer neue Materialien, die eine Vielzahl an Anforderungen erfüllen. Und diese neuen Produkte sollen in immer kürzerer Zeit gemeinsam mit dem Anwender entwickelt werden – „Simultaneous Engineering" lautet das Stichwort. Höhere Preise als zuvor möchte dafür dennoch niemand zahlen.

Design und Entwicklung neuer Materialien basieren normalerweise auf schon existierenden Chemikalien und Prozessen. Um die unterschiedlichen Anforderungen unter einen Hut zu bekommen, eignet sich die statistische Versuchsplanung. Das Werkzeug hilft, die Anzahl der Experimente und somit die Kosten zu reduzieren, ohne die Genauigkeit der Ergebnisse zu beeinträchtigen. Mit Hilfe moderner Computerprogramme – zum Beispiel der Versuchsplanungssoftware Stavex – kann diese Technik auch ohne umfangreiche Statistik-Kenntnisse eingesetzt werden.

Autoren

Dr. Georg Stöppelmann, Gruppenleiter F&E, Ems-Chemie

Dr. Stefanie Feiler, Beraterin in angewandter Statistik, Aicos Technologies

Dr. Isabelle Giraud-Zindy, Marketing & Vertrieb, Aicos Technologies

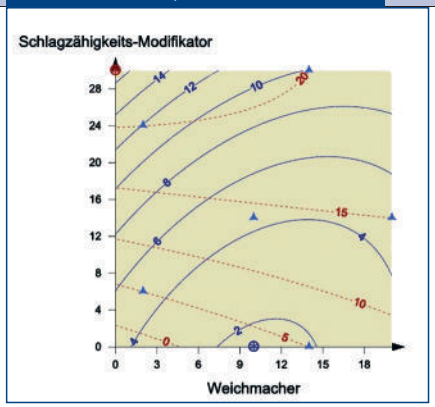
Polyamid im Offshore-Schlauch

Ein Anwendungsbeispiel ist die Entwicklung eines Schlauchs für den Offshore-Einsatz. Bei großen Schläuchen mit verschiedenen metallischen Komponenten werden Polyamide als Innenschicht verwandt. Die Polyamidschicht ist in einem großen Temperaturbereich – von -40 bis 80 °C –, Rohöl, Chemikalien, Wasser, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Kohlendioxid sowie zusätzlich mechanischen Belastungen und Druck ausgesetzt. Auf Grund der hohen Investitionskosten sollte eine Ölpipeline eine lange Lebensdauer haben. Ausgehend von diesen Anforderungen wurden die Haupteigenschaften für diese Materialien festgelegt: Ein geringes Aufquellen in Rohöl, Formbeständigkeit, hohe Schlagzähigkeit bei tiefen Temperaturen, gute Biegsamkeit.

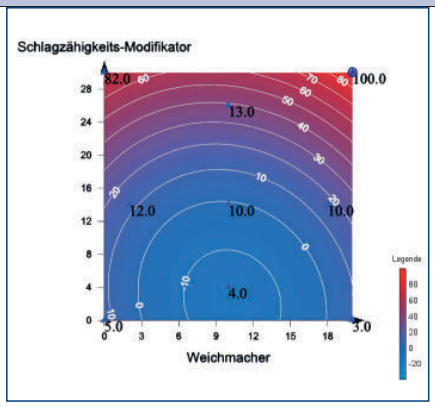
In der Versuchsplanungstheorie wird die Welt in zwei Kategorien eingeteilt: einerseits die Faktoren, andererseits die Zielgrößen oder -variablen. Wenn die ersteren Einfluss auf die Letzteren haben, dürfen sie „Einflussfaktoren" oder „wichtige Faktoren" genannt werden. Dies bedeutet, dass die Zielgrößen ihrem Gesetz – oder „Modell" – folgen. Ziel ist, diese Einflussfaktoren zu identifizieren, die Modellparameter zu schätzen und die beste Faktoreinstellung zu finden.

Diese drei Operationen werden von Stavex automatisch durchgeführt. Allerdings unterscheidet die Software drei Stufen: Screening, Modellierung und Optimierung. Je weniger Faktoren mit einzubeziehen sind, desto genauer kann das Modell geschätzt werden. In diesem Fall aber ist der Prozess genügend gut bekannt, und die Einflussfaktoren können auf wenige eingeschränkt werden. Das heißt, dass nur die Optimierungsphase vorgeschlagen wurde. Drei Zielvariablen wurden betrachtet: Aufquellen in einer Öl-/Salzwassermischung, Schlagzähigkeit bei -40 °C und die Lebensdauer in einer Öl-/Salzwassermischung bei 120 °C.

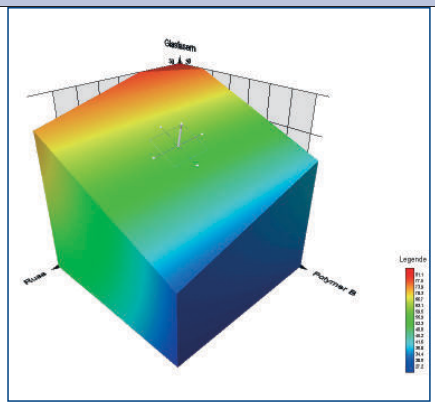
Polyamide können auf Basis von Aminosäuren, Laktamen, Diaminen und Dicarbonsäuren hergestellt werden, wobei ihre Struktur teilweise kristallin oder amorph sein kann. Das Spektrum der Eigenschaften wird durch das Verhältnis von Amid- zu Methylen-Gruppen bestimmt. Dieses Verhältnis beeinflusst die Anzahl an Wasserstoffbrücken, die Wasseraufnahme, den Schmelzpunkt, die



Kaltschlagzähigkeit (gestrichelt) und Quellung: Die jeweiligen optimalen Zusammensetzungen sind durch Sternchen markiert



Kaltschlagzähigkeit (KJ/m²): Die in den Versuchen benutzten Faktorkombinationen sind durch blaue Dreiecke gekennzeichnet



Fließlänge gegenüber drei Faktoren (Ruß, Polymer B und Glasfasern)

Dichte und die chemische Stabilität. Innerhalb der Vielzahl möglicher Monomerkombinationen zeigen Polyamid 11 und Polyamid 12 eine gute Ausgewogenheit dieser Eigenschaften. Daher wurde Polyamid 12 als Grundpolymer ausgewählt. Die anderen Einflussfaktoren sind Viskosität, Stabilisierung und der Gehalt an Weichmacher und Schlagzähigkeits-Modifikator. Hier ist der Variationsspielraum bei der Viskosität durch das Extrudierverfahren eingeschränkt.

Im Endeffekt basiert das erste Modell für die statistische Versuchsplanung auf einem Variationsbereich für Weichmacher von 0 bis 20 %, für Schlagzähigkeitsmodifikator von 0 bis 30 % und einem organischen oder anorganischen Stabilisierungssystem. Der Vorschlag der Software ist ein pentagonaler Plan mit zwölf Versuchen. Aus diesen zwölf verschiedenen Materialien wurden im Spritzgussverfahren Prüfkörper hergestellt, die dann in einem Autoklaven mit einer Öl-/Salzwasser-Mischung bei 120 °C gelagert wurden. Am Anfang und nach jedem Entfernen von Prüfkörpern wurde der Autoklav stickstoffinertisiert.

Dieser erste Versuchsdurchlauf ergab die folgenden Resultate: Lebensdauer, Aufquellen und Schlagzähigkeit hängen nicht vom chemischen Stabilisierungssystem ab. Die optimale Lebensdauer von zirka 3 000 Stunden erhält man bei einer mittleren Menge an Weichmacher und einem hohen Gehalt an Schlagzähigkeits-Modifikator. Das Optimum für die Schlagzähigkeit in der Kälte liegt bei 24 kJ/m^2, bei 30 % Modifikator und ohne Hinzufügen von Weichmachern (Bild S. 90 links). Im Gegensatz hierzu erhält man die geringste Quellung, wenn 10 % Weichmacher und dafür kein Schlagzähigkeits-Modifikator enthalten sind.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde ein zweiter Versuchsplan erstellt, wobei die Variationsbereiche für den Weichmacher und den Modifikator beibehalten wurden. Hierbei wurde ein zentral-zusammengesetzter Plan ausgewählt, der aus neun Versuchen besteht, wobei nun die Schlagzähigkeit in der Kälte, die Lebensdauer, Aufquellen (gewünschter Zielwert: 0 %), Längenänderung und Zugfestigkeit als Zielgrößen untersucht wurden. Die Testbedingungen waren die gleichen wie im ersten Versuchsplan. Das Optimum für Lebensdauer und Schlagzähigkeit in der Kälte wurde jeweils bei 30 % an Modifikator erhalten, wobei die Lebensdauer ohne Hinzufügen von Weichmacher höher ist. Im Gegensatz hierzu wurden für optimale Werte für das Aufquellen, die Längenänderung und die Zugfestigkeit jeweils ein mittlerer Gehalt an Weichmacher und Modifikator benötigt. Die Anpassungsgüte der mathematischen Modelle war sehr gut, mit Ausnahme der Schlagzähigkeit, bei der nur eine mittelmäßige Anpassung erreicht wurde. Um diese gegenläufigen Ergebnisse zusammenzufassen, muss das beste Produkt für eine derartige Offshore-Pipeline einen Kompromiss zwischen den Gehalten an Schlagzähigkeits-Modifikator und Weichmacher bieten (Bild S. 90 mitte).

Diesen Kompromiss hätte man in der Software mit der Wünschbarkeitsfunktion sehr gut beschreiben können. Diese berechnet sich aus dem geometrischen Mittel ausgewählter Zielgrößen. Je näher die Zielgrößen an ihren Sollwerten liegen, desto mehr nähert sich die Wünschbarkeitsfunktion dem Wert eins an. So kann man einfach den besten Kompromiss ausfindig machen: Es reicht, die Faktoreinstellung zu wählen, der der höhere Wünschbarkeitswert entspricht.

Ein Polyamid für Kraftstoffversorgungsanlagen

Kraftstoffversorgungsanlagen erfordern hochleistungsfähige Materialien, die der Alterung des Kraftstoffs bei Temperaturen von 60 bis 100 °C, mechanischer Belastung und Schlageinwirkungen bei -40 °C widerstehen. Im Falle von Polyamiden sollen sie außerdem eine gute Verarbeitungsfähigkeit aufweisen, um alle Konstruktionen von Anschlussstücken und Kraftstofffiltern zu erlauben.

Zur Optimierung dieser Eigenschaften wurden die folgenden Einflussparameter identifiziert: Polyamid-Typ, Menge an Glasfasern und Ruß sowie Addition eines zweiten Polymers. Die Zielgrößen waren der elektrische Widerstand vor und nach Kraftstofflagerung, Schlagzähigkeit und die Fließlänge der Polymer-Schmelze. Der erhaltene Versuchsplan war ein Box-Behnken-Plan mit 13 Versuchen, wobei die Anteile an Glasfasern von 20 bis 30 %, an Ruß von 17 bis 20 % und an zusätzlichem Polymer von 0 bis 15 % variieren konnten. Das Polyamid, welches als Grundsubstanz ausgewählt wurde, weist eine sehr gute Stabilität gegenüber vielen Chemikalien, die im Automobilbereich eingesetzt werden, auf.

Die besten Werte für den elektrischen Widerstand erhielt man bei einem Anteil von 25 bis 30 % an Glasfasern, 18 bis 19 % an Ruß und 10 bis 15 % an zusätzlichem Polymer. Jedoch war hier die Anpassungsgüte nur moderat bis gut. Die Variablen Schlagzähigkeit in der Kälte und Fließlänge zeigen ebenfalls ein Optimum für diese Gehalte an Glasfasern und Ruß (Bild S. 90 rechts). Hohe Werte für Schlagzähigkeit in der Kälte verbieten den Zusatz eines weiteren Polymers, aber für eine hohe Fließlänge wird 15 % zusätzliches Polymer benötigt. Für diese beiden Variablen ist die mathematische Anpassungsgüte jeweils sehr gut.

Diese Anwendung führt zu ähnlichen Schlussfolgerungen wie die zuvor beschriebene. Es ist nicht möglich, ein Optimum zu finden, das alle Variablen gleichermaßen berücksichtigt, obschon die Wünschbarkeitsfunktion eine klare Darstellung des Kompromisses geben könnte. Aber die statistische Versuchsplanung liefert ein Polyamid-Rezept, das einen sicheren Langzeitgebrauch erlaubt. ■

KONTAKT www.chemietechnik.de

Weitere Infos CT 633