

---

# Erfassung und Bewertung der Eigenschafts- veränderungen bei Labor- und Freibewitterung

Harald Oehler, Ingo Alig, Dirk Lellinger

---

Kontakt:

Harald Oehler

Fraunhofer LBF

Tel.: +49 6151 705-8669

E-Mail: [harald.oehler@lbf.fraunhofer.de](mailto:harald.oehler@lbf.fraunhofer.de)

# Erfassung von Eigenschaftsveränderungen

## Standardmethoden

### ■ Anwendungsnahe Methoden

- Farbe & Glanz, Haze
- Gitterschnitt, Tack-Tests, usw.
- Zugprüfung, Impacttests (Bruchmechanik)
- Lichtmikroskopie, REM

### ■ Labormethoden

- Dyn.-mech. Analysen
- Kalorimetrie
- Thermogravimetrie / Sorption
- GPC, HPLC, 2D-LC uvm.
- FTIR- und Raman-Mikroskopie



# Erfassung von Eigenschaftsveränderungen

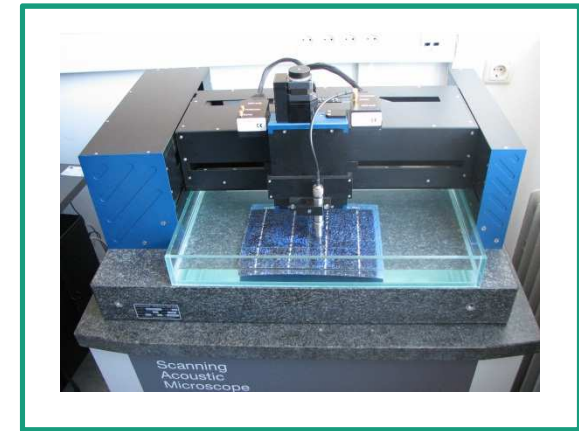
Ultrasonic sensors



Unilateral NMR



Scanning acoustic microscopy

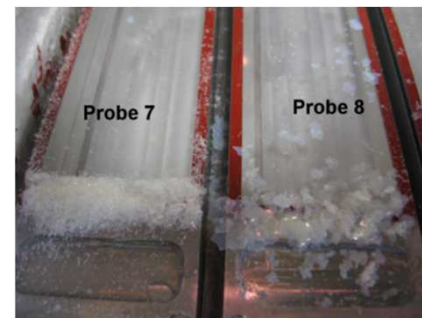
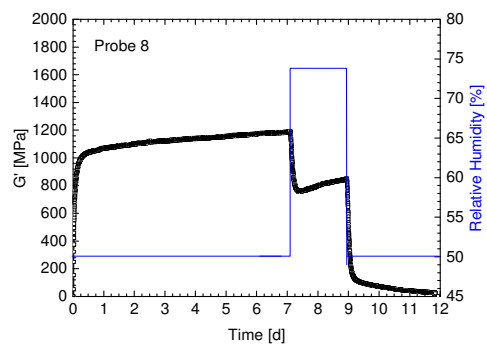
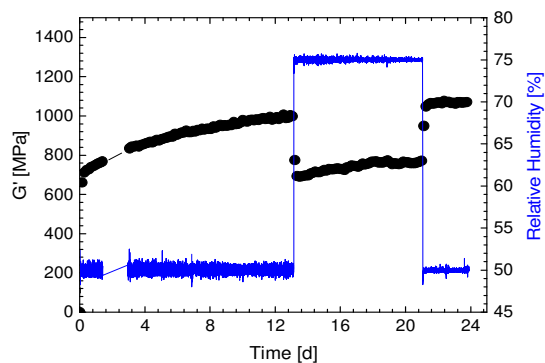


- In-situ monitoring of simulated weathering
- Influence of liquid media and humidity
- Ageing and failure mechanisms
- Methods for failure detection and model development

# Ultraschall

## Auswirkungen von Sorption/Desorption

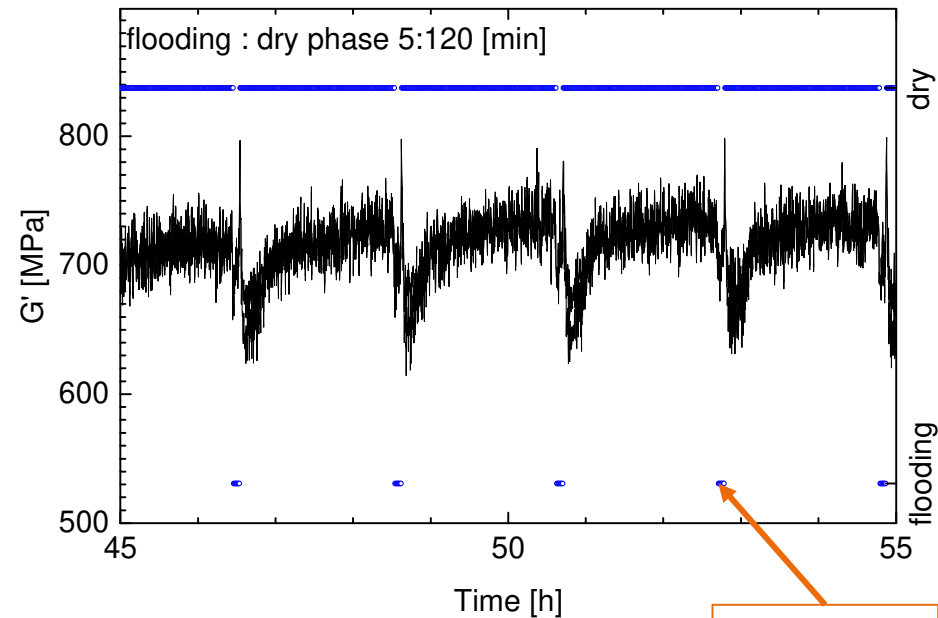
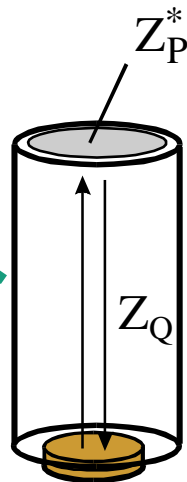
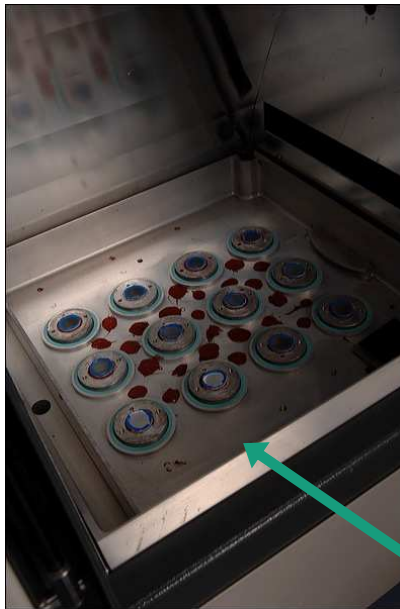
Film formation, swelling and drying of print colors



**Hygroscopic stress is an important factor for durability.**

# Ultraschall Inline-Verfolgung von Moduländerungen

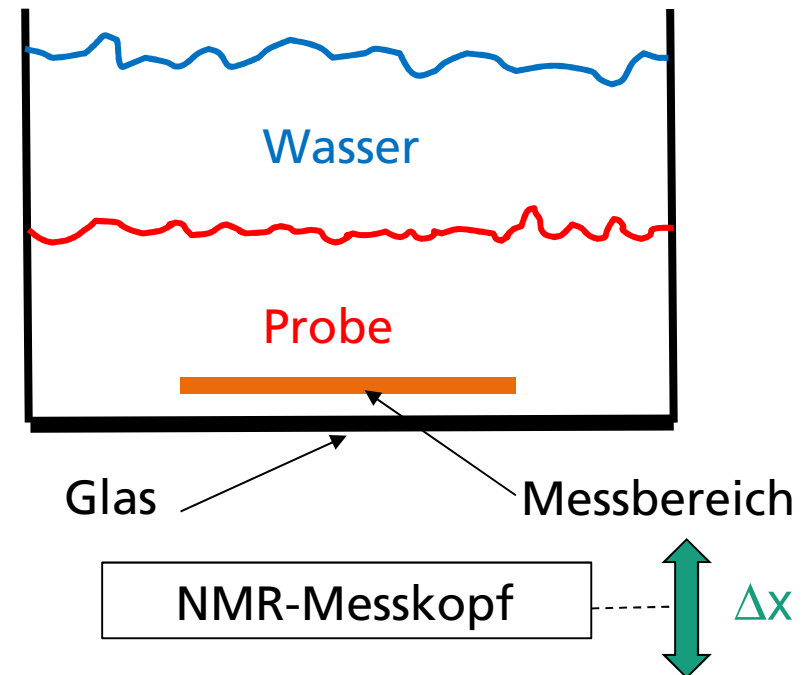
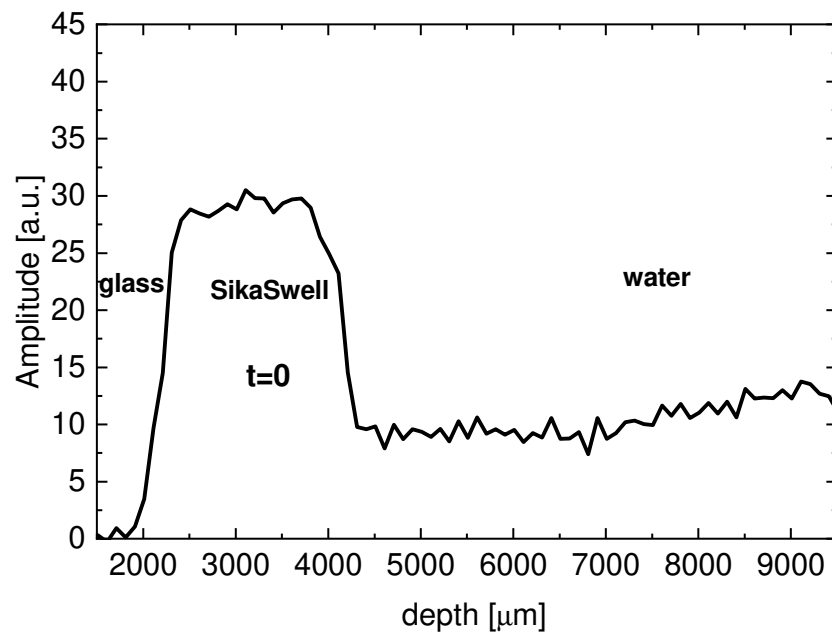
**Need for simulated weathering cycles  
considering the characteristic times of water diffusion**



$$x_e = \sqrt{\frac{DT}{\pi}}$$

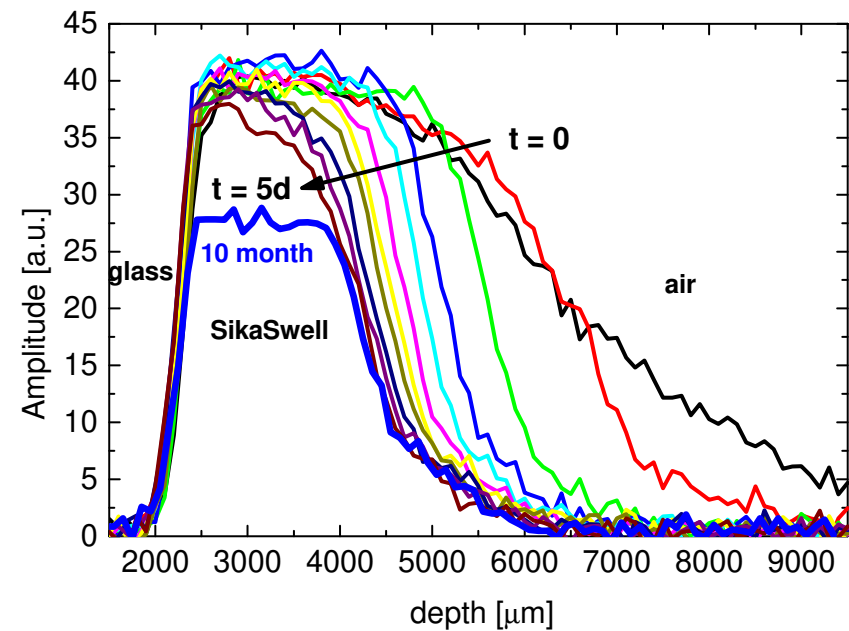
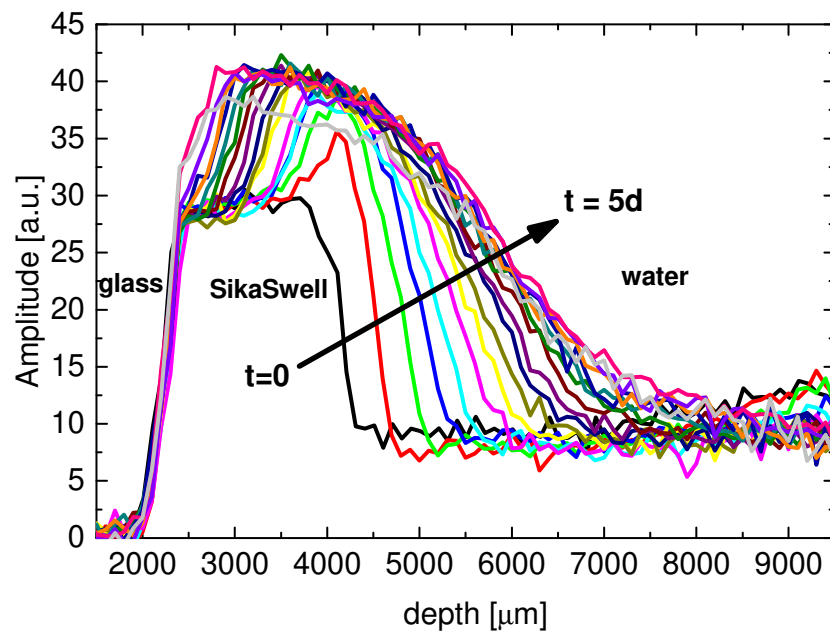
$$D = 1.6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$$

# Niederfeld-NMR Profiling: Quellung und Trocknung

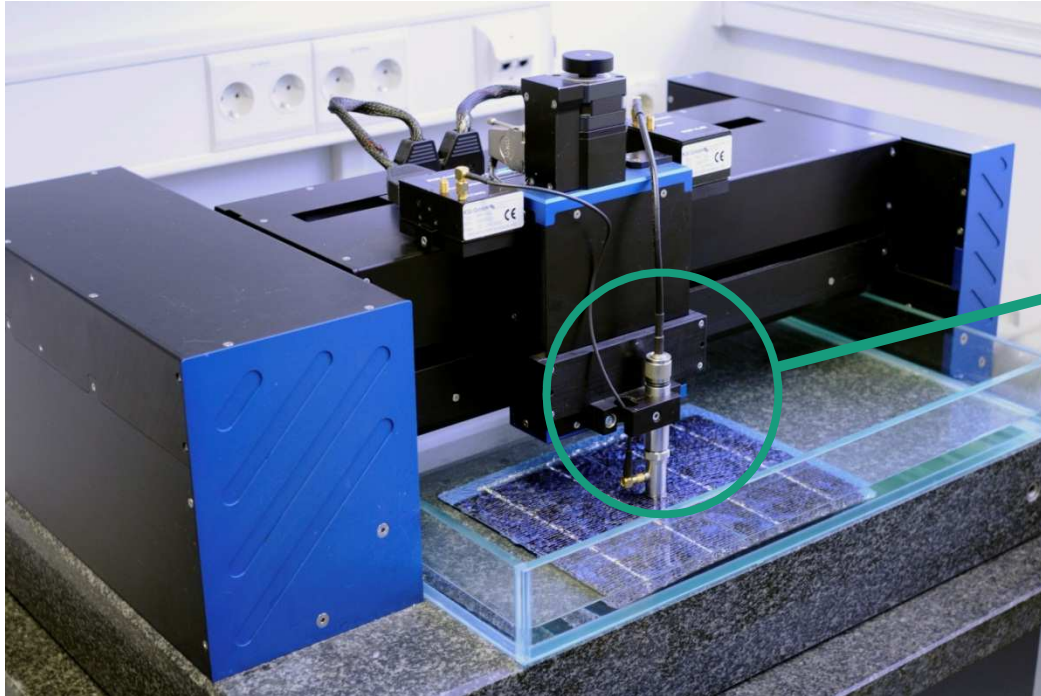


# Niederfeld-NMR Profiling: Quellung und Trocknung

**Need for simulated weathering cycles  
considering the reversibility / hysteresis of swelling processes**



# Ultraschallmikroskopie



„Evolution II“, PVA TePla A.S.



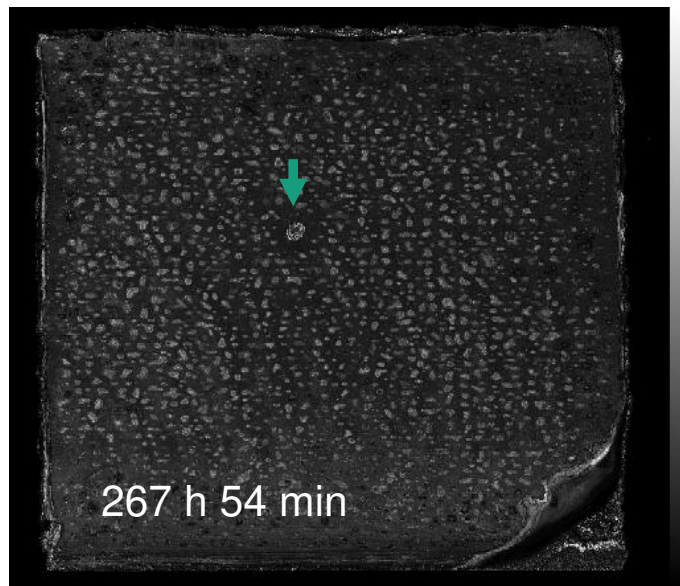
US transducer:  $f = 150$  MHz  
sample: solar cell



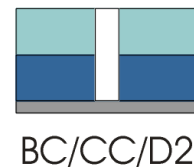
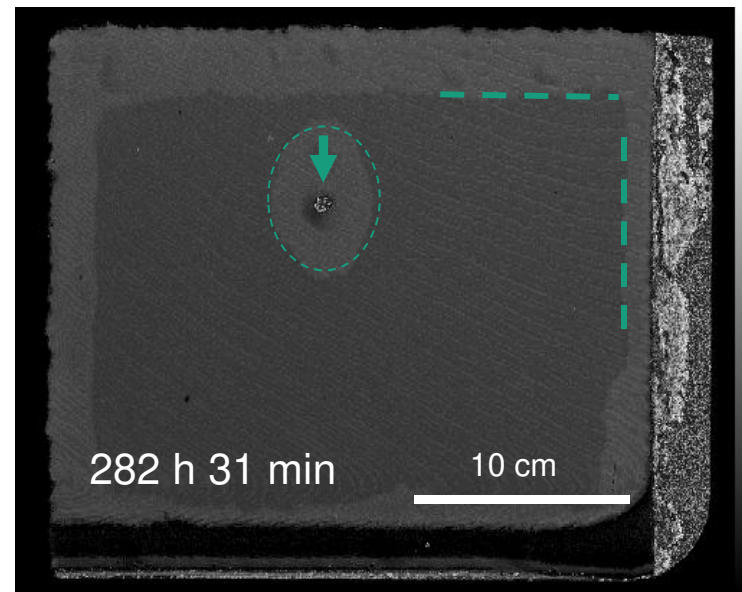
# Ultraschallmikroskopie

## Multi Layer Coatings: Einfluss der Schichtstruktur

Base coat (BC) on steel substrate  
*with hole*



Clear coat (CC) and base coat (BC)  
on steel substrate *with hole*

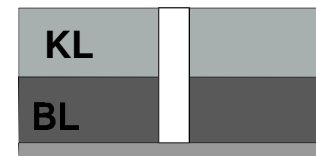
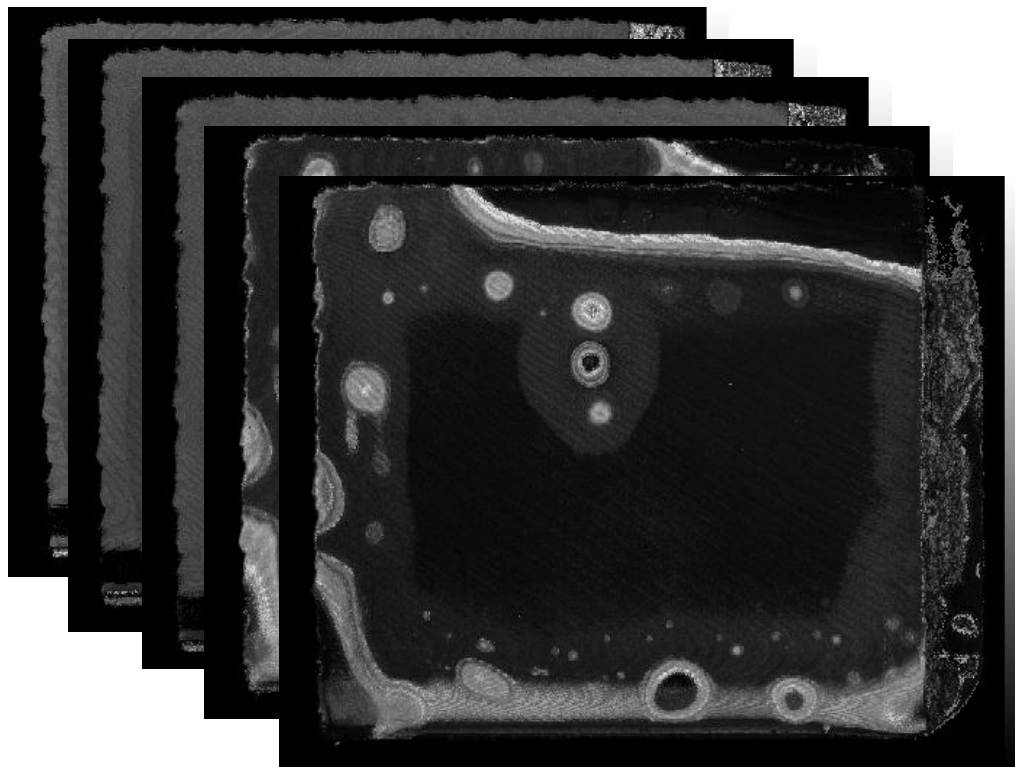


Harrison solution @ RT:  
5g/l NaCl and 35g/l  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

# Ultraschallmikroskopie

## Multi Layer Coatings: Einfluss der Schichtstruktur

Clear Coat (KL) / Base Coat (BL) / Steel Substrate, Hole (down to substrate)



# Ultraschallmikroskopie

## Multi Layer Coatings: Migration / Delamination

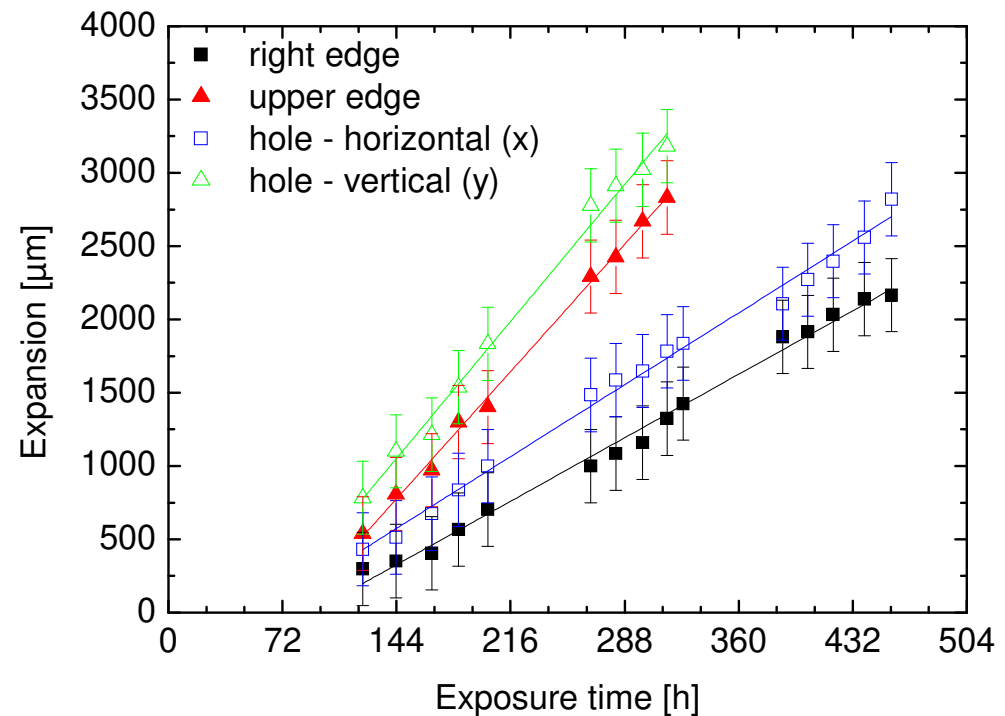
- Linear growth with time
- Non Fickian
- Self-accelerated process
- Anisotropic growth
- Induction time

**Time resolved measurements allow drawback to ageing and failure mechanism**

$$x = v_{disb} (t - t_0)$$

$$v_{mig}^x = 1.8 \cdot 10^{-3} \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$$

$$v_{mig}^y = 3.5 \cdot 10^{-3} \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$$



# Erfassung von Eigenschaftsveränderungen Alterungsmechanismen

## ■ Physical mechanisms

- Heat transport and generation
- Mechanical treatment (strain, stress, pressure...)
- Changes in crosslink density and degree of polymerization
- Water/solvent diffusion and sorption
- Oxygen permeation
- Additive migration

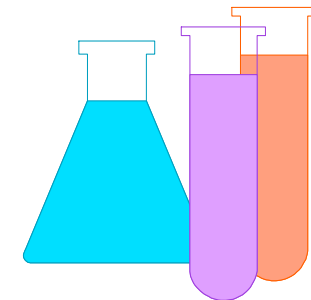


Source: Atlas



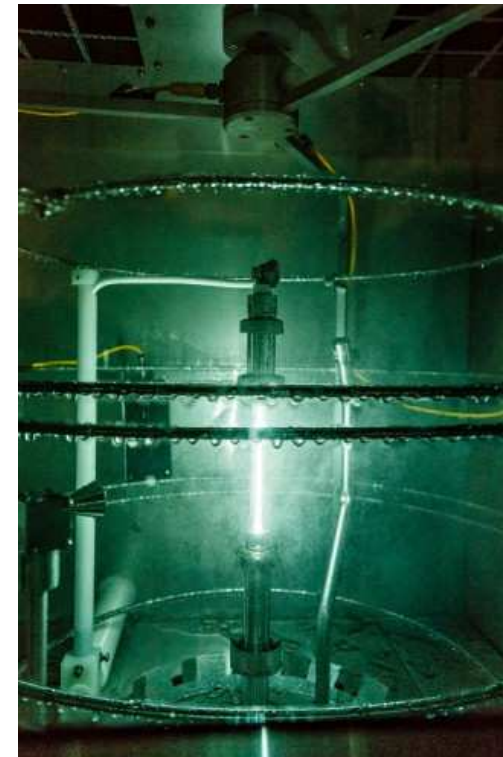
## ■ Chemical mechanisms

- Oxidation reactions (thermo-oxidative, photoinitiated ...)
- Chain scission, hydrolysis and reduction of crosslink density
- Postcuring and polymerization
- Development of an intrafilm oxidation zone
- Effect of stabilizers (UV/light absorbers, HALS ...)



# Künstliche Bewitterung: Grenzen der Aussagekraft?

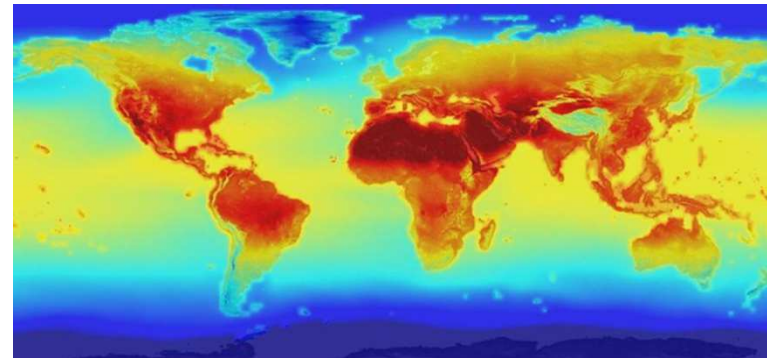
- Ziel der künstlichen Bewitterung ist die **Prüfung** der Bewitterungsbeständigkeit **in möglichst kurzer Zeit**.
- Entwicklung von Bewitterungszyklen über Jahrzehnte mit dem Ziel der Beschleunigung
- **Mangelhafte Korrelation** zwischen Frei- und Kurzzeitbewitterung trotz moderner Geräte
  - Produkte versagen unerwartet früh
  - Unnötig lange Kurzzeitbewitterung



# Ursachen für unzureichende Aussagekraft

- Einschlägige Normen bilden Klima in Florida und Arizona nach

- Florida  
(subtropisch): heiß, feucht
- Arizona  
(Wüstenklima): heiß, trocken



- Annahme:

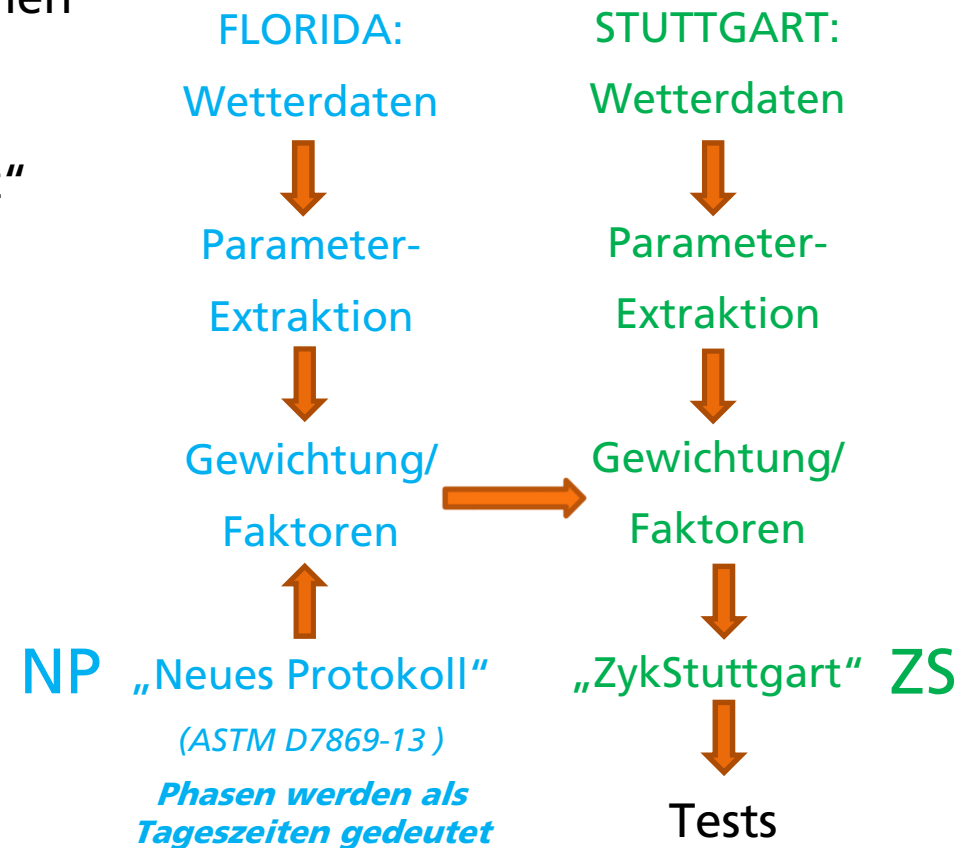
Extrembedingungen sichern alle Klimazonen ab.

- Bewitterungszyklen sind auf schnelle Schädigung optimiert:

- Lange Strahlungsperioden → zu trockene Bedingungen
- Kurze Feuchtperioden → keine „natürliche“ Durchfeuchtung
- Keine Dunkelperioden → lange charakteristische Zeitkonstanten nur schwach berücksichtigt

# Lösungsansatz: Projekt „ZykSigma“

- Entwicklung von standortspezifischen Bewitterungszyklen
  - kühlgemäßigte Klimazone  
→ für Stuttgart „ZykStuttgart“
- Zu berücksichtigen sind
  - UV-Strahlung
  - Temperatur
  - Feuchtigkeit
  - Wetterdaten
  - Materialeigenschaften



Kooperation zwischen Fraunhofer LBF und IPA

# Analyse von Wetterdaten Standorte

## Atlas Weathering Services Group („Atlas“)

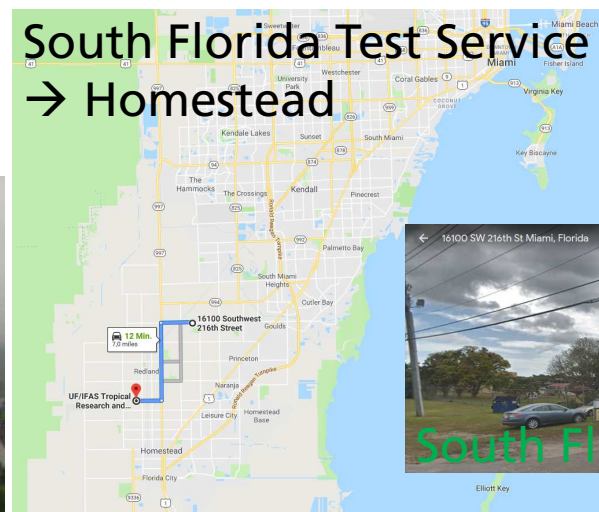
- Miami, Florida

## Florida Automated Weather Network („Homestead“)

- Homestead, Florida

## Deutscher Wetterdienst („Stuttgart“)

- Stuttgart-Schnarrenberg



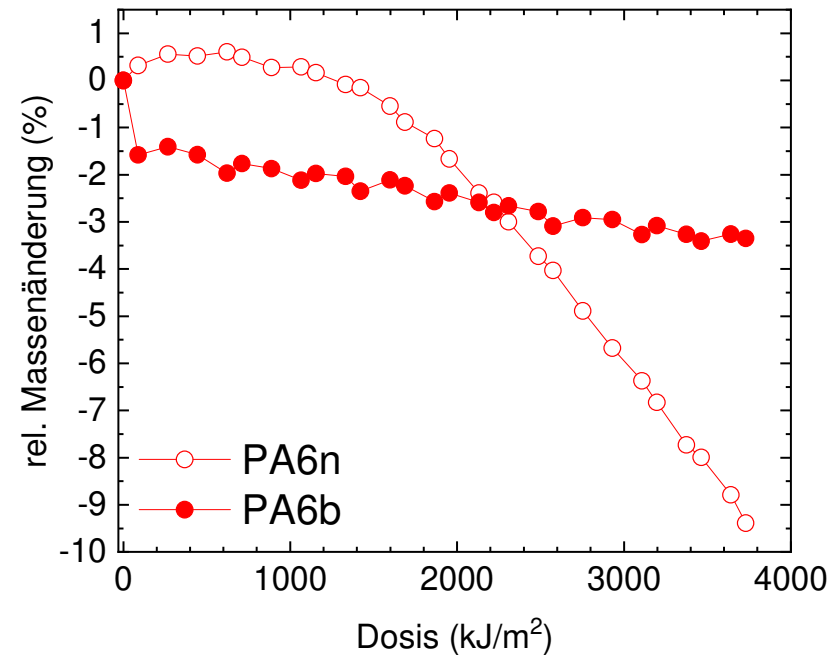
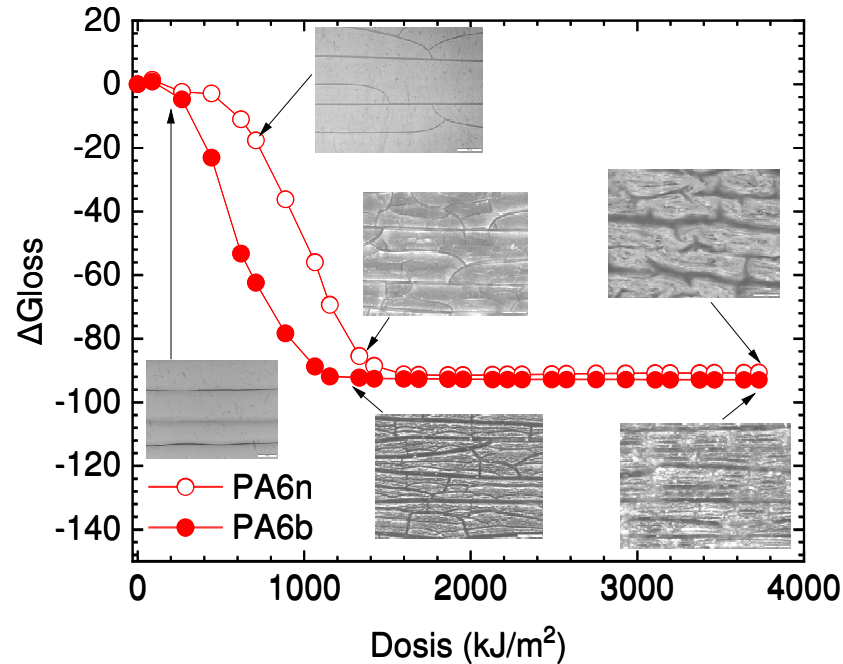


# Materialien

	<b>PBT (n/b)</b>	<b>PA6 (n/b)</b>	<b>PS</b>	<b>PC</b>
T <sub>g</sub> nass: T <sub>g</sub> trocken:	46 °C 51 °C	-25 °C 59 °C	99,6 °C 100,3 °C	145 °C 146 °C
Sorption H <sub>2</sub> O	0,5 %	9 %	<0,1 %	0,3 %
Mechanismus	teilkristallin	teilkristallin	amorph	amorph
Photolyse	✓	✓	✓	✓
Photooxidation	✓	✓	✓	✓
Thermische Degradation	✓	✓	✗	✗
Thermooxidation	✓	✓	✗	✗
Hydrolyse	✓	✓	✗	✓
Nachkristallisation	✗	✓	✗	✗
Nachvernetzung	✗	✓	✗	✗
Zersetzung	✓	✓	✓	✓

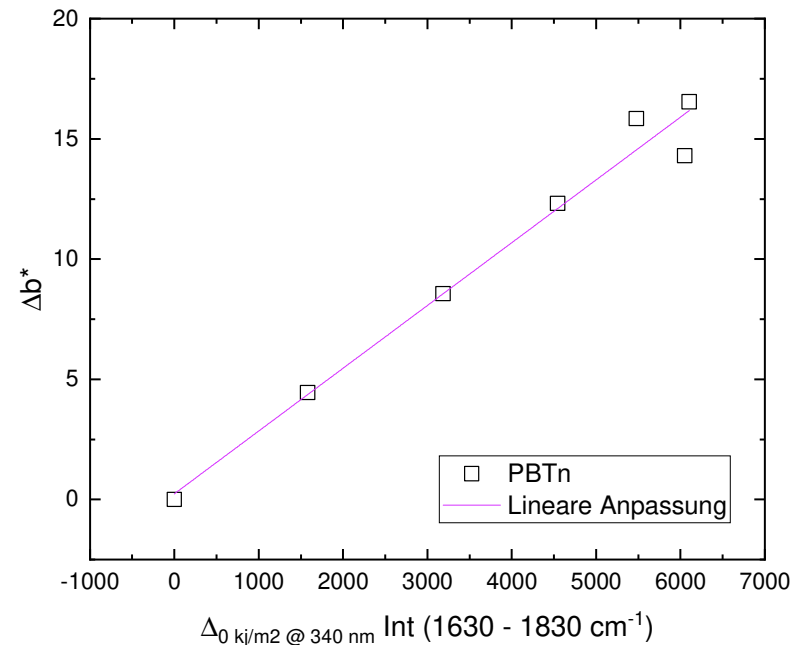
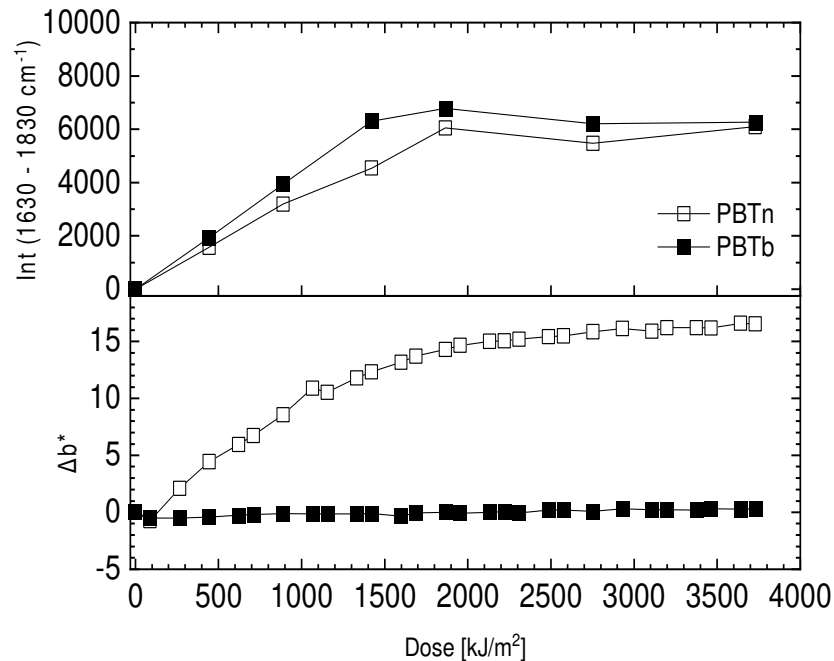
# Bewitterung „Neues Protokoll“: Polyamid Glanzmessung und Lichtmikroskopie

*Erste Risse*  
PA6b: 266 kJ/m<sup>2</sup>  
PA6n: 622 kJ/m<sup>2</sup>



- Glanzabfall durch Rissbildung
- PA6n: Starke Massenabnahme durch Rissbildung begünstigt?

# Bewitterung „Neues Protokoll“: Polybutylenterephthalat FTIR und Vergilbung



- Carbonylindex und Vergilbung von PBT (natural) korrelieren
- Höhere Carbonylwerte für PBT (black), da FTIR oberflächensensitiv
- Carbonylindex stabil ab 2000 kJ/m²: Sekundäre Oxidationsreaktionen führen möglicherweise zu nicht-IR-aktiven Gruppen

# Zusammenfassung

- Erfassung und Bewertung
  - Zeitaufgelöste Materialuntersuchungen erlauben Rückschlüsse auf die Versagensmechanismen
  - Methodenauswahl passend zum Versagensmechanismus wählen
  
- Vergleich „Labor- und Freibewitterung“
  - Bei primär photo-oxidativ abbauenden Materialien verläuft die Degradation für beide Bewitterungsprotokolle ähnlich
  - Für einige Materialeigenschaften und Materialien ist die Korrelation zwischen Freibewitterung und dem neu entwickelten „Zyklus Stuttgart“ besser als für das „Neue Protokoll“ (ASTM D7869-13 )

Kontakt:  
Harald Oehler  
Fraunhofer LBF  
Tel.: +49 6151 705-8669  
E-Mail: harald.oehler@lbf.fraunhofer.de