



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna | Austria

DIPLOMARBEIT

Master Thesis

Titel der Diplomarbeit:

„Einfluss von Stabilisatoren auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften des Polypropylens während der Alterung“

Angestrebter akademischer Grad:

Diplom-Ingenieur (Dipl.-Ing.)

Unter der Leitung von

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Vasiliki-Maria Archodoulaki

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

E308 – Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie

Verfasser:

**Amir Ahmadi, BSc
01228891**

Wien, 02/2020

Dekan: Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Paul Heinz Mayrhofer

Prüfungskommission:

Vorsitzende: Assoc. Prof. Mag.rer.nat. Dr.techn. Golta Khatibi Damavandi

Betreuerin: Ao.Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Vasiliki-Maria Archodoulaki

Zweiter Prüfer: Senior Scientist Dipl.-Ing. Dr.techn. Thomas Koch

Selbstständigkeitserklärung

Ich bestätige hiermit, dass ich die vorstehende Diplomarbeit selbstständig angefertigt, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt und sowohl wörtliche als auch sinngemäß verwendete Textteile, Grafiken oder Bilder kenntlich gemacht habe. Diese Arbeit ist in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt worden.

Wien, am 01.06.2020

Ort, Datum



Unterschrift

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Masterarbeit unterstützt und motiviert haben.

Zuerst gebührt mein Dank Frau **Ao.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr.mont. Vasiliki-Maria Archodoulaki**, die meine Masterarbeit betreut und begutachtet hat. Für die hilfreichen Anregungen und die konstruktive Kritik bei der Erstellung dieser Arbeit möchte ich mich herzlich bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Herrn **Senior Scientist Dipl.-Ing. Dr.techn. Thomas Koch, Univ.Ass. Dipl.-Ing. Erdal Karaagac, Fachob.Insp. Gerhard Kern** und **Stefan Zellhofer**, ohne die diese Arbeit nicht entstehen hätte können. Mein Dank gilt ihrer Informationsbereitschaft und ihren hilfreichen und interessanten Antworten auf meine Fragen.

Meiner Freundin danke ich besonders für den starken emotionalen Rückhalt über die Dauer meines gesamten Studiums.

Ich bedanke mich herzlich bei meinem Mentor Herrn Manfred Stanek (CEO Greiner Packaging International) und ein großes Dankeschön geht an meine Arbeitgeber Herrn Mag. Markus Gimpl und Manfred Lang, die mich während des Studiums und der Anfertigung dieser Masterarbeit unterstützt und motiviert haben.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir mein Studium durch ihre Unterstützung ermöglicht haben und stets ein offenes Ohr für meine Sorgen hatten.

Abstract

As part of a research project, this submitted work will cover the topic "Aging of Plastics", since the influence of oxidation and UV stabilizers on the thermal and mechanical properties of the polypropylene are checked. The consequences and the thermo-oxidative stability of the various additives and stabilizers in different concentrations on polypropylene were checked. Then the thermo-oxidative resistance of used additives on polypropylene was tested. Hereby, the influence of antioxidants on the aging of PP will be examined. For aging, all samples with different additive contents are stored in ovens for up to 90 days at 120°C, 135°C, and 150°C.

In this work, Irganox 1010 was used as primary antioxidant and oxidation stabilizer, as well as Tinuvin 770 as UV-stabilizer. Both were admixtures by a mini-Extruder, the samples and the tensile bars were produced. A tensile test as mechanical test, as well as differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) in air/nitrogen atmosphere and oxidation induction time (OIT) as thermal analysis were performed.

An optical observation showed the change of colors, deformations, and surface texture of the samples. Both the decrease in the concentration of stabilizers as a function of time and a change in the stabilizers, as well as a change in the chemical structure of the polypropylene in FTIR spectroscopy could be observed.

The results showed in the DSC the change in the thermal properties of PP. The OIT shows a calibration curve for the concentrations of the stabilizers at the start time before the samples were outsourced. The OIT curve is linear and shows a decrease in concentration over the removal time. To measure the reduction and the mass change in the polypropylene over time and/or temperature a TGA was used. Here, OIT and TGA analysis showed earlier degradation of additive and the PP during aging. The tensile tests showed embrittlement, cracking, and loss of strength during aging.

Kurzfassung

Im Rahmen eines Forschungsprojektes umfasst diese Arbeit das Thema „Alterung von Kunststoffen“. Eine Reihe von Experimenten mit interessanten Zusammenhängen wurden durchgeführt, um ein Additivpaket für die Alterung des PP zu entwickeln. Weiters wurden die Konsequenzen der verschiedenen Additive und Stabilisatoren in unterschiedlichen Verhältnissen auf Polypropylen überprüft. Danach wurde die thermo-oxidative Abbau verwendeter Additive auf PP überprüft. Es sollten hier der Einfluss von Antioxidantien auf die Alterung von PP überprüft werden. Zur Alterung wurden alle Proben mit verschiedenen Additivgehalten bis zu 90 Tage bei 120°C, 135°C und 150°C in Öfen gelagert.

In dieser Arbeit wurden als primäre Antioxidans bzw. Oxidationsstabilisator Irganox 1010 und als UV-Absorber Tinuvin 770 in das Polypropylen durch einen Extruder beigemischt. Durch Spritzgießen wurden die Zugstäbe hergestellt. Es wurden sowohl Zugversuche als mechanische Prüfung, als auch Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetrische Analyse (TGA) in Luft-/Stickstoffatmosphäre und Oxidationsinduktionszeit (OIT) als thermische Analyse durchgeführt.

Eine optische Beobachtung zeigte Veränderungen der Farben, Verformungen und Oberfläche der Proben. Es wurden sowohl die Abnahme der Konzentration von Stabilisatoren in Abhängigkeit der Zeit als auch die Veränderung der Stabilisatoren und eine Veränderung des chemischen Aufbaues des Polypropylens in der FTIR Spektroskopie beobachtet.

Bei der DSC Messung wurden die Schmelzenthalpien in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur ermittelt. Die Ergebnisse zeigten bei der DSC die Veränderung der thermischen Eigenschaften von PP. Weiters wurden die Schmelz- und Kristallisationstemperatur während der Alterung bestimmt. Mittels OIT wurde eine Kalibrierkurve mit den Stabilisatorenkonzentrationen zum Anfangszeitpunkt vor der Auslagerung der Proben erzeugt. Die Abhängigkeit der OIT-Werte war linear und zeigte eine Abnahme der Konzentration über die Auslagerungszeit. Um den Abbauprozess und die Massenänderung des Polypropylens über die Zeit und/oder Temperatur überprüfen zu können, wurde eine TGA benutzt. Hier zeigten OIT- und TGA-Analyse einen früheren Abbau der Additive und des PP während der Alterung. Für die Bestimmung der E-Module und der

Dehnung des Materials wurden Zugversuche durchgeführt. Bei den Zugversuchen wurden die Versprödung, Rissbildung und Festigkeitsverlust während der Alterung festgestellt.

Inhalt

Selbstständigkeitserklärung	I
Danksagung	II
Abstract	III
Kurzfassung	IV
Abkürzungen	IX
1. Einteilung	1
1.1. Aufgabenstellung und Zielsetzung	3
1.2. Stand der Technik	4
1.2.1. Einführung	4
1.2.2. Klassifizierung der polymeren Kunststoffe	4
1.2.3. Herstellung von Polymeren	5
1.2.4. Polyolefine	13
1.2.4.1. PE	14
1.2.4.2. PP	14
1.3. Alterung	15
1.3.1. Chemische Alterungsvorgänge	16
1.3.2. Physikalische Alterungsvorgänge	19
1.4. Lebensdauer	20
2. Stabilisatoren	21
2.1. Zusatzstoffe	21
2.2. Irganox 1010	25
2.2. Tinuvin 770	26

3. Experimentelle Methoden	28
3.1. Optische Prüfung	28
3.2. TGA (Termogravimetrische Analyse)	28
3.3. DSC-OIT (Oxidative Induktionstemperatur)	31
3.4. DSC (Dynamische Differenzkalorimetrie)	32
3.5. FTIR (Infrarotspektroskopie)	34
3.6. Zugversuch	38
4. Versuchsvorbereitung	41
4.1. Geräte zur Probenherstellung	41
4.2. Verwendete Materialien	44
4.3. Herstellungsprozess	45
4.5. Ofenlagerung	47
5. Ergebnisse	48
5.1. Einfluss von Stabilisatoren auf PP	48
5.2. Ergebnisse optischer Prüfung	48
5.3. Ergebnisse OIT	52
5.4. Ergebnisse TGA	55
5.5. Ergebnisse DSC	58
5.6. Ergebnisse Zugversuch	62
5.7. Ergebnisse FTIR	67
5.7.1. Kalibrierungskurve	68
5.7.2. Abbauverhalten	70
6. Diskussion	79

7. Schlussfolgerung	87
Literaturverzeichnis.....	89
Abbildungsverzeichnis	96
Anhang 1-Verzeichnis: IR-Spektren	99
Anhang 2-Verzeichnis: Balkendiagramme für die Zugversuche	100
Anhang 3-Verzeichnis: OIT-Kurven	101
Anhang 4-Verzeichnis: TG-Kurven	101
Tabellenverzeichnis	102
Anhang 1: IR-Spektren	105
Anhang 2: Balkendiagramme für die Zugversuche	117
Anhang 3: OIT-Kurven	129
Anhang 4: TG-Kurven	133

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Abkürzungen

DIN	Deutsches Institut für Normung
DTG-Kurve	Abgeleitete TG-Kurve
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie; Differential Scanning Calorimetry
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer; Fourier-transform infrared spectroscopy
HALS	Hindered-Amine Light Stabilizers; sterisch gehinderte Amin-Lichtstabilisatoren
IR	Infrarotstrahlung; Infrared spectroscopy
ISO	Internationale Organisation für Standardisierung; International Organization for Standardization
MIR; MWIR	Mittlere Infrarotstrahlung; mid wavelength
OIT	Oxidations-Induktionstemperatur bzw. -zeit; Oxidation Induction Temperature or Time
PP	Polypropylen
TGA-Kurve	Thermogravimetrische Analyse
T _{97%}	Temperatur bei 3% Massenverlust in der TGA
T _m	Schmelztemperatur
T _g	Glasübergangstemperatur
UV	Ultraviolett

1

Kapitel Einleitung

Die Entdeckung und Verbesserung optischer, thermischer und mechanischer Eigenschaften der Materialien trägt seit Jahrhunderten zum wissenschaftlichen Fortschritt bei. Eine wichtige Werkstoffgruppe ist die Kunststoffgruppe. Kunststoffe sind in vielen Bereichen einsetzbar und kommen wie etwa im Sport und in der Freizeitindustrie, sowie im Automobilbau, der Elektronik, dem Bau und in der Raumfahrt in unzähligen Bereichen vor. Kunststoffe spielen eine zentrale Rolle in unserem täglichen Leben. Wir trinken aus Kunststoffflaschen, wickeln unsere Nahrung in Kunststofffolie, schlafen auf Kunststoff-Matratzen, telefonieren mit Telefonen aus Kunststoff, gehen auf Kunststoffsohlen und vieles mehr. Die Auswahl des Kunststoffes ist abhängig von der Nutzung und vielen weiteren Faktoren, wie beispielsweise chemischen, mechanischen und optischen Anforderungen, elektrischen und thermischen Eigenschaften.

Die häufigste Verwendung finden Kunststoffe in Europa durch den Einsatz als Verpackungsmaterialien. Pro Jahr wurden weltweit in etwa 335 Millionen Tonnen Kunststoffe produziert und davon rund 40% der hergestellten Kunststoffe in der Verpackungsindustrie eingesetzt ^[1]. Weitere stark ausgeprägte Verwendungsgebiete sind die Bauindustrie, Fahrzeuge, Elektro/Elektronik und die Landwirtschaft. Zu sonstigen Einsatzgebieten, auf die 22% der jährlich produzierten Kunststoffe entfallen, zählen unter anderem die Medizin sowie Sport und Freizeitartikel (siehe Abb. 1.2).

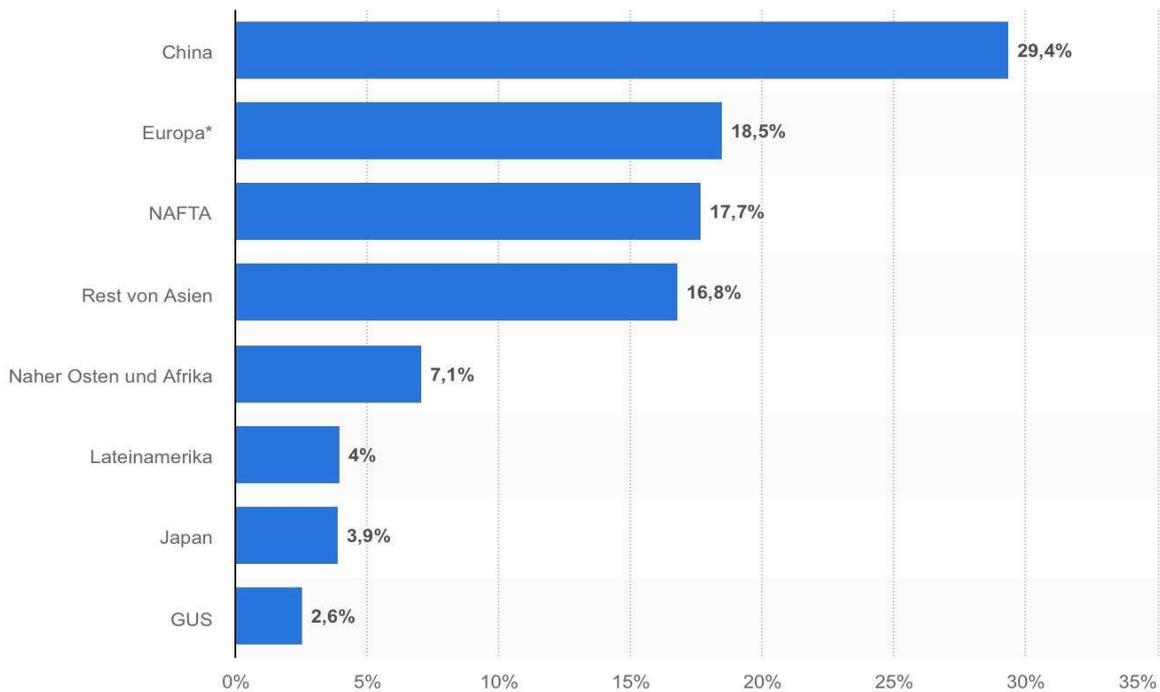


Abb. 1.1: Verteilung der weltweiten Kunststoffproduktion im Jahr 2017^[2].

In Abb. 1.1 ist zu sehen, dass China mit rund 30 % und Europa mit 18,5 % die stärksten Regionen in der Kunststoffproduktion im Jahr 2017 waren. Die Verwendung von Kunststoff in Europa nach Einsatzgebieten in den Jahren 2016 bis 2018 ist in Abb. 1.2. zu sehen.

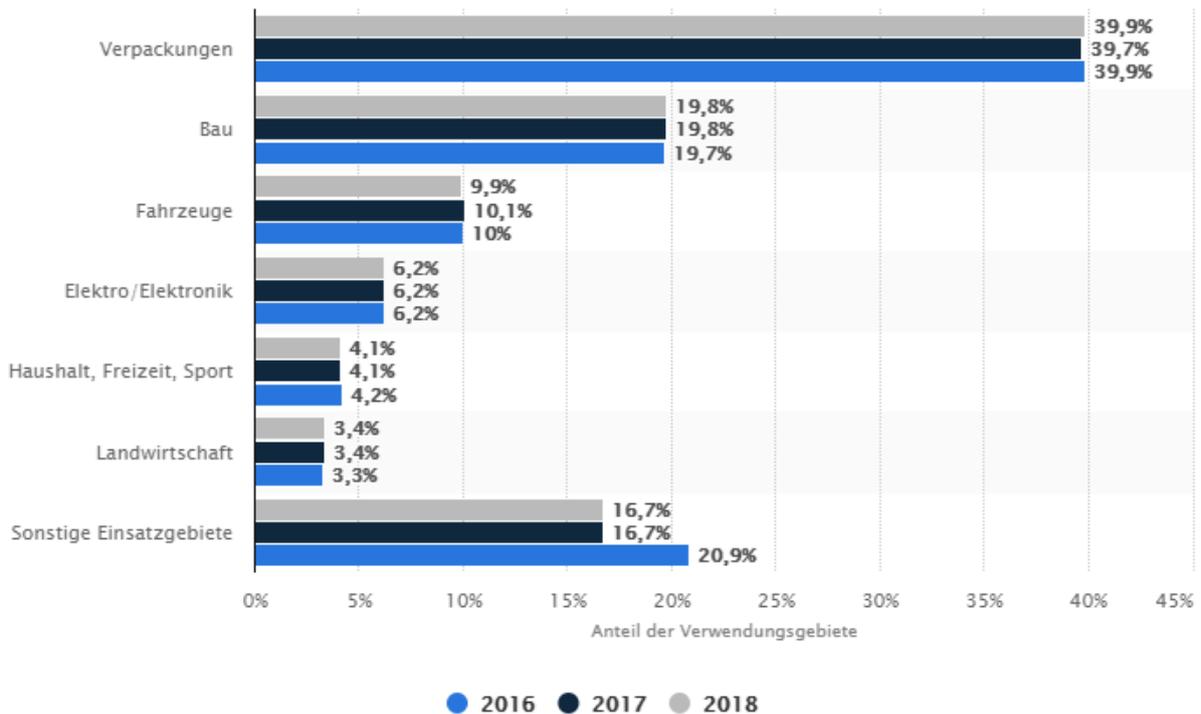


Abb.1.2: Verwendung von Kunststoff in Europa nach Einsatzgebieten in den Jahren 2016 bis 2018 ^[3].

1.1. Aufgabenstellung und Zielsetzung

Diese Arbeit soll einen Beitrag zu dem Forschungsprojekt Alterung der Kunststoffe leisten. Das Ziel ist die gezielte Herstellung von PP mit geringen Mengen an Stabilisatoren und deren Auswirkung auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften nach verschiedenen Alterungsprozessen.

1.2. Stand der Technik

1.2.1. Einführung

Kunststoff ist ein Stoff, welcher mit jedem Einkauf nach Hause gebracht wird. Kunststoffe sind synthetische Materialien, welche in verschiedensten Variationen von Lebensmittelverpackungen über Trinkflaschen, Elektrogeräten und verschiedenen Möbeln bis hin zu Kinderspielzeug entwickelt werden. Hierbei handelt es sich um einen künstlichen Stoff, der von Menschen synthetisch hergestellt wird und nicht einfach in der Natur vorkommt. Charles Goodyear fand im Jahre 1839 heraus, dass sich Kautschuk unter Hinzugabe von Hitze und Schwefel in Gummi verwandelt. Dies kann heute als die Geburtsstunde des Kunststoffzeitalters verstanden werden ^[4].

Kunststoffe wurden Ende des 20. Jahrhunderts stark eingesetzt. Die unterschiedlichen chemischen Fähigkeiten und/oder Verbindungen sind eines der großen Interessen der modernen Industrie und spielen eine wichtige Rolle im Bereich der Wirtschaft. Ein Stoff, der aufgrund seines thermoplastischen Charakters gut zum Recycling geeignet ist, ist PP. Das Abschätzen der Verarbeitungseigenschaften von Kunststoffrecyclaten zur Sicherstellung einer sinnvollen und effektiven stofflichen Verwertung auf einem möglichst hohen Niveau ist derzeit jedoch noch eine Herausforderung. Die meisten der auf dem Markt gebräuchlichen Kunststoffe werden zum größten Teil aus Roh- und Rohölprodukten hergestellt und sind für die Umwelt nicht umkehrbar. Ihre Zersetzung dauert mehrere hundert Jahre. Um Kunststoffe herzustellen, werden bestimmte Moleküle systematisch aufgebaut. Dies erfolgt durch eine chemische Verbindung von vielen kleinen, gleichartigen Bausteinen. Kunststoffe werden wegen dieser Aneinanderreihung und Verbindung vieler kleiner Teile auch als Polymere bezeichnet (poly = viele, meros = Teil). Der Vorgang der Aneinanderreihung nennt sich Polymerisation.

1.2.2. Klassifizierung der polymeren Kunststoffe

Die polymeren Kunststoffe werden nach dem strukturellen Aufbau (Abb.1.3), der Anzahl und Anordnung der monomeren Einheiten (Abb.1.4. und 1.5.) und thermischem und mechanischem Verhalten klassifiziert.

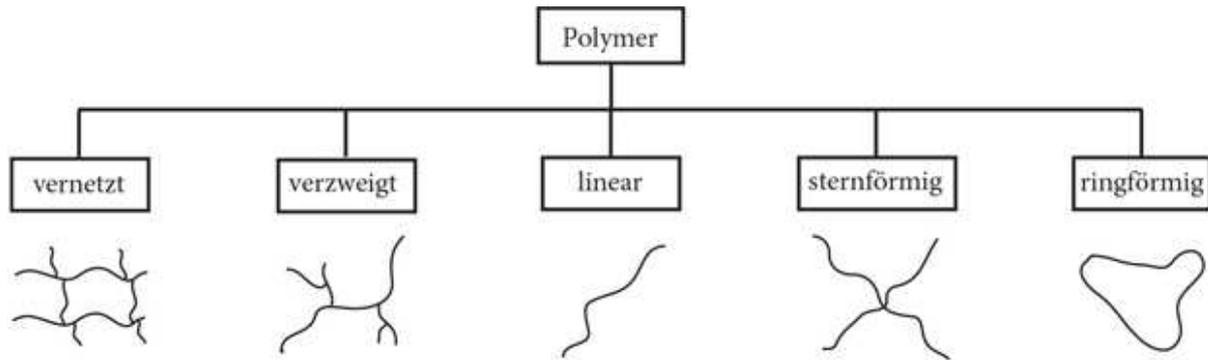


Abb. 1.3: Klassifizierung von Polymeren nach ihrem strukturellen Aufbau ^[5].

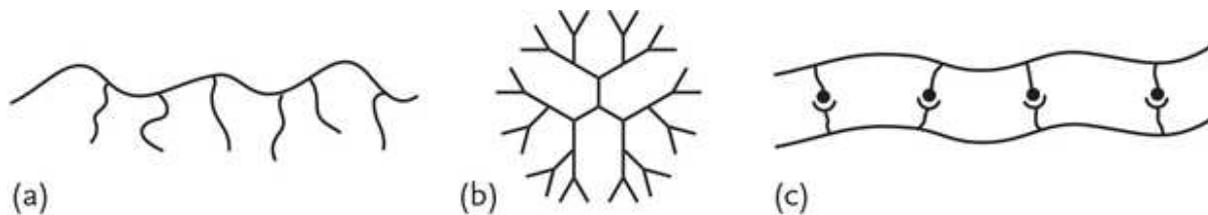


Abb. 1.4: Struktureller Aufbau eines kammförmigen Polymers (a), Dendrimers (b) und Leiterpolymers (c) ^[5].

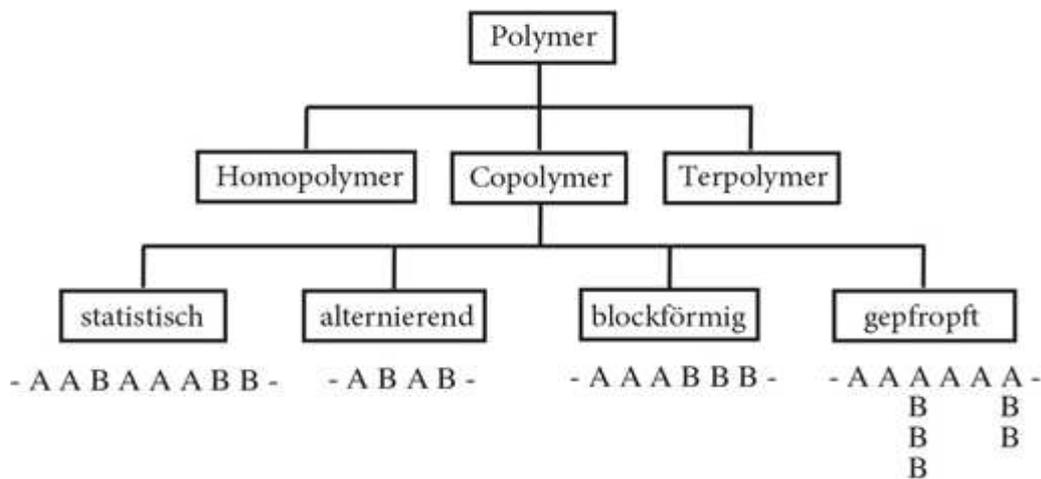


Abb. 1.5: Klassifizierung von Polymeren nach der Anzahl und Anordnung verschiedener Monomerbausteine ^[5].

1.2.3. Polymerherstellung

Die Polymerisation ist eine chemische Reaktion, bei der Monomere (meist ungesättigte organische Verbindungen) unter Einfluss von Katalysatoren und unter Auflösung der Mehrfachbindung zu Polymeren reagieren. Polymere sind Moleküle mit langen Ketten, bestehend aus miteinander verbundenen Monomeren und sie kommen entweder als Homo-

Polymerisation oder Co-Polymerisation vor. Dabei unterscheidet man zwischen Homo-Polymerisation, bei der nur eine Monomerart umgesetzt wird und Co-Polymerisation, bei der zwei oder mehr verschiedene Monomere zur Reaktion gebracht werden. Die Produkte der Polymerisation nennt man Polymerisate. Es gibt grundsätzlich zwei Arten, Polymerisate herzustellen:

- **Radikalische Polymerisation**

Die radikalische Polymerisation besteht aus drei wesentlichen Teilschritten: Startreaktion, Wachstumsreaktion und Abbruchreaktion [6]. Hier zerfallen die Initiatoren durch Energiezufuhr in Radikale und danach reagieren sie mit den Monomeren, wobei sie die Doppelbindungen des Kohlenstoffes aufspalten [7]. Die schematische Darstellung dazu ist in Abb.1.6. abgebildet.

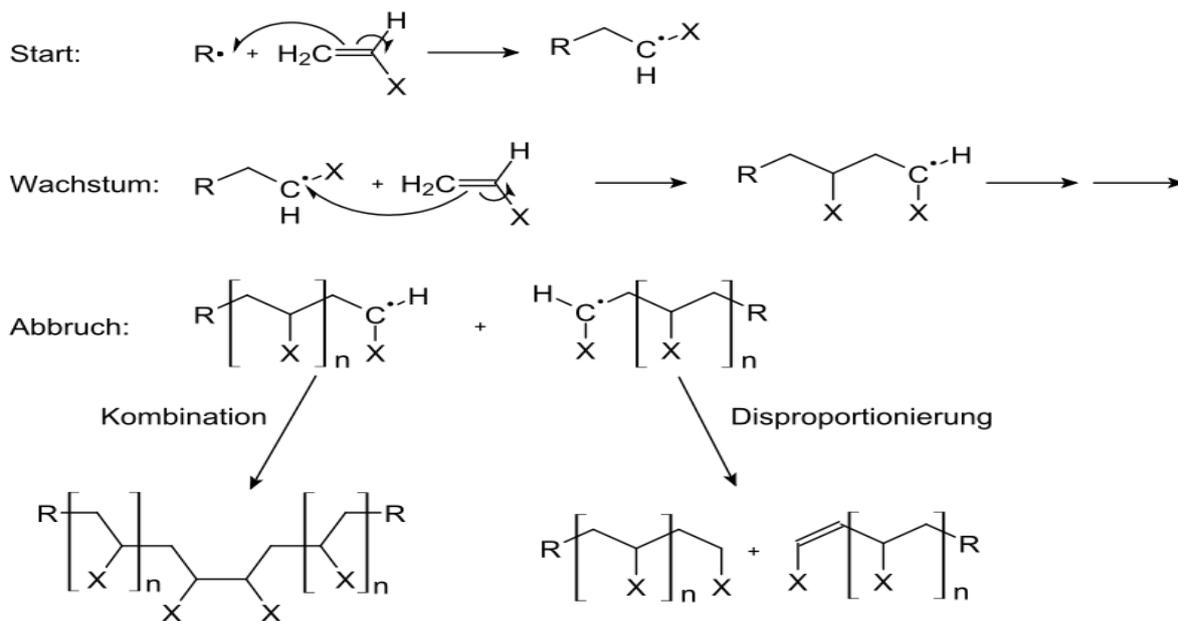


Abb. 1.6: Schematische Darstellung einer radikalischen Polymerisation [6]

- **Kationische und Anionische Polymerisation**

Im Unterschied zur radikalischen Polymerisation greift hier ein Kation bzw. Anion die Mehrfachbindung an, um den Kettenstart hervor zu rufen. Der Kettenabbruch erfolgt durch Zusammentreffen von Kation und Anion [7].

Darüber hinaus gibt es die sogenannten Stufenpolymerisationsreaktionen und sie werden Polykondensation und Polyaddition genannt.

- **Polykondensation**

Polykondensation ist die chemische Verknüpfung von Monomeren unter Abspaltung von Wasser oder anderen kleinen Molekülen unter Ausbildung eines Polymers. Durch das Freisetzen dieser Nebenprodukte (Wasser, Ammoniak, Alkohole, Chlorwasserstoff usw.) müssen diese kontinuierlich abgeführt werden ^[7]. Siehe Abb. 1.7.

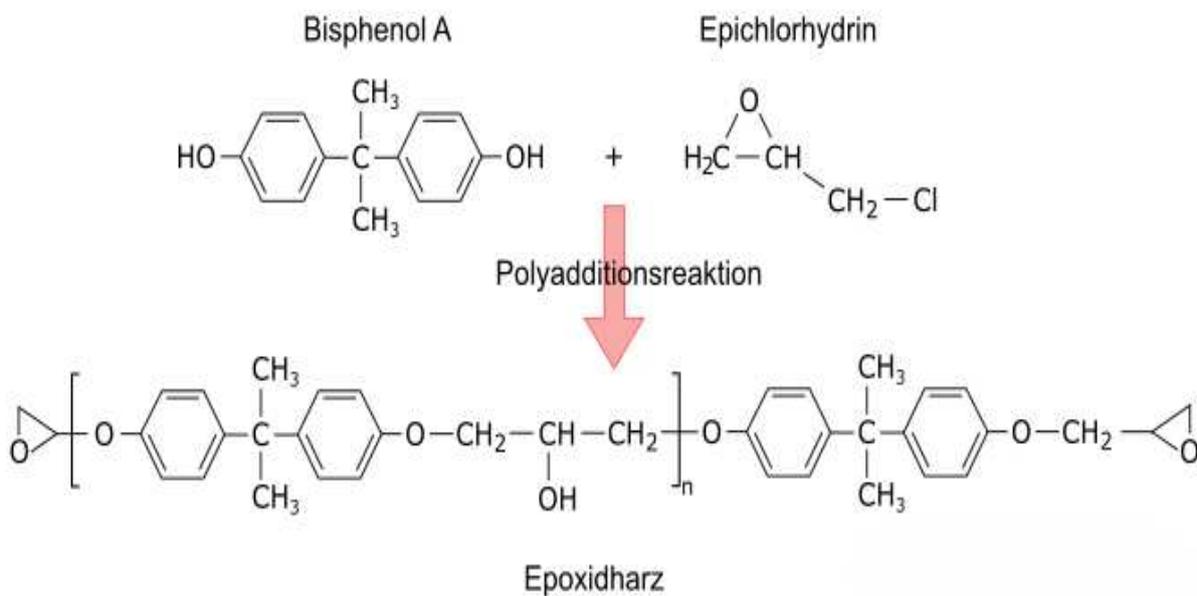


Abb. 1.7: Schema Polyadditionsreaktion von Epoxidharz ^[8].

- **Polyaddition:**

Polyaddition ist ein Herstellungsprozess von Kunststoffen ähnlich der Polykondensation. Das bedeutet, dass die Monomere an beiden Enden reagieren können. Hierbei werden zunächst kurze Molekülketten aus wenigen Monomeren hergestellt, die miteinander oder auch mit längeren Ketten reagieren können. Monomere reagieren miteinander, indem sich Atome und Elektronenpaare verschieben. Bei der Polyaddition werden keine Nebenprodukte abgetrennt und das ist der wichtigste Unterschied zur Polykondensation. Die wichtigste Polyaddition ist die Herstellung von Epoxidharzen, von Polyurethanen und von Polyharnstoffen (siehe Abb. 1.7).

Aus dem Ausgangsstoff Erdöl werden Stoffe mit Kohlenstoffverbindungen gewonnen. Neben dem Kohlenstoff sind außerdem die Elemente Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel in Kunststoffen enthalten. Durch die Hinzugabe von Weichmachern, Stabilisatoren, Verstärkungsmitteln, Brandschutzmitteln und Farbstoffen können die Eigenschaften des jeweiligen Kunststoffes beeinflusst werden. Dadurch ist es möglich, eine Vielzahl verschiedenartiger Kunststoffe herzustellen, was die besondere Bedeutung von Kunststoff erklärt. Diese Vielzahl möglicher Kunststoffe unterscheidet sich neben den äußeren Eigenschaften vor allem in der Hitzebeständigkeit, der Elastizität, der chemischen Beständigkeit oder der Bruchfestigkeit [9].

Neben den chemischen Besonderheiten zeichnen sich Kunststoffe durch das jeweilige Verarbeitungsverfahren aus. Dafür nehmen wir zunächst eine Einteilung von Kunststoffen vor, die in der Praxis meist Anwendung findet: die Einteilung nach mechanisch-thermischem Verhalten. Nach dieser Einteilung können die verschiedenen Kunststoffe, die man heute kennt, in Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere unterschieden werden. Vor allem im Schmelzpunkt, dem chemischen Aufbau und den mechanischen Eigenschaften variieren diese drei Kunststoffarten.

- **Thermoplaste:** Thermoplaste bestehen aus langen Polymerketten und sind wiederholt ur- und umformbar. Thermoplaste können auf unterschiedliche Arten verarbeitet werden und beispielsweise extrudiert, spritzgegossen, geschäumt oder geklebt werden. Als Ausgangsmaterial liegen Thermoplaste in Form von Granulat oder Pulver vor [7,10] (siehe Abb. 1.8.).

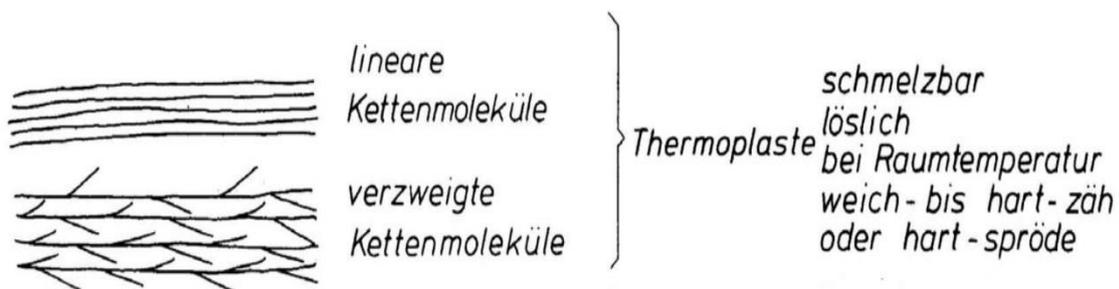


Abb. 1.8: Schema von Thermoplasten und dessen Kettenmolekülaufbau [11]

- **Duroplaste:** Die Herstellung von Duroplasten (Chemisch betrachtet sind Duromere engmaschig vernetzte Kunststoffe) erfolgt durch die Härtung von pulverartigen Grundsubstanzen. Damit es zur einer Makromolekülverbindung kommen kann, wird die Grundsubstanz unter hohem Druck und hoher Temperatur in eine Form gepresst. Duroplasten kommen beispielsweise in Flugzeug- und Automobilbau oder Schutzhelmen zur Anwendung ^[7] (siehe Abb. 1.9.).

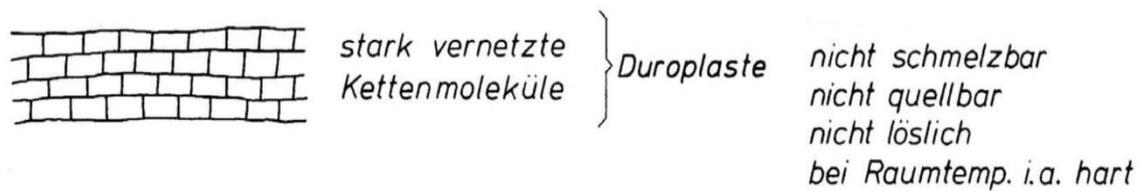


Abb. 1.9: Schema von Duroplasten und dessen Kettenmolekülaufbau^[11].

- **Elastomere:** Als Elastomere werden weitmaschig vernetzte Polymere bezeichnet. Das Hauptmerkmal dieser Kunststoffe ist die enorme Dehnbarkeit. Elastomere sind in der Lage, auch nach extremer Dehnung wieder in die Ausgangsform zurückzukehren. Wir kennen Elastomere etwa als Gummibänder oder sterile Einmalhandschuhe ^[7,10]. (siehe Abb. 1.10).

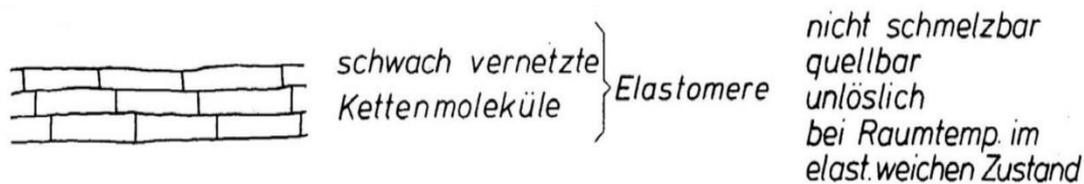


Abb. 1.10: Schema von Elastomere und dessen Kettenmolekülaufbau^[11].

Bindungstypen von Kunststoffen und deren Eigenschaften

Die Gebrauchstemperatur von polymeren Kunststoffen ist stark von den Bindungstypen, der Bindungslänge und der Bindungsenergie abhängig. Die Bindungsenergie unterscheidet sich von der Standardbildungsenthalpie der stabilen Form von Kunststoffen ^[12]. Die kovalenten Bindungen entlang der Hauptkette weisen eine hohe Bindungsenergie auf (352 kJ/Mol bzw. 84 kcal/Mol für C - C Bindungen) ^[13].

Technische Eigenschaften von Polymeren

Kunststoffe unterscheiden sich vor allem in technischen Eigenschaften, wie z.B Härte, Festigkeit und Temperaturbeständigkeit von Materialien wie Glas, Holz und Metall. Die Verarbeitung und Verwendung von Kunststoffen erfolgt unter Berücksichtigung von:

- Formbarkeit
- Temperaturbeständigkeit
- Dichte
- Härte
- Säurebeständigkeit
- Transparenz
- Wärmeisolation
- Farbliche Flexibilität

Mit obengenannten Eigenschaften wurde die Vielseitigkeit von Kunststoffen verdeutlicht.

Das Wichtigste über Thermoplaste im Überblick

Thermoplaste sind linear und/oder verzweigt, und sie kommen als unvernetzte Moleküle vor. Unterhalb der Glasübergangstemperatur (T_g) sind sie spröde und bei steigender Temperatur zeigen sie sich als viskose Kunststoffe. Oft wird zwischen amorphen und teilkristallinen Thermoplasten unterschieden ^[14] (siehe Abb. 1.12).

- **Glasübergangstemperatur (T_g)**

Unterhalb der Glasübergangstemperatur sind die Kunststoffe im Glaszustand. Sie sind bei tiefen Temperaturen fest bzw. hart und spröde. Bei steigenden Temperaturen ändert sich der Glaszustand bei T_g in den gummielastischen bzw. viskosen Zustand.

- Schmelztemperatur (T_m)

Amorphe Thermoplaste besitzen keine Schmelztemperatur und das Diagramm in Abb. 1.12 zeigt eine gerade Linie und eine lineare Zunahme des spezifischen Volumens. Das beschreibt auch eine Änderung in Abhängigkeit von der Temperatur. Im Unterschied zu amorphen Polymeren nimmt das spezifische Volumen bei teilkristallinen Thermoplasten ab, hier werden die kristallinen Bereiche in den flüssigen Zustand übergehen.

Bei tiefen Temperaturen zeigen Polymere den festen Zustand. In fester Phase können sie entweder als kristallin oder amorph auftreten. Meistens liegen auch in beide Zuständen, die als teilkristallin bezeichnet wird. Langsames Abkühlen fordert die Kristallisation, während rasches Abkühlen die Bildung amorpher Bereiche begünstigt. Bei den amorphen Thermoplasten zeigen sich die Ketten im festen Zustand völlig ungeordnet, d.h. sie sind verschlauft und kommen kreuz und quer ineinander verknäult vor. Diese Kunststoffe werden unterhalb der Glasübergangstemperatur (T_g) eingesetzt ^[14]. Kristalline Thermoplaste befinden sich in Bereichen, in denen die langen Molekülketten fast parallel zueinander verlaufen ^[14].

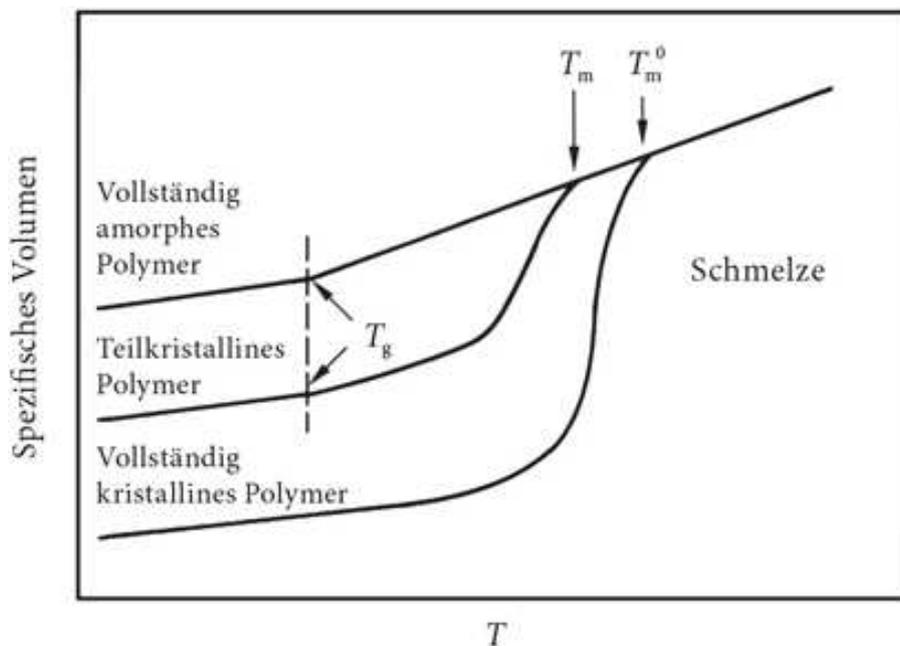


Abb. 1.12: Schematische Darstellung der Änderung des spezifischen Volumens eines Polymers mit der Temperatur T für eine vollständig amorphe Probe, eine teilkristalline Probe und ein vollständig kristallines Material ^[15].

Einsatzbereich von amorphen und teilkristallinen Thermoplasten

Die Abb. 1.13. zeigt, dass die amorphen Thermoplaste nur unterhalb der T_g verwendbar sind und oberhalb nicht, da sie oberhalb von T_g schnell fließen. Teilkristalline Thermoplaste haben einen Einsatzbereich zwischen T_g und T_m .

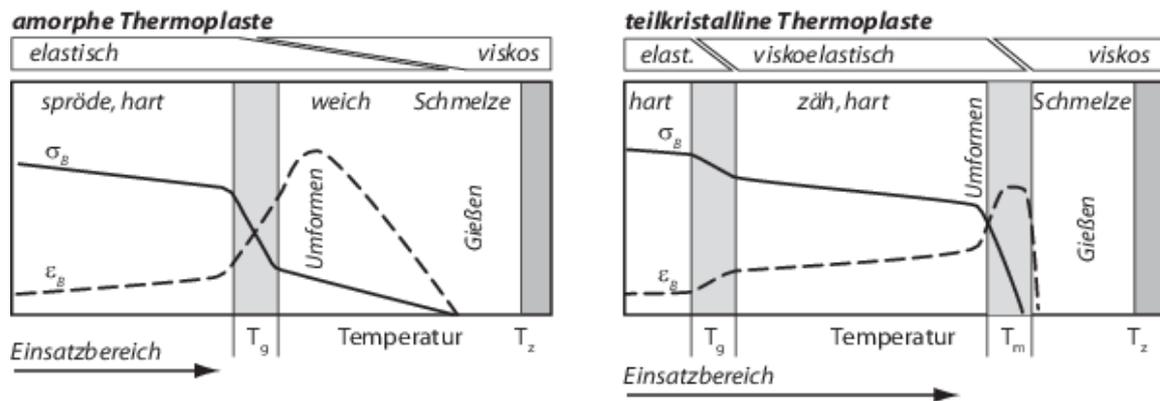


Abb. 1.13: Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von amorphen und teilkristallinen Thermoplasten ^[16]

Spannungs- Dehnungs- Verhalten von Polymeren

Die typischen Spannungs- Dehnungs-Diagramme von den polymeren Werkstoffen werden in Abb. 1.14 dargestellt. Die Spannungs- Dehnungs-Diagramme bezeichnen 4 Typen von Polymeren mit dem unterschiedlichen mechanischen Verhalten ^[17]. Die Faser zeigen eine hohe Festigkeit im Vergleich zu anderen Kunststoffen ^[18].

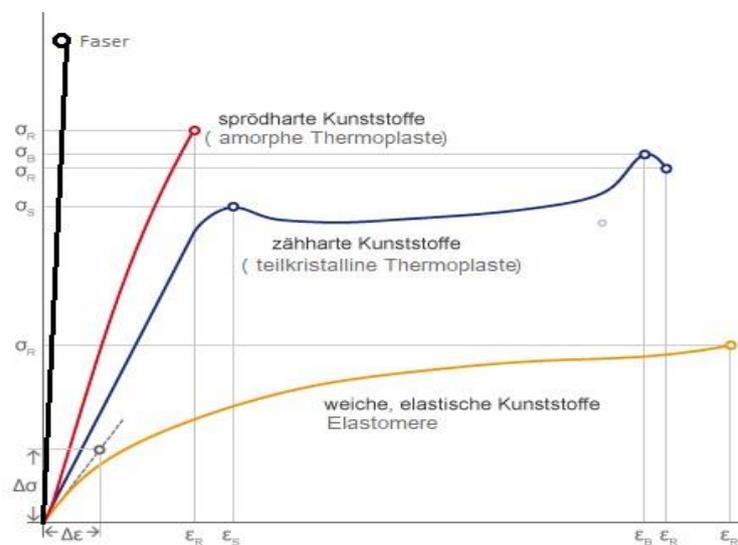


Abb. 1.14: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von unterschiedlichen Polymeren ^[17]

Mit ^[19]:

σ_R ... Zugfestigkeit bzw. Reißfestigkeit [MPa]

ϵ_R ... Reißdehnung [%]

σ_B ... Höchstspannung [MPa]

ϵ_B ... Dehnung bei Höchstspannung [%]

σ_S ... Streckspannung [MPa]

ϵ_S ... Streckdehnung [%]

Die mechanischen Eigenschaften von Polymeren sind zu einem großen Teil temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur nimmt die Spannung ab und sie lassen sich mehr dehnen. Grund dafür ist, dass die Ketten sich leicht bewegen, bzw. erhöht sich die Beweglichkeit der einzelnen Kettensegmente. Es werden auch bei den Thermoplasten Verarbeitungsverfahren, Spannungszustand und Verformungsgeschwindigkeit als wichtige Faktoren beachtet ^[20].

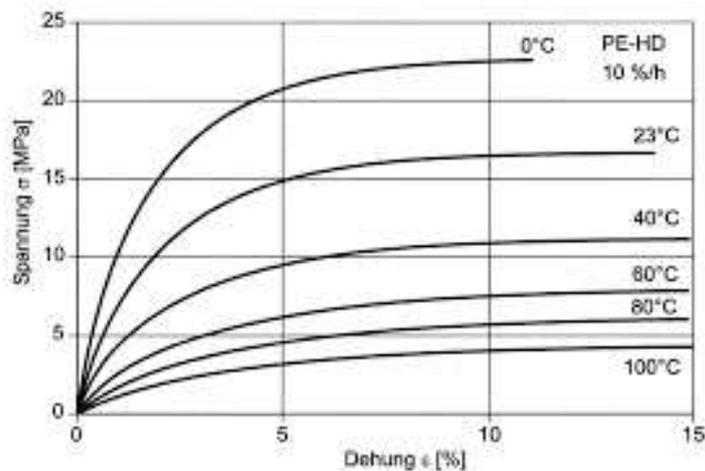


Abb. 1.15: Abhängigkeit des Spannungs-Dehnungsverhaltens von der Temperatur für ein Polyethylen (PE)^[19,20].

1.2.4. Polyolefine

Polyolefine sind die weltweit am häufigsten verwendeten synthetischen Polymeren. In den letzten Jahrzehnten haben sie traditionelle Materialien wie Holz, Keramik oder Metall aufgrund ihrer überlegenen und vielseitigen mechanischen Eigenschaften, ihres geringen Gewichts, ihrer guten Verarbeitbarkeit und ihrer geringen Kosten ersetzt. Und genau diese Eigenschaften machen Polyolefine für zahlreiche Anwendungen im Bausektor geeignet, bei denen hohe Festigkeit und Haltbarkeit erforderlich sind. Die wichtigsten Polyolefine sind Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP).

1.2.4.1. Kunststoff PE – Polyethylen

PE kann in Abhängigkeit von seiner Dichte und der Synthesemethode in verschiedene Kategorien eingeteilt werden: PE-LD, PE-LLD und PE-HD ^[21].

1.2.4.2. Kunststoff PP – Polypropylen:

Polypropylen (PP) (C_3H_6) ist ein Patent von Giulio Natta vom Politecnico di Milano im Jahr 1954 und wurde erstmals im Jahre 1958 in den Farbwerken Höchst synthetisiert. PP wird durch Übergangsmetallkatalysierte Polymerisation entweder unter Verwendung von Ziegler-Natta- oder Metallocen-Katalysatoren hergestellt. Es ist das am schnellsten wachsende Polyolefin und hat eine Vielzahl von Anwendungen, einschließlich Verpackung und Etikettierung, Textilien (z. B. Seile und Teppiche), Behälter verschiedener Typen, Laborausüstung und Automobilkomponenten. Aus kommerzieller Sicht, die einfach als PP bezeichnet wird, können diese Materialien basierend auf ihrer Zusammensetzung in das Homopolymer (PP-H) und Copolymere von Propen und Ethen eingeteilt werden. Innerhalb von PP-H kann zwischen isotaktischem, syndiotaktischem und ataktischem Stereoisomer unterschieden werden ^[21]. In isotaktischem PP (i-PP) hat die Methylgruppe immer die gleiche Konfiguration im Verhältnis zum Polymergrundgerüst. In syndiotaktischem PP (s-PP) hat die Methylgruppe eine alternierende Konfiguration in Bezug auf das Polymerrückgrat und in ataktischem PP (a-PP) ist die Konfiguration zufällig. PP ist ein Massenkunststoff, der zu den bedeutsamsten Kunststoffen weltweit gehört. Im Jahr 2016 wurden weltweit 17,66 Millionen Tonnen für flexibles Verpackungsmaterial verwendet und 23 Millionen Tonnen geformte Kunststoffteile produziert ^[22].

Eigenschaften von Polypropylen:

Polypropylen ist ein Thermoplast und sein Schmelzpunkt liegt zwischen 127 °C und 165 °C ^[23]. Die Dichte liegt zwischen 0.895 g/cm^3 und 0.92 g/cm^3 und der E-Modul zwischen 1300 N/mm^2 und 1800 N/mm^2 . PP besitzt eine relativ hohe Steifigkeit bzw. Zugfestigkeit, Temperaturbeständigkeit, Oberflächenhärte und ein gutes elastisches Rückstellvermögen. PP hat hervorragende chemische und physikalische Eigenschaften und eine gute Verarbeitbarkeit zu sehr niedrigen Marktpreisen. Darüber hinaus wird PP in großem Umfang

zur Herstellung verschiedener Arten von Produkten verwendet. Aufgrund des hohen Verbrauches wird jedoch am Ende des Lebenszyklus viel Abfall mit geringer Recyclingsrate an die Umwelt abgegeben. PP ist gegen zahlreiche Lösungsmittel und Chemikalien beständig. Bei einer Temperatur über 100°C ist PP formbeständig, reibbeständig und hitzebeständig und bei niedrigen Temperaturen relativ spröde. Um Alterung durch UV-Licht zu vermeiden, wird dem Grundstoff ein bestimmter Anteil Graphit zugesetzt [24]. Für Einsatzzwecke, bei denen Transparenz gefordert ist, treten an die Stelle von Graphit spezielle Stabilisatoren. Aufgrund seiner chemischen Struktur lässt sich PP schlecht kleben oder lackieren. Die Gefüge des PP sind 50% bis 70% kristallin und neigen zu einer isotaktischen Anordnung der Methylgruppen und besitzen sehr hohe Steifigkeiten. Die ataktische Anordnung führt zu geringerer Kristallinität mit guten Fließeigenschaften und durchsichtigen Formteilen.

1.3. Alterungsphänomene

Die Alterung nach DIN 50035^[32] bezeichnet sich als die Gesamtheit der (oft nachteiligen) irreversiblen Veränderung eines Werkstoffsverhaltens während der gesamten Lebensdauer in Abhängigkeit von der Zeit aufgrund von physikalischen und chemischen Einflüssen [25,26]. Das bedeutet, während eines bestimmten Zeitintervalls tritt hierbei eine Verschlechterung der Materialkennwerte auf [27,28]. Daran sind neben den Polymeren auch Pigmente, Füllstoffe, Verstärkungsmaterialien und diverse Additive beteiligt. Durch Alterung zeigt ein Material oft unerwünschte Eigenschaften wie z.B. optische Veränderungen (Veränderung der Farbe oder Form), Abnahme der mechanischen Eigenschaften (Elastizität, Härte, Festigkeit etc.), Rissbildung, Maßänderungen, Freisetzung von Extrakten, Schrumpfen, Verzug [30,31]. Dabei sind Phänomene wie:

- Der Abbau von Eigenspannungen, Entmischung der Phasen, Weichmacherwanderung und Nachkristallisation beobachtet [27], das bedeutet thermodynamisch instabile Zustände im Material.
- Oder Ermüdungsrisse und Spannungsrissbildung und beruht auf physikalischen oder chemischen Beeinflussungen der Umgebung auf den polymeren Werkstoff [27,28].

Die Ursache dafür liegt darin, dass Alterungsprozesse innerhalb eines Stoffes stattfinden [25,29,30,31]. Nach DIN 50035^[32] werden zwei Arten von Alterung, physikalisch und chemische unterschieden: [26, 33]

1.3.1. Chemische Alterungsvorgänge

Der chemische Abbau der polymeren Materialien findet im molekularen Maßstab statt und führt z.B. zu einer Kettenspaltung und Bildung von Radikalen^[34]. Sie entsteht durch Reaktion mit Wasser, Sauerstoff oder anderen reaktiven Chemikalien^[35].

Der Abbau von Polyolefinen basiert auf der Kettenreaktion der Kohlenwasserstoffoxidation. Dieser Ansatz geht davon aus, dass der Abbau durch Initiierung, Fortpflanzung, Kettenverzweigung und Terminierung voranschreitet und Sauerstoff sowie Peroxy- und Alkoxyreste eine wichtige Rolle beim Abbau spielen^[36]. (siehe Abb. 1.17).

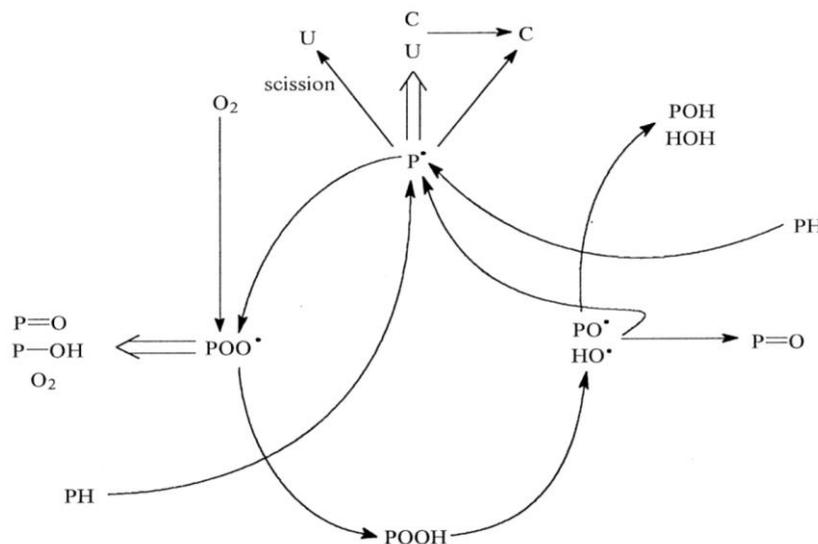


Abb. 1.17: Schematische Darstellung Oxidationskettenreaktion von Polyolefinen^[36]

Oxidative Stabilisatorverbrauchszeit (siehe Abb. 1.18) sind am Anfang langsam bzw. sie haben eine langsame Induktionsperiode und werden erst mit zunehmender Konzentration der dabei neu entstehenden Hydroperoxide schneller^[35].

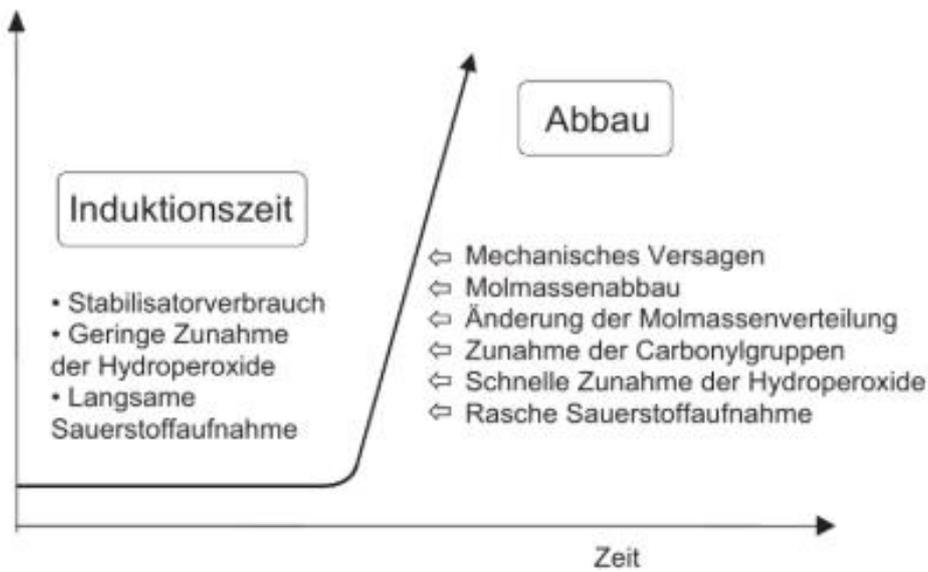


Abb. 1.18: Eigenschaftsänderungen während des thermo-oxidativen Abbaus des Stabilisators in Polymeren ^[35]

Entwicklung der Hauptversagenskriterien, die charakteristisch für Änderungen in alternden Werkstoffen sind ^[37]. In der Tabelle 1.1. sind einige charakteristische Eigenschaftsänderungen, die durch Alterung hervorgerufen werden, zusammengefasst ^[37]:

Tabelle 1.1: Eigenschaftsänderungen in alternden Werkstoffen ^[37]

Mechanische Eigenschaften	Physikalische Eigenschaften	Chemische Eigenschaften
<ul style="list-style-type: none"> • Bruchdehnung • Bruchspannung • Zugschlagzähigkeit • Charpy-Schlagzähigkeit • Zeit bis zur Versprödung 	<ul style="list-style-type: none"> • Farbe (Vergilbungsindex, YI) • Trübung • Glanzverlust • Rissbildung • Oberflächenrauheit • Morphologieänderung 	<ul style="list-style-type: none"> • Molekulargewichtsänderung • Vernetzung • Aufbau von Carbonyl- und Hydroxylgruppen • Hydroperoxide • Änderung der Ungesättigtheit C = C • Flüchtige Fragmente • Bildung von Radikalen • Verlust von Stabilisatoren.

• Thermische Abbau

Der thermische Abbau von polymeren Kunststoffen erfolgt über unterschiedliche Abbaureaktionen (Abb. 1.18). Je nach Polymertyp und Polymerstruktur existieren bestimmte Mechanismen ^[38,39].

Bei thermischem bzw. thermo-oxidativem Abbau von Materialien erfolgen unterschiedliche Abbaureaktionen, die wiederum zu unterschiedlichen Zersetzungen und Abbauprodukten führen. Depolymerisation von Ketten, thermische Degradation, Hydrolyse, auto-oxidative Spaltung und Abbau durch Sekundärprodukte der Autooxidation sind die wichtigsten Abbaureaktionen ^[40]. Diese Produkte werden in Details als z.B. Peroxide, Alkohole, Ketone, Aldehyde, Säuren etc. genannt ^[35].

Ein thermo-oxidativer Abbau erfolgt bei hohen Temperaturen und er setzt genau umgekehrt zur Synthese-Reaktion ein. Hier werden sogenannte Makromoleküle abgespaltet und es bilden sich kleine Ketten bzw. häufig Hydroxyendgruppen ^[41] (siehe Abb. 1.19).

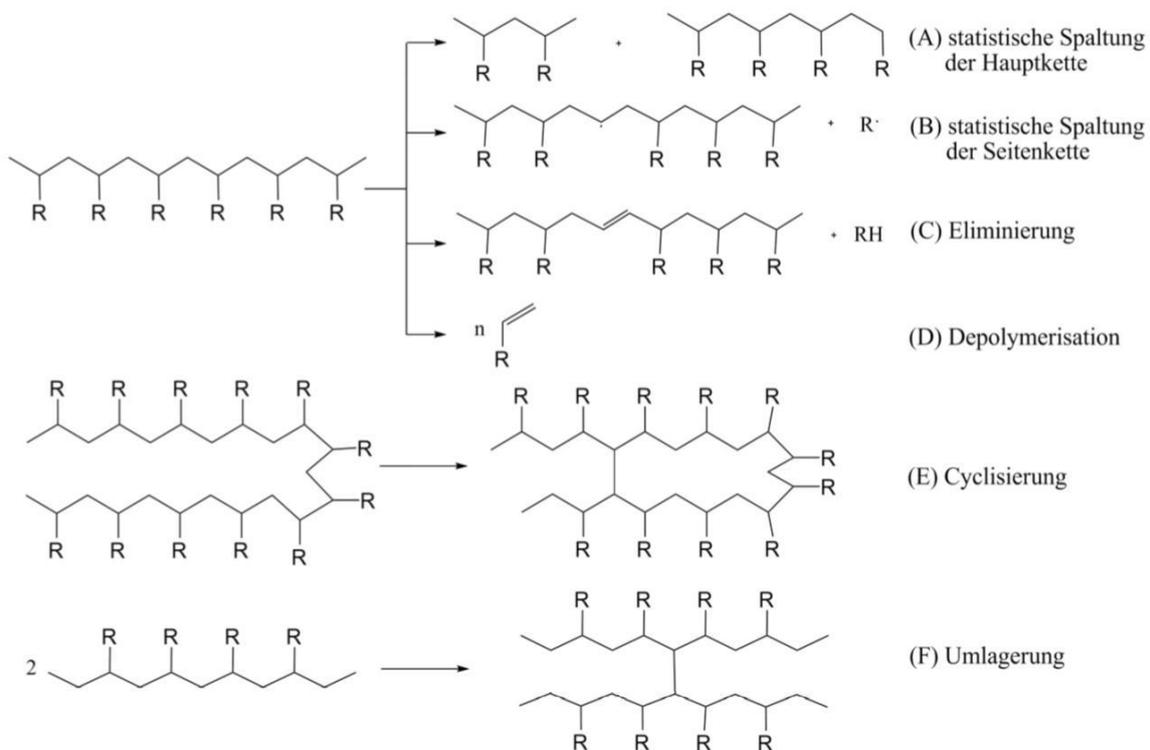


Abb. 1.19: Reaktionstypen beim thermisch induzierten chemischen Abbau ^[38]

- **Entstehung neuer funktioneller Gruppen**

Die Bindungen innerhalb des Moleküls werden von der Umgebung angegriffen und danach entstehen durch die Abspaltung der Ketten die Radikale, die je nach der Umgebungsatmosphäre (Sauerstoff/Stickstoff) eine neue funktionelle Gruppe bilden.

- **Hydrolyse**

Die Hydrolyse ist die Umkehrung der Kondensationsreaktion eines Kunststoffes. Diese Art der Alterung ist schneller als oxidativer Abbau. Die Eigenschaft für den Prozess ist die Abnahme der Viskosität und der molaren Masse bei einem hydratisierten Anteil von nur 0,01% [34].

- **Änderung des molekularen Aufbaus**

Unter der Änderung des molekularen Aufbaus versteht man die Änderung der Molmassenverteilung bzw. Molmassenabbau und/oder der Bildung von Verzweigungen und Vernetzungen [27].

- **Einfluss der Temperatur auf die Alterung**

Die Temperatur hat einen großen Einfluss auf chemische und physikalische Alterungsvorgänge. Die Temperatur beschleunigt die Abbauezeit [38].

1.3.2. Physikalische Alterungsvorgänge

Physikalische Alterungsvorgänge sind von 3D-Raumrichtungen abhängig und Veränderung des Gefüges und sind durch eine Versprödung der Polymeren bemerkbar. Sie werden insbesondere bei langandauernder Verwendung bei Temperaturen leicht unterhalb der Schmelz- bzw. Glasübergangstemperatur der Polymere verursacht [27,28,35].

- **Nachkristallisation**

Unter Nachkristallisation versteht man eine Erhöhung des Kristallisationsgrades und der Lamellendicke, bzw. handelt es sich dabei um eine Veränderung der physikalischen Struktur [27]. Bei erhöhter Temperatur ist zu erwarten, dass die teilkristallinen Kunststoffe eine Nachkristallisation aufweisen. Die Nachkristallisation ist von bestimmten Parametern

abhängig, z.B. Druck und Temperatur und kann auch bei Raumtemperatur stattfinden. Die Härte, Steifigkeit und die Zugfestigkeit eines Materials sind von der Kristallinität abhängig.

- **Relaxation**

Relaxation ist die Abnahme der Spannung bei konstanter Dehnung^[27]. Durch die Verarbeitung und Formgebung kommt es bei Kunststoffen zu einer Orientierung der Ketten. Bei erhöhten Temperaturen ($T > T_G$) neigen die Ketten zu einer Erhöhung der Entropie und Rückstellung der Orientierung.

- **Alterung durch Kriechen**

Kriechen ist eine Auswirkung der mechanischen Langzeitbelastung, bei welcher im Laufe der Zeit die Molekülketten durch die Last aneinander abgleiten^[28].

1.4. Lebensdauer

Es ist kurz zu erwähnen, dass die Lebensdauer eines Kunststoffes durch die Arrhenius-Gleichung bzw. die Abhängigkeit der Lebensdauer von der Temperatur beschrieben wird.

$$K = T [K]$$

Wobei; T als Temperatur [K], und K als Geschwindigkeitskonstante gilt.

2 (Kapitel) Stabilisatoren

2.1. Zusatzstoffe

Um die gewünschten thermischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften für die Lebensdauer, Lagerung und Gebrauchstemperatur von Kunststoffen verbessern zu können, setzt man während der Herstellung verschiedene Additive zu. Je nach der Nutzung der Kunststoffe in der Industrie verwendet man verschiedene Additive und Stabilisatoren. Aufgrund der Einflüsse von Temperatur, Sauerstoff, verschiedener Chemikalien, UV-Strahlungen, aufgebrachtener mechanischer Last, Nutzungsdauer, etc. werden bei der Herstellung Zusatzstoffe, Additive und/oder Stabilisatoren verwendet ^[42]. Mit der Verwendung von Additiven werden der Abbau und die Vernetzung von Kunststoffen kontrolliert. Das Wachstum des Verbrauchs an Kunststoffadditiven erfolgte bisher parallel zur Entwicklung der Kunststoffindustrie. Einen Überblick über die verwendeten Additive in PP wird kurz unten genannt: ^[35]

- Oxidationsschutzmittel
- UV-Stabilisator
- Weichmacher
- Gleitmittel
- Verdickungsmittel
- Wärmestabilisator
- Nukleierungsmittel
- Färbemittel
- Treibmittel
- Trennmittel
- Antistatika
- Flammenschutzmittel

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf zwei Arten von Additiven und deren Einfluss auf PP wird dargelegt.

- Oxidationsschutzmittel

Oxidationsschutzmittel sind als Antioxidantien bekannt und deren Wirkung beruht auf dem Verhindern des thermo-oxidatives Abbaus der Materie. Sie verhindern die Radikale und dadurch greifen sie in die Kettenreaktion ein. Das bedeutet, dass sie keine Kettenfortpflanzungsreaktionen mehr erlauben [43]. Antioxidantien kontrollieren und behindern die Kettenverzweigungen und bilden ein stabiles Material. Sie werden in zwei Gruppen unterteilt [38].

Die erste Gruppe sind primäre Antioxidantien und sie zeichnen sich durch gute Radikalfängereigenschaften und Wasserstoff-Donatorwirkung aus. Dazu können sterisch-gehinderte Phenole (am häufigsten eingesetzte primäre Antioxidantien) [43] und aromatische Amine genannt werden. (siehe Abb. 2.1) Diese reagieren direkt mit dem Sauerstoff und verhindern die Kettenfortpflanzungsreaktionen bzw. die Bildung von sauerstoffhaltigen Radikalen [44].

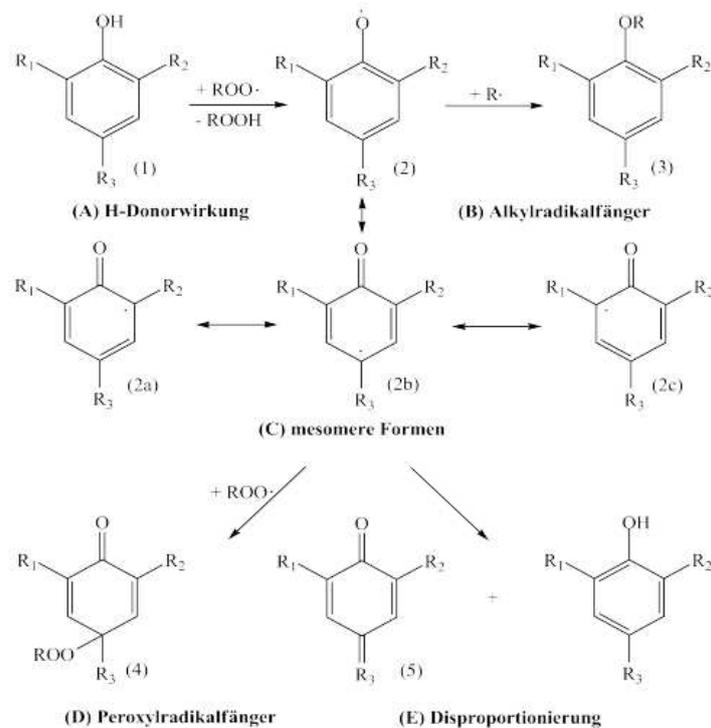


Abb. 2.1: Wirkungsweise von phenolischen Antioxidantien [43]

Abb. 2.1 stellt eine kurze Zusammenfassung der Reaktionen von phenolischen Antioxidantien dar.

Die Reaktion zwischen dem phenolischen Antioxidans (1) und einem Peroxylradikal unter Bildung eines Phenoxyradikals (2) und dem Hydroperoxid, durch H-Abstraktion des phenolischen H-Atoms, stellt die Schlüsselreaktion dar (A). Eine Kettenfortpflanzung wird so verhindert.

Das Phenoxyradikal (2) bzw. seine mesomeren Formen (2a-c) können durch Reaktion mit einem freien Radikal die Ketten abbrechen (B, D).

Die gute Langzeitstabilisierung von phenolischen Antioxidantien beruht auf der möglichen Disproportionierungsreaktion zwischen 2 Phenoxyradikalen (E) wodurch Chinonmethide (5) gebildet werden, die mit Alkyl-, Alkoxy- und Peroxylradikalen weiterreagieren und die Oxidation verzögern können ^[43].

Die zweite Gruppe sind sekundäre Antioxidantien. Sie reagieren mit den gebildeten Hydroperoxid, ohne sich in Radikale zu zersetzen, bzw. sie wirken als Hydroperoxidzersetzer und verhindern die Kettenverzweigungen. Zu dieser Gruppe gehören Phosphite/Phosphonite und Schwefelverbindungen ^[38].

- **UV-Stabilisator**

Heutzutage werden eine Vielzahl von Licht- bzw. UV-Stabilisatoren in der Kunststoffherstellung eingesetzt. Ohne UV-Stabilisatoren würden freie Radikale unter der Anregung bestimmter funktioneller Gruppen durch die UV-Bestrahlung in Polymerstruktur entstehen. Hierbei spricht man auch von der Energie des Lichtes ^[44].

Der Zweck von UV-Stabilisatoren besteht darin, UV-Strahlung zu absorbieren, bevor die UV-Strahlen den Abbau auslösen und dadurch soll der Abbauprozess im Material unterbrochen werden, indem die Menge des von Chromophoren absorbierten Lichts verringert wird. Dies kann erreicht werden, indem dem Polymer UV-Absorber zugesetzt werden, die vorzugsweise schädliche UV-Strahlung absorbieren und abführen ^[44]. Ein wesentliches Kriterium für UV-Absorber ist, dass sie die absorbierte UV-Strahlung über eine geeignete intramolekulare Umlagerung schnell abführen können. In Abb. 2.2 wird gezeigt, dass die Energie im angeregten Zustand aufgenommen und danach als Wärme abgeführt wird ^[38].

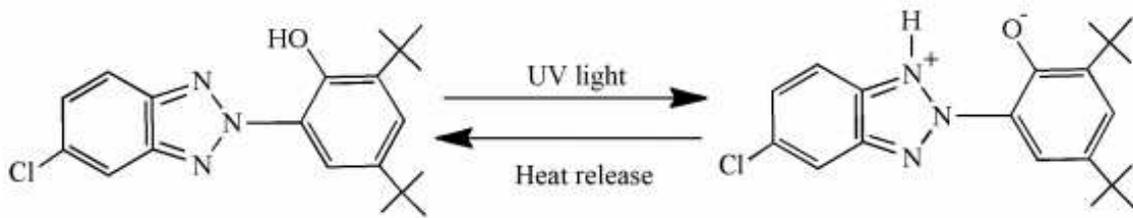


Abb. 2.2: Tautomere Umlagerung von 2- (Hydroxyphenyl) -benzotriazol als Ergebnis der UV-Absorption ^[44]

- **Kombination von Additiven**

Die meisten Kunststoffe vor allem Polypropylen sollen mehrere Jahre in Gebrauch stehen, mit nur minimalen Änderungen in Bezug auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften. Die Kunststoffe kommen jedoch während ihrer ganzen Lebensdauer mit UV-Strahlung, Wärme und Wasser in Berührung. Um ein schnelles Versagen des Kunststoffs zu vermeiden, werden die sogenannten Stabilisatoren eingesetzt.

Hier werden primäre und sekundäre Antioxidantien mit UV-Stabilisatoren im bestimmten Verhältnis beigemischt, um die Langzeitstabilität des Polymers unter UV-Strahlungen zu erhöhen ^[35,45]. Eine Kombination von Stabilisatoren, üblicherweise Irganox 1010 als gehinderte phenolische Antioxidantien und Tinuvin 770 als UV-Absorber mit sterisch gehinderten Aminen und gehört so zu der Gruppe der HALS, wird zugesetzt, um Polyolefine gegen thermo- und photo-oxidativen Abbau zu schützen. Viele Studien untersuchten die Wirkung der Kombination von Irganox 1010 und Tinuvin 770 und stellten fest, dass es entweder eine synergistische oder eine antagonistische Wirkung haben kann ^[44,45,46]:

- **Synergetisch:**

Zwischen HALS und Antioxidantien können sogenannte Interaktionen (sind synergetisch) während einer thermischen Oxidation stattfinden. Hier wird die Langzeitstabilität erhöht.

- **Antagonistisch:**

Im Gegensatz zu synergetisch wird von antagonistisch gesprochen.

Das Verhalten von Gemischen von HALS, ihren Nitroxylradikalen und Alkylaminanaloga mit aromatischen und aliphatischen Phosphiten während der Photooxidation von PP wurde in Lit. [47] untersucht. Das photostabilisierende Verhalten dieser Stabilisatorgemische wurde mit dem der einzelnen Antioxidationsmittel und mit dem Verhalten einer Reihe synthetisierter

bifunktioneller Stabilisatoren verglichen, die aromatisches Phosphit oder Phosphonit und entweder die obigen HALS- oder verwandte Funktionen im selben Molekül enthielten. Die Kombination des gehinderten Arylphosphits Irgafos 168 mit dem gehinderten Amin Tinuvin 770, dem tertiären Amin Tinuvin 292 und dem Bisnitroxylanalogon von Tinuvin 770 ergab bei den meisten untersuchten Molverhältnissen antagonistische Wirkungen. Weiterhin wurde in allen Fällen das Ausmaß des Antagonismus mit zunehmender Menge an Irgafos 168 in den Gemischen verringert. Die Kombination des aliphatischen Phosphits Trilaurylphosphit mit Tinuvin 770 in PP zeigte dagegen synergistische Effekte unter photo-oxidativen Bedingungen. Die untersuchten HALS-Phosphite und HALS-Phosphonite zeigten eine bessere Stabilisierungseffizienz als die entsprechenden Mischungen der einzelnen Stabilisatoren ^[47].

2.2. Irganox 1010

Irganox 1010 ist ein sterisch gehindertes phenolisches Antioxidans und ein hochwirksamer und nicht verfärbender Stabilisator für organische Substrate wie Kunststoffe, synthetische Fasern, Elastomere, Klebstoffe, Wachse, Öle und Fette. Es schützt diese Substrate vor thermo-oxidativem Abbau und ist zur Erhöhung der Lebensdauer geeignet ^[48].

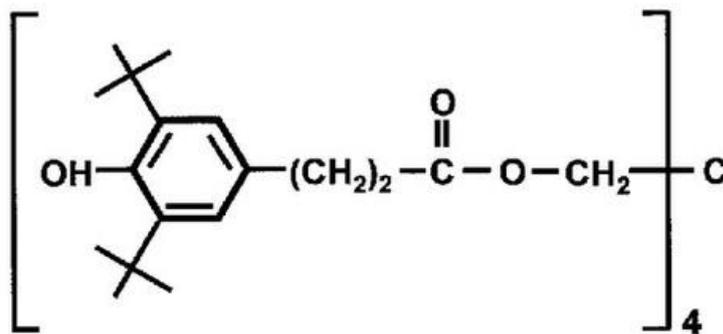


Abb. 2.3: Strukturformel von Irganox 1010 ^[49]

Die verwendete Menge von Irganox liegt normalerweise zwischen 0.05% bis 0.4%. Um eine positive Langzeitstabilität der Polymere zu bewirken, reichen schon 0.05% bis 0.1% des Stabilisators. Beim Zumengen je nach Verwendungszweck und Anforderungen an das Endprodukt kann jedoch die Konzentration der Additive ausgewählt werden, um gewünschte Eigenschaften zu erzielen ^[48].

Ein Überblick über die weiteren Eigenschaften von Irganox wird in der Tabelle 2.1 gegeben.

Tabelle 2.1: Eigenschaften von Irganox 1010 ^[48]

Eigenschaft	Irganox 1010
Chemische Formel	Pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate)
Molekulargewicht	1178 g/mol
Schmelzbereich	110 °C - 125 °C
Siedepunkt	297 °C
Spezifische Dichte (bei 20 °C)	1,15 g/cm ³
Anwendungsmenge	Zwischen 0,05 wt% bis 0,4 wt%
Erscheinung	Rieselfähiges Pulver, Weiß

2.3. Tinuvin 770

Tinuvin 770 ist ein UV-Absorber mit sterisch gehinderten Aminen und gehört somit zur Gruppe der HALS mit niedrigem Molekulargewicht (481 g/mol) für Anwendungen, die eine besonders hohe Lichtstabilität erfordern ^[41]. Es funktioniert im Bereich von 290 - 260 nm und absorbiert Licht bei hohen Wellenlängen, ohne die Farbe des ausgehärteten Substrats zu beeinträchtigen. Es wirkt als Radikalfänger im Autooxidationszyklus und hemmt den photooxidativen Abbau von Polymeren. Dieses Produkt bewahrt die Oberflächeneigenschaften wie Glanz und verhindert Rissbildung und Auskreiden. Es bietet eine ausgezeichnete Lichtstabilität für dicke Abschnitte, kann aber auch für Proben wie Filme und Bänder, die eine große Oberfläche besitzen, verwendet werden. Der größte Vorteil von Tinuvin 770 ist die hohe Lichtstabilisierung, besonders in PP-Profilen, um die Oberfläche zu schützen ^[50,51].

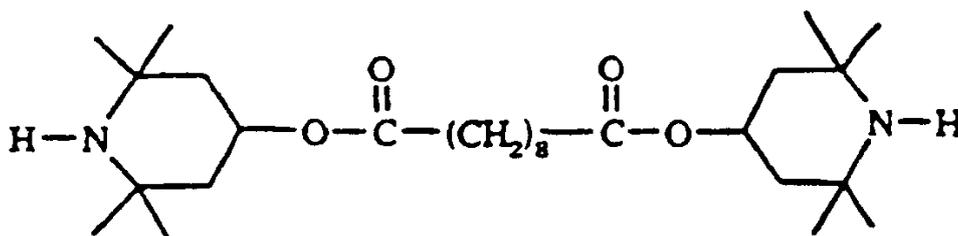


Abb. 2.2: Strukturformel von Tinuvin 770 ^[50]

Die empfohlenen Konzentrationen liegen je nach Untergrund, Verarbeitungsbedingungen und Anwendung zwischen 0.1% und 1.0% ^[51].

Tabelle 2.2: Eigenschaften von Tinuvin 770 ^[51]

Eigenschaft	Tinuvin 770 DF
Chemische Formel	Bis (2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) sebaceate
Molekulargewicht	481 g/mol
Schmelzbereich	81 °C - 81 °C
Siedepunkt	> 150 °C
Spezifische Dichte (bei 20 °C)	1.05 g/cm ³
Anwendungsmenge	0.1 wt% bis 1.0 wt%
Erscheinung	Feinkörnig, Weiß

3 (Kapitel) Experimentelle Methoden

In der vorliegenden Arbeit wurden sowohl mechanische als auch thermische Eigenschaften der Proben mit unterschiedlichen Methoden untersucht, die im Folgenden kurz vorgestellt werden.

3.1. Optische Prüfung:

Für die optische Prüfung bzw. Sichtprüfung ohne Hilfsmittel wird die übliche und in der DIN EN 13018:2016-06 ^[52] genormte Abkürzung VT (visuel testing) verwendet ^[52].

Die folgenden optischen Eigenschaften lassen sich dadurch erkennen:

Geometrieänderungen, Verfärbungen, Rauheit, Risse, Bruchstellen, Verunreinigungen und Glanzgrad.

3.2. Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Thermogravimetrie (TG) oder Thermogravimetrische Analyse (TGA) ist eine etablierte thermoanalytische Messmethode. Sie wird in der Forschung und Entwicklung für verschiedene Materialien (fest oder flüssig) eingesetzt, um Informationen über deren thermische Stabilität und Zusammensetzung zu erhalten.

Eine Thermowaage wird zur Messung von Massenänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit unter kontrollierten Umgebungsbedingungen, wie Heizrate, Gasatmosphäre, Flussrate, Tiegel etc., eingesetzt. Masseänderungen sind die Folge von Verdampfung und Zersetzung, aber auch chemischer Reaktionen und magnetischer oder

elektrischer Umwandlungen. Messbare Masseänderungen treten ebenfalls bei Aufnahme von Gasen (Sauerstoff, Luftfeuchtigkeit usw.) auf [22,23,25,29,53].

Die Probe wird dazu in einem kleinen Tiegel aus feuerfestem, inertem Material (z.B. Aluminiumoxid) in einem Ofen auf Temperaturen bis zu 665 °C erhitzt. Der Probenhalter ist an eine Mikrowaage gekoppelt, welche die Masseänderungen während des Aufheizvorgangs registriert. Ein Thermoelement nahe dem Tiegel misst die Temperatur. Die TGA-Geräte erlauben über einen angeschlossenen Computer eine Einstellung der Endtemperatur, der Heizrate und des Gasstroms. Während der Analyse wird der Probenraum je nach Bedarf mit verschiedenen Gasen gespült [54]. Meist verwendet man reinen Stickstoff, um eine Oxidation zu vermeiden. In manchen Fällen wird jedoch auch mit Luft bzw. Sauerstoff gespült, damit die Probe oxidiert wird. Beim Erhitzen kann die Probe durch Zersetzungsreaktionen oder Verdampfen flüchtige Komponenten an die Umgebung abgeben oder aus der Umgebung, z.B. durch Oxidation Reaktionspartner, aufnehmen. Die Gewichtsabnahme (z.B. Reduktion) bzw. Gewichtszunahme (z.B. Oxidation) und die Temperatur, bei welcher die Gewichtsänderung stattfindet, kann spezifisch für eine untersuchte Probe sein. Daraus können auch Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des Stoffes gezogen werden.

Es gibt unterschiedliche Methoden, um eine TGA-Kurve auswerten zu können. Es wurde keine bestimmte Auswertung genormt. Unter Verwendung der Norm DIN EN ISO 11358-1[55] wird eine einstufige Massenänderung in der Abb.3.1. gezeigt.

Die Massenänderung M_L wird durch folgende mathematische Formel berechnet:[55]

$$M_L = \frac{m_s - m_f}{m_s} \times 100 \quad [\%] \qquad \text{Gl.3.1}$$

m_f Ausgangsmasse vor dem Aufheizen in [g]

m_s Endmasse in [g]

M_L Massenänderung in [%]

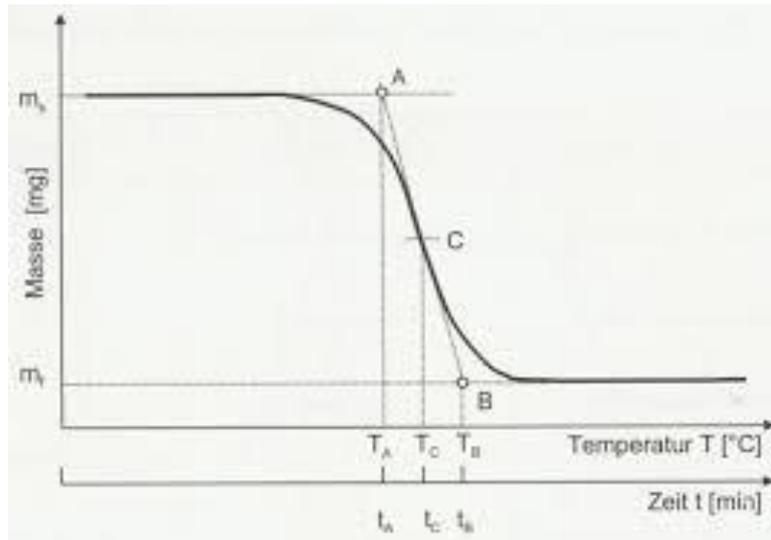


Abb. 3.1: Auswertung einer typischen TG-Kurve mit einstufiger Massenabnahme nach DIN EN ISO 11358-1 ^[55]

A ... Anfangspunkt	T_A/t_A Anfangspunkttemp. / Zeit
B ... Endpunkt	T_B/t_B Mittelpunkttemp. / Zeit
C ... Mittelpunkt	T_C/t_C Mittelpunkttemp. / Zeit

Das verwendete Gerät für die Messung war:

TA-Instrument – TGA 2050

Programm für die TGA Messung:

- Temperatur einstellen auf 35°C
- Aufheizrampe mit 10 K/min auf 665°C

Als Spülgas wird Stickstoff oder Luft verwendet.

Probenpräparation:

Für TGA Messung werden ca. 5mg der Probe in einem Keramiktiegel gegeben.

Auswertung:

Die Auswertung der TG-Kurve wird in Abb.3.2 dargestellt. Die Temperatur $T_{97\%}$ ist die Temperatur, bei der 3% der Masse abgebaut ist.

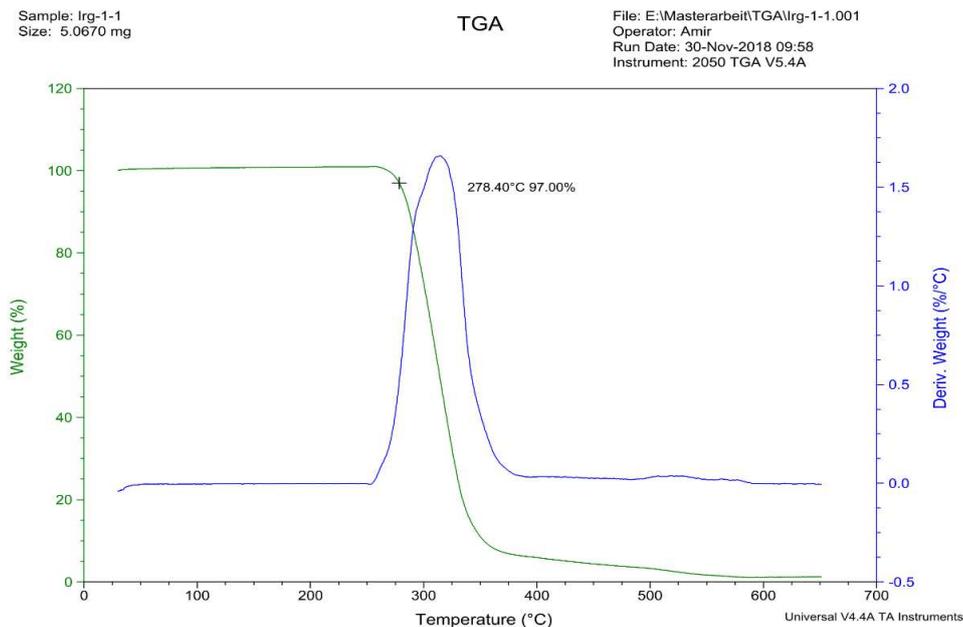


Abb. 3.2: Auswertung der TGA Kurve

3.3. DSC-OIT (Oxidative Induktionszeit)

OIT (Oxidation – Induction - Time) ist ein DSC-Verfahren und eine häufig eingesetzte Methode, um die Oxidationsstabilität von Materialien, bzw. deren Alterungsprozesse abschätzen zu können [56,57]. Das heißt, man misst dabei einen Zeitraum, in dem der Werkstoff mit seinem Additivsystem, das aus Stabilisatoren, Antioxidantien und anderen Additiven besteht, eine Oxidation behindert [57,58]. Hier wird die Probe mit einer bestimmten Heizrate bis zur hinreichenden Temperatur unter Stickstoffatmosphäre aufgeheizt und bei dieser Temperatur für gewisse Zeit gehalten. Danach wird das Gas auf Luft bzw. Sauerstoff umgeschaltet [56].

Die Beobachtung der Änderung wird nach einer Induktionszeit begonnen.

Probenpräparation:

Ca. 5mg von einer Probe wird in einem Alutiegel (mit Tiegelgewicht ca. 17,45mg) eingewogen und in den Ofen mit dem gleichen Tiegel leer als Referenz gegeben.

Programm:

- Equilibrieren bei 30 °C
- 3 min halten
- Aufheizen mit 20K/min auf 220 °C unter Stickstoffatmosphäre mit einem Fluss von 50 ml/min
- 3 min halten
- Umschalten auf Luft und 60 min halten

Auswertung:

Für die Auswertung werden bei der Kurve t_1 und t_4 bestimmt. (siehe Abb. 3.3). t_1 ist die Zeit, bei der auf Luft umgeschaltet wird. Der Zeitpunkt des Oxidationspeaks wird als t_4 bestimmt und mittels Gleichung 3.2 wird die Oxidations-Induktionszeit berechnet.

Oxidations-Induktionszeit [min] = $t_4 - t_1$

Gl.3.2

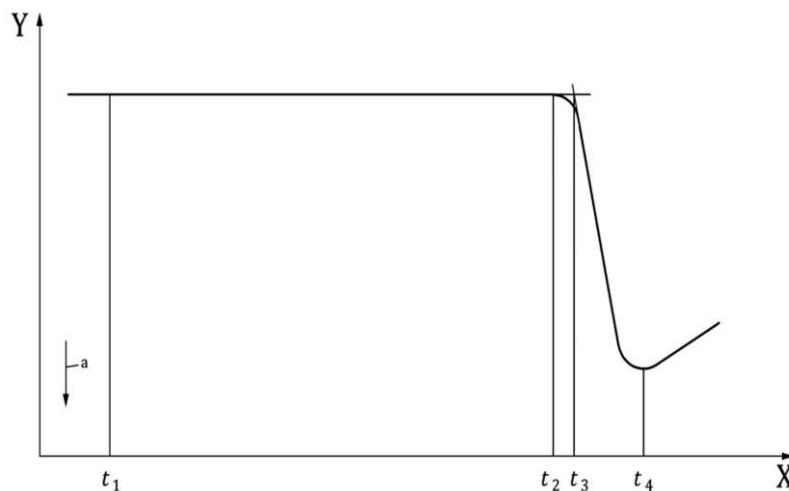


Abb. 3.3: Schematische Oxidations-Induktionszeit-Kurve

3.4. DSC (Dynamische Differenzkalorimetrie)

DSC ist eine Methode, um die Enthalpie und die spezifische Wärmekapazität in Abhängigkeit zur Temperatur zu bestimmen. Es handelt sich um eine Messmethode, bei der die

Temperaturdifferenz zwischen einer Substanz und einem Referenzmaterial als Funktion der Temperatur gemessen wird. Mittels DSC werden Glasübergangs-, Schmelz- und Kristallisationstemperatur ermittelt. Es wird eine Basislinie bzw. eine Nulllinie definiert, bei der keine Reaktion stattfindet und wobei sich oberhalb und unterhalb der Basislinie exo- und endotherme Reaktionen befinden [54,59].

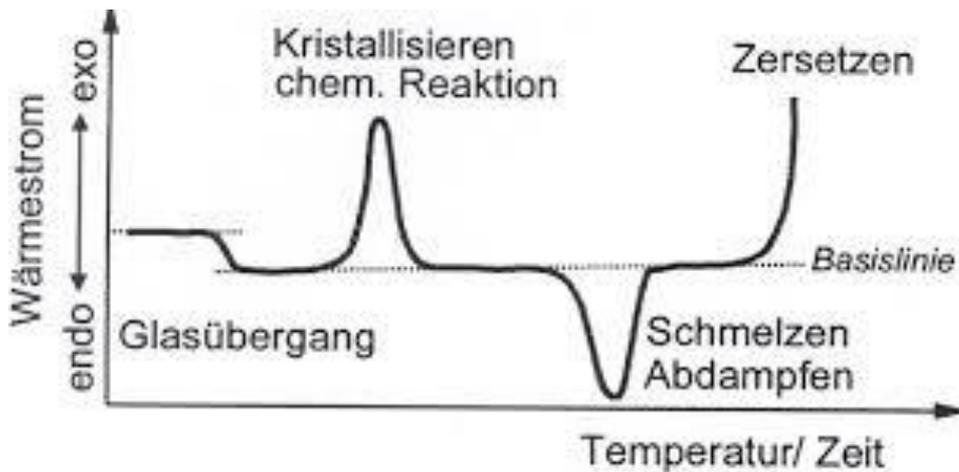


Abb. 3.4: Beispiel einer DSC-Kurve [59].

Die Kristallinität der Polymere wird aus der Schmelzenthalpie (ΔH_m) und der Enthalpie von 100% kristallinen PP ($\Delta H_{m0} = 207 \text{ Jg}^{-1}$) berechnet [54,60].

$$\text{Kristallinität [\%]} = \frac{(\Delta H_m)}{(\Delta H_{m0})} * 100 \quad \text{Gl.3.3}$$

Das verwendete Gerät für den Messversuch war:

DSC – TA Q2000

Programm für die DSC – Messung:

- Abkühlen auf -30 °C
- Temperatur 3 min halten
- Erhitzen mit 10 K/min auf 200 °C
- Temperatur 3 min halten
- Abkühlen mit 20 K/min auf 30 °C
- Temperatur 3 min halten
- Erhitzen mit 10K/min auf 200 °C

Abb. 3.5. zeigt typisches DSC-Diagramm.

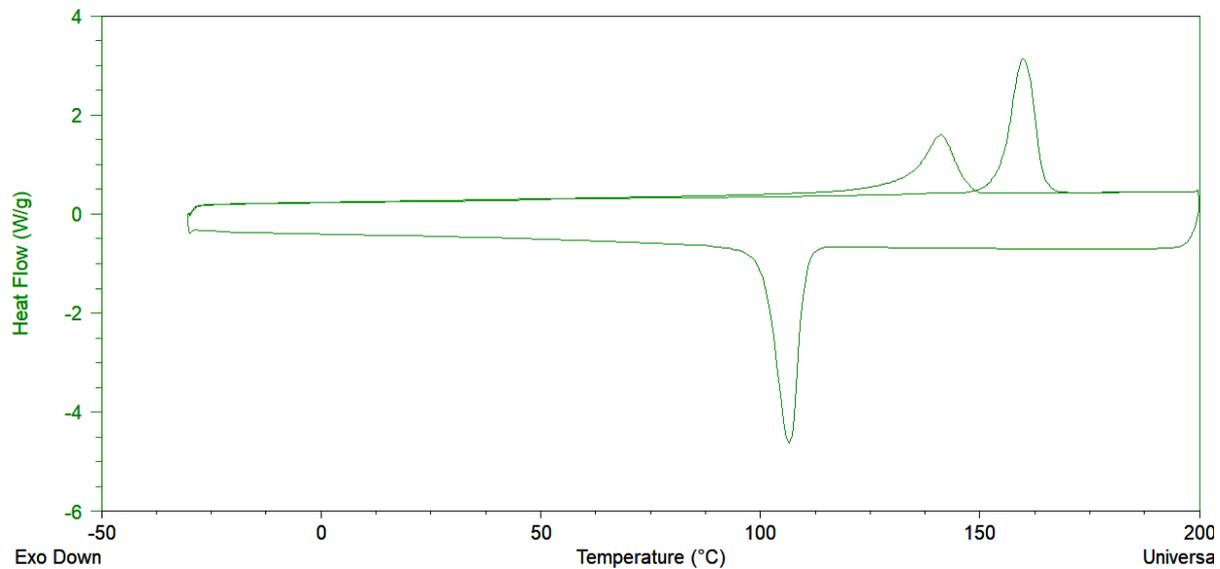


Abb. 3.5: Schema der DSC-Kurve

Probenpräparation:

Es werden ca. 5 mg Material eingewogen und in einem Standardtiegel aus Aluminium mit einem Deckel gegeben.

Auswertung:

Für die Auswertung wird jeweils der Schmelzpeak aus der zweiten Aufheizung ausgewählt. Da hier aber sehr brutal thermisch-oxidativ belastet wurde, wird die chemische Alterung deutlich überwiegen und man kann auf den ersten Heizlauf verzichten. Der erste Aufheizpeak wird durch die Materialvorgeschichte bzw. Verarbeitungsprozesse beim Extrudieren bestimmt ^[61]. In einem weiteren Schritt wird die Fläche unter der Kurve integriert und anschließend die Kristallinität der Probe berechnet.

3.5. FTIR (Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie)

Die IR-Spektroskopie ist eine unkomplizierte und quantitative Aufnahmemethode, um sowohl unbekannte als auch bekannte Proben schnell und zuverlässig zu untersuchen. Die FTIR-Technik gibt unter Verwendung eines Referenzspektrums direkte Informationen über die

chemischen Bindungen und die Molekülstruktur. In Abb. 3.6. wird eine schematische Darstellung eines FTIR-Interferometers gezeigt ^[62].

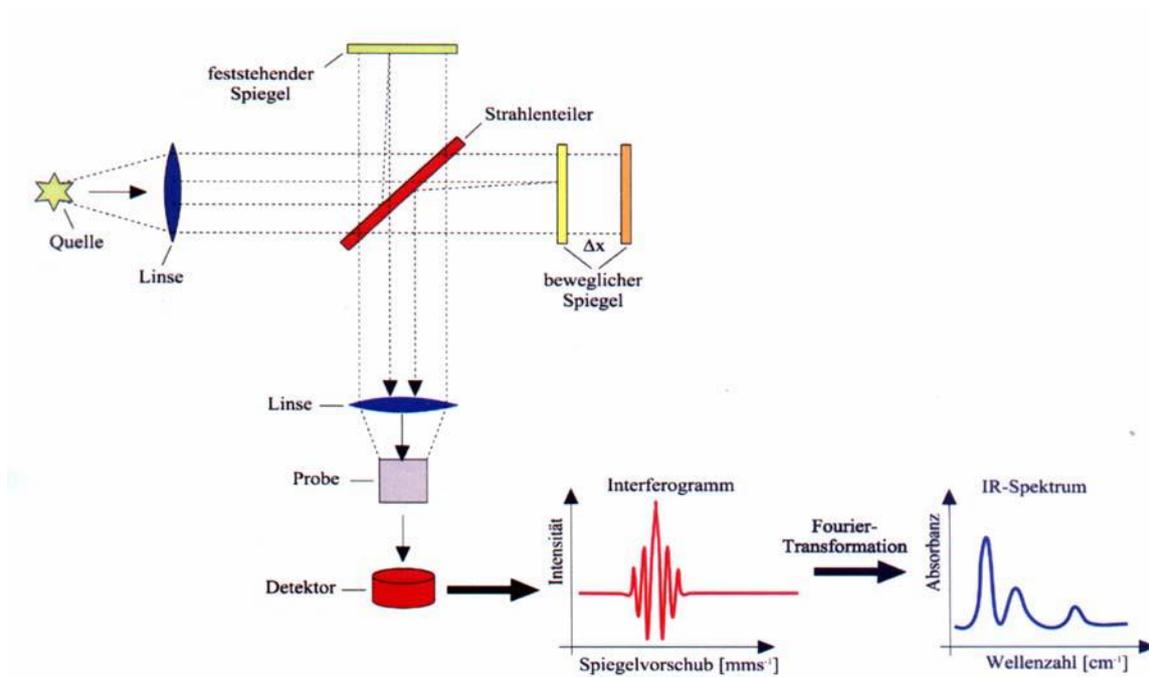


Abb. 3.6: Aufbau eines FT-IR Spektrometers nach dem Michelson-Interferometer Prinzip ^[62]

Das erzeugte Licht mit bestimmter Wellenlänge von einer IR-Quelle geht durch einen Strahlteiler und wird auf zwei Teile aufgeteilt. Ein Teil vom Licht wird auf einen festen Spiegel und der zweite Teil auf einen beweglichen Spiegel abgelenkt. Beide Spiegel reflektieren das Licht und es geht wieder zum Strahlteiler zurück. Wenn der Abstand bzw. die Wellenlänge zwischen beiden Spiegeln gleich sind, wird die sogenannte konstruktive Interferenz am Detektor vorkommen. Ob eine konstruktive Interferenz oder destruktive Interferenz vorliegt, ist von der Spiegelposition abhängig. Danach wird das Licht durch die Probe geführt und weiter zum Detektor ^[63,64]. Mittels Detektor werden die optischen Signale in elektrische umgewandelt und am Computer gespeichert.

Das verwendete Gerät für die Messung war:

Brucker – Tensor 27

Programm für die FTIR Messung:

Transmission, 4000 - 600 cm^{-1}

Auflösung: 4 cm^{-1} , 88 Messungen

Probenpräparation:

Für diese Arbeit wurde zwei unterschiedliche Methoden verwendet.

- **Methode 1: Für ATR (Abgeschwächter Totalreflexion)**

Die restlichen Proben vom Zugversuch mit einer Dicke von 2.00 mm werden zwischen zwei Magnetplatten befestigt und in das Infrarotspektroskop eingespannt.

- **Methode 2: Für KBr-Pressling**

Kaliumbromid (KBr) ist das Kalium-Salz und im IR-Licht bildet es farblose transparente Kristallscheibe. Einer der wichtigsten Anwendungsbereiche ist die Infrarotspektroskopie als Lösungsmittel für Feststoffe bzw. Kaliumbromidpressling ^[65]. Die Linsen und Prismen für IR-Optik werden aus KBr-Einkristallen für elektromagnetische Wellen von 0.23 bis 4.0 μm hergestellt ^[66].

KBr Pressling ist eine Methode für pulverförmige Materialien. Das KBr soll einen Tag vor Verwendung im Ofen bei ca. 80°C – 120°C getrocknet werden und danach wird die Menge in eine Glasschale gefüllt und mit einer Alufolie abgedeckt und gepresst ^[67].

Für feste Proben ist eine Eigenschaft von KBr nutzbar, wo KBr unter hohem Druck schmilzt. Hier wird eine Presse mit einer einfachen hydraulischen Presse bei Raumtemperatur unter 8 bar hergestellt ^[68].

Für grobkörnige Proben werden ca. 3 – 5 mg der Probe in 300 mg KBr in einer Kugelmühle oder Achatschale zu einem feinen Pulver zerrieben, bis eine homogene feine Mischung vorhanden ist. (wenn die Probe nicht spröde genug ist, kann flüssiger Stickstoff verwendet werden.) Anschließend wird das Pulver wieder getrocknet ^[68].

Auwertung:

Die Auswertung erfolgt mittels Vergleich den unterschiedlichen Spektren wie in [63, 69] und durch Bestimmung der untersuchten Bänder mittels Gl. 3.5

$$A_{Add}/A_{PP} \qquad \text{Gl. 3.5}$$

A_{Add} ... Fläche unter einem charakteristischen Band für Additive (Für Irganox 1010 wird den Band 1742cm^{-1} und für Tinuvin 770 wird 1635cm^{-1} genommen.)

A_{PP} ... Fläche unter einem charakteristischen Band für PP (Als Ref. wird den Band 3225cm^{-1} genommen)

Tabelle 3.1: Charakteristische Wellenzahl von PP ^[63]

CH _n - Gruppe	Intänsität	Iso-/ataktisch	Charakteristische Peak
CH ₃	2975-2950	antisymmetrisch	
CH ₂	2940-2915	antisymmetrisch	Höchster Peak
CH ₃	2885-2865	symmetrisch	
CH ₂	2870-2840	symmetrisch	
CH ₂	1480-1440	Deformationsschwingungen	Überlagert durch CH ₃
CH ₃	1465-1440	Deformationsschwingungen	
CH ₃	1390-1370	Deformationsschwingungen	
CH	1360-1320	Deformationsschwingungen	
CH ₃	1170-1160	Kombination	Def.schw./ Kippen
CH ₃	1000-950	Kombination	Def.schw./ Pendeln
CH ₂	825-790	Kombination	Def.schw./ Pendeln

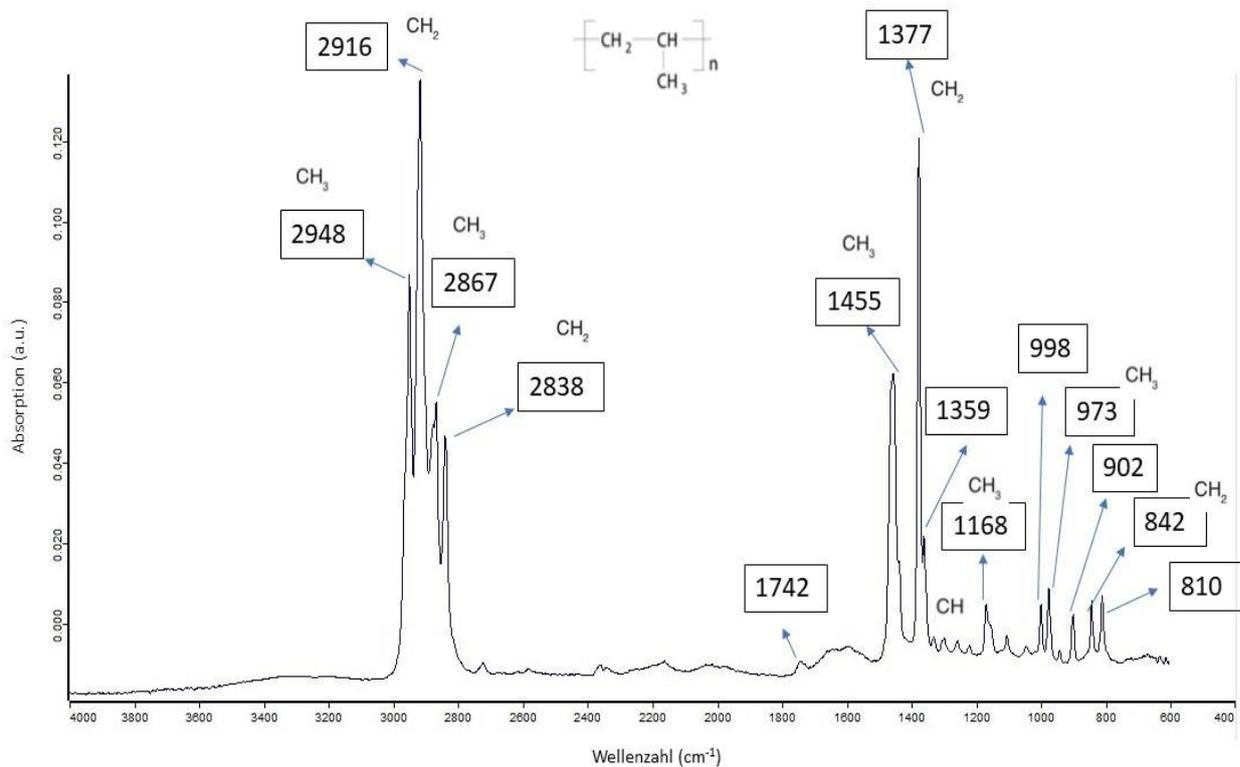


Abb. 3.7: Schematische Darstellung der charakteristischen Peaks von Polypropylen

3.6. Zugversuch

Der Zugversuch ist ein Prüfverfahren nach Norm ISO 527-1/-2 ^[19] und ASTM D638 ^[70], bei den Werkstoffen bis zum Bruch der genormten Zugproben gedehnt werden. Mittels Zugversuch werden das mechanische Verhalten bzw. die mechanischen Kennwerte eines Materials überprüft. Die Kenntnisse der mechanischen Eigenschaften eines Polymers sind von großer Wichtigkeit im Hinblick auf die Anwendung in vielen industriellen Bereichen. Diese Eigenschaften sind stark temperaturabhängig. Die Polymerwerkstoffe werden in vier Klassen unterteilt und zeigen unterschiedliche Dehnungen im Spannungs-Dehnungs-Diagramm. In Abb. 3.8 werden die oben genannten Beispiele gezeigt.

Dabei sind Kurve (a) spröde Werkstoffe, Kurve (b und c) Dehnbare Werkstoffe mit Streckpunkt und Kurve (d) Dehnbare Werkstoffe ohne Streckpunkt ^[19].

Die Polymerwerkstoffe lassen sich durch geringe Kräfte verformen und zeigen unterschiedliche Dehnungen.^[71] Die Verformung oder Längenveränderung der Proben wird

in linear elastisch, linear viskoelastisch, nichtlinear viskoelastisch und plastische Bereiche unterteilt^[19].

Die Zugversuche werden nach Norm ISO 527-1^[19] und ISO 527-2^[19] für Kunststoffe durchgeführt.

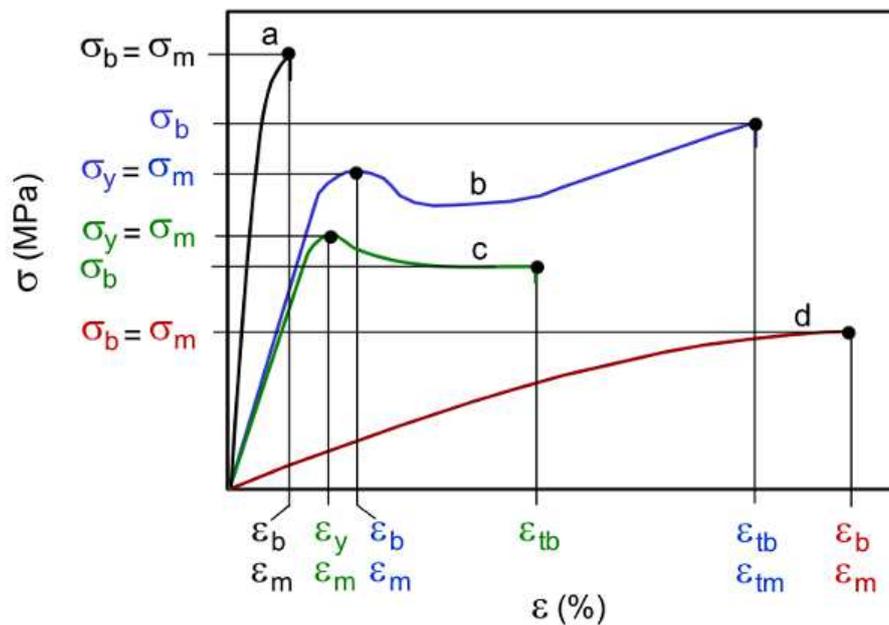


Abb. 3.8: Typische Spannungs-Dehnungs-Kurven^[19]

σ_m ... Zugfestigkeit [MPa]

ϵ_m ... Dehnung bei der Zugfestigkeit [%]

σ_y ... Streckspannung [MPa]

ϵ_y ... Streckdehnung [%]

σ_b ... Bruchspannung [MPa]

ϵ_b ... Bruchdehnung [%]

- Die Zugfestigkeit (σ_m) wird definiert als maximale Last (F_{max}) auf die angegriffene Fläche (A_0), die senkrecht zur angelegten Kraft ist (Gl. 3.5).

$$\sigma_m = \frac{F_{max}}{A_0} \quad [N / mm^2] \quad \text{Gl.3.5}$$

- Dehnung (ϵ) wird in Gl.3.6 als die Veränderung der Probelänge (ΔL) unter der angelegten Kraft definiert.

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad [\%] \quad \text{Gl.3.6}$$

- E-Modul in [MPa] wird in Gl. 3.7 als die Steigung des Spannungs-Dehnungs-Diagramms definiert und ist für Dehnungen zwischen $\varepsilon_1 = 0.05 \%$ und $\varepsilon_2 = 0.25 \%$ gültig ^[19].

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad [MPa] \quad \text{Gl. 3.7}$$

In Abb. 3.9. wird eine schematische Darstellung eines Prüfkörpers mit den Abmessungen gezeigt.

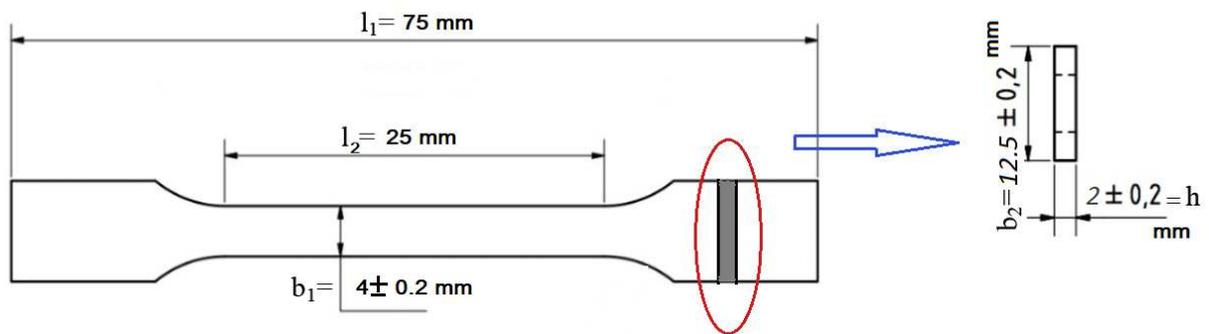


Abb. 3.9: Zugstab für Zugversuche

Verwendetes Gerät:

Zwick – Z050

Programm des Zugversuchs:

- Startposition : 45 mm
- Vorkraft : 0,5 MPa
- Versuchsgeschwindigkeit : 10 mm/min
- Bestimmung des E-Moduls bei : $v = 10 \text{ mm}$ und $\varepsilon_1 = 0,05 \%$ und $\varepsilon_2 = 0,25 \%$

Probenpräparation:

Die Zugstäbe entsprechen dem Körper 5A aus der Norm und wurden mittels Spritzgussverfahren hergestellt.

Auswertung:

Die Ergebnisse werden automatisch vom Programm berechnet.

4 (Kapitel) Versuchsvorbereitung

Materialen und Geräte befinden sich im Institut für Werkstoffwissenschaften und Werkstofftechnologie der TU Wien.

4.1. Geräte zur Probenherstellung:

❖ Zerkleinern

Schneidmühle ^[72]

Hersteller: Fritsch **Modell:** Pulverisette 19

Beschreibung: Schneidmühle

Verwendungszweck: Zerkleinern von Kunststoffen

Technische Daten: Siebeinsätze 1 und 4 mm

❖ Extrudieren

Miniextruder ^[72]

Hersteller: Haake **Modell:** MiniLab 2

Beschreibung: Mini-Doppelschnecken-Extruder zur Kompoundierung geringer Probenvolumina

Verwendungszweck: Probenherstellung

Technische Daten:

- Kompoundiervolumen 7 cm³
- Verfahrenstemperatur: Bis max. 350 °C

❖ **Spritzgussmaschine**

Spritzgussmaschine [72]

Hersteller: Haake **Modell:** MiniJet

Beschreibung: Mini-Spritzgussmaschine

Verwendungszweck: Probenherstellung aus Kunststoffgranulat, -pulver oder -schmelze

Technische Daten: Probenmasse 5g

❖ **Zugversuch**

Zwick Z050 [72]

Hersteller: Zwick **Modell:** Z050

Beschreibung: Elektromechanische Prüfmaschine

Verwendungszweck:

- Ermittlung mechanischer Kennwerte
- Zug-, Druck- und Biegeversuche (3- und 4-Punkt) an Prüfkörpern und Bauteilen
- Versuche bei Raumtemperatur oder in der Temperierkammer:
Zugversuche von -70 °C bis $+600\text{ °C}$
- Beanspruchungsarten: quasistatisch, zyklisch, Zeitstandversuch (Relaxation oder Retardation)

Technische Daten:

- Maximale Prüfkraft: 50 kN
- Kraftaufnehmer: 50 kN und 1 kN
- Längenänderungsaufnehmer „Multisens“: Anfangs-Gerätelänge ab 10 mm, Messweg bis 730 mm
- Traversengeschwindigkeit: 0,001 bis 500 mm/min

❖ **Thermische Analyse**

Thermogravimetrie [72]

Hersteller: TA-Instruments **Modell:** TGA 2050

Beschreibung: Thermogravimetrische Messungen in Kopplung mit
Massenspektrometer.

Verwendungszweck: Bestimmung der Massenänderung in Abhängigkeit der
Temperatur

Technische Daten: Temperatur 25 - 1000 °C mit Auflösung 0,2 µg

DSC TA Q2000 [72]

Hersteller: TA-Instruments **Modell:** Q2000

Beschreibung: DSC-Analyse (Differential Scanning Calorimetry)

Verwendungszweck: herkömmliche DSC-Analyse

Technische Daten:

- Temperaturbereich: -90 bis 550°C
- Heizrate: 0,001 bis 200°C/min
- Empfindlichkeit: 0,2µW
- Modulierte DSC
- Tzero-Technologie
- Automatischer Probengeber für 50 Proben
- Schutzgasatmosphäre

FTIR Spektrometer [72]

Hersteller: Bruker **Modell:** Tensor 27

Beschreibung: Infrarotmikroskop

Verwendungszweck: Untersuchung von Festkörpern, Pasten, Gels und Flüssigkeiten. Kunststoffcharakterisierung.

Technische Daten: Wellenzahl 400 - 4000 cm^{-1} Transmission und abgeschwächte Totalreflexion (ATR)

4.2. Verwendete Materialien

Für diese Arbeit werden folgenden Materialien verwendet:

Polypropylen

➤ **PP Granulat – HC600TF**

Das Granulat stammt von der Firma Borealis AG und hat folgende Eigenschaften:^[64]

- | | |
|-------------------------------|----------|
| 3. Biegemodul: | 1500 MPa |
| 4. Schmelztemperatur: | 164 °C |
| 5. Kristallisationstemperatur | 110 °C |

Unstabilisiertes PP

Das PP Granulat – HC600TF ^[73] wurde bei der Herstellung von der Firma grundsätzlich stabilisiert. Um unstabilisiertes PP zu erzeugen, wird das PP in Xylol in Siedehitze aufgelöst und anschließend in Aceton ausgefällt.

Extrudiertes PP

Um ein extrudiertes Polypropylen herzustellen, wird derselbe Herstellungsprozess wie in Kapitel 4.3. durchgeführt.

➤ **Additive**

Irganox 1010^[48]

Tinuvin 770^[51]

KBr für IR-Spektroskopie ^[74]

4.3. Herstellungsprozess:

Zunächst wird das Polypropylen Granulat in der Schneidmühle möglichst fein zerkleinert. Danach wird das feine Pulver in Xylol bei Siedehitze aufgelöst und nachher in Aceton ausgefällt. Das Ziel dieses Verfahrens ist, dass die Grundstabilisierung des Polypropylen-Granulats durch Additive entfernt wird. In dieser Arbeit werden Irganox 1010 und Tinuvin 770 in folgenden Verhältnissen zusammengemischt (Tabelle 4.1). Danach wird das PP-Pulver in dem Extruder zusammen mit den jeweiligen Additiven bei 210°C eingeschmolzen. Für den Extruder werden Heizzonen (Zone 1 :180°C, Zone 2: 190°C und Zone 3: 210°C) definiert, damit eine Schmelze mit niedriger Viskosität hergestellt wird. Die normale Geschwindigkeit für die Schnecke wird 82 UpM (Umdrehungen pro Minute oder eng. rpm) definiert. Das Produkt ist eine homogene Mischung aus PP und den jeweiligen Additiven.

Die Schmelze wird in Luftatmosphäre abgekühlt und befindet sich anschließend in festem Zustand. Danach werden die Proben wieder in der Schneidmühle möglichst fein zerkleinert. Das Pulver wird mit der Spritzgussmaschine geschmolzen und verarbeitet. In der Tabelle 4.2 werden Herstellungsinformationen für die Spritzgussmaschine dargestellt.

Tabelle 4.1: Verwendete Additive und ihre Verhältnisse

Additive	Gew. %	
Irganox 1010	0.05 Gew. %	
	0.1 Gew. %	
	0.4 Gew. %	
Tinuvin 770	0.05 Gew. %	
	0.1 Gew. %	
	0.4 Gew. %	
		Verhältnis
Irganox – Tinuvin	0.1 Gew. %	1 : 1
Irganox - Tinuvin	0.1 Gew. %	2 : 1

Tabelle 4.2: Herstellungsmethode

Solltemperatur	180 °C
Drehgeschwindigkeit der Schnecken	100 1/min
Zeit im Extruder	5 min
Spülgas	Stickstoff

Das Endprodukt wird in Zugstab-Form für weitere Messungen mittels TGA, DSC, OIT und FTIR hergestellt.

In Abb. 4.1 werden die hergestellten Proben in ihren Anfangszuständen dargestellt. Dabei ist zu sehen, dass manche der Proben verfärbt sind. In Kapitel 5.1 wird das Thema detailliert mittels optischer Prüfung behandelt.

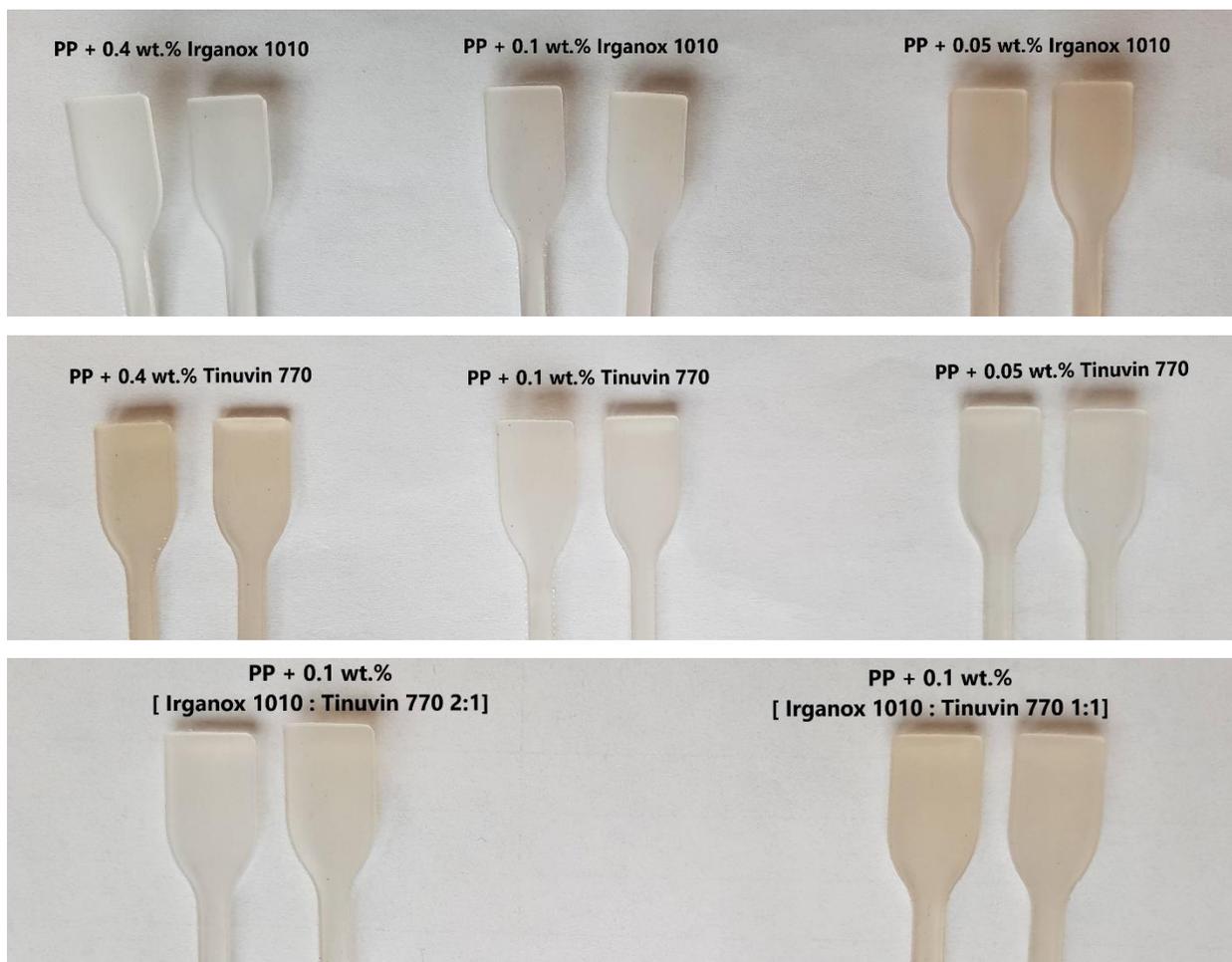


Abb. 4.1: Unterschiedliche Farbe der hergestellten Proben vor der Ofenlagerung

4.4. Ofenlagerungen

Zur Auslagerung der Proben werden drei Öfen mit verschiedener Temperatur bei 120°C, 135°C und 150°C unter Luftatmosphäre verwendet. Als Unterlage werden die Proben in einer Alufolie verpackt und für 10, 20, 30, 60 und 90 Tage ausgelagert.

5 (Kapitel) Ergebnisse

5.1. Einfluss von Stabilisatoren auf die Eigenschaften vom PP

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von mechanischen und thermischen Analysen dargestellt und im Anschluss interpretiert und diskutiert.

Die Stabilisierung des Polypropylens wird durch zwei Additive in variabler Menge zwischen 0.05% bis 0.4% untersucht.

Zu Beginn wird mit einer optischen Prüfung gestartet und die Oberfläche der Proben wird dabei genau beobachtet. Danach werden die thermischen Analysen durchgeführt. Zuerst wird bei der OIT-Analyse die Oxidations-Induktions-Zeit in einem Diagramm gezeigt. Die nächste thermische Analyse ist die TGA, bei welcher die Abbau-Kurve und die Abbau-Temperatur für verschiedene Konzentrationen ermittelt werden. Mit der DSC werden die Schmelz-Temperatur und der Kristallinitätsgrad berechnet. Zum Schluss werden die Ergebnisse des Zugversuchs bzw. die maximale Zugspannung, Bruchdehnung und der E-Modul interpretiert.

5.2. Optische Prüfung:

Für eine optische Prüfung wurden die Proben zunächst während der Auslagerung alle 5 Tage optisch kontrolliert um die Veränderungen der Farbe, Oberfläche und Form der Proben zu beobachten.

Zum Beispiel wurden bei 135°C nach 30 Tagen die Proben mit 0.05% Tinuvin beobachtet und in Abb. 5.1 ist eine Probeaufnahme zu sehen. Die Proben sind so extrem geschädigt, dass man teilweise den Schmelzefluss beobachten kann. Diese Proben wurden nicht weiter mechanisch geprüft.



Abb.5.1: Aufnahme von der Probe T0513530

➤ **Auslagerung bei 120 °C**

Bei 120°C zeigte sich, dass die Proben mit geringeren Konzentrationen der Additive (z.B. 0.05% Irganox, 0.05% Tinuvin und 0.1% Tinuvin) eine leichte Vergilbung aufgewiesen haben. Sie neigten zu hellgelb. Die Veränderung war ab Tag 20 deutlich sichtbar.

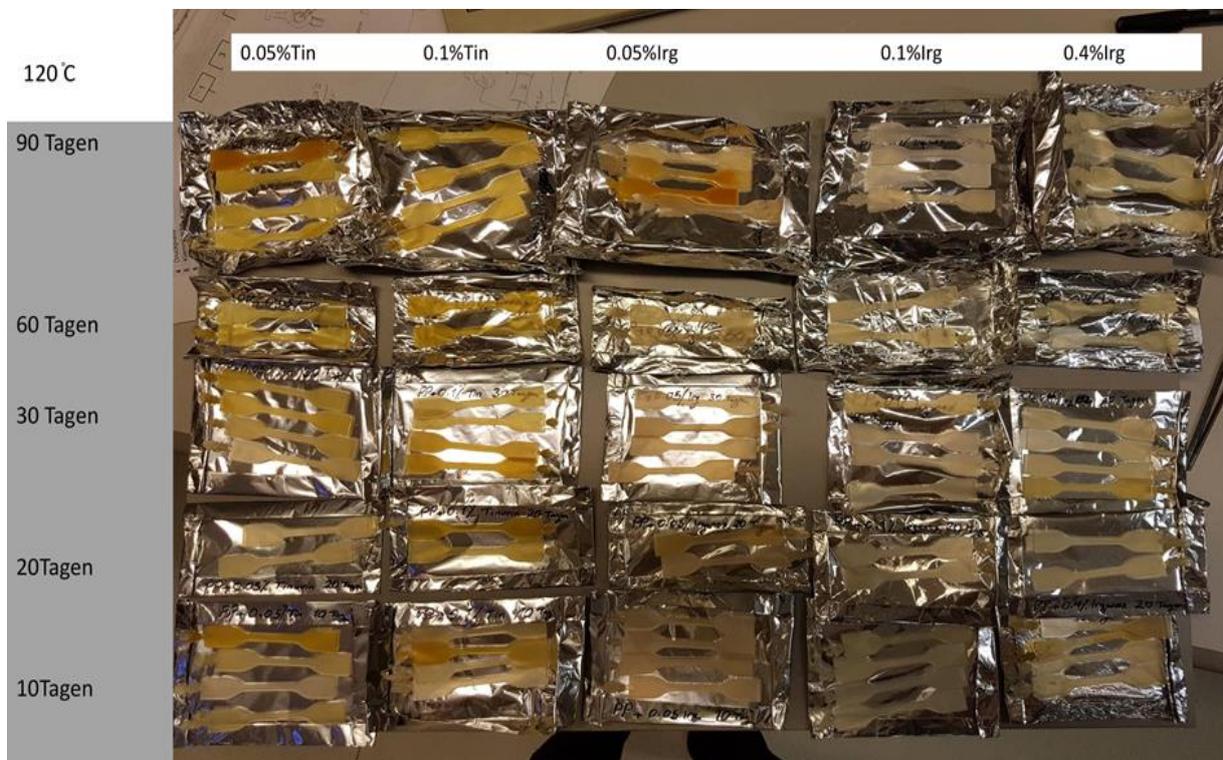


Abb. 5.2: Proben bei 120 °C

➤ Auslagerung bei 135 °C

Bei 135°C setzte nach 15 Tagen eine Veränderung der Farben der Proben mit 0.05% Irganox und 0.05% Tinuvin ein. Nach 20 Tagen waren sie hellbraun und spröde. Die Proben mit 0.1% Irganox zeigten nach 30 Tagen eine Farbänderung und die Proben mit 0.1% Tinuvin zeigten schon nach 17 Tagen die Vergilbung.



Abb. 5.3: Proben bei 135°C

Eine zusätzliche Beobachtung bei 135°C zeigte, dass die Zugstäbe mit geringerem Additivgehalt nur durch die Auslagerung zu Bruch gekommen sind. Die meisten Brüche sind im parallelen Bereich der Proben aufgetreten.



Abb. 5.4: Bestimmung der Schwachstelle der Proben durch Versagen.

➤ Auslagerung bei 150 °C

Bei 150°C zeigen die Proben eine starke Verfärbung. Hier sind die meisten Proben verformt und zerbrochen.

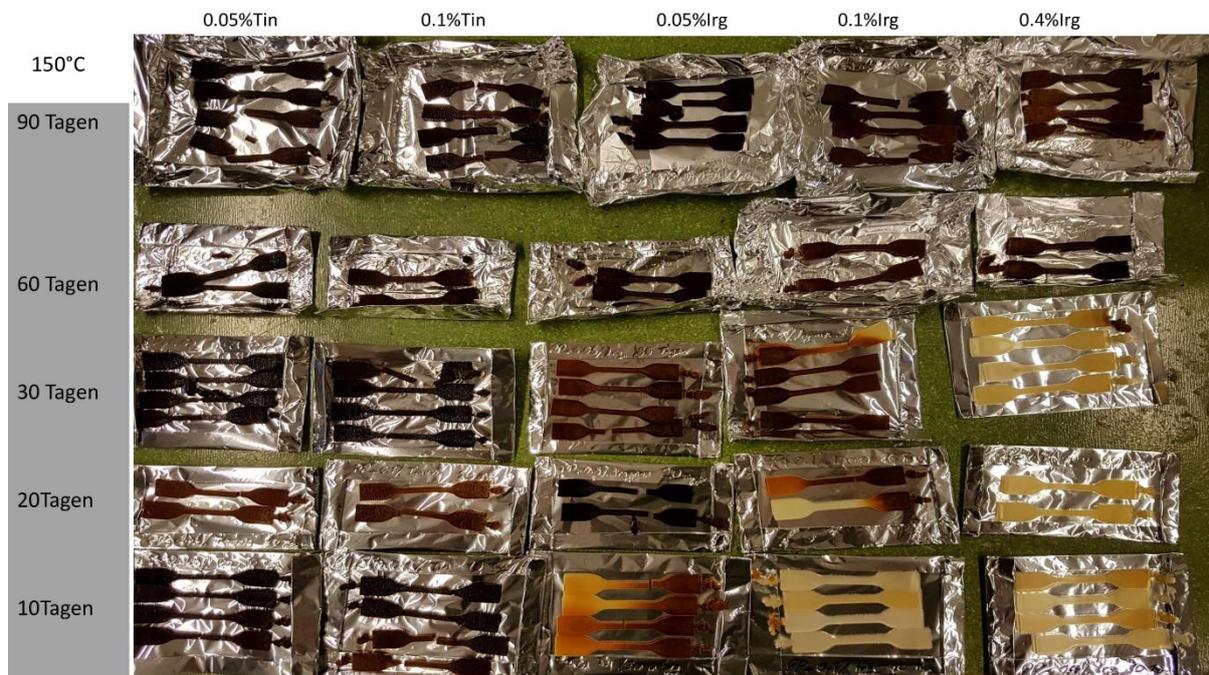


Abb. 5.5: Proben bei 150°C

In Abb. 5.6 ist bei 150°C deutlich zu sehen, dass die Proben mit 0.05% Tinuvin nach 90 Tagen verformt, verfärbt und gebrochen sind.



Abb. 5.6: Probeaufnahme bei 150°C

5.3. OIT

Die OIT Messungen werden, wie in Kapitel 3.3 beschrieben durchgeführt, um den Gehalt an aktivem Stabilisator durch Messung der oxidativen Induktionszeit (OIT) zu analysieren [75-78]. Die Untersuchungen werden unter Stickstoff mittels offenen Standardtiegel bzw. ohne Lid durchgeführt. Der Unterschied, ob der Versuch mit oder ohne Lid durchgeführt wird, hat keinen großen Einfluss auf die Ergebnisse. Die Prüftemperatur ist 220°C im gewünschten Zeitfenster. Das Zeitfenster wird über die Stabilisatorverbrauchszeit definiert, bis der Stabilisator verbraucht wird.

➤ Irganox 1010

Die Tabelle 5.1 zeigt, dass durch den erhöhten Irganoxgehalt die Oxidations-Induktions-Zeit erhöht wurde. Für die Referenzproben (Tag 0) bei Raumtemperatur für 0.05%, 0.1% und 0.4% Irganox 1010 sind die Werte in etwa 13 min, 24.8 min und 43.3 min. Das heißt, dass Irganox 1010 als effektive Langzeitstabilisator wirkt, weil die Stabilisatorverbrauchszeit ansteigt. Weiters werden in Abb.5.7, sowie im Anhang 3 (Abb.1 und Abb.2) die Verbrauchszeit für Irganox 1010 dargestellt. Im weiteren Schritt werden zwei weitere unterschiedliche Einflüsse geprüft. Der Einfluss von Auslagerungsdauer und der Einfluss von Temperatur auf die thermischen Eigenschaften der Proben wurde ebenfalls bestimmt. Für unstabilisiertes PP beträgt die OIT-Zeit ca. 2 min. Die Charakterisierung bei 0.05% Additivgehalt ist schwer möglich, weil die Menge des Additivs sehr gering ist. In Tabelle 5.1 und 5.2 sind die Werte für beide Proben **I0512090** und **T0512090** nach 90 Tagen ca. 2 min.

Die Tabelle 5.1 zeigt, dass Irganox nach 90 Tagen bei 120°C verbraucht ist und die Proben sich in einem ähnlichen Zustand wie die unstabilisierten Proben befinden. Verglichen werden Werte nach 90 Tagen bei 135°C und 150°C, wo die Alterung drastischer sein sollte, sind höheren OIT werte. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die 0.05% Irganox-Zugabe im Labor nicht fehlerfrei funktioniert hat. Die 0.1% Irganox-Zugabe zeigt einen Einfluss der Temperaturlagerung. Allerdings sind bei 120°C die OIT- Werte höher als bei 135°C und 150°C, was vermuten lässt, dass der Stabilisator mit zunehmender Temperatur mehr beansprucht wird.

Bei 0.4% Irganox-Zugabe zeigt es sich auch der Einfluss der Auslagerungszeit und die OIT-Werte nehmen mit zunehmender Standzeit ab, wobei bei höheren Temperaturen der Stabilisatorabbau schneller ist.

Die OIT zeigt für 0.1% Irganox 1010 nach 10 Tagen bei 120°C, 135°C und 150°C eine Reduktion der Stabilisatorverbrauchszeit von 20.1 min bis 12.1 min. Diese Reduzierung der Stabilisatorverbrauchszeit wird nur von der Temperatur beeinflusst und nicht von der Auslagerungszeit. Im Gegensatz dazu zeigt die OIT für 0.4% Irganox 1010 einen Einfluss von der Zeit, weil mit steigender Auslagerungsdauer eine Reduzierung der Stabilisatorverbrauchszeit von 25.7 min bis 12.3 min beobachtet wurde. Die Temperatur hat keinen Einfluss. Die Proben wurden nach folgendem System benannt:

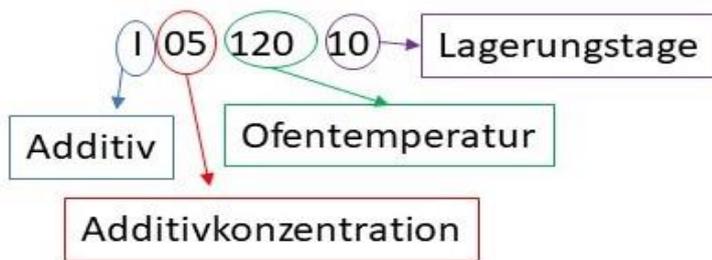


Tabelle 5.1: Die Ergebnisse des OIT-Versuchs für Irganox 1010

Probennummer	OIT [min]	Probennummer	OIT [min]	Probennummer	OIT [min]
I05	13	I1	24.8	I4	43.3
I0512010	14.	I112010	20.1	I412010	34.5
I0512090	2	I112090	17.7	I412090	25.7
I0513510	8.9	I113510	13.4	I413510	28.4
I0513590	12.3	I113590	14.7	I413590	17.9
I0515010	10.9	I115010	12.4	I415010	34.6
I0515090	12.2	I115090	12.1	I415090	12.3

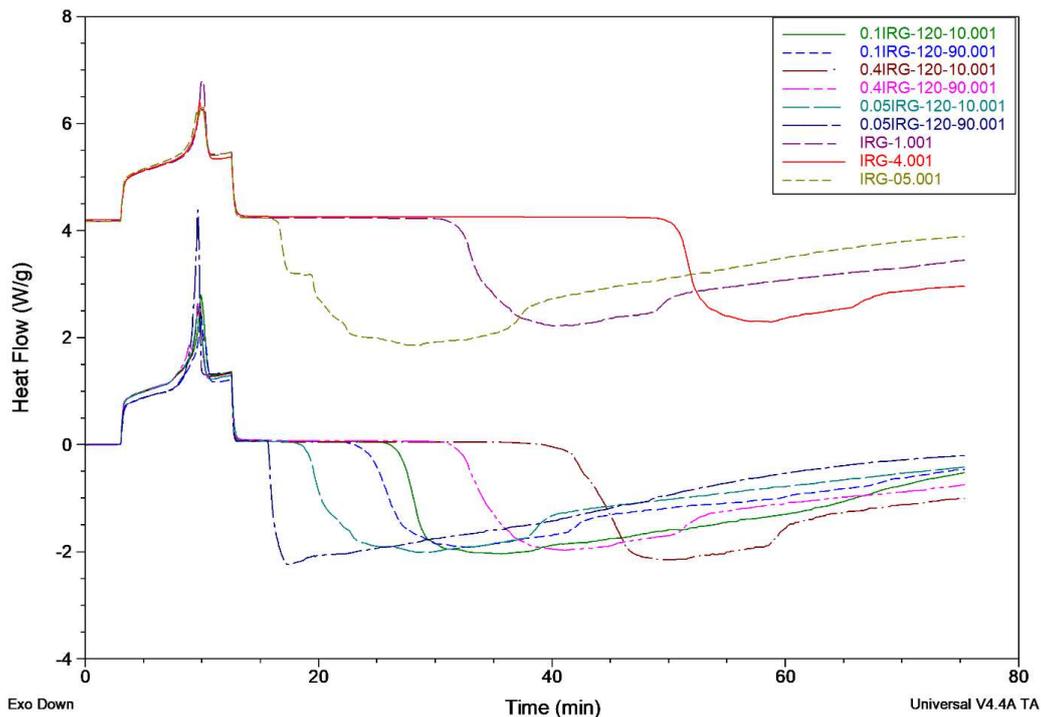


Abb. 5.7: Schema des OIT-Versuchs bei 120°C für 0.05%, 0.1% und 0.4% Irganox1010

➤ **Tinuvin 770**

Im Vergleich mit Irganox 1010 zeigt Tinuvin 770 im Ofen keinen Einfluss auf die Stabilisatorverbrauchszeit. Das bedeutet, die Beimengung von Tinuvin 770 hat keine Auswirkung auf die OIT-Analyse bzw. die thermische Alterung im Ofen (siehe Anhang 3.Abb.4 und Abb.5). Für die Proben **T0513590**, **T113590** und **T413590** sind die Werte ziemlich stark erhöht und dafür gibt es keine Erklärung, wobei die Ursache dafür noch weiter untersucht werden sollte.

Tabelle 5.2: Ergebnisse des OIT-Versuchs für Tinuvin 770

Probennummer	OIT [min]	Probennummer	OIT [min]	Probennummer	OIT [min]
T05	9.5	T1	10.3	T4	10.7
T0512010	10	T112010	6.5	T412010	10.5
T0512090	2	T112090	4.7	T412090	6.4
T0513510	4.8	T113510	5.6	T413510	2.8
T0513590	14.1	T113590	13	T413590	19.5
T0515010	10.8	T115010	10.3	T415010	10.3
T0515090	10.4	T115090	11.6	T415090	10.6

➤ **Kombination**
Irganox : Tinuvin

Das Verhältnis von Irganox und Tinuvin wird in der Tabelle 5.3 dargestellt. Durch die Erhöhung des Irganoxgehalts von 1:1 zu 2:1 kommt es zu keiner längeren Stabilisatorverbrauchszeit von 11.5 min auf 11.9 min für nicht gealterte Proben. Das entspricht einer Zunahme von 1.04%. Grundsätzlich hätten wir erwartet, dass die Stabilisatorverbrauchszeit in diesem Fall deutlich mehr höher wird. Ein Vergleich zwischen **IO5**, 1:1 und 2:1 liefert keinen Beweis für die Stabilisierung der Proben. Die Additivmenge 0.1% für die Verhältnisse 1:1 (0.05% Irganox 1010 + 0.05% Tinuvin 770) und 2:1 (0.065% Irganox 1010 + 0.035% Tinuvin 770) ist ziemlich gering und somit wahrscheinlich, dass die Proben inhomogen sind.

Die Abbildungen sind im Anhang 3.Abb.6, Abb.7 und Abb.8 zu sehen.

Tabelle 5.3: Ergebnisse des OIT-Versuchs für Irganox 1010 : Tinuvin 770 [0.1 %]

1 : 1		2 : 1	
Probennummer	OIT [min]	Probennummer	OIT [min]
I1T1	11.5	I2T1	11.9
I1T112010	9.6	I2T112010	10.8
I1T112090	3.1	I2T112090	2.6
I1T113510	17.7	I2T113510	3.3
I1T113590	13.2	I2T113590	13.7
I1T115010	13.2	I2T115010	14.8
I1T115090	7.9	I2T115090	10.5

5.4. TGA

➤ **Irganox**

Für TGA-Analyse gilt DIN ISO 11358 [79]. Die Abbau-Kurven werden unterschiedlich interpretiert. Wie in der Literatur [45,54] wurden die Änderungen der TG-Kurve von isotaktischem Polypropylen mit verschiedenen Additiven während des Alterungsprozesses untersucht. Die TGA zeigte mit steigender Auslagerungsdauer eine frühere Abbautemperatur. Die Ergebnisse von TGA für T_{97%} sind in der Tabelle 5.4 und Abb. 5.16. und Anhang 4 Abb. 1 zu sehen. Wie erwartet, verschiebt sich die Kurve bei Alterung nach links und es kommt zu einem früheren Abbau. Ein Vergleich zwischen T_{97%} bei 0 Tag Lagerung für 0.05%, 0.1% und

0.4% Irganoxgehalt zeigt, dass die Proben mit steigendem Irganoxgehalt eine höheren Abbautemperatur besitzen. Der Unterschied entspricht ein $\Delta T=30^{\circ}\text{C}$.

Weiters zeigen die Ergebnisse für nichtgelagerte Proben mit 0.1% Irganox eine $T_{97\%}$ von 278°C und für die Proben, welche nach 90 Tagen bei 150°C ausgelagert wurden, eine $T_{97\%}$ von 274°C . Der Unterschied beträgt 5°C . Die Ofenlagerung zeigt, dass die Proben bei 135°C und 150°C nach 90 Tagen eine erhöhte Abbautemperatur aufweisen.

Bei manchen Proben zeigt die TG-Kurve bei Alterung eine Verschiebung nach rechts und eine Erhöhung der $T_{97\%}$ wie in Anhang 4.Abb. 2.

Tabelle 5.4: Ergebnisse des TGA-Versuchs für Irganox 1010

Proben	$T_{97\%}$ [$^{\circ}\text{C}$]	Proben	$T_{97\%}$ [$^{\circ}\text{C}$]	Proben	$T_{97\%}$ [$^{\circ}\text{C}$]
I05	251	I1	278	I4	281.86
I0512010	250	I112010	271	I412010	276
I0512090	259	I112090	270	I412090	273
I0513510	258	I113510	266	I413510	266
I0513590	282	I113590	276	I413590	279
I0515010	246	I115010	260	I415010	266
I0515090	283	I115090	274	I415090	297

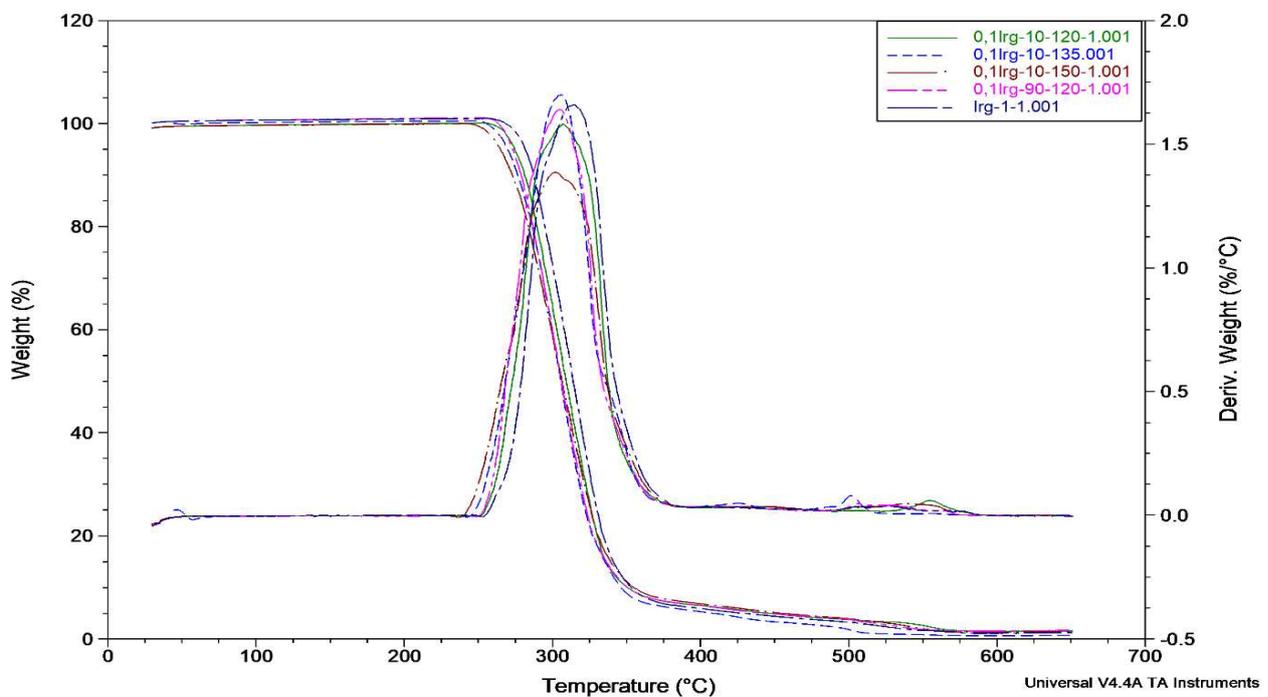


Abb. 5.8: Darstellung von TGA-Kurve für 0.1% Irganox 1010

➤ Tinuvin 770

In der Tabelle 5.5 sind die Ergebnisse von TGA für $T_{97\%}$ mit Tinuvin 770 unter Luftatmosphäre zu sehen. Die Auswirkung der Luftatmosphäre zeigt sich zunächst in einem schnelleren Abbau des Materials. Generell hat sich gezeigt, dass Tinuvin 770 keinen großen Einfluss auf den Abbau hat. Für 0.05% und 0.1% zeigt ein $T_{97\%}$ ca. 20°C Erhöhung im Vergleich zur Referenzprobe. Für 0.4% Tinuvin steigt die $T_{97\%}$ von 252°C auf 297°C, das ist ein Unterschied von 45°C Unterschied.

Wie in Abb. 5.8 zu sehen ist, zeigt Tinuvin 770 keinen Einfluss auf die Thermostabilität des PP. Hier war die Erwartung, dass die Kurven nach links bzw. zu schnellem Abbau verschoben ist, aber die Ergebnisse zeigen, dass die Kurven während der Alterung nach rechts verlaufen und die Abbautemperatur sich erhöht hat.

Tabelle 5.5: Ergebnisse des TGA-Versuchs für Tinuvin 770

Proben	$T_{97\%}$ [°C]	Proben	$T_{97\%}$ [°C]	Proben	$T_{97\%}$ [°C]
T05	256	T1	254	T4	252
T0512010	268	T112010	260	T412010	251
T0512090	268	T112090	243	T412090	253
T0513510	255	T113510	254	T413510	251
T0513590	281	T113590	272	T413590	279
T0515010	264	T115010	261	T415010	286
T0515090	273	T115090	275	T415090	297

➤ Kombination
Irganox : Tinuvin

Eine Kombination von Irganox 1010 und Tinuvin 770 sind in der Tabelle 5.6 und Anhang 4 Abb.3 und Abb. 4 zu sehen. Die Alterung im Wärmeschrank bei 120°C zeigt eine Verschiebung der TG-Kurve nach links zu einer niedrigeren Temperatur. Hingegen bei der Alterung bei 135°C und 150°C kommt es abermals zu einer Verschiebung der Kurve und des Onsets zu höheren Temperaturen. Hier ist sehr deutlich, dass bei 120°C nach 90 Tagen der Stabilisator bereits verbraucht ist und der Abbau bereits stattgefunden hat. Sowohl bei 1:1 als auch bei 2:1 Konzentrationen ist kein Synergieeffekt nachweisbar.

Tabelle 5.6: Ergebnisse des TGA-Versuchs für Irganox 1010 : Tinuvin 770 [0.1 %]

1 : 1		2 : 1	
Proben	T _{97%} [°C]	Proben	T _{97%} [°C]
I1T1	263	I2T1	265
I1T112010	259	I2T112010	269
I1T112090	238	I2T112090	246
I1T113510	274	I2T113510	258
I1T113590	284	I2T113590	295
I1T115010	278	I2T115010	268
I1T115090	279	I2T115090	276

5.5. DSC

➤ Irganox 1010

Die Auswertung der ersten Aufheizkurve einer DSC-Analyse liefert wie die Lit. [45,54,60,80] die thermische Vorgeschichte des Materials. Die chemische Alterung lässt sich im zweiten Heizlauf bestimmen, wo die Schmelztemperatur zu erkennen ist. Bei Alterung wird die Schmelztemperatur zu niedrigerer Temperatur verschoben ^[22]. Die Abhängigkeit der Schmelzenthalpie und die Kristallinität des Polypropylens von den Proben mit Irganox 1010 im zweiten Heizlauf werden in den Tabellen 5.7, 5.8 und 5.9 und Abb. 5.9 und 5.10 gezeigt. Dabei ist ersichtlich, dass es mit der Steigerung des Additivgehalts zu einer höheren Kristallinität kommt. Zum Beispiel ergeben sich für 0.05%, 0.1% und 0.4% Irganox Werte von ca. 47.8%, 49.4% und 50.1%.

Weitere Untersuchungen zeigen bei allen Konzentrationen (0.05% und 0.1 % und 0.4%), dass bei 120°C kein Abbau stattfindet. Bei 135°C findet nach 90 Tagen und bei 150°C bereits nach 10 Tagen ein Abbau statt. In der Tabelle 5.8 ist für die Proben **I113590** und **I115090** der Einfluss von der Auslagerungszeit zu sehen.

Tabelle 5.7: Ergebnisse des DSC-Versuchs für 0.05% Irganox 1010; Zweiter Heizlauf

Proben	Irganox 1010 [Gew. %]	Kristallinität [%]	Schmelzenthalpie [J/g]	Schmelztemp. [°C]
I05	0.05	47.8	154.9	160.2
I0512010	0.05	51.2	154.7	160.7
I0512090	0.05	49.3	154.6	161.4
I0513510	0.05	50.8	154.4	160.1
I0513590	0.05	35.9	128.6	138.2
I0515010	0.05	24.3	133.1	140.4
I0515090	0.05	25.4	133.1	141.1

Tabelle 5.8: Ergebnisse des DSC-Versuchs für 0.1% Irganox 1010; Zweiter Heizlauf

Proben	Irganox 1010 [Gew. %]	Kristallinität [%]	Schmelzenthalpie [J/g]	Schmelztemp. [°C]
I1	0.1	49.4	157	162.9
I112010	0.1	50.2	156	164.4
I112090	0.1	49.5	155.7	163.2
I113510	0.1	52.6	156	162.8
I113590	0.1	40.6	134	139.8
I115010	0.1	49.8	156	162.9
I115090	0.1	26.9	129	139.7

Tabelle 5.9: Ergebnisse des DSC-Versuchs für 0.4% Irganox 1010; Zweiter Heizlauf

Proben	Irganox 1010 [Gew. %]	Kristallinität [%]	Schmelzenthalpie [J/g]	Schmelztemp. [°C]
I4	0.4	50.1	154.2	159.8
I412010	0.4	48.2	154.6	162.2
I412090	0.4	49.7	155.3	160.3
I413510	0.4	45.9	154.5	162.6
I413590	0.4	40.2	135.4	141.1
I415010	0.4	48.5	155.1	161.5
I415090	0.4	31.5	129.1	139.2

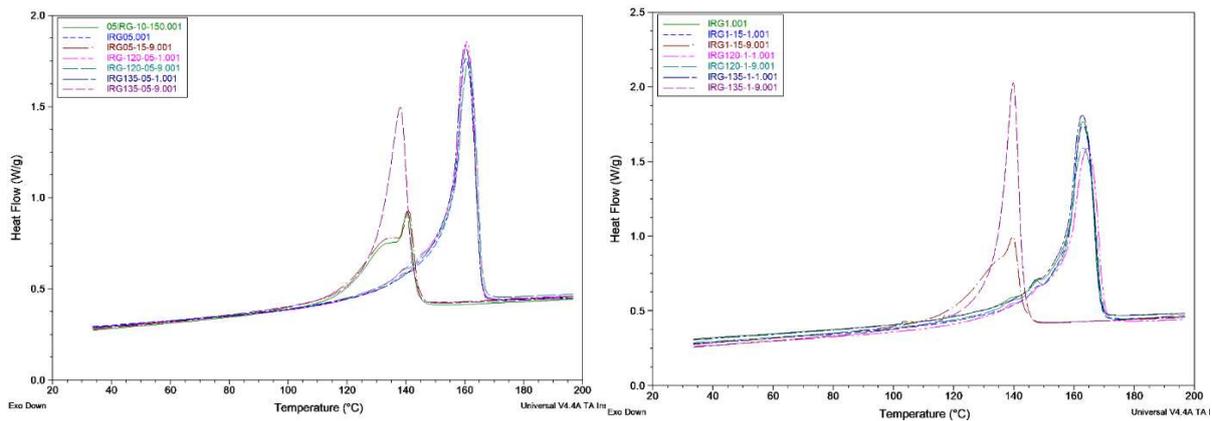


Abb. 5.9: Darstellung einer DSC-Kurve für (links) 0.05% Irganox 1010 (rechts) 0.1% Irganox 1010; Zweiter Heizlauf

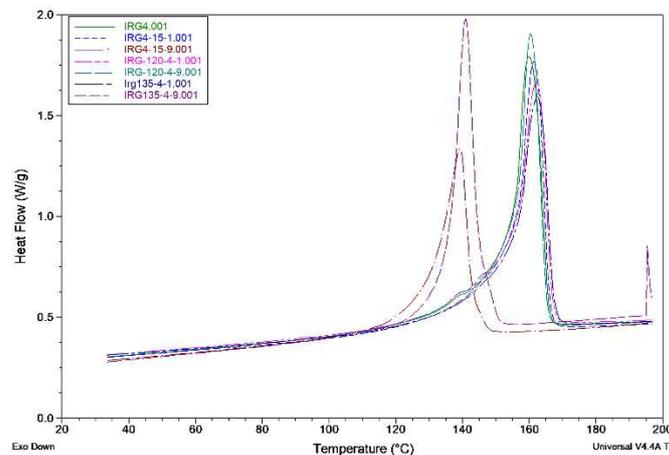


Abb. 5.10: DSC-Kurve für 0.4% Irganox 1010; Zweiter Heizlauf

➤ Tinuvin

In diesem Teil wird in PP Tinuvin 770 als UV-Stabilisator eingesetzt und die Ergebnisse werden in den Tabellen 5.10, 5.11 und 5.12 dargestellt. Die Tabelle 5.10 zeigt für 0.05% Tinuvin 770 einen unstabilisierten Zustand. Durch die Zumischung von Tinuvin 770 im PP wird im zweiten Heizlauf während der Alterung keine Erhöhung der Kristallinität nachweisbar, da Tinuvin nur ein UV-Stabilisator ist und beim Zuführen von Wärme keine chemische Reaktion stattfindet bzw. hier keine Temperaturabhängigkeit zu erkennen ist.

Hier nehmen die Schmelzenthalpie und Schmelztemperatur deutlich ab. Ein Anstieg der Kristallinitätsanteile bei 120°C ist nur bei einigen Proben zu sehen. Für 0.05% Tinuvin 770 steigt sie von 45.4% auf 47.6%, für 0.1% Tinuvin 770 von 48.3% auf 49.3% und für 0.4% Tinuvin 770 entspricht der Kristallinitätsanstieg einer Änderung von 48.2% auf 49.3%. Das bedeutet,

dass bei Tinuvin 770 hingegen schon bei 135°C und 150°C nach 10 Tagen das PP ungeschützt ist und baut ab.

Tabelle 5.10: Ergebnisse des DSC-Versuchs für 0.05% Tinuvin 770; Zweiter Heizlauf

Proben	Tinuvin 770 [Gew. %]	Kristallinitätsgrad [%]	Schmelzenthalpie [J/g]	Schmelztemp. [°C]
T05	0.05	45.4	153.9	162.2
T0512010	0.05	46.5	152.7	162.5
T0512090	0.05	47.6	147.8	151.8
T0513510	0.05	38.5	134.2	140.2
T0513590	0.05	35.2	127.3	137.9
T0515010	0.05	21.4	132.6	140.3
T0515090	0.05	23.7	116.5	139.8

Tabelle 5.11: Ergebnisse des DSC-Versuchs für 0.1% Tinuvin 770; Zweiter Heizlauf

Proben	Tinuvin 770 [Gew. %]	Kristallinitätsgrad [%]	Schmelzenthalpie [J/g]	Schmelztemp. [°C]
T1	0.1	48.3	154.5	160.8
T112010	0.1	48.1	153.9	161.1
T112090	0.1	49.3	153.1	159.1
T113510	0.1	37.2	134.3	139.8
T113590	0.1	42.5	132.5	139.3
T115010	0.1	25.6	131.1	138.2
T115090	0.1	25.5	117.1	136.4

Tabelle 5.12: Ergebnisse DSC-Versuchs für 0.4% Tinuvin 770; Zweiter Heizlauf

Proben	Tinuvin 770 [Gew. %]	Kristallinitätsgrad [%]	Schmelzenthalpie [J/g]	Schmelztemp. [°C]
T4	0.4	48.2	154.4	161.7
T412010	0.4	47.7	153.7	161.1
T412090	0.4	49.3	152.6	158.5
T413510	0.4	40.8	136.1	142.3
T413590	0.4	40.7	133.1	141.1
T415010	0.4	29.3	132.1	140.3
T415090	0.4	17.6	111.4	132.4

➤ **Kombination**
Irganox : Tinuvin

Hier werden die beiden Additive mit 0.1% dem PP beigemischt. Irganox 1010 und Tinuvin 770 werden im Verhältnis 1:1 und 2:1 zusammengemischt und danach mittels DSC untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 5.13 und 5.14 dargestellt.

Hier ist deutlich zu sehen, dass die beiden Kombinationen keine Verbesserung der Eigenschaften hervorrufen und erst mit 2:1 Verhältnisse ähnliche Werte wie 0.1% Irganox 1010 besitzen.

Tabelle 5.13: Ergebnisse des DSC-Versuchs für Irganox 1010 : Tinuvin 770 [0.1 %]; Zweiter Heizlauf

Proben	1 : 1 [Gew. %]	Kristallinitätsgrad [%]	Schmelzenthalpie [J/g]	Schmelztemp. [°C]
I1T1	0.1	49.2	154.1	160.4
I1T112010	0.1	47.6	152.9	160.4
I1T112090	0.1	48.5	146.4	154.8
I1T113510	0.1	41.3	132.1	138.4
I1T113590	0.1	37.9	130.1	138.4
I1T115010	0.1	32.7	133.7	140.1
I1T115090	0.1	16.7	117.1	140.7

Tabelle 5.14: Ergebnisse des DSC-Versuchs für Irganox 1010 : Tinuvin 770 [0.1 %]; Zweiter Heizlauf

Proben	2 : 1 [Gew. %]	Kristallinitätsgrad [%]	Schmelzenthalpie [J/g]	Schmelztemp. [°C]
I2T1	0.1	44.5	153.5	162.9
I2T112010	0.1	45.2	153.6	162.2
I2T112090	0.1	47.9	150.1	160.5
I2T113510	0.1	38.8	134.3	140.4
I2T113590	0.1	38.1	130.1	138.4
I2T115010	0.1	33.5	134.3	140.2
I2T115090	0.1	25.8	115.6	139.4

5.6. Zugversuch

Wie in Kapitel 3 schon dargestellt, ist die mechanische Prüfung eine gute Methode, um die Änderungen der Eigenschaften zu bewerten und strukturelle Modifikationen durch Abbau, wie z.B. Vernetzungen und Kettenspaltungen zu analysieren. Die Zugstäbe als Proben werden mittels Spritzguss hergestellt. In der Tabelle 5.15 werden die Ergebnisse des Zugversuchs anhand von drei Parametern (E-Modul (E) in [N/mm²], maximale Zugspannung (σ_M) in [MPa] und die Bruchdehnung (ε_B) in [%]) gezeigt.

Zunächst ist eine Zunahme des E-Moduls zu erwarten und in folgenden Tabellen auch deutlich zu sehen. Durch Alterung der Proben kommt es zu einer starken Abnahme der Dehnung.

➤ Irganox 1010

In den Tabellen 5.15, 5.16 und 5.17 sind die Mittelwerte und Standardabweichungen aller gemessen ausgelagerten Proben zusammengefasst. Dabei ist ersichtlich, dass während der Auslagerung die maximale Zugspannung nahezu konstant bleibt. Die Dehnungen nehmen bereits nach 10 Tagen bei 120°C deutlich ab. Diese Versprödung geht einher mit einer signifikanten Erhöhung des E-Moduls.

In Abb. 5.11 wird den Verlauf des Zugversuchs für 0.4% Irganox 1010 in PP während der Alterung dargestellt. Die Probe **I05150** ist nicht messbar.

Tabelle 5.15: Mittelwertergebnisse des Zugversuchs für 0.05% Irganox 1010

Proben	Zugspannung [MPa]	Dehnung [%]	E-Modul [MPa]
I05	40.1 ± 0.42	501.8 ± 41.4	1165.7 ± 31.7
I0512010	39.5 ± 0.36	99.9 ± 12.5	2375.8 ± 47
I0512020	39.3 ± 0.24	93.6 ± 2.4	2396.9 ± 52.3
I0512030	38.8 ± 0.41	119.1 ± 19.9	2324.1 ± 118
I0512060	39.5 ± 0.29	100.3 ± 0.38	2499.1 ± 13.7
I0512090	39.1 ± 0.12	99.7 ± 2.4	2336.6 ± 34
I0513510	41.5 ± 0.5	189.3 ± 18.5	2633.8 ± 53.9
I05150	0	0	0

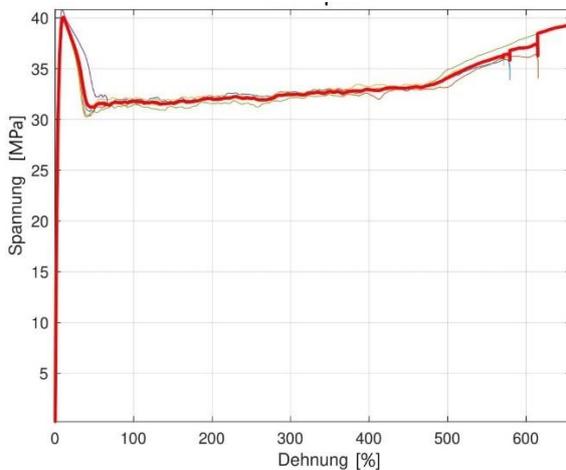
Tabelle 5.16: Mittelwertergebnisse des Zugversuchs für 0.1% Irganox 1010

Proben	Zugspannung [MPa]	Dehnung [%]	E-Modul [MPa]
I1	38.3 ± 0.77	542.2 ± 60.1	1131.1 ± 44.7
I112010	39.5 ± 0.53	56.5 ± 7.1	2371.7 ± 234.6
I112020	39.2 ± 0.31	58.5 ± 4.1	2376.5 ± 77.1
I112030	38.9 ± 0.48	57.2 ± 10.1	2321.2 ± 136.7
I112060	38.8 ± 0.09	72.6 ± 13.4	2303.5 ± 21.2
I112090	39.1 ± 0.28	65.1 ± 10.5	2585.9 ± 288.1
I113510	37.7 ± 0.69	176.4 ± 7.2	2685.9 ± 65.6
I113520	37.2 ± 0.21	128.9 ± 21.6	2829.9 ± 48.6
I115010	37.6 ± 0.37	154.1 ± 30.7	1388.8 ± 47.2

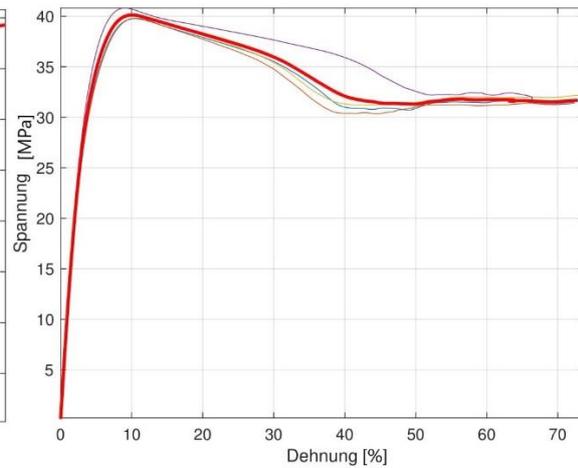
In der Tabelle 5.17 ist zu sehen, dass die Dehnungsabnahme erst bei einer 0.4% Irganox-Zugabe nach 10 Tagen bei allen Temperaturen aufgetreten ist und nicht so drastisch wie bei den Konzentration 0.05% und 0.1%. Die Proben **I413590**, **I415060** und **I415090** sind nicht messbar.

Tabelle 5.17: Mittelweltergebnisse des Zugversuchs für 0.4% Irganox 1010

Proben	Zugspannung [MPa]	Dehnung [%]	E-Modul [MPa]
I4	39.7 ± 0.26	581 ± 72.4	1142.4 ± 37.2
I412010	38.7 ± 0.09	160.4 ± 30.2	2245.2 ± 184.9
I412020	38.3 ± 0.11	96.2 ± 25.1	2272.5 ± 96.1
I412030	38.3 ± 1	96.9 ± 6.23	2386.4 ± 104.8
I412060	39.6 ± 0.73	149.6 ± 45.4	2562.6 ± 96.4
I412090	39.5 ± 0.94	106.1 ± 48.6	2259.1 ± 181.7
I413510	42.3 ± 0.58	183.6 ± 23.6	2815.3 ± 127.3
I413520	40.1 ± 0.16	191.7 ± 16.5	2811.8 ± 32.5
I413530	42.1 ± 0.79	179.3 ± 9.07	2690.1 ± 95.1
I413560	41.1 ± 0	151.2 ± 0	2871.4 ± 0
I413590	0	0	0
I415010	43.1 ± 0.42	209.5 ± 22.8	1392.6 ± 32.8
I415020	41.1 ± 0	174.6 ± 8.08	1459.1 ± 21.1
I415030	41.8 ± 3.44	194.9 ± 21.7	1414.1 ± 37.7
I415060	0	0	0
I415090	0	0	0



0.4% Irganox 0 Tage



0.4% Irganox 30 Tage

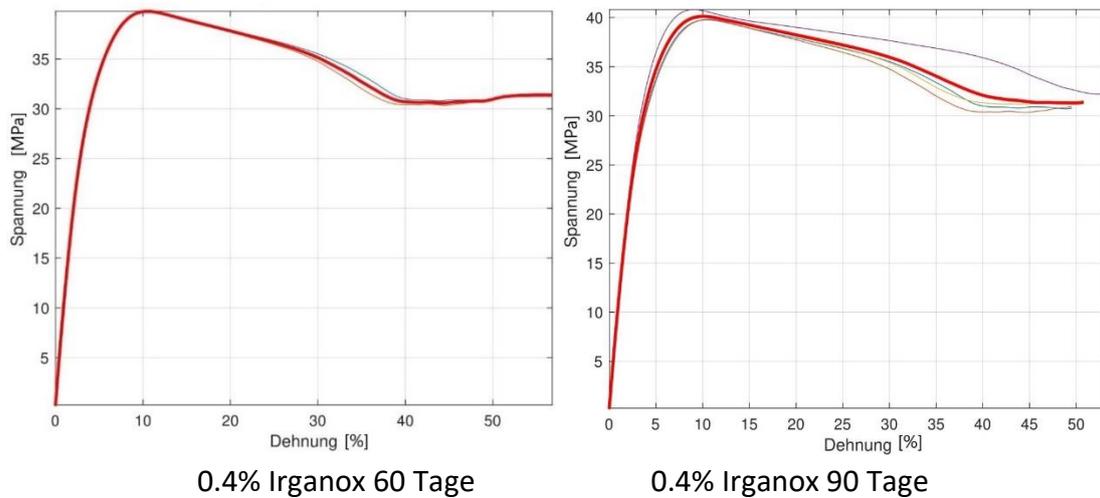


Abb. 5.11: Verlauf des Zugversuchs für 0.4% Irganox während der Alterung

➤ **Tinuvin 770**

In den Tabellen 5.18, 5.19 und 5.20 sind die Materialwerte für PP, welches mit Tinuvin 770 stabilisiert wurde, dargestellt. Hier ist für drei Konzentrationen 0.05%, 0.1% und 0.4% Tinuvin eine deutliche Steigerung des E-Moduls zu erkennen, aber andererseits auch zugleich eine Abnahme der maximalen Zugspannung. Weitere Beobachtungen zeigen eine starke Abnahme der Bruchdehnung während der Alterung. Hier hat Tinuvin 770 als UV-Stabilisator keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften, weil das Material bei 120°C schon versagt und spröde wird und bei 135°C und 150°C keine nennenswerten mechanischen Eigenschaften zeigt. Die Proben, die nicht messbar sind, werden mit 0 ausgewertet.

Tabelle 5.18: Mittelweltergebnisse des Zugversuchs für 0.05% Tinuvin 770

Proben	Zugspannung [MPa]	Dehnung [%]	E-Modul [MPa]
T05	39.7 ± 0.41	415.8 ± 163.6	1129.9 ± 34.9
T0512010	39.1 ± 0.22	125.4 ± 78.2	2388.6 ± 43.8
T0512020	38.9 ± 0.07	175.6 ± 21.3	2335.9 ± 41.3
T0512030	32.9 ± 5.15	39.7 ± 53.9	2718.9 ± 266.5
T0512060	20.4 ± 18.7	16.9 ± 16.9	2259.3 ± 0
T0512090	0	0	0
T05135	0	0	0
T05150	0	0	0

Tabelle 5.19: Mittelweltergebnisse des Zugversuchs für 0.1% Tinuvin 770

Proben	Zugspannung [MPa]	Dehnung [%]	E-Modul [MPa]
T1	39.8 ± 0.53	644.4 ± 113.1	1117.2 ± 56.6
T112010	38.9 ± 0.1	157.9 ± 148.4	2299.3 ± 150.5
T112020	39.8 ± 0.4	102.5 ± 4.03	2403.8 ± 327.8
T112030	33.1 ± 8.12	37.8 ± 43.3	2544.9 ± 327.5
T112060	39.1 ± 0.02	98.2 ± 3.3	2526.8 ± 38.3
T112090	28.6 ± 11.4	33.6 ± 32.8	2467.8 ± 136.5
T1135	0	0	0
T1150	0	0	0

Tabelle 5.20: Mittelweltergebnisse des Zugversuchs für 0.4% Tinuvin 770

Proben	Zugspannung [MPa]	Dehnung [%]	E-Modul [MPa]
T4	39.1 ± 0.74	574.3 ± 163.6	1056.9 ± 35.4
T412010	38.4 ± 0.24	205.3 ± 68.9	2019.1 ± 65.8
T412020	38.5 ± 0.17	14.1 ± 3.8	2019.1 ± 73.8
T412030	38.3 ± 0.77	18.9 ± 12.8	2045.2 ± 61.8
T412060	27.3 ± 12.4	3.7 ± 3.23	2785.5 ± 478.6
T412090	38.2 ± 1.31	5.8 ± 2.15	2388.4 ± 177.2
T4135	0	0	0
T4150	0	0	0

➤ Kombination
Irganox : Tinuvin

Die Ergebnisse der Kombination von Irganox 1010 und Tinuvin 770 mit den Verhältnissen 1:1 und 2:1 sind in den Tabellen 5.21 und 5.22 zu sehen. Ein Vergleich zeigt, dass die mechanischen Eigenschaften durch die Erhöhung des Irganox 1010 verbessert wurden. Mit steigenden Irganox-Anteilen lässt sich die Probe stärker dehnen. Ein Beispiel ist für Tag 0 dargestellt, für das Verhältnis 1:1 ist die maximale Dehnung 530%, bei steigendem Irganoxgehalt dehnt sich PP jedoch bis 639%. Ein Vergleich zwischen Tabelle 5.21 und 5.22 zeigt, dass die Probe **I2T112010** mit 0.065% Irganox 1010 und 0.035% Tinuvin 770 sich im Vergleich zu **I1T112010** mit 0.05% Irganox 1010 und 0.05% Tinuvin 770 deutlich mehr dehnen gelassen hat. Hier wird von einem synergetischen Effekt gesprochen. Weiters wird deutlich

dargestellt, dass das Irganox 1010 einen Einfluss auf die Alterung hat. Das bedeutet eine bessere thermo-oxidative Beständigkeit im Wärmeschrank.

Tabelle 5.21: Mittelwertergebnisse des Zugversuchs im Verhältnis Irganox : Tinuvin 1:1

Proben	Zugspannung [MPa]	Dehnung [%]	E-Modul [MPa]
I1T1	39.5 ± 0.69	530.3 ± 77.9	1155.4 ± 31.3
I1T112010	37.4 ± 0.34	81.4 ± 89.2	1921.9 ± 150.2
I1T112020	36.7 ± 0.71	220.7 ± 216.9	2070.9 ± 143.3
I1T112030	37.7 ± 0.85	126.1 ± 78.6	1991.7 ± 113.8
I1T112060	38.4 ± 0	5.84 ± 0	2273.2 ± 0
I1T112090	0	0	0
I1T1135	0	0	0
I1T1150	0	0	0

Tabelle 5.22: Mittelwertergebnisse des Zugversuchs im Verhältnis Irganox : Tinuvin 2:1

Proben	Zugspannung [MPa]	Dehnung [%]	E-Modul [MPa]
I2T1	39.5 ± 0.9	639.1 ± 74.9	1146.5 ± 45.5
I2T112010	38.1 ± 0.91	187.2 ± 71.9	2111.7 ± 57.7
I2T112020	37.9 ± 0.7	122.6 ± 18.4	2138.6 ± 144.8
I2T112030	38.8 ± 1.01	91.7 ± 42.6	2122.3 ± 75.9
I2T112060	38.8 ± 1.59	125.5 ± 0.5	2228.9 ± 89.8
I2T112090	36.8 ± 0.13	124.4 ± 11.2	2106.4 ± 129.7
I2T1135	0	0	0
I2T1150	0	0	0

5.7. FTIR

Mittels FTIR wurde eine Kalibrierungskurve erstellt, um die Irganox-Zugabe von unbekanntem Proben ermöglichen zu können. Die Kalibrierkurve wurde anhand der 3 bekannten Konzentrationen von Additiven validiert.

Weiteres wurde das Abbauverhalten bei diversen Temperaturen beobachtet, um unterschiedliche Abbaukurven zu erstellen.

Im IR-Spektrum von PP mit 0.05% Irganox bei 120°C (Abb. 5.12) erkennt man mittels Tabelle 3.1 die Bänder der C-C Streckschwingungen bei 998 cm⁻¹, 973 cm⁻¹ und 841 cm⁻¹.

Bei 1742 cm^{-1} zeigt sich ein Carbonylband, welches dem phenolischen Langzeitstabilisator Irganox 1010 zugeordnet werden kann [81]. Diese Bänder liegen je nach Polymer in einem Bereich zwischen 1748 cm^{-1} und 1725 cm^{-1} [82].

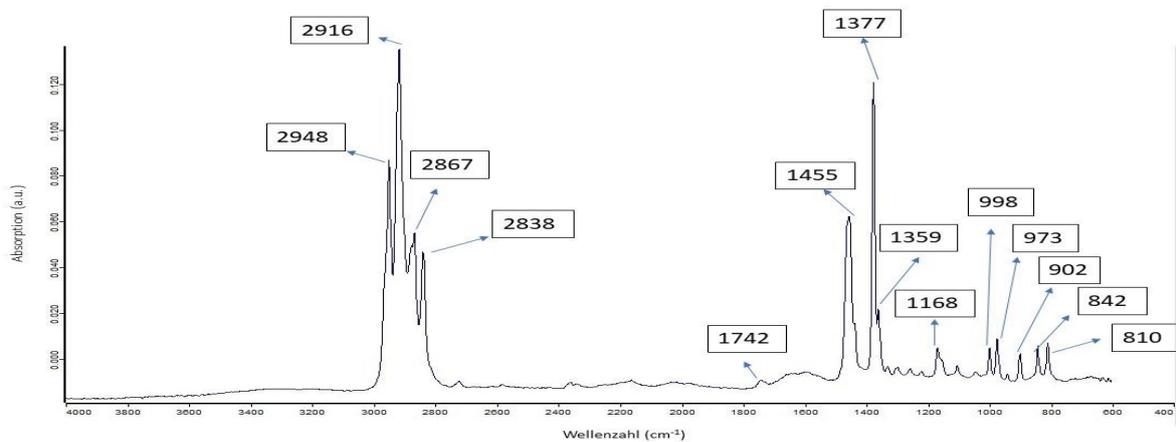


Abb. 5.12: IR-Spektrum von PP mit 0.05% Irganox bei 120°C

5.7.1. Kalibrierungskurve

➤ Irganox 1010

W. Collins [82] erstellte mittels FTIR Spektroskopie eine Ausgleichsgerade für die Konzentration von Irganox 1010. Es wurde gezeigt, dass Irganox 1010 einen Peak im Bereich 1706 cm^{-1} – 1775 cm^{-1} hat. Er nahm 1745 cm^{-1} für den Carbonyl-Ester. Als Referenz wurde 4062 cm^{-1} genommen, die aber außerhalb des mittleren IR-Spektrums liegt. Für PP wird in dieser Arbeit die Bande von 3105 cm^{-1} – 3245 cm^{-1} genommen. Als Standardproben für diese Arbeit dienten Zugstäbe aus Compounds des PP mit exakt definierten Anteilen an Irganox 1010. In diesem Abschnitt wird eine Reihe von Proben mit unterschiedlichen (0.05%, 0.1% und 0.4%) Konzentrationen von Irganox 1010 untersucht. Hier wurden bereits die charakteristische Struktur bzw. die charakteristischen Peaks entfernt.

Tabelle 5.23: Ergebnisse der FTIR-Analyse bei Tag 0 für Irganox 1010

Probe	Irganox 1010 Konzentration [Gew.-%]	A_{1742}/A_{3225}
I05	0.05	0.088
I1	0.1	0.161
I4	0.4	0.186

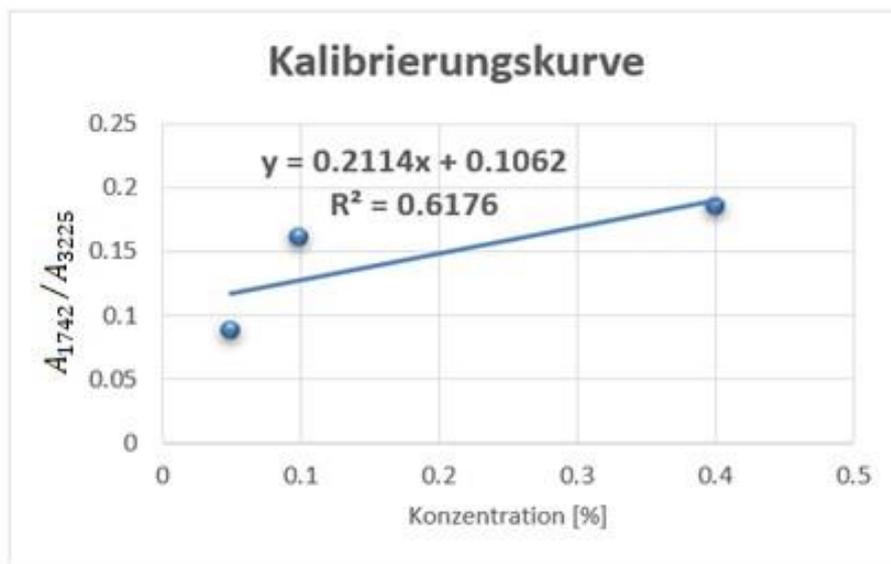


Abb. 5.13: Die Kalibrierungskurve für FTIR-Analyse für unterschiedliche Konzentrationen von Irganox 1010

➤ **Tinuvin 770**

Für Tinuvin 770 existieren spezifische Carbonylbänder im Bereich von 1763 - 1633 cm^{-1} und ein Peak bei ca. 1720 cm^{-1} , welche zur quantitativen Gehaltsbestimmung verwendet werden können. Die Referenzbänder ^[99,100] im Bereich von 1377 cm^{-1} dienen der Normierung, wodurch Schwankungen bei der Probendicke, Farbe oder den Dichteunterschiede eliminiert werden können.

In der Tabelle 5.33 werden Ergebnisse von drei verschiedenen Konzentrationen von Tinuvin 770 im PP mittels FTIR dargestellt.

Tabelle 5.33: Ergebnisse der FTIR-Analyse bei Tag 0 für Tinuvin 770

Probe	Tinuvin 770 Konzentration [Gew.-%]	A_{1635}/A_{1377}
T05	0.05	2.26
T1	0.1	2.48
T4	0.4	2.52

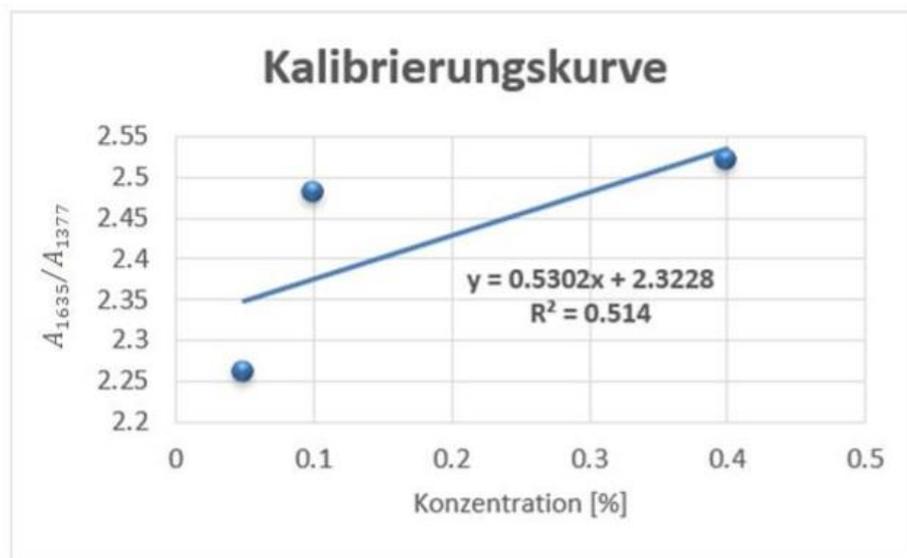


Abb. 5.14: Die Kalibrierungskurve für FTIR-Analyse für unterschiedliche Konzentrationen von Tinuvin 770

5.7.2. Abbauverhalten

Das Abbauverhalten lässt sich durch die Intensitäten von Absorptionsspektren bestimmen. Bei verfärbten oder kristallinen Proben wird ein starker Peak angezeigt, da das Licht stark absorbiert wird. Beim thermo-oxidativen und/oder photo-oxidativen Abbau von Polymeren entstehen zahlreiche verschiedene chemische Gruppen, hauptsächlich verschiedene Carbonyl- und Hydroxylgruppen. In diesem Schritt konzentrieren wir uns auf die Carbonylgruppen, die die offensichtlichsten Änderungen in den IR-Spektren verursachen. Ketone, Aldehyde, Carbonsäuren und Ester enthalten die Carbonylgruppe (C=O) und absorbieren IR-Strahlung im Bereich $1870 - 1540 \text{ cm}^{-1}$. Die konstante Position der Carbonylabsorptionsbande, die hohe Intensität und die Freiheit von störenden Bändern machen sie zu einem hervorragenden Kandidaten, um den Fortschritt des thermo-oxidativen und/oder photo-oxidativen Abbaus zu verfolgen. Die Carbonylgruppen werden, wie in den Literaturen [63,69,81,83,84] gezeigt, bestimmt und herausgenommen. Die IR-Spektren werden alle im Anhang 1 dargestellt.

A. Moldovan^[85], L. Tang^[86], A. Nanni^[87], N. Olivares^[88] und L. G. H. Komatsu^[89] nahmen 2720 cm^{-1} als Referenz.

B. Luijsterburg^[90], X. Colom^[91], R.A. Ozzetti^[92] und M.I. Noor Zalikha^[93] nahmen 1376 cm^{-1} als Referenz.

V. Mylläri^[94] und I. Hussain^[95] nahmen 972 cm^{-1} als Referenz.

A. Moldovan^[85], R. Yang^[96] und S. Alariqi^[97] haben verschiedene Carbonylbänder herausgenommen: γ -Lactone (1797 cm^{-1}), Lactone (1778 cm^{-1}), Perestergruppe (1774 cm^{-1}), Peroxycarbonsäuren (1754 cm^{-1}), Aldehyde (1740 cm^{-1}), Ester (1739 cm^{-1}), ketone ($1727\text{-}1716\text{ cm}^{-1}$), Carbonsäure ($1703\text{-}1698\text{ cm}^{-1}$), α,β -keto-Aldehyde (1648 cm^{-1}), Carboxylatgruppe (1592 cm^{-1}). K. H. Chae^[41] hat die KBr-Methode verwendet und er hat verschiedene Charakteristische Bänder festgestellt. Er hat die Carbonylgruppe durch folgendes Verhältnis bestimmt:

$$CI = \left(\frac{A_{C=O}}{A_{1452}} \right) - CI_0$$

Wobei $A_{C=O}$ und A_{1452} die Absorbanzen in 1718 cm^{-1} und 1452 cm^{-1} sind.

Eine Alterung bei 120°C zeigt im FTIR, dass bei dieser Temperatur kein vollständiger Abbau stattfinden wird und Additive immer noch ausreichend in der Probe vorhanden sind, wobei die Carbonylgruppen nicht detektierbar sind. Im Gegensatz dazu weisen die Proben bei 135°C und 150°C einen starken Abbau mit zunehmender Lagerungsdauer auf. Der Intensitätsanstieg deutet auf eine Vielzahl unterschiedlicher Abbauprodukte hin, die sowohl vom Stabilisator als auch vom Polymer stammen können. Zwar ist eine eindeutige Identifizierung der Abbauprodukte durch die signifikante Überlappung der Bänder nur sehr schwer möglich, dennoch können einzelne Bänderlagen funktionellen Gruppen zugeordnet werden.

➤ Irganox 1010

Bei Alterungsdetektion mittels FTIR wird der Zuwachs an Carbonyl- (-C=O) und Peroxidgruppen (-O-O-) beobachtet. Für Irganox 1010 werden spezifische Carbonylbänder im Bereich $1748\text{ - }1735\text{ cm}^{-1}$ und Peaks bei ca. 1742 cm^{-1} eingesetzt, die zur quantitativen Gehaltsbestimmung verwendet werden können^[82,98]. Das Referenzband (C-H Schwingung)^[99,100] bei 1376 cm^{-1} dient der Normierung, wodurch Schwankungen der Probendicke, Farbe oder Dichteunterschiede eliminiert werden können. Die Auswertung der IR-Banden wurde im Anschluss an Kapitel 3.5 durchgeführt.

- Auslagerung bei 120°C**

Das Verhältnis A_{Add}/A_{Ref} wird bei 120°C für 0.05% Irganox während der Alterung mehr oder weniger konstant bleiben. Das bedeutet, dass bei dieser Temperatur kein vollständiger Abbau stattfinden wird und Additive immer noch ausreichend in der Probe vorhanden sind. Deshalb wurde kein Zuwachs von Carbonylgruppen beobachtet. Grundsätzlich sind die Carbonylgruppen nicht genau detektierbar, weil die Menge des Additives zu gering ist. Siehe Tabelle 5.24. Die Ergebnisse bei 120°C sind in den Tabellen 5.24 bis 5.26 und im Anhang 1 Abb. 1 bis Abb. 3 zu sehen.

Tabelle 5.24: Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 120°C für 0.05% Irganox-Gehalt während Alterung

Probe	Irganox 1010 Konzentration [Gew.-%]	A_{1742}/A_{1376}
I0512010	0.05	0.78
I0512020	0.05	1.01
I0512030	0.05	0.89
I0512060	0.05	1.04
I0512090	0.05	1.11

Tabelle 5.25: Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 120°C für 0.1% Irganox-Gehalt während Alterung

Probe	Irganox 1010 Konzentration [Gew.-%]	A_{1742}/A_{1376}
I112010	0.1	1.98
I112020	0.1	1.25
I112030	0.1	1.30
I112060	0.1	1.41
I112090	0.1	1.87

Tabelle 5.26: Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 120°C für 0.4% Irganox-Gehalt während Alterung

Probe	Irganox 1010 Konzentration [Gew.-%]	A_{1742}/A_{1376}
I412010	0.4	1.65
I412020	0.4	1.9
I412030	0.4	1.78
I412060	0.4	1.8
I412090	0.4	1.76

- Auslagerung bei 135°C**

Erste Carbonylgruppen zeigten sich nach 10 Tagen bei 135°C und hier hat der Abbau vom Additiv stattgefunden. Siehe Tabellen 5.27 bis 5.29 und im Anhang 1. Abb. 4 bis Abb. 6. Die

Abbaukurve für 0.4% Irganox 1010 sind im Abb. 5.15 zu sehen. Die Ergebnisse zeigen eine lineare Zunahme der Carbonylgruppe.

Tabelle 5.27: Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 135°C für 0.05% Irganox-Gehalt während Alterung

Probe	Irganox 1010 Konzentration [Gew.-%]	A_{1742}/A_{1376}
I0513510	0.05	0.29
I0513590	0.05	3.71

Tabelle 5.28: Ergebnisse von der FTIR-Analyse bei 135°C für 0.1% Irganox-Gehalt während Alterung

Probe	Irganox 1010 Konzentration [Gew.-%]	A_{1742}/A_{1376}
I113510	0.1	0.18
I113520	0.1	1.25
I113530	0.1	1.37
I113560	0.1	1.35
I113590	0.1	3.06

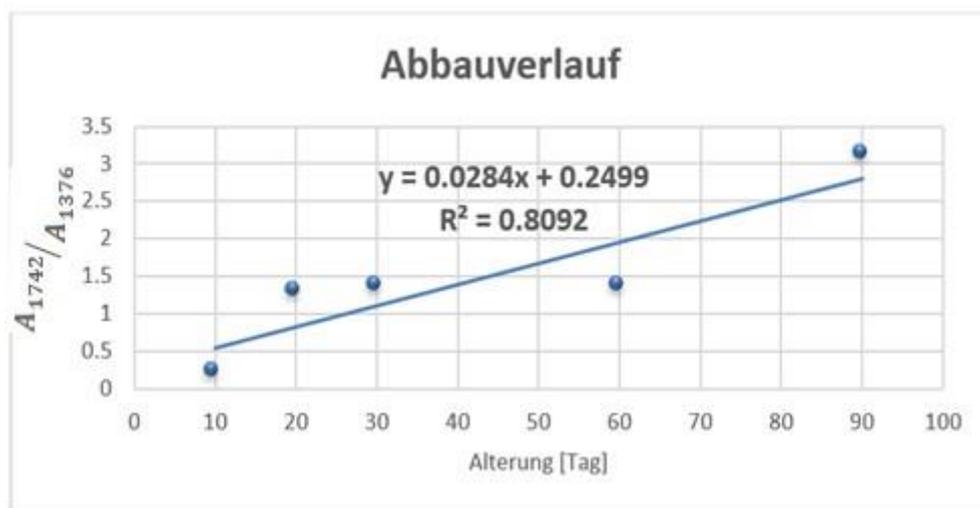


Abb. 5.15: Abbaukurve für 0.4% Irganox im PP während der Alterung bei 135°C

Tabelle 5.29: Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 135°C für 0.4% Irganox-Gehalt während Alterung

Probe	Irganox 1010 Konzentration [Gew.-%]	A_{1742}/A_{1376}
I413510	0.4	1.39
I413520	0.4	1.56
I413530	0.4	1.58
I413560	0.4	2.02
I413590	0.4	1.81

- **Auslagerung bei 150°C**

Bei 150°C fand ein großer Abbauschritt statt, bei welchem sich das Material nach 10 Tagen fast abgebaut hat. Bei hoher Temperatur und geringer Konzentration von Irganox 1010, konnte eine hohe Konzentration an Carbonylgruppen detektiert werden. Bei leicht gesteigerter Konzentration von Irganox 1010 konnte nach 10 Tagen Alterung eine moderat niedrigere Konzentration an Carbonylgruppen detektiert werden. Bei längerer Auslagerung stieg die Konzentration auch dort deutlich. (siehe Tabellen 5.30 bis 5.32, und Anhang 1.Abb. 7 bis Abb. 9).

Tabelle 5.30: Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 150°C für 0.05% Irganox-Gehalt während Alterung

Probe	Irganox 1010 Konzentration [Gew.-%]	A_{1742}/A_{1376}
I0515010	0.05	3.6
I0515090	0.05	4.4

Tabelle 5.31: Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 150°C für 0.1% Irganox-Gehalt während Alterung

Probe	Irganox 1010 Konzentration [Gew.-%]	A_{1742}/A_{1376}
I115010	0.1	0.84
I115090	0.1	3.73

Tabelle 5.32: Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 150°C für 0.4% Irganox-Gehalt während Alterung

Probe	Irganox 1010 Konzentration [Gew.-%]	A_{1742}/A_{1376}
I415010	0.4	1.26
I415020	0.4	1.4
I415030	0.4	2.11
I415090	0.4	3.6

➤ **Tinuvin 770**

Die Auswertung erfolgte wie in der Abbildung 5.14.

- **Auslagerung bei 120°C**

In den Tabellen 5.33 bis 5.35 werden die FTIR-Ergebnisse für 120°C dargestellt. Es hat bereits nach 10 Tagen ein Abbau stattgefunden. Ein Vergleich von drei zugemischten Konzentrationen von Tinuvin 770 zeigte keine Änderung bei der Carbonylgruppe in Abhängigkeit von Tinuvin 770 während der Alterung.

Tabelle 5.33: Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 120°C für 0.05% Tinuvin-Gehalt während Alterung

Probe	Tinuvin 770 Konzentration [Gew.-%]	A_{1635}/A_{1377}
T0512010	0.05	1.61
T0512020	0.05	1.79
T0512030	0.05	1.88
T0512060	0.05	1.86
T0512090	0.05	2.48

Tabelle 5.34: Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 120°C für 0.1% Tinuvin-Gehalt während Alterung

Probe	Tinuvin 770 Konzentration [Gew.-%]	A_{1635}/A_{1377}
T112010	0.1	2.2
T112020	0.1	2.11
T112030	0.1	2.41
T112060	0.1	2.3
T112090	0.1	2.14

Tabelle 5.35: Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 120°C für 0.4% Tinuvin-Gehalt während Alterung

Probe	Tinuvin 770 Konzentration [Gew.-%]	A_{1635}/A_{1377}
T412010	0.4	2.27
T412020	0.4	2.43
T412030	0.4	2.41
T412060	0.4	2.44
T412090	0.4	2.58

- Auslagerung bei 135°C**

Die Ergebnisse in den Tabellen 5.36 bis 5.38 zeigen im Vergleich zu Irganox 1010 einen großen Abbauschnitt. Die Zahlen lassen auf einen totalen Abbau von Tinuvin 770 nach 10 Tagen schließen. Man kann somit feststellen, dass das Tinuvin 770 keinen Einfluss auf den thermo-oxidativen Abbau hat.

Tabelle 5.36: Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 135°C für 0.05% Tinuvin-Gehalt während Alterung

Probe	Tinuvin 770 Konzentration [Gew.-%]	A_{1635}/A_{1377}
T0513510	0.05	2.73
T0513590	0.05	2.56

Tabelle 5.37: Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 135°C für 0.1% Tinuvin-Gehalt während Alterung

Probe	Tinuvin 770 Konzentration [Gew.-%]	A_{1635}/A_{1377}
T113510	0.1	2.77
T113590	0.1	3.49

Tabelle 5.38: Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 135°C für 0.4% Tinuvin-Gehalt während Alterung

Probe	Tinuvin 770 Konzentration [Gew.-%]	A_{1635}/A_{1377}
T413510	0.4	2.17
T413590	0.4	2.97

- Auslagerung bei 150°C**

Ein Vergleich der Ergebnisse für Tinuvin 770 bei der FTIR-Analyse zwischen 135°C und 150°C zeigt fast keinen Unterschied für die entstandenen Carbonylgruppen. Das bedeutet, dass das Material schon nach 10 Tagen bei 135°C abgebaut wurde.

Tabelle 5.39: Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 150°C für 0.05% Tinuvin-Gehalt während Alterung

Probe	Tinuvin 770 Konzentration [Gew.-%]	A_{1635}/A_{1377}
T0515010	0.05	3.68
T0515090	0.05	4.12

Tabelle 5.40: Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 150°C für 0.1% Tinuvin-Gehalt während der Alterung

Probe	Tinuvin 770 Konzentration [Gew.-%]	A_{1635}/A_{1377}
T115010	0.1	3.3
T115090	0.1	3.8

Tabelle 5.41: Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 150°C für 0.4% Tinuvin-Gehalt während der Alterung

Probe	Tinuvin 770 Konzentration [Gew.-%]	A_{1635}/A_{1377}
T415010	0.4	3.5
T415090	0.4	4.38

➤ **Kombination**
Irganox : Tinuvin

Die Ergebnisse der Kombination von Irganox 1010 und Tinuvin 770 sind in den Tabellen 5.42 bis 5.48 zu sehen. Hier werden zwei Verhältnisse der Additive untersucht.

Tabelle 5.42: Ergebnisse der FTIR-Analyse für 0.1% Verhältnis von Irganox 1010 : Tinuvin 770

Probe	Irganox 1010 : Tinuvin 770 [0.1 %]	$A_{1635+1742} / A_{1377}$
I1T1 0Tagen	1 : 1	2.64
I2T1 0Tagen	2 : 1	2.69

- **Auslagerung bei 120°C**

In den Tabellen 5.43 und 5.44 sind die Ergebnisse für beide Verhältnisse bei 120°C dargestellt. Hier hat kein Abbau stattgefunden.

Tabelle 5.43: Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 120°C für 0.1% Verhältnis von Irganox 1010 : Tinuvin 770 während der Alterung

Probe	1 : 1 [Gew. %]	$A_{1635+1742} / A_{1377}$
I1T112010	0.1	2.34
I1T112020	0.1	2.47
I1T112030	0.1	2.3
I1T112060	0.1	2.55
I1T112090	0.1	2.34

Tabelle 5.44: Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 120°C für 0.1% Verhältnis von Irganox 1010 : Tinuvin 770 während der Alterung

Probe	2 : 1 [Gew. %]	$A_{1635+1742} / A_{1377}$
I2T112010	0.1	2.38
I2T112020	0.1	2.61
I2T112030	0.1	2.11
I2T112060	0.1	2.39
I2T112090	0.1	2.06

- Auslagerung bei 135°C**

Bei 135°C zeigte sich für beide Kombinationen ein großer Abbauschritt und die Carbonylbänder nahmen in Abhängigkeit von Irganox 1010 stark zu.

Tabelle 5.45: Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 135°C für 0.1% Verhältnis von Irganox 1010 : Tinuvin 770 während der Alterung

Probe	1 : 1 [Gew. %]	$A_{1635+1742} / A_{1377}$
I1T113510	0.1	3.83
I1T113590	0.1	3.31

Tabelle 5.46: Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 135°C für 0.1% Verhältnis von Irganox 1010 : Tinuvin 770 während der Alterung

Probe	2 : 1 [Gew. %]	$A_{1635+1742} / A_{1377}$
I2T113510	0.1	2.61
I2T113590	0.1	3.49

- Auslagerung bei 150°C**

Bei 150°C zeigt das Material nach 10 Tagen einen starken Abbau und die Additive wurden abgebaut.

Tabelle 5.47: Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 150°C für 0.1% Verhältnis von Irganox 1010 : Tinuvin 770 während der Alterung

Probe	1 : 1 [Gew. %]	$A_{1635+1742} / A_{1377}$
I1T115010	0.1	3.6
I1T115090	0.1	4.18

Tabelle 5.48: Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 150°C für 0.1% Verhältnis von Irganox 1010 : Tinuvin 770 während Alterung

Probe	2 : 1 [Gew. %]	$A_{1635+1742} / A_{1377}$
I2T115010	0.1	3.3
I2T115090	0.1	3.75

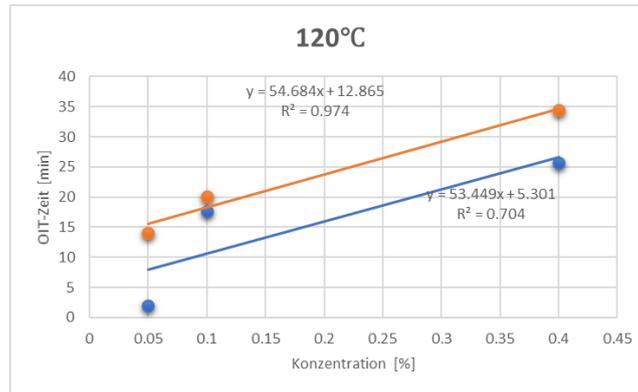
6 (Kapitel) Diskussion

Alterungserscheinungen von Polypropylen treten in unterschiedlichen Formen auf. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass mit zunehmender Dauer der Auslagerung bei hohen Temperaturen (120°C, 135°C und 150°C) im Wärmeschrank die ursprüngliche Probenfarbe sich verändert hat. Bei allen Proben, wie in Lit. [38] erklärt wurde, können die gebildeten Oxidationsprodukte je nach Temperatur und Auslagerungszeit zu einer Verfärbung führen, allerdings ist das Maß abhängig von der Struktur der Oxidationsprodukte und des eingesetzten Phenols. Diese Veränderung zeigte sich schon Auslagerung bei 120°C im Wärmeschrank, jedoch deutlich weniger als im Vergleich zu den Proben, welche bei 135°C und 150°C ausgelagert wurden. Je nach Additivkonzentration zeigten die Probe unterschiedliche Farbveränderungen von gelb bis dunkel-braun^[40,60]. (siehe Abb. 5.2, 5.3 und 5.5).

Die OIT-Messung ist eine gute Methode, um den Stabilisatorverbrauch zu bestimmen. Für Irganox 1010 zeigte die OIT bei steigender Konzentration der Additive eine längere Zeit, bis die Additive verbraucht sind. Mittels OIT wurde festgestellt, dass die Proben im Wärmeschrank bei gleichbleibender Temperatur, aber steigender Auslagerungsdauer, eine kürzere OIT besitzen, weil die Additive verbraucht sind. Bei Irganox 1010 ist der Einfluss für drei unterschiedliche Konzentrationen und Temperaturen deutlich zu sehen, aber für Tinuvin 770 wurde kein Unterschied festgestellt.

- **Irganox 1010**
 - **Auslagerung bei 120°C**

Abb. 6.1 stellt einen linearen Stabilisatorverbrauch bei 120°C für Irganox 1010 dar. Bei 120°C zeigen beide Kurven einen parallelen Verlauf. Das bedeutet, dass Additive immer noch ausreichend in der Probe vorhanden sind. Allerdings verbraucht sich der Stabilisator mit zunehmender Zeit bzw. zwischen 10 und 90 Tagen, und bei der Konzentration 0.05% ist nach 90 Tagen das Additiv deutlich verbraucht.



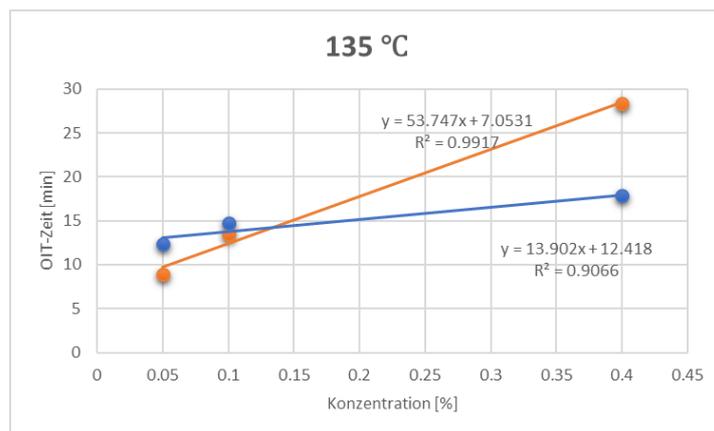
Nach 10 Tagen — Nach 90 Tagen —

Abb. 6.1: Abbauverhalten für verschiedene Konzentrationen von Irganox 1010 bei 120°C

Nach 10 Tagen	$y = 54.7x + 12.9$	und	$R^2 = 0.974$	Gl. 6.1
Nach 90 Tagen	$y = 53.5x + 5.3$	und	$R^2 = 0.704$	Gl. 6.2

- **Auslagerung bei 135°C und 150°C**

Abb. 6.2 und 6.3 zeigen das Abbauverhalten für unterschiedliche Konzentrationen von Irganox 1010 bei 135°C und 150°C. Nach 10 Tagen zeigt die Kurve einen relativ steilen Verlauf im Vergleich mit 90 Tagen. Die Proben nach 90 Tagen zeigen eine ziemlich flache Kurve. Weiters ist in den beiden Abbildungen zu sehen, dass bereits nach 10 Tagen das PP mit 0.4% Irganox immer noch geschützt ist, aber nach 90 Tagen hat sich das Additiv größtenteils abgebaut.



Nach 10 Tagen — Nach 90 Tagen —

Abb. 6.2: Abbauverhalten für verschiedene Konzentrationen von Irganox 1010 bei 135°C

Nach 10 Tagen	$y = 53.8x + 7.05$	und	$R^2 = 0.9917$	Gl. 6.3
Nach 90 Tagen	$y = 13.9x + 12.4$	und	$R^2 = 0.9066$	Gl. 6.4

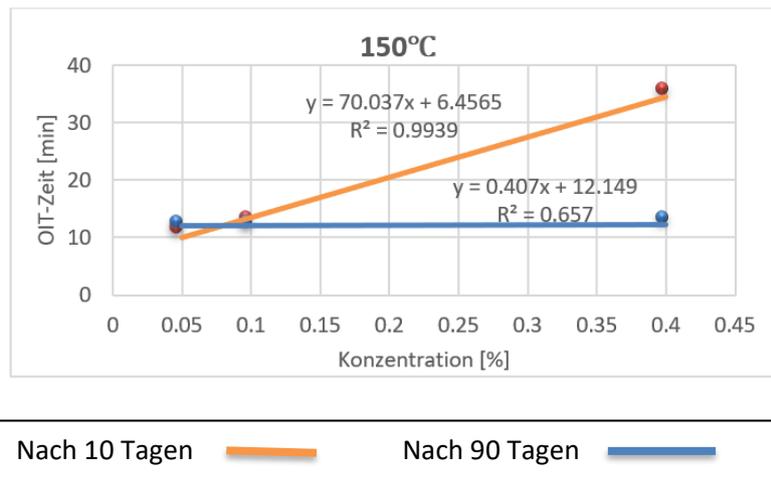


Abb. 6.3: Abbauverhalten für verschiedene Konzentrationen von Irganox 1010 bei 150°C

Nach 10 Tagen	$y = 70.04x + 6.46$	und	$R^2 = 0.9939$	Gl. 6.5
Nach 90 Tagen	$y = 0.41x + 12.2$	und	$R^2 = 0.657$	Gl. 6.6

➤ **Tinuvin 770**

In Abb. 6.4. ist bei 120°C der Einfluss der Zeit deutlich zu sehen und die beiden Kurven laufen so wie gut parallel ab. Abb. 6.4, 6.5 und 6.6 zeigen, dass der Tinuvingehalt die Standzeit im Ofen nicht beeinflusst. Das Verhalten bei 135°C für die Probe **T413590** ist allerdings nicht erklärbar. In Abb. 6.6 bei 150°C ist kein Stabilisator mehr vorhanden, unabhängig von der Auslagerungszeit. Daraus lässt sich schließen, dass die Temperatur der entscheidende Faktor ist. Allgemein gesagt, hat Tinuvin 770 keinen Einfluss auf den thermo-oxidativen Abbau.

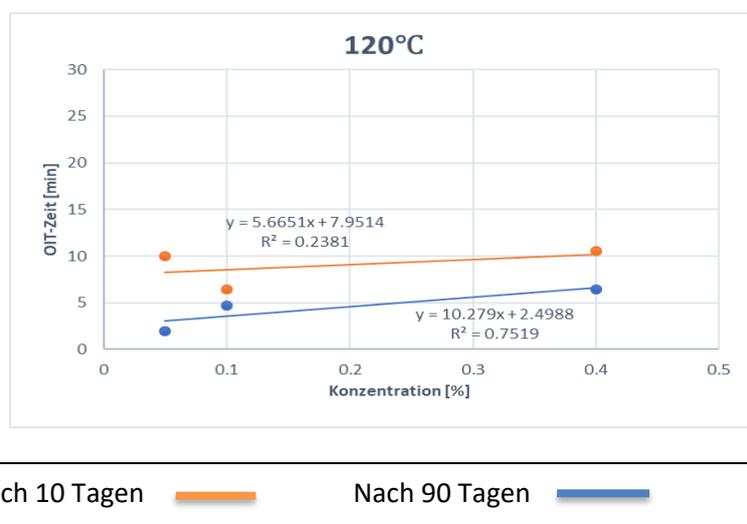
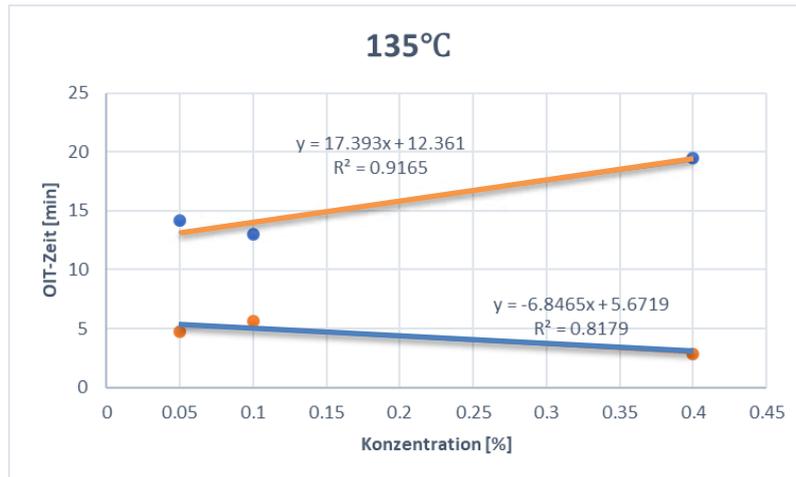


Abb. 6.4: Abbauverhalten für verschiedene Konzentrationen von Tinuvin 770 bei 120°C

Nach 10 Tagen	$y = 5.67x + 7.95$	und	$R^2 = 0.2381$	Gl. 6.7
Nach 90 Tagen	$y = 10.27x + 6.46$	und	$R^2 = 0.7519$	Gl. 6.8

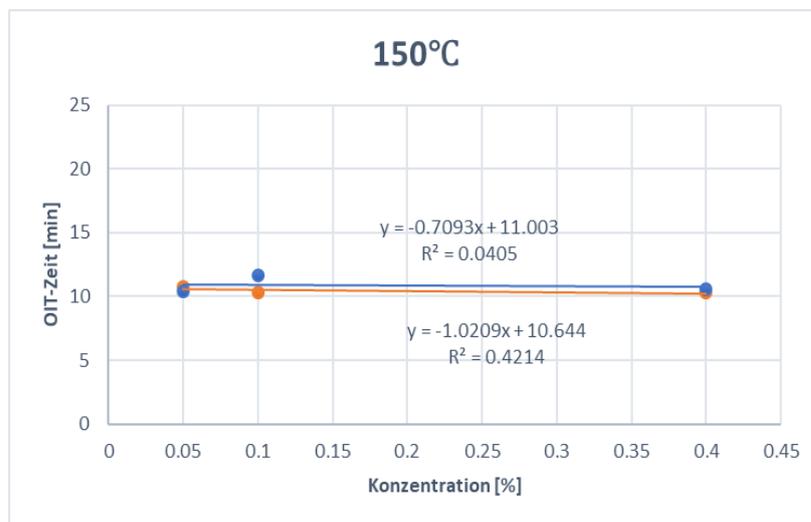


Nach 10 Tagen — Nach 90 Tagen —

Abb. 6.5: Abbauverhalten für verschiedene Konzentrationen von Tinuvin 770 bei 135°C

Nach 10 Tagen $y = 17.39x + 12.36$ und $R^2 = 0.9165$ **Gl. 6.10**

Nach 90 Tagen $y = 6.85x + 5.68$ und $R^2 = 0.8179$ **Gl. 6.9**



Nach 10 Tagen — Nach 90 Tagen —

Abb. 6.6: Abbauverhalten für verschiedene Konzentrationen von Tinuvin 770 bei 150°C

Nach 10 Tagen $y = -1.02x + 10.64$ und $R^2 = 0.4214$ **Gl. 6.11**

Nach 90 Tagen $y = 0.71x + 11.01$ und $R^2 = 0.0405$ **Gl. 6.12**

Mittels TGA wird direkt der Abbau des Materials bzw. der Masseverlust in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur unter Luftatmosphäre untersucht. Betrachtet man die Ergebnisse, wo Irganox 1010 addiert wurde, ist es ersichtlich, dass es je nach Konzentration des Additives bei steigender Temperatur und Ofenlagerung, zur Reduktion der Abbautemperatur gekommen ist. Wie zu erwarten war, hat sich die Kurve Richtung früheren Abbau verschoben. Hingegen wie zu erwarten war, zeigte Tinuvin keinen Einfluss auf die Abbautemperatur bzw. konnte den thermo-oxidativen Abbau im Wärmeschrank nicht verhindert werden.

Die DSC-Messungen zeigten, dass bei 120°C kaum Änderungen zu sehen waren. Die weiteren Ergebnisse mittels DSC zeigen bei 135°C und 150°C einen deutlichen Abbau. Mittels DSC wurde gezeigt, dass bei Tinuvin erst nach 10 Tagen bei 135°C und 150°C Abbau stattfindet. In [54] sind ähnliche Ergebnisse zu sehen.

Mittels Zugversuch wurde der Einfluss von Irganox 1010 und Tinuvin 770, sowie das Verhältnis in welchem diese Additive eingesetzt wurden, auf die mechanischen Eigenschaften von PP während der Alterung überprüft. In dieser Arbeit wurde durch die thermo-oxidative Beanspruchung ein Verlust der Duktilität in PP nachgewiesen. In Abb. 6.7 ist der Verlauf des Zugversuchs und die Dehnungsabnahme von PP während der Alterung mit 0.4% Irganox 1010 zu sehen.

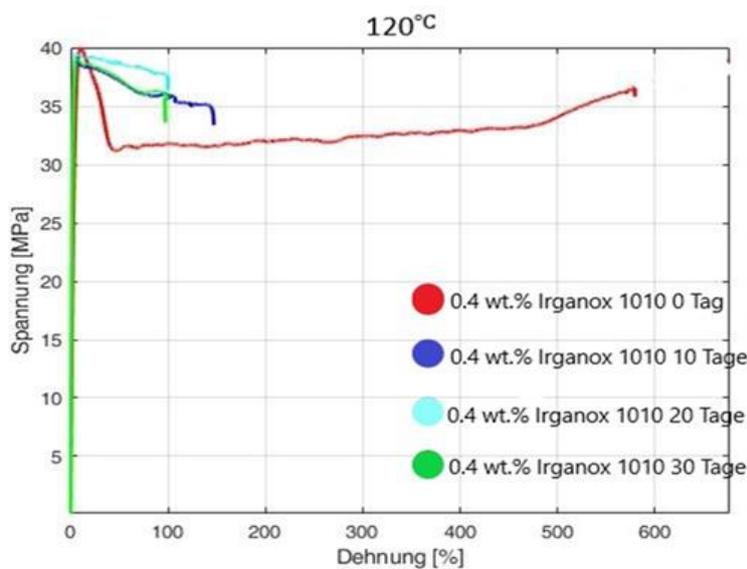


Abb. 6.7: Verlauf des Zugversuchs von PP während der Alterung

Zusammenfassend kann gesagt werden, wie in der Tabelle 6.1, 6.2 und Abb. 6.8 zu sehen sind, dass die Mittelwerte mit höherem Stabilisatorgehalt im Vergleich mit 0.05% leicht ansteigen, wobei allerdings eine relativ große Standardabweichung zu beobachten ist. (siehe Ergebnisse in Kapitel 5.5).

Tabelle 6.1: Mechanische Eigenschaften vom PP in Abhängigkeit von Irganoxgehalt

Proben	Zugspannung [MPa]	Dehnung [%]	E-Modul [MPa]
I05	40.07 ± 0.42	501.82 ± 41.36	1165.74 ± 31.71
I1	38.33 ± 0.77	542.21 ± 59.95	1131.09 ± 44.73
I4	39.66 ± 0.26	581.01 ± 72.44	1142.36 ± 37.17

Tabelle 6.2: Mechanische Eigenschaften vom PP in Abhängigkeit von Tinuingehalt

Proben	Zugspannung [MPa]	Dehnung [%]	E-Modul [MPa]
T05	39.7 ± 0.41	415.8 ± 163.57	1129.94 ± 34.98
T1	39.75 ± 0.53	644.37 ± 113.1	1117.2 ± 56.59
T4	39.01 ± 0.74	574.34 ± 163.57	1056.9 ± 35.42

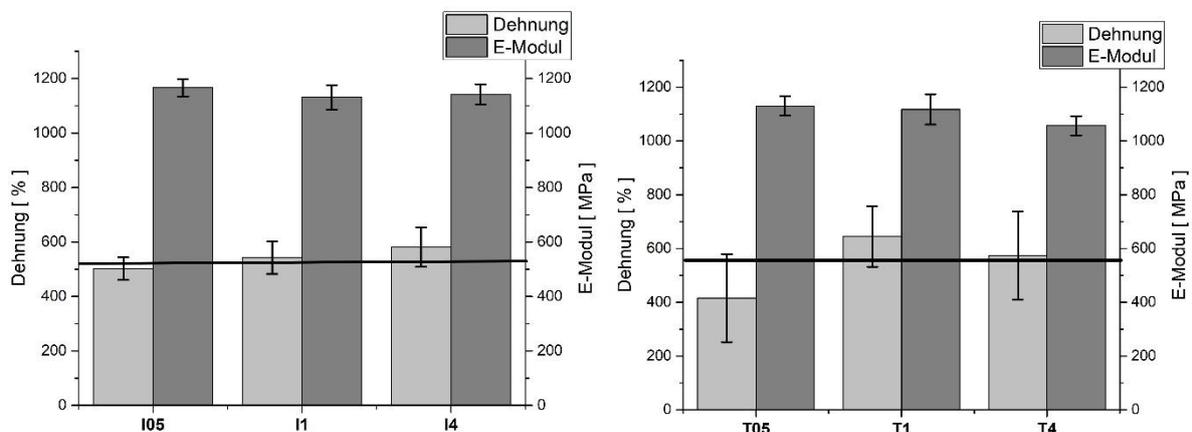


Abb. 6.8: Vergleich der Dehnung und E-Modul von PP in Abhängigkeit von Irganox- und Tinuingehalt

Der Einfluss der Auslagerungszeit ist in Abb. 6.9 deutlich zu sehen. Die Proben bereits nach 10 Tagen Auslagerung zeigen schon geringere maximale Dehnung. In [45,87] sind ähnliche Ergebnisse berichtet worden.

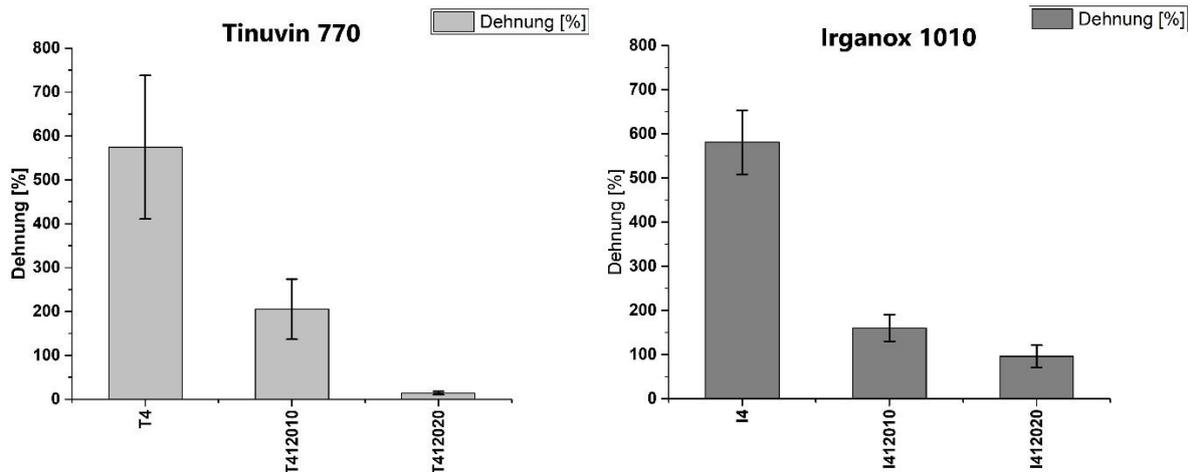


Abb. 6.9: Vergleich der Dehnung von links) Tinuvin 770 und rechts) Irganox 1010

Mittels FTIR-Analyse wurde versucht, den Abbau der Stabilisatoren während der Alterung zu charakterisieren. Hier wurde mittels FTIR der Zuwachs an Carbonylgruppen (C=O), Peroxidgruppen (O=O) und die (O-H) Gruppen beobachtet. Sowohl bei geringerem Additivgehalt als auch bei niedriger Temperatur ist es schwierig, die Carbonylgruppen als Peaks zu bestimmen. Sie werden oft durch Rauschen überdeckt. Die IR-Spektren werden im Anhang 1 dargestellt. Bei Irganox 1010 wurde gezeigt, dass bei 120°C kaum Änderungen zu sehen waren und kein vollständiger Abbau stattgefunden hat. Bereits nach 10 Tagen bei 135°C und 150°C hat ein Abbau stattgefunden. Bei Tinuvin 770 ist es bereits nach 10 Tagen bei 120°C zu einem Abbau gekommen. In [44, 81, 98] sind die ähnlichen Ergebnisse zu sehen.

Mittels FTIR wurde eine Kalibrierkurve erstellt, um die Irganox-Zugaben für unbekanntes Proben bei zukünftigen Projekten bestimmen zu können. Anhand der drei Messpunkte ist kein funktioneller Zusammenhang erkennbar, hier sind zusätzlich weitere Konzentrationen zu untersuchen.

Beurteilung der Stabilisatoren

Stabilisatoren, im Allgemeinen Irganox 1010 ein sterisch gehinderte phenolische Antioxidantien (AO) und Tinuvin Mit sterisch gehinderten Aminen und gehört zur Gruppe der HALS, werden in Polyolefinen hinzugefügt, um sie gegen thermo- und photo-oxidativen Abbau zu schützen. Die Analyse des Additivgehaltes in Polyolefincompounds, ist notwendig, um Veränderungen hinsichtlich des Stabilisierungszustandes zu identifizieren.

Ein deutlicher Unterschied zwischen Irganox 1010 und Tinuvin 770 ist beim Vergleich der Ergebnisse zu sehen. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass das Tinuvin 770 als UV-Stabilisator keinen Einfluss auf den thermo-oxidativen Abbau hat. Aber im Gegensatz dazu sieht man bei Irganox 1010 in der OIT-Analyse eine deutliche Stabilisierung bei längerer Auslagerungszeit im Ofen. Eine Kombination von beiden Additiven in Abhängigkeit vom Irganoxgehalt sollte zeigen, dass mit steigendem Irganoxgehalt eine bessere Stabilisierung bei längerem thermo-oxidativen Abbau stattfindet. Dies wurde allerdings nicht nachgewiesen. Obwohl laut OIT die 0.4% Irganox-Zugabe eine steigende Stabilisierung bringt, sind nach 10 Tagen im Ofen die mechanischen Eigenschaften aber nicht ausreichend.

7 (Kapitel) Schlussfolgerung

Das Ziel dieser Arbeit war es, die Charakterisierung des Abbauverhaltens von Polypropylen unter Verwendung verschiedener Stabilisatoren zu untersuchen.

PP allein zeigt keine gute Beständigkeit gegen thermo-oxidativen Abbau. Schon eine geringere Zugabe an Antioxidanten verstärkt diese Beständigkeit enorm. Vor allem wird die Bildung von Carbonyl, bei dem es sich um ein Nebenprodukt der Oxidation handelt, gehindert.

In dieser Arbeit wurde in PP (HC600TF), Irganox 1010 und Tinuvin 770 beigemischt, um die Einflüsse der beiden Stabilisatoren auf die thermischen und mechanischen Eigenschaften von PP zu charakterisieren. Zusätzlich wurden die Proben im Wärmeschrank gealtert. Hier war das Ziel, anhand von Laborversuchen durch Veränderung einzelner Parameter (z.B. Temperatur) möglichst geringe Additivmengen in einem Bauteil zu verwenden.

In dieser Arbeit sind die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst:

Die künstliche thermischen Alterung des stabilisierten PP manifestierte sich hauptsächlich in einer intensiven Vergilbung bei zunehmender Lagerungsdauer.

Die OIT-Messung ist eine gute Methode, um den Stabilisatorverbrauchszeit zu bestimmen. Für Irganox 1010 zeigte die OIT bei steigender Konzentration der Additive eine längere Zeit, bis die Additive verbraucht sind. Bei 0.4% Irganox-Zugabe zeigt sich auch ein Einfluss der Auslagerungszeit, indem die OIT-Standzeiten mit zunehmender Auslagerungsdauer im Ofen abnehmen. Zusätzlich ist der Stabilisatorabbau bei höheren Temperaturen schneller. Weiters hat Tinuvin 770 bei den untersuchten Temperaturen keinen Einfluss auf die Stabilisatorverbrauchszeit.

Mittels TGA wurde $T_{97\%}$ für die Proben bestimmt und es wurde festgestellt, dass die Proben mit steigender Auslagerungsdauer eine frühere Abbautemperatur besitzen.

Mittels DSC-Messungen können bei 120°C kaum Änderungen festgestellt werden. Jedoch findet der Abbau bei 135°C und 150°C schon nach 10 Tagen statt, das Kristallisationsverhalten ändert sich signifikant.

Mittels Zugversuche kann festgestellt werden, dass bei Zugabe von Irganox 1010 die maximale Zugspannung nahezu konstant bleibt und die Dehnungen bereits nach 10 Tagen bei 120°C deutlich abnehmen. Diese Versprödung führt auch zu einer signifikanten Erhöhung des E-Moduls.

Mit der FTIR Spektroskopie lassen sich die Bindungen sehr gut beobachten. Mit fortschreitender Auslagerungszeit nimmt der gemessene Stabilisatorgehalt linear ab. Jedoch überlagert sich mit zunehmender Oxidation die Bänder des Carbonyls mit dem Band des Irganox 1010 und des Tinuvin 770.

Die gewählten Temperaturen (120°C, 135°C und 150°C) sind für das PP zu hoch, um den graduellen Abbau der Additive genau zu beobachten. Weiters sind die gewählten Additivgehalte zu gering, um das PP gegen thermo-oxidativen Abbau effektiv zu schützen. Es wurde festgestellt, dass bis zu 10 Tagen das PP mit 0.4% Irganox immer noch geschützt ist, jedoch nach 90 Tagen hat sich das Additiv fast vollständig abgebaut.

Diese Arbeit stellt den Grundstein zu weiteren Forschungsaktivitäten des Stabilitätsverhaltens von PP mit den Additiven Irganox 1010 und Tinuvin 770 dar. Zukünftige Forschungsarbeiten könnten zum Beispiel die Lebensdauer von PP mittels Arrhenius-Gleichung abschätzen und diese mittels Langzeitversuchen validieren.

Literaturverzeichnis

- [1] www.plasticseurope.org/de/newsroom/neuigkeiten/news-2018/plastics-facts-2017 erschienen.
- [2] www.de.statista.com/statistik/daten/studie/244172/umfrage/verteilung-der-weltweiten-kunststoffproduktion-nach-regionen.
- [3] www.kuhnke.kendrion.com/attachment/ICS/ics.pdf_brochure/ics.pdf, chemische Beständigkeit 2015_de.pdf.
- [4] <https://www.britannica.com/biography/Charles-Goodyear>.
- [5] **P. Theato, H. Klok**, Functional Polymers by Post-Polymerization Modification: Concepts, Guidelines and Applications, 2012, ISBN: 978-3-527-33115-4.
- [6] **J. Voigt**, „Chemie, Physik und Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen-10-Die Stabilisierung der Kunststoffe gegen Licht und Wärme“, Springer-Verlag Berlin. Heidelberg. New York 1988 (ISBN: 978-3-642-52098-3).
- [7] **M. Bonnet**, Kunststofftechnik – Grundlagen, Verarbeitung, Werkstoffauswahl und Fallspiele. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2009.
- [8] <http://maschinenbau-wissen.de/skript3/werkstofftechnik/kunststoffe/351-polypropylen>.
- [9] **Chemie.de**, <http://www.chemie.de/lexikon/Kunststoff.html>.
- [10] **M. D. Lechner, K. Gehrke, E. M. Nordmeier**, Makromolekulare Chemie – Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler. Kapitel 5, Das Makromolekül als Festkörper und als Schmelze. Birkhäuser Verlag, Basel Boston Berlin (2010) 4. überarbeitete und erweiterte Auflage, S. 429-488. ISBN 978-3-7643-8890-4.
- [11] **G. Menges**, Werkstoffkunde Kunststoffe 3.völlig überarbeitete und erweiterte Auflage, Carl Hanser Verlag, München Wien 1990.
- [12] **Neufingerl.** Chemie 1 - Allgemeine und anorganische Chemie, Jugend & Volk, Wien 2006; ISBN 978-3-7100-1184-9. S. 47.
- [13] **Herrlich, Land, Kunz, Michaeli**, Kunststoffpraxis: Eigenschaften, WEKA MEDIA GmbH, Germany 2004, ISBN 3-8111-5972-0. S.33.
- [14] **G. Seehafer**, Hervorstechende Eigenschaften der Kunststoffe im Vergleich zu anderen Werkstoffen.
<https://docplayer.org/20848764-Hervorstechende-eigenschaften-der-kunststoffe-im-vergleich-zu-anderen-werkstoffen.html>.
- [15] **J. H. Wendorff, S. Agarwal, A. Greiner**, Electrospinning Materials, Processing and Applications, 2012, ISBN: 978-3-527-32080-6.
- [16] **W. Weißbach**. Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung. Wiesbaden: Vieweg, 1994

- [17] www.krv.de/artikel/reissfestigkeit-zugversuch, Lesch Consult, Würzburg.
- [18] **B. Tieke**, Makromolekulare Chemie, Eine Einführung, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005. ISBN 9783527313792.
- [19] **DIN ISO 527-1/-2: 2012**: Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften, H. Fahrenholz, Zwick Roel Group, Ulm, Deutschland, Okt. 2014.
- [20] **MENGES G., HABERSTROH, E.; MICHAELI, W.; SCHMACHTENBERG, E.**: Werkstoffkunde der Kunststoffe. München: Hanser, 2002.
- [21] **L. Hubert, L. David, R. Séguéla, G. Vigier, D. Degoulet, Y. Germain**, Polymer, 42 (2001) 8425-8434.
- [22] **G. W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel**, Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen. Carl Hanser Verlage, München (2003) 2. Auflage ISBN: 978-3-446-210011.
- [23] **T. Hatakeyama, F. X. Quinn**, Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science. John Wiley & Sons, Inc., Indianapolis (1999).
- [24] **W. Hellerich, G. Harsch, E. Baur**, Werkstoff-Führer Kunststoffe. Eigenschaften - Prüfungen – Kennwerte, Leseprobe. ISBN: 978-3-446-42436-4.
- [25] **T. Hatakeyama, L. Zhenhai**, Handbook of Thermal Analysis. John Wiley & Sons, Inc., Indianapolis (1999).
- [26] **DIN 50035-2 (1989-04)**, Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien – Polymere Werkstoffe.
- [27] **G. W. Ehrenstein, S. Pongratz**, Beständigkeit von Kunststoffen, ISBN-10: 3-446-21851-3, s.28-59.
- [28] **P. Eyerer, T. Hirth, P. Elsner**, Polymer Engineering, Springer Science & Business Media, 2008 (ISBN: 3540724028, 9783540724025).
- [29] **G. W. Groenewoud**, Characterization of Polymers by Thermal Analysis. Elsevier Science, Amsterdam (2001).
- [30] **W. Grellmann, M. Schoßig, K. Reincke, J. Kirbs**, Bewertung der Alterungsbeständigkeit von Folien durch künstliche Bewitterung. In: Grellmann, W. (Hrsg.): Neue Entwicklungen in der Werkstoffprüfung – Herausforderung an die Kennwertermittlung. Tagung "Werkstoffprüfung 2011", 1. und 2. Dezember 2011, Berlin, Tagungsband S. 173–178 (ISBN 978-3-9814516-1-0).
- [31] **B. Langer, M. Schoßig, K. Reincke, W. Grellmann**, Charakterisierung des Alterungsverhaltens von Polymerwerkstoffen. In: Borsutzki, M. und Moginger, G. (Hrsg.): Fortschritte in der Werkstoffprüfung für Forschung und Praxis. Tagung Werkstoffprüfung 2012, 06. bis 07. Dezember 2012, Bad Neuenahr, Tagungsband S. 145–152 (ISBN 978-3-514-00794-9).
- [32] **DIN 50035:2012-09**: Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien - Polymere Werkstoffe.
- [33] **B. Langer, M. Schoßig, K. Reincke, W. Grellmann**, Kunststoff-Kompetenzzentrum Halle-Merseburg, Charakterisierung des Alterungsverhaltens von Polymerwerkstoffen.

- [34] **H. S. Azevedo, Rui. L. Reis**, „Understanding the Enzymatic Degradation of Biodegradable Polymers and Strategies to Control Their Degradation Rate “.
- [35] **R. D. Maier, M. Schiller**, Handbuch Kunststoff Additive, Carl Hanser Verlag, München, ISBN: 978-3-446-22352-3.
- [36] **E. Epacher, E. Fekete, M. Gahleitner, B. Pukanszky**, Chemical reactions during the processing of stabilized PE: 1. Discoloration and stabilizer consumption, Technical University of Budapest, Department of Plastics and Rubber Technology, Budapest, Hungary. 63 (1999) 489-497.
- [37] **J. Pospisil, Z. Horak, J. Pilar, N.C. Billingham, H. Zweifel, S. Nespurek**, Influence of testing conditions on the performance and durability of polymer stabilisers in thermal oxidation, Polymer Degradation and Stability 82 (2003) 145–162.
- [38] **S. Moll**, Untersuchung der Auswirkungen einer thermisch-oxidativen Beanspruchung auf das Emissionsverhalten von ABS und PP und der Korrelation mit dem Alterungsgrad, Technische Fakultät der FAU, Deutschland, 2017. S. 11 – 45.
- [39] **W. Schnabel, W. (Hrsg.) Schnabel**, Polymer Degradation: Principles and Practical Applications. Oxford University Press, 1988.
- [40] **S. Lüftl**, Thermische Analyse von POM zur Untersuchung der Auswirkungen des stofflichen Recyclings. TU Wien 07/2005.
- [41] **K. H. Chae, J. H. Kim**, Synthesis of cyclic diepoxide — HALS addition polymers and their photostabilizing effects on styrenic polymers, Department of Applied Chemistry, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea.
- [42] **E. Roos, Karl Maile**, Werkstoffkunde für Ingenieure: Grundlagen, Anwendung, Prüfung, Additive - Zusatzstoffe für Kunststoff, Springer; Auflage: 4 (21. September 2011), ISBN: 978-3642174636.
- [43] **F. Gugumus**: Mechanisms of thermooxidative stabilisation with HAS. In: Polymer Degradation and Stability 44 (1994), S. 299–322.
- [44] **M. Raquel**, Monitoring the degradation of PE pipes by IR-microscopy. Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt 2014.
- [45] **A. Zisser**, Einfluss von Oxidations- und UV-Stabilisatoren auch die mechanischen und thermischen Eigenschaften des PP, 1/2016, TU Wien.
- [46] **F. J. Rabek**, Photostabilization of Polymers – Principles and Applications. London: Elsevier Science Publishers LTD, 1992.
- [47] **I. Bauer, W. D. Habicher, S. Kornef, S. Al-Malaika**, Antioxidant interaction between organic phosphites and hindered amine light stabilizers: effects during photooxidation of polypropylene-II. Polymer Degradation and Stability 55 (1997) 217 – 224.
- [48] **BASF THE CHEMICAL COMPANY**, Technical Information – Irganox 1010.

- [49] **US7262319B2**, Phenolic antioxidants in crystalline form.
- [50] **Patent DE69632529T3**, Light-stabilized polyamide compositions.
- [51] **BASF THE CHEMICAL COMPANY**, Technical Information – Tinuvin 770.
- [52] **DIN – Deutsches Institut für Normung**. DIN EN ISO 13018: 2016. 10772 Berlin: Beuth Verlag GmbH, 06/2016.
- [53] **W. Grellmann, S. (Hrsg.) Seidler**, Kunststoffprüfung. Carl Hanser Verlag, München (2015) 3. Auflage, S. 317–319, (ISBN 978-3-446-44350-1).
- [54] **A. Brzozowska-Stanuch, S. Rabiej, J. Fabia, J. Nowak**, Changes in thermal properties of isotactic polypropylene with different additives during aging process, *Polimery -Warsaw-* 59(04):302-307, April 2014.
- [55] **DIN – Deutsches Institut für Normung**. DIN EN ISO 11358-1. 10772 Berlin: Beuth Verlag GmbH, 10/2014.
- [56] **DIN EN ISO 11357-6**: Kunststoffe – DSC – Bestimmung der Oxidations - Induktionszeit (isothermische OIT) und Oxidations - Induktionstemperatur (dynamische OIT) ISO 11357-6:2018 – Teil 6.
- [57] **W. W. Focke, Isbe van der Westhuizen**, Oxidation induction time and oxidation onset temperature of polyethylene in air Testing Gimzewski's postulate. Institute of Applied Materials, Departments of Chemistry and of Chemical Engineering, University of Pretoria, Pretoria, 0002, South Africa.
- [58] **M. Schmid, A. Ritter, S. Affolter**, Determination of oxidation induction time and temperature by DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 83 (2006) 2, 367–371.
- [59] **S. Keller**, Thermische Analyse, Labor für Werkstoffe Prof. Dr.-Ing. K. Lutterbeck und Prof. Dr.-Ing. H. Winkel; FH Köln Campus Gummerbach, 03/2009.
- [60] **L. Oliani Washington, F. Parra Duclerc, Luis F. C. P. Lima and Ademar B. Lugão**, EFFECTS OF THERMAL AGEING ON HMS-PP CRYSTALLINITY. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP. Rio de Janeiro, RJ, Brazil, September 27 to October 2, 2009. ISBN: 978-85-99141-03-8.
- [61] **DIN EN ISO 11357-3: 2018**: Kunststoffe – DSC – Bestimmung der Schmelz- und Kristallisationstemperatur und der Schmelz- und Kristallisationsenthalpie. Teil 3.
- [62] **M. Unger**, Dissertation. Infrarot-spektroskopische Untersuchungen zur Charakterisierung der thermischen und mechanischen Eigenschaften biologisch abbaubarer Polymere, Universität Duisburg-Essen, (2006).
- [63] **S. Brunner**, Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) in Abgeschwächter Totalreflexion (ATR) und Externer Reflexion (ER) an Kunststoffen, Seminararbeit WS 2013/14 – SS 2015, Technische Universität München.

- [64] **A. Frick, C. Stern**, Einführung in die Kunststoffprüfung, Prüfmethoden und Anwendungen. Leseprobe. ISBN: 978-3-446-44351-8. München: Hanser 2017.
- [65] **M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh**, Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1995, DM 82,-, ISBN 3135761053.
- [66] **T. Lehmann**, IR- Spektroskopie, Freie Universität Berlin; Institut für Chemie und Biochemie.
- [67] **Liquing Zheng, Na Wu**, Infrarotspektroskopie, Praktikum Physikalische und Analytische Chemie FS 2019, ETH Zürich.
- [68] **H. Günzler, H. U. Gremlich**, IR-Spektroskopie; Eine Einführung. Wiley-VCH, Weinheim. 4. Auflage Mai 2003, ISBN: 978-3-527-30801-9.
- [69] **J. DECHANT**, Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren. Akademie – Verlag. Berlin 1972. S.262 - 270.
- [70] **ASTM D638-03**, Standard test method for testing tensile properties of plastics. (2003).
- [71] **P. B. BOWDEN, J. A. JUKES**, The Plastic Flow of Isotropic Polymers. In: Journal of Material Science 7 (1972), S. 52–63.
- [72] **TU – Wien, Institut für Werkstoffwissenschaften und Werkstofftechnologie**. Ausstattung
[Online] 19.März 2019. [Zitat von 19.März 2019.] <https://www.tuwien.ac.at/ausstattung>.
- [73] **BOREALIES AG**, Polypropylene HC600TF.
- [74] **MERCK KGaA, THE CHEMICAL COMPANY**; Technical Information – Kaliumbromid EMPROVE® ESSENTIAL, Artikelnummer 104900.
- [75] **D. M. Bigg, K. J. Heater, B. L. Grunden, D. E. Badowski, J. G. Ricks, J. Brasch**, Analysis of the Degradation of Poly(1-butene) Pipe through Oxidation Induction Time Tests, Advances in Polymer Technology, Vol. 24, No. 3, 215–225 (2005).
- [76] **V. M. Litvinov, M. Soliman**, The effect of storage of poly(propylene) pipes under hydrostatic pressure and elevated temperatures on the morphology, molecular mobility and failure behaviour, Vol. 46 (2005) p.3077-3089.
- [77] **ASTM D3895-07**, Standard Test Method for Oxidative-Induction Time of Polyolefins by Differential Scanning Calorimetry, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007.
- [78] **N. Billingham, D. Bott, A. Manke**, Developments in Polymer Degradation-3, N. Grassie (ed.), Applied Science Publishers, London (1981).
- [79] **T.Lüp**, Grundlagen mechanischen Verhaltens. In: W. Grellmann, S. Seidler, Kunststoffprüfung. Carl Hanser Verlag, München (2015) 3. Auflage, S. 92/93, ISBN 978-3-446-44350-1.
- [80] **I. Krupa, A. S. Luyt**, thermal properties of isotactic polypropylene degraded with gamma irradiation. Polymer Degradation and Stability 72 (2001) 505–508.

- [81] **L. Barbes, C. Radulescu, C. Stihl**. ATR-FTIR Spectrometry Characterisation of Polymeric Materials. Constanta: Romanian Reports in Physics, Vol. 66, S. 765–777, 2014.
- [82] **W. Collins, J. Seelenbinder, F. Higgins**, Determination of Irganox 1010 in polypropylene by infrared spectroscopy, Analytical method für Polymere. Agilent Technologies, Inc. 2012. Published May 11, 2012, Publication number: 5991-0505EN.
- [83] **www.ioc.uni-stuttgart.de**, IR-Spektroskopie organischer Moleküle, Institut für organischer Moleküle.
- [84] **B. Luijsterburg, H. Goossens**. Assessment of plastic packaging waste: Material origin, methods, properties. Resources, Conservation and Recycling. Volume 85, April 2014, P. 88-97.
- [85] **A. Moldovan, S. Patachia, R. Buican, M.H. Tiorean**, Characterization of Polyolefins Wastes by FTIR Spectroscopy, Engineering Sciences • Vol. 5 (54) No. 2 – 2012.
- [86] **L. Tang, Q. Wu, B. Qu**, The Effects of Chemical Structure and Synthesis Method on Photodegradation of Polypropylene, Technology of China, Hefei, Anhui 230026, People's Republic of China, DOI 10.1002/app.21272.
- [87] **A. Nanni, D. Battegazzore, A. Frache, M. Messori**, Thermal and UV aging of polypropylene stabilized by wine seeds wastes and their extracts, Polymer Degradation and Stability 165 (2019) 49-59.
- [88] **N. Olivares, P. Tiemblo, J. M. Gomez-Elvira**, Instituto de Ciencia y Tecnologia de Polimeros, (CSIC), C/ Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, Spain. Polymer Degradation and Stability 65 (1999) 297-302.
- [89] **L. G. H. Komatsu, W. L. Oliani, H. F. R. Ferreto, A. B. Lugao, D. F. Parra**, Effekt of Environmental aging on HMS-Polypropylene/Cloisite Nanocomposites. Nuclear and Energy Research Institute, IPEN-CNEN/SP, Brazil.
- [90] **B. Luijsterburg, H. Goossens**, Assessment of plastic packaging waste: Material origin, methods, properties, Resources, Conservation and Recycling 85 (2014) 88–97.
- [91] **X. Colom, J. Canavate, J. J. Sunol, P. Pages, J. Saurina, F. Carrasco**, Natural and Artificial Aging of Polypropylene–Polyethylene Copolymers, Terrassa, Spain, 6/2002.
- [92] **R.A. Ozetti, A.P. De Oliveira Filho, U. Schuchardt, D. Mandelli**, Determination of Tacticity in Polypropylene by FTIR with Multivariate Calibration, DOI: 10.1002/app.10633. Journal of Applied Polymer Science · July 2002.
- [93] **M. I. Noor Zalikha, O. Nadras, A. Zulkifli, I. Hanafi**, Effect of Pro-Degradant Additive on Photo-Oxidative Aging of Polypropylene Film, Sains Malaysiana 40(7) (2011): 803–808.
- [94] **V. Mylläri, T-P. Ruoko, S. Syrjälä**, A comparison of rheology and FTIR in the study of polypropylene and polystyrene photodegradation. Journal of Applied Polymer Science, 132(28), [42246]. (2015). <https://doi.org/10.1002/app.42246>.
- [95] **I. Hussain, H. H. Redhwi**, Development of Polypropylene-Based Ultraviolet-Stabilized Formulations for Harsh Environments, JMEPEG (2002) 11:317-321.

- [96] **R. Yang, Y. Liu, J. Yu, K. Wang**, Thermal oxidation products and kinetics of polyethylene composites. *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 1651e1657.
- [97] **S. Alariqi, R.P. Singh**, Durability of Gamma - Sterilized Biomedical Polyolefins. Germany. Lambert Academic Publishing, 2010.
- [98] **C. A. Cáceresa, L. Zborowskia, S. V. Canevarolob**, Thermo-mechanical Degradation and VOC Emission of Unstabilized and Stabilized Polypropylene Copolymer During Multiple Extrusions, *Materials Research*. Brazil, 2011; 14(4): 569-575, DOI: 10.1590/S1516-14392011005000081.
- [99] **J. P. Luongo**, Infrared study of polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*.1960; 9(3):302-309. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1960.070030907>.
- [100] **B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu**, Initial steps and embrittlement in the thermal oxidation of stabilised polypropylene films, *Polymer Degradation and Stability* 75 (2002) 123–129.
- [101] **G. W. Ehrenstein**, *Polymerwerkstoffe. Struktur und mechanisches Verhalten. Grundlage für das technische Konstruieren mit Kunststoffen*. Carl Hanser Verlag, München Wien (1978) S. 173 (ISBN 3-446-12478-0).

Abbildungsverzeichnis

- Abb.1.1:** Verteilung der weltweiten Kunststoffproduktion im Jahr 2017^[3]
- Abb.1.2:** Einsatzgebiete von Kunststoffen ^[9]
- Abb.1.3:** Klassifizierung von Polymeren nach ihrem strukturellen Aufbau.^[31]
- Abb.1.4:** Struktureller Aufbau eines kammförmigen Polymers (a), Dendrimers (b) und Leiterpolymers (c).^[31]
- Abb.1.5:** Klassifizierung von Polymeren nach der Anzahl und Anordnung verschiedener Monomerbausteine^[31].
- Abb.1.6:** Schematische Darstellung einer radikalischen Polymerisation.^[24]
- Abb.1.7:** Schema Polyadditionsreaktion von Epoxidharz ^[58]
- Abb.1.8:** Schema von Thermoplasten und dessen Kettenmolekülaufbau^[59]
- Abb.1.9:** Schema von Duroplasten und dessen Kettenmolekülaufbau^[59].
- Abb.1.10:** Schema von Elastomeren und dessen Kettenmolekülaufbau^[59].
- Abb.1.11:** Die wichtigsten Baukunststoffen und deren Herstellungsarten
- Abb.1.12:** Schematische Darstellung der Änderung des spezifischen Volumens eines Polymers mit der Temperatur T für eine vollständig amorphe Probe, eine teilkristalline Probe und ein vollständig kristallines Material ^[30]
- Abb.1.13:** Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von amorphen und teilkristallinen Thermoplasten ^[39]
- Abb.1.14:** Spannungs-Dehnungs-Diagramm von unterschiedlichen Polymeren ^[44]
- Abb. 1.15:** Abhängigkeit des Spannungs-Dehnungsverhaltens von der Temperatur für ein Polyethylen (PE) ^[40].
- Abb. 1.16:** Schema Material Recycling ^[41]
- Abb. 1.17:** Schematische Darstellung Oxidationskettenreaktion von Polyolefinen ^[57]
- Abb. 1.18:** Reaktionstypen beim thermisch induzierten chemischen Abbau ^[53].
- Abb. 1.19:** Arrhenius-Plot ^[56]
- Abb. 1.20:** Lebensdauerkurve ^[56]
- Abb. 1.21:** Atomare Umlagerung von 2- (Hydroxylphenyl) -benzotriazol als Ergebnis der UV-Absorption ^[48].
- Abb. 2.1:** Strukturformel von Irganox 1010^[8].
- Abb. 2.2:** Strukturformel von Tinuvin 770 ^[6].
- Abb.3.1:** Auswertung einer typischen TG-Kurve mit einstufiger Massenabnahme nach DIN EN ISO 11358-1^[12].
- Abb.3.2:** Auswertung der TGA Kurve

Abb. 3.3: Schematische Oxidations-Induktionszeit-Kurve

Abb.3.4: Beispiel eine DSC- Kurve ^[47].

Abb. 3.5: Schema eines Beispiels einer DSC-Kurve

Abb.3.6: Aufbau eines FT-IR Spektrometers nach dem Michelson-Interferometer Prinzip ^[60]

Abb 3.7: Schematische Darstellung der charakteristische Peaks Für Polypropylen

Abb. 3.8: Typische Spannungs-Dehnungs-Kurven ^[46].

Abb. 3.9: Zugstab für Zugversuche

Abb. 4.1: Unterschiedliche Farbe der hergestellten Proben vor der Ofenlagerung

Abb.5.1: Aufnahme von der Probe T0513530

Abb. 5.2: Proben bei 120 °C

Abb. 5.3: Proben bei 135 °C

Abb. 5.4: Bestimmung der Schwachstelle der Proben durch Versagen.

Abb. 5.5: Proben bei 150 °C

Abb. 5.6: Probeaufnahme bei 150 °C

Abb. 5.7: Schema des OIT-Versuchs bei 120°C für 0.05%, 0.1% und 0.4% Irganox1010

Abb. 5.8: Darstellung einer TGA-Kurve für 0.1% Irganox 1010

Abb. 5.9: Darstellung einer DSC-Kurve für links) 0.05% Irganox1010 rechts) 0.1% Irganox1010

Abb. 5.10: DSC-Kurve für 0.4% Irganox 1010

Abb. 5.11: Verlauf des Zugversuchs für 0.4% Irganox während der Alterung

Abb. 5.12: IR-Spektrum von PP mit 0.05% Irganox bei 120°C

Abb. 5.13: Die Kalibrierungskurve für FTIR-Analyse für unterschiedliche Konzentrationen von Irganox 1010

Abb. 5.14: Die Kalibrierungskurve für FTIR-Analyse für unterschiedliche Konzentrationen von Tinuvin 770

Abb. 5.15: Abbaukurve für 0.4Gew% Irganox im PP während der Alterung bei 135°C

Abb. 6.1: Abbauverhalten für verschiedene Konzentrationen von Irganox bei 120°C während der Alterung

Abb. 6.2: Abbauverhalten für verschiedene Konzentrationen von Irganox bei 135°C während der Alterung

Abb. 6.3: Abbauverhalten für verschiedene Konzentrationen von Irganox bei 150°C während der Alterung

Abb. 6.4: Abbauverhalten für verschiedene Konzentrationen von Tinuvin bei 120°C

Abb. 6.5: Abbauverhalten für verschiedene Konzentrationen von Tinuvin bei 135°C

Abb. 6.6: Abbauverhalten für verschiedene Konzentrationen von Tinuvin bei 150°C

Abb. 6.7: Verlauf des Zugversuchs vom PP während der Alterung

Abb. 6.8: Vergleich der Dehnung und E-Modul von PP in Abhängigkeit von Irganox- und Tinuvingehalt

Abb. 6.9: Vergleich der Dehnung von links) Tinuvin 770 und rechts) Irganox 1010

Anhang 1- Verzeichnis: IR - Spektren

An.1.Abb. 1: IR-Spektren von 0.05% Irganox 1010 im PP

An.1.Abb. 2: IR-Spektren von 0.1% Irganox 1010 im PP

An.1.Abb. 3: IR-Spektren von 0.4% Irganox 1010 im PP

An.1.Abb. 4: IR-Spektren von 0.05% Irganox 1010 im PP

An.1.Abb. 5: IR-Spektren von 0.1% Irganox 1010 im PP

An.1.Abb. 6: IR-Spektren von 0.4% Irganox 1010 im PP

An.1.Abb. 7: IR-Spektren von 0.05% Irganox 1010 im PP

An.1.Abb. 8: IR-Spektren von 0.1% Irganox 1010 im PP

An.1.Abb. 9: IR-Spektren von 0.4% Irganox 1010 im PP

An.1.Abb. 10: IR-Spektren von 0.05% Tinuvin 770 im PP

An.1.Abb. 11: IR-Spektren von 0.1% Tinuvin 770 im PP

An.1.Abb. 12: IR-Spektren von 0.4% Tinuvin 770 im PP

An.1.Abb. 13: IR-Spektren von 0.05% Tinuvin 770 im PP

An.1.Abb. 14: IR-Spektren von 0.1% Tinuvin 770 im PP

An.1.Abb. 15: IR-Spektren von 0.4% Tinuvin 770 im PP

An.1.Abb. 16: IR-Spektren von 0.05% Tinuvin 770 im PP

An.1.Abb. 17: IR-Spektren von 0.1% Tinuvin 770 im PP

An.1.Abb. 18: IR-Spektren von 0.05% Tinuvin 770 im PP

An.1.Abb. 19: IR-Spektren von 0.1% im Verhältnis (1:1) Irganox 1010 : Tinuvin 770 im PP

An.1.Abb. 20: IR-Spektren von 0.1% im Verhältnis (2:1) Irganox 1010 : Tinuvin 770 im PP

An.1.Abb. 21: IR-Spektren von 0.1% im Verhältnis (1:1) Irganox 1010 : Tinuvin 770 im PP

An.1.Abb. 22: IR-Spektren von 0.1% im Verhältnis (2:1) Irganox 1010 : Tinuvin 770 im PP

An.1.Abb. 23: IR-Spektren von 0.1% im Verhältnis (1:1) Irganox 1010 : Tinuvin 770 im PP

An.1.Abb. 24: IR-Spektren von 0.1% im Verhältnis (2:1) Irganox 1010 : Tinuvin 770 im PP

Anhang 2: Balkendiagramme für die Zugversuche

An.2.Abb.1: Balkendiagramm von Zugversuchen für 0.05% Irganox 1010

An.2.Abb.2: Balkendiagramm von Zugversuchen für 0.05% Irganox 1010

An.2.Abb.3: Balkendiagramm von Zugversuchen für 0.05% Irganox 1010

An.2.Abb.4: Balkendiagramm von Zugversuchen für 0.1% Irganox 1010

An.2.Abb.5: Balkendiagramm von Zugversuchen für 0.1% Irganox 1010

An.2.Abb.6: Balkendiagramm von Zugversuchen für 0.1% Irganox 101

An.2.Abb.7: Balkendiagramm von Zugversuchen für 0.4% Irganox 1010

An.2.Abb.8: Balkendiagramm von Zugversuchen für 0.4% Irganox 1010

An.2.Abb.9: Balkendiagramm von Zugversuchen für 0.4% Irganox 1010

An.2.Abb.10: Balkendiagramm von Zugversuchen für 0.05% Tinuvin 770

An.2.Abb.11: Balkendiagramm von Zugversuchen für 0.05% Tinuvin 770

An.2.Abb.12: Balkendiagramm von Zugversuchen für 0.05% Tinuvin 770

An.2.Abb.13: Balkendiagramm von Zugversuchen für 0.1% Tinuvin 770

An.2.Abb.14: Balkendiagramm von Zugversuchen für 0.1% Tinuvin 770

An.2.Abb.15: Balkendiagramm von Zugversuchen für 0.1% Tinuvin 770

An.2.Abb.16: Balkendiagramm von Zugversuchen für 0.4% Tinuvin 770

An.2.Abb.17: Balkendiagramm von Zugversuchen für 0.4% Tinuvin 770

An.2.Abb.18: Balkendiagramm von Zugversuchen für 0.4% Tinuvin 770

An.2.Abb.19: Balkendiagramm von Zugversuchen für 0.1% im Verhältnis (1:1) Irganox 1010 : Tinuvin 770 im PP

An.2.Abb.20: Balkendiagramm von Zugversuchen für 0.1% im Verhältnis (1:1) Irganox 1010 : Tinuvin 770 im PP

An.2.Abb.21: Balkendiagramm von Zugversuchen für 0.1% im Verhältnis (1:1) Irganox 1010 : Tinuvin 770 im PP

An.2.Abb.22: Balkendiagramm von Zugversuchen für 0.1% im Verhältnis (2:1) Irganox 1010 : Tinuvin 770 im PP

An.2.Abb.23: Balkendiagramm von Zugversuchen für 0.1% im Verhältnis (2:1) Irganox 1010 : Tinuvin 770 im PP

An.2.Abb.24: Balkendiagramm von Zugversuchen für 0.1% im Verhältnis (2:1) Irganox 1010 : Tinuvin 770 im PP

Anhang 3: OIT-Kurven

An.3.Abb.1: Schema des OIT-Versuchs bei 135°C für 0.05%, 0.1% und 0.4% Irganox 1010

An.3.Abb.2: Schema des OIT-Versuchs bei 150°C für 0.05%, 0.1% und 0.4% Irganox 1010

An.3.Abb.3: Darstellung einer OIT-Kurve für verschiedene Konzentrationen von Tinuvin bei 120°C

An.3.Abb.4: Darstellung einer OIT-Kurve für verschiedene Konzentrationen von Tinuvin bei 135°C

An.3.Abb.5: Darstellung einer OIT-Kurve für verschiedene Konzentrationen von Tinuvin bei 150°C

An.3.Abb.6: Darstellung einer OIT-Kurve für 0.1% Verhältnis Irganox1010 : Tinuvin 770 bei 120°C

An.3.Abb.7: Darstellung einer OIT-Kurve für 0.1% Verhältnis Irganox1010 : Tinuvin 770 bei 135°C

An.3.Abb.8: Darstellung einer OIT-Kurve für 0.1% Verhältnis Irganox1010 : Tinuvin 770 bei 150°C

Anhang 4: TG-Kurven

An.4.Abb.1: Darstellung einer TGA-Kurve für 0.4% Irganox 1010

An.4.Abb.2: Darstellung einer TGA-Kurve für 0.4% Tinuvin 770

An.4.Abb.3: Darstellung einer TGA-Kurve für 0.1% 1: 1 Verhältnis von Irganox1010 : Tinuvin 770

An.4.Abb.4: Darstellung einer TGA-Kurve für 0.1% 2: 1 Verhältnis von Irganox1010 : Tinuvin 770

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1 : Eigenschaftsänderungen in alternden Werkstoffen

Tabelle 2.1 : Eigenschaften von Irganox 1010.

Tabelle 2.2 : Eigenschaften von Tinuvin 770

Tabelle 3.1 : Charakteristische Wellenzahl vom PP^[36].

Tabelle 3.2: IR absorption bands of Polypropylene (Urbanczyk, 1988; Rau, 1963)^[43]

Tabelle 4.1 : Verwendete Additive und ihre Verhältnisse

Tabelle 4.2 : Herstellungsmethode

Tabelle 5.1 : Die Ergebnisse des OIT-Versuchs für Irganox 1010

Tabelle 5.2 : Ergebnisse des OIT-Versuchs für Tinuvin 770

Tabelle 5.3 : Ergebnisse des OIT-Versuchs für Irganox1010 : Tinuvin 770 [0.1 %]

Tabelle 5.4 : Ergebnisse des TGA-Versuchs für Irganox 1010

Tabelle 5.5 : Ergebnisse des TGA-Versuchs für Tinuvin 770

Tabelle 5.6 : Ergebnisse des TGA-Versuchs für Irganox1010 : Tinuvin 770 [0.1 %]

Tabelle 5.7 : Ergebnisse des DSC-Versuchs für 0.05% Irganox 1010

Tabelle 5.8 : Ergebnisse des DSC-Versuchs für 0.1% Irganox 1010

Tabelle 5.9 : Ergebnisse des DSC-Versuchs für 0.4% Irganox 1010

Tabelle 5.10 : Ergebnisse des DSC-Versuchs für 0.05% Tinuvin 770

Tabelle 5.11 : Ergebnisse des DSC-Versuchs für 0.1% Tinuvin 770

Tabelle 5.12 : Ergebnisse des DSC-Versuchs für 0.4% Tinuvin 770

Tabelle 5.13 : Ergebnisse des TGA-Versuchs für Irganox1010 : Tinuvin 770 [0.1 %]

Tabelle 5.14 : Ergebnisse des TGA-Versuchs für Irganox1010 : Tinuvin 770 [0.1 %]

Tabelle 5.15 : Mittelweltergebnisse des Zugversuchs für 0.05% Irganox 1010

Tabelle 5.16 : Mittelweltergebnisse des Zugversuchs für 0.1% Irganox 1010

Tabelle 5.17 : Mittelweltergebnisse des Zugversuchs für 0.4% Irganox 1010

Tabelle 5.18 : Mittelweltergebnisse des Zugversuchs für 0.05% Tinuvin 770

Tabelle 5.19 : Mittelweltergebnisse des Zugversuchs für 0.1% Tinuvin 770

Tabelle 5.20 : Mittelweltergebnisse des Zugversuchs für 0.4% Tinuvin 770

Tabelle 5.21 : Mittelweltergebnisse des Zugversuchs im Verhältnis Irganox : Tinuvin 1:1

Tabelle 5.22 : Mittelweltergebnisse des Zugversuchs im Verhältnis Irganox : Tinuvin 2:1

Tabelle 5.23 : Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 0 Tagen für Irganox 1010

Tabelle 5.24 : Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 120°C für 0.05% Irganox-Gehalt während der Alterung

Tabelle 5.25 : Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 120°C für 0.1% Irganox-Gehalt während der Alterung

Tabelle 5.26 : Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 120°C für 0.4% Irganox-Gehalt während der Alterung

Tabelle 5.27 : Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 135°C für 0.05% Irganox-Gehalt während der Alterung

Tabelle 5.28 : Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 135°C für 0.1% Irganox-Gehalt während der Alterung

Tabelle 5.29 : Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 135°C für 0.4% Irganox-Gehalt während der Alterung

Tabelle 5.30 : Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 150°C für 0.05% Irganox-Gehalt während der Alterung

Tabelle 5.31 : Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 150°C für 0.1% Irganox-Gehalt während der Alterung

Tabelle 5.32 : Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 150°C für 0.4% Irganox-Gehalt während der Alterung

Tabelle 5.33 : Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 0 Tagen für Tinuvin 770

Tabelle 5.34 : Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 120°C für 0.05% Tinuvin-Gehalt während der Alterung

Tabelle 5.35 : Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 120°C für 0.1% Tinuvin-Gehalt während der Alterung

Tabelle 5.36 : Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 120°C für 0.4% Tinuvin-Gehalt während der Alterung

Tabelle 5.37 : Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 135°C für 0.05% Tinuvin-Gehalt während der Alterung

Tabelle 5.38 : Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 135°C für 0.1% Tinuvin-Gehalt während der Alterung

Tabelle 5.39 : Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 135°C für 0.4% Tinuvin-Gehalt während der Alterung

Tabelle 5.40 : Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 150°C für 0.05% Tinuvin-Gehalt während der Alterung

Tabelle 5.41 : Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 150°C für 0.1% Tinuvin-Gehalt während der Alterung

Tabelle 5.42 : Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 150°C für 0.4% Irganox-Gehalt während der Alterung

Tabelle 5.43 : Ergebnisse der FTIR-Analyse für 0.1% Verhältnis von Irganox 1010 : Tinuvin 770

Tabelle 5.44 : Ergebnisse der FTIR-Analyse bei 120°C für 0.1% Verhältnis von Irganox 1010 : Tinuvin 770 während der Alterung

Tabelle 5.45 : Ergebnisse von der FTIR-Analyse bei 120°C für 0.1% Verhältnis von Irganox 1010 : Tinuvin 770 während der Alterung

Tabelle 5.46 : Ergebnisse von der FTIR-Analyse bei 135°C für 0.1% Verhältnis von Irganox 1010 : Tinuvin 770 während der Alterung

Tabelle 5.47 : Ergebnisse von der FTIR-Analyse bei 135°C für 0.1% Verhältnis von Irganox 1010 : Tinuvin 770 während der Alterung

Tabelle 5.48 : : Ergebnisse von der FTIR-Analyse bei 150°C für 0.1% Verhältnis von Irganox 1010 : Tinuvin 770 während der Alterung

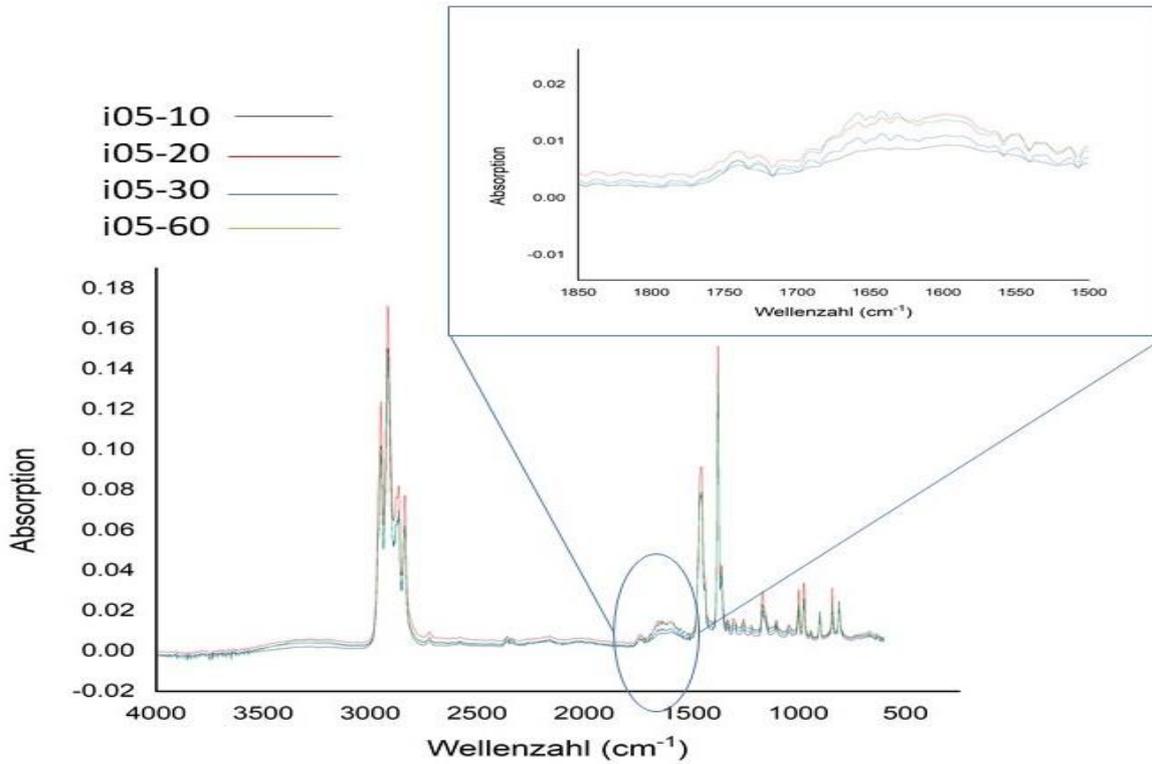
Tabelle 5.49 : Ergebnisse von der FTIR-Analyse bei 150°C für 0.1% Verhältnis von Irganox 1010 : Tinuvin 770 während der Alterung

Tabelle 6.1 : Mechanische Eigenschaften vom PP in Abhängigkeit von Irganoxgehalt

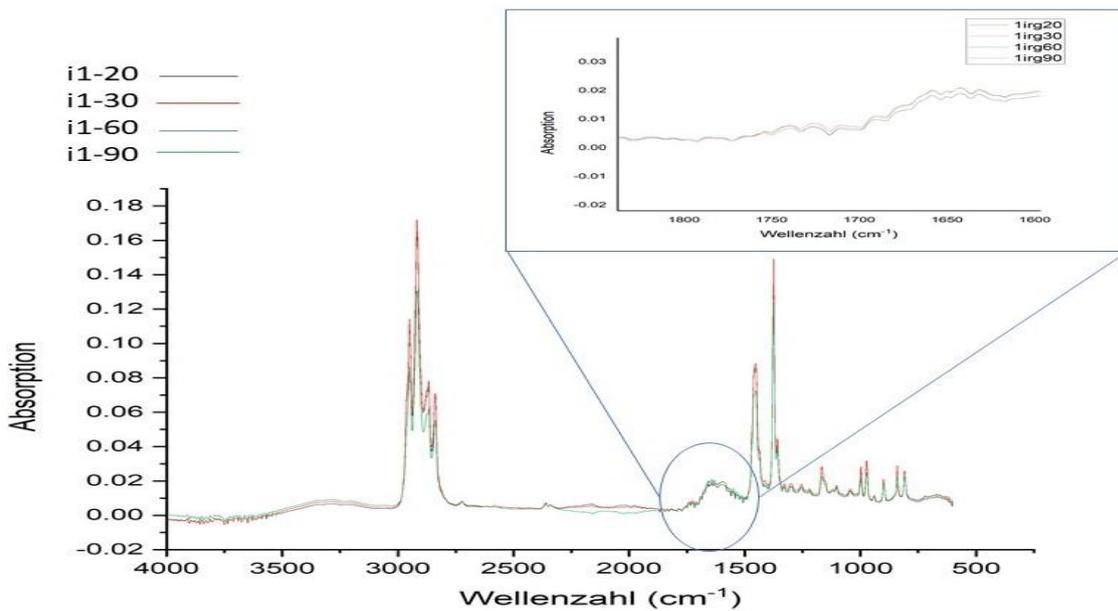
Tabelle 6.2 : Mechanische Eigenschaften vom PP in Abhängigkeit von Tinuvingehal

Anhang 1: IR-Spektren

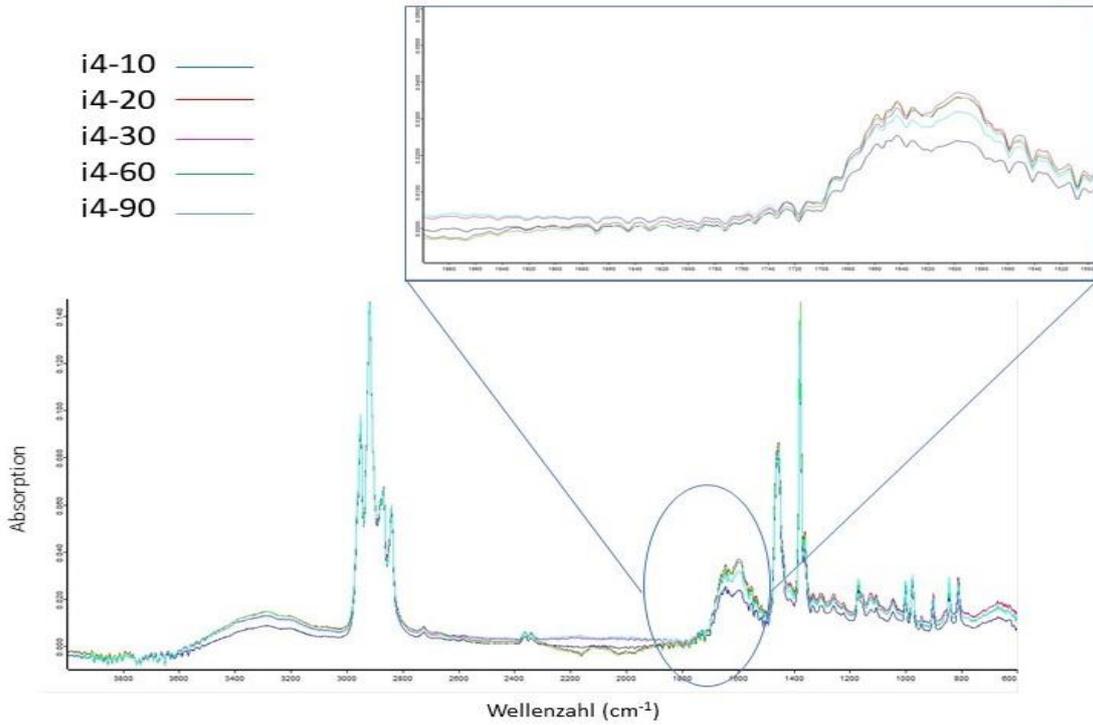
- Irganox 1010
 - 120°C



An.1.Abb. 1: IR-Spektren von 0.05% Irganox 1010 im PP

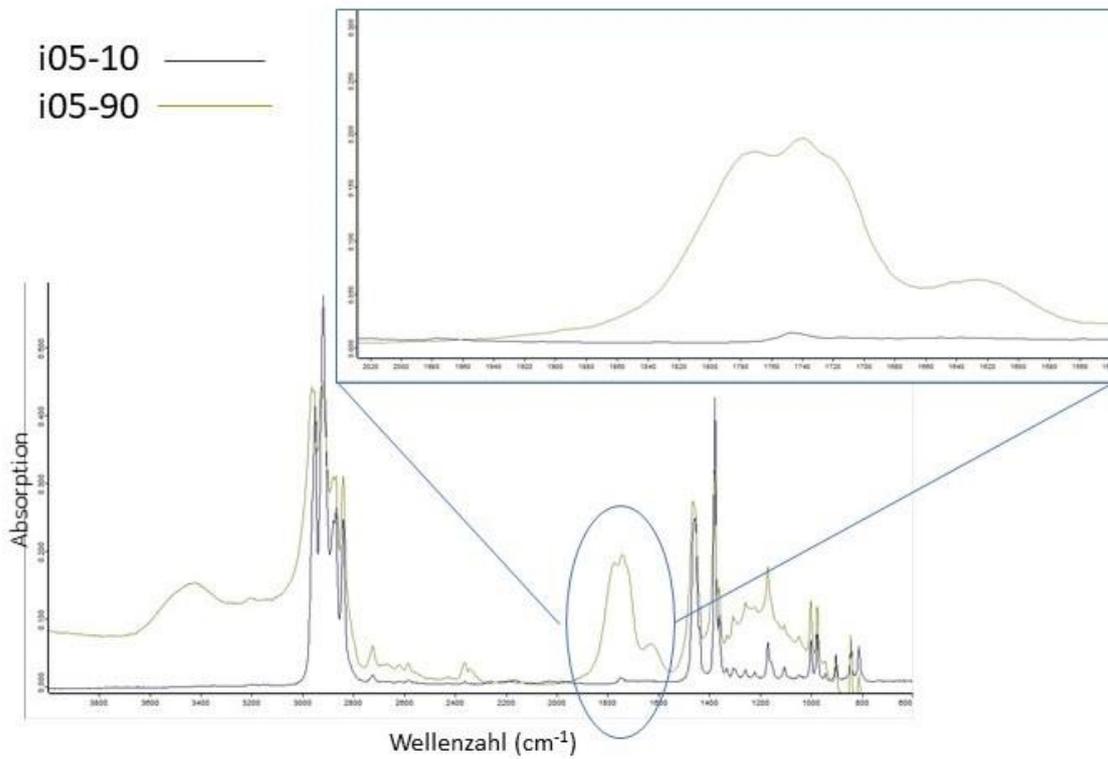


An.1.Abb. 2: IR-Spektren von 0.1% Irganox 1010 im PP

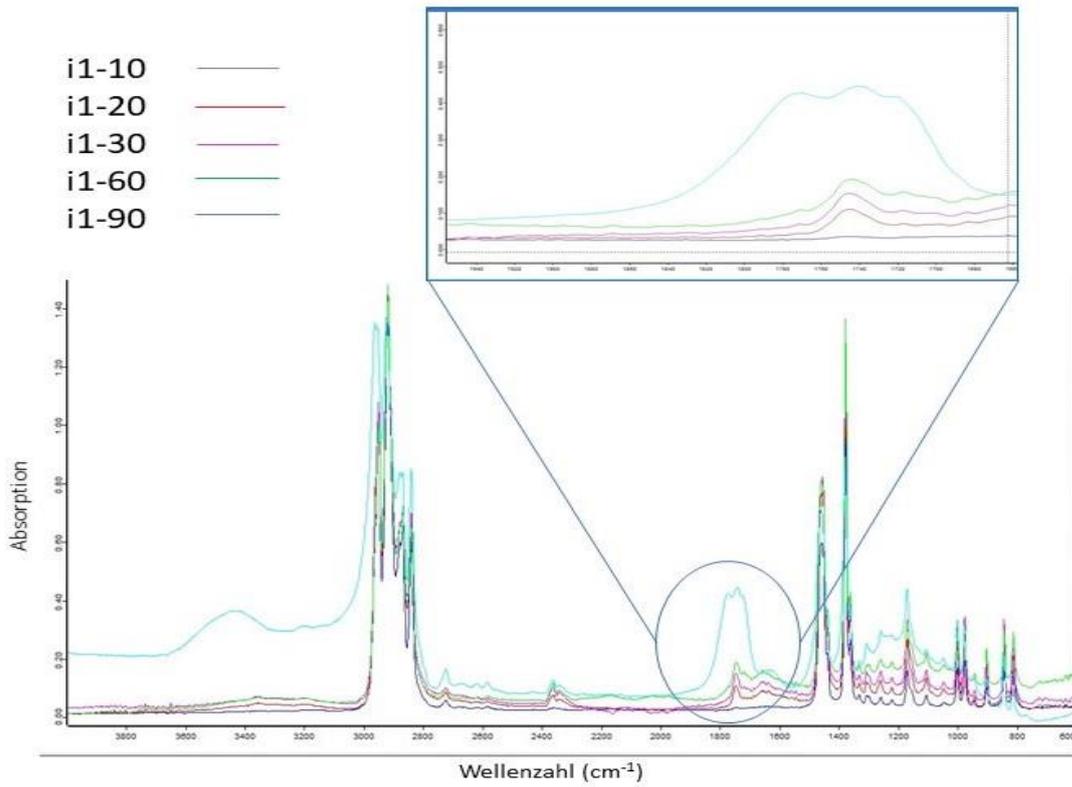


An.1.Abb. 3: IR-Spektren von 0.4% Irganox 1010 im PP

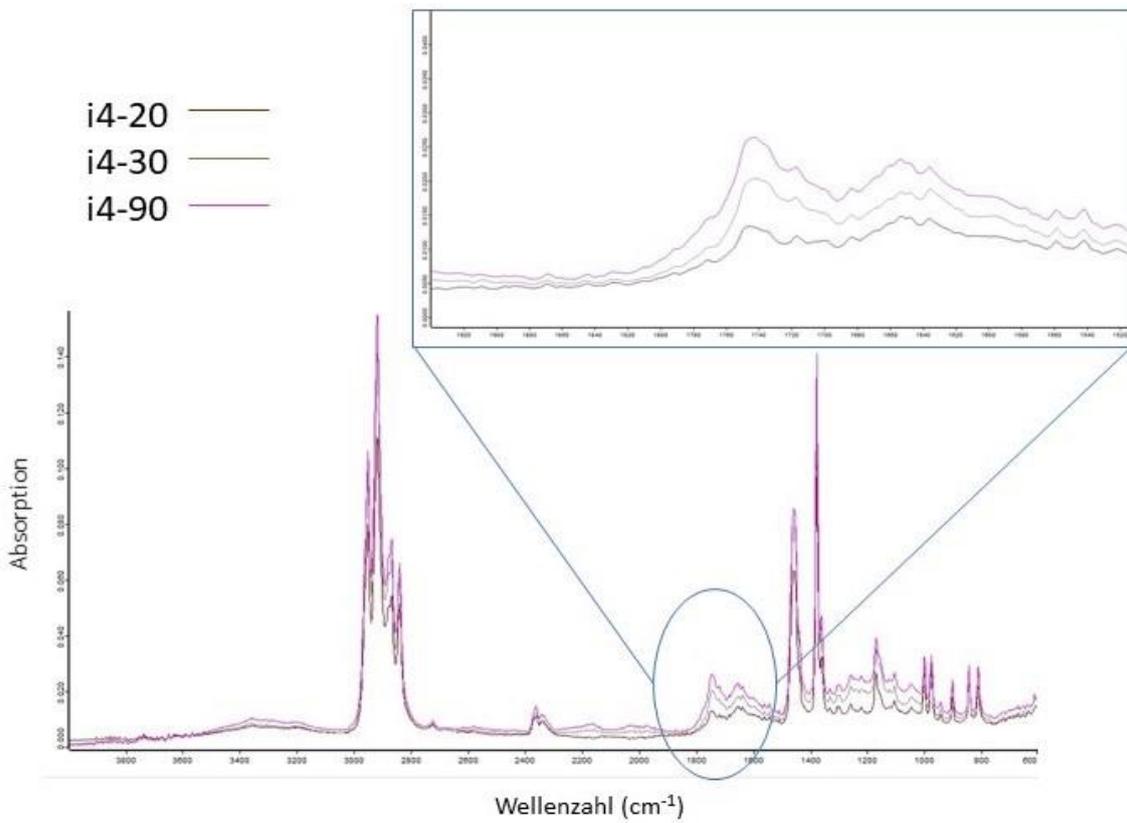
- 135°C



An.1.Abb. 4: IR-Spektren von 0.05% Irganox 1010 im PP

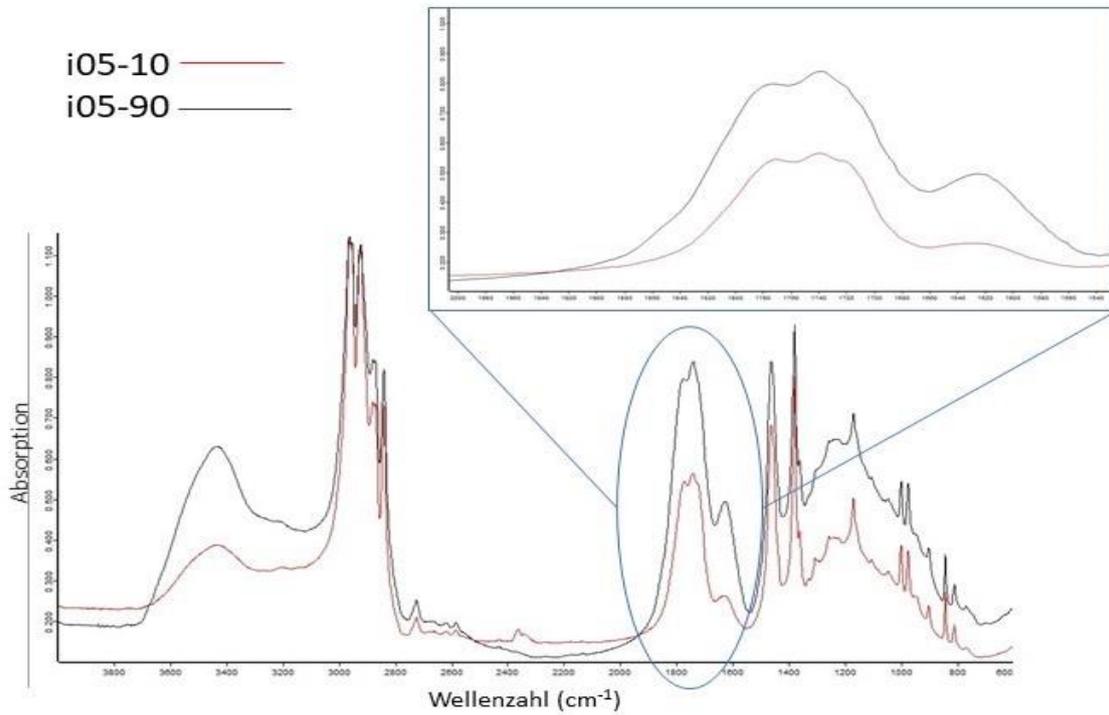


An.1.Abb. 5: IR-Spektren von 0.1% Irganox 1010 im PP

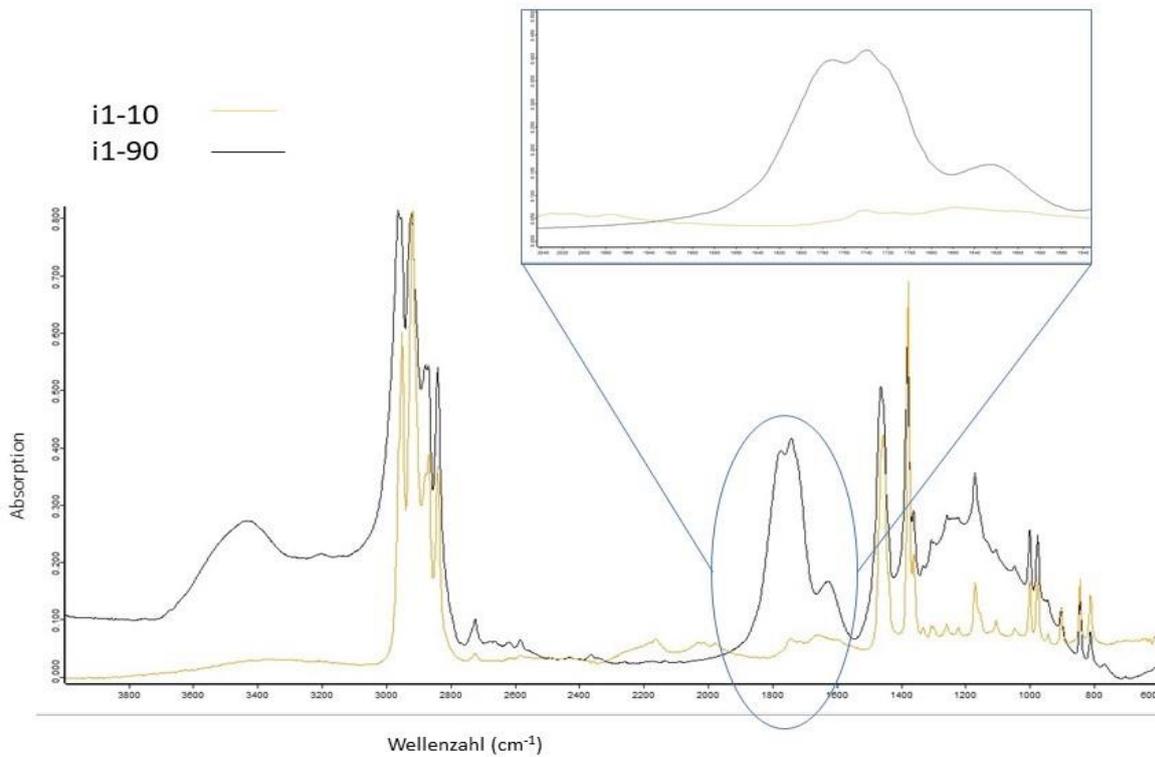


An.1.Abb. 6: IR-Spektren von 0.4% Irganox 1010 im PP

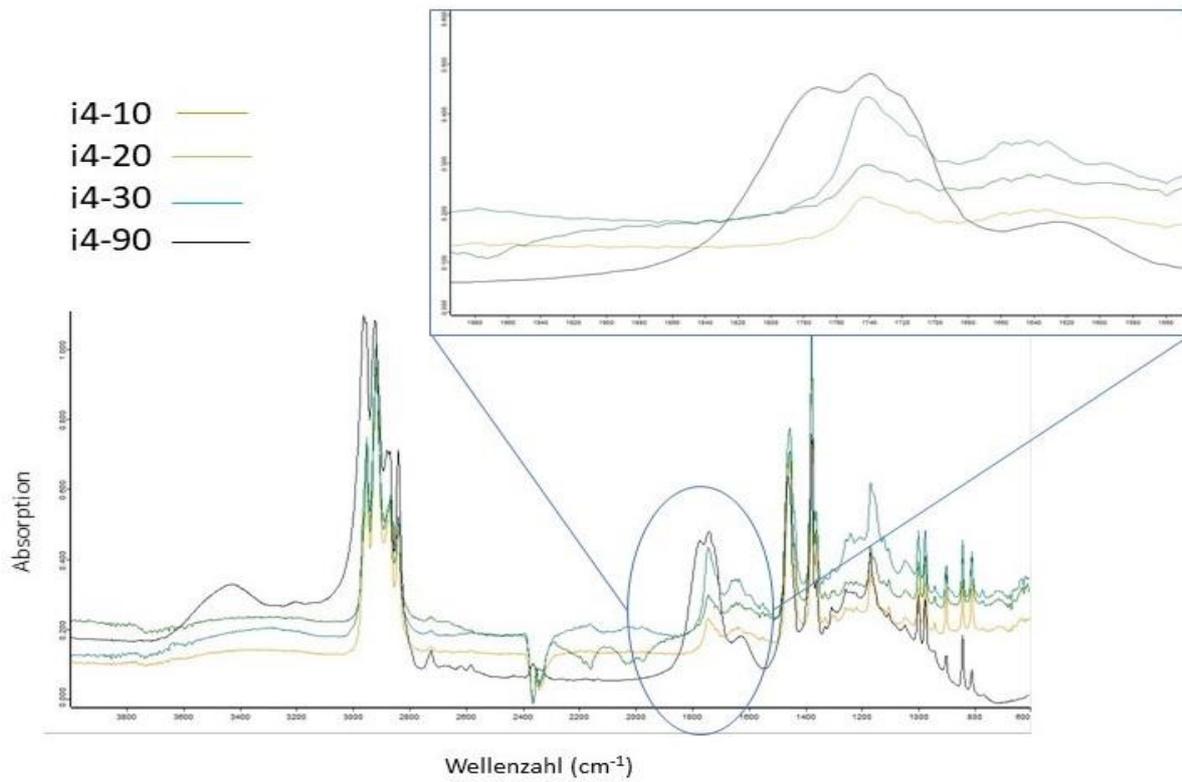
- 150°C



An.1.Abb. 7: IR-Spektren von 0.05% Irganox 1010 im PP



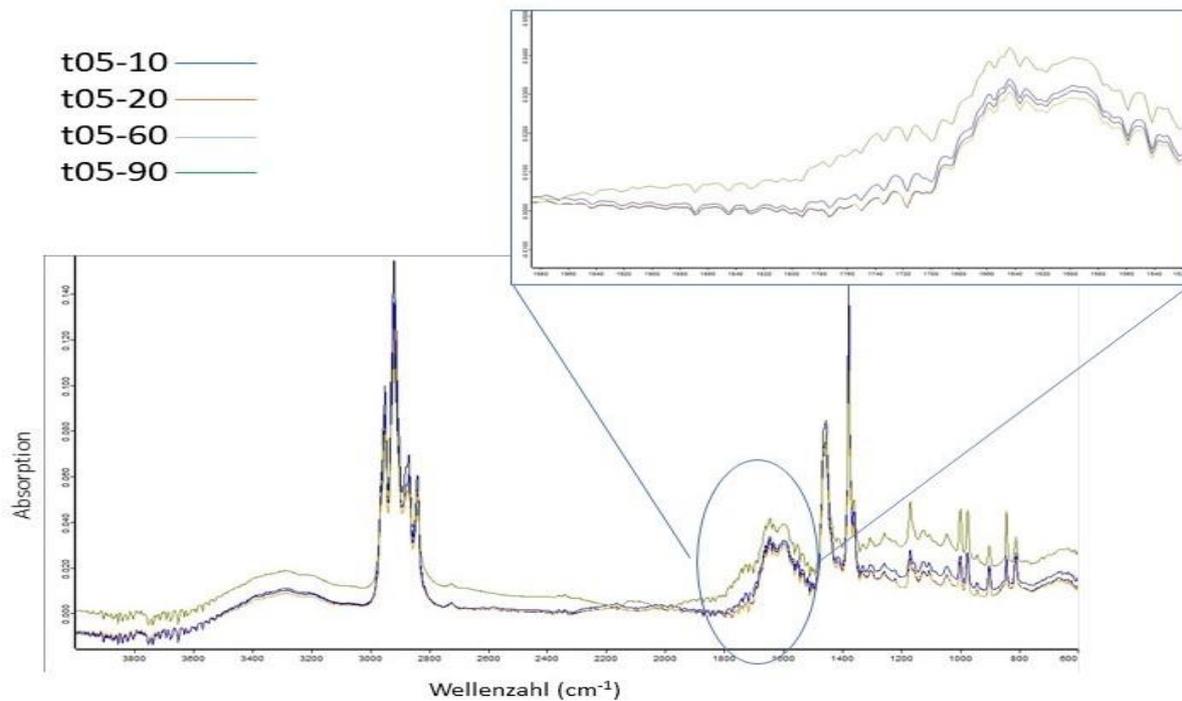
An.1.Abb. 8: IR-Spektren von 0.1% Irganox 1010 im PP



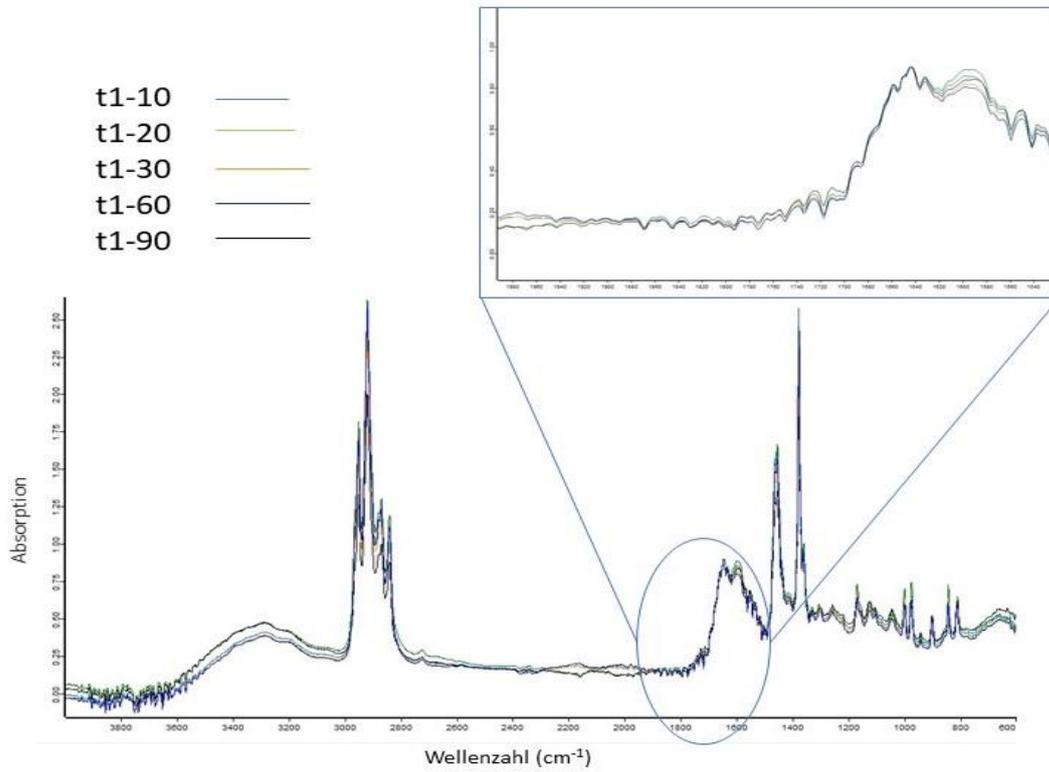
An.1.Abb. 9: IR-Spektren von 0.4% Irganox 1010 im PP

➤ **Tinuvin 770**

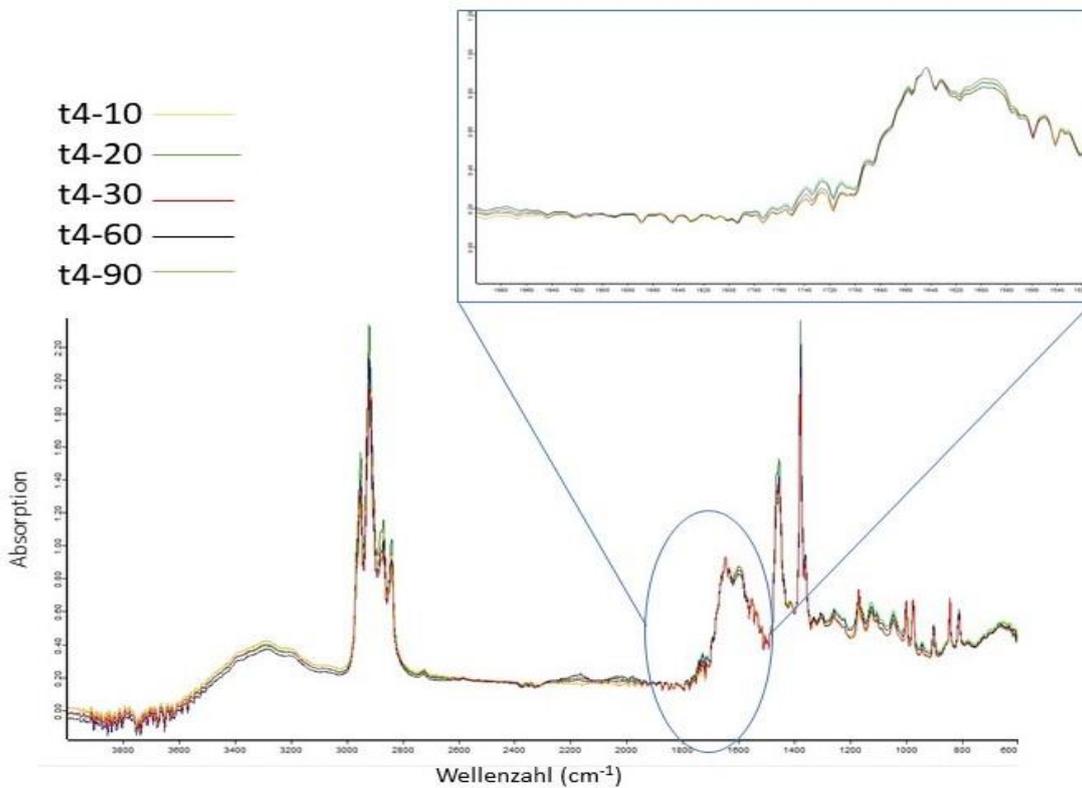
- **120°C**



An.1.Abb. 10: IR-Spektren von 0.05% Tinuvin 770 im PP

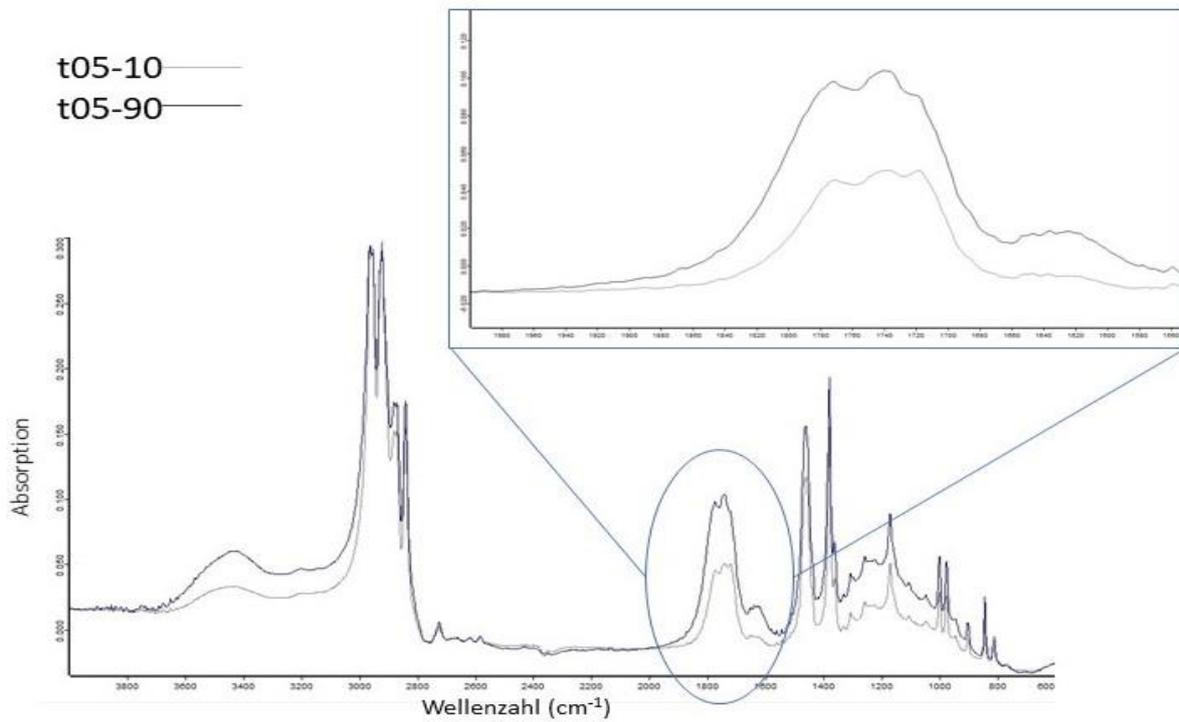


An.1.Abb. 11: IR-Spektren von 0.1% Tinuvin 770 im PP

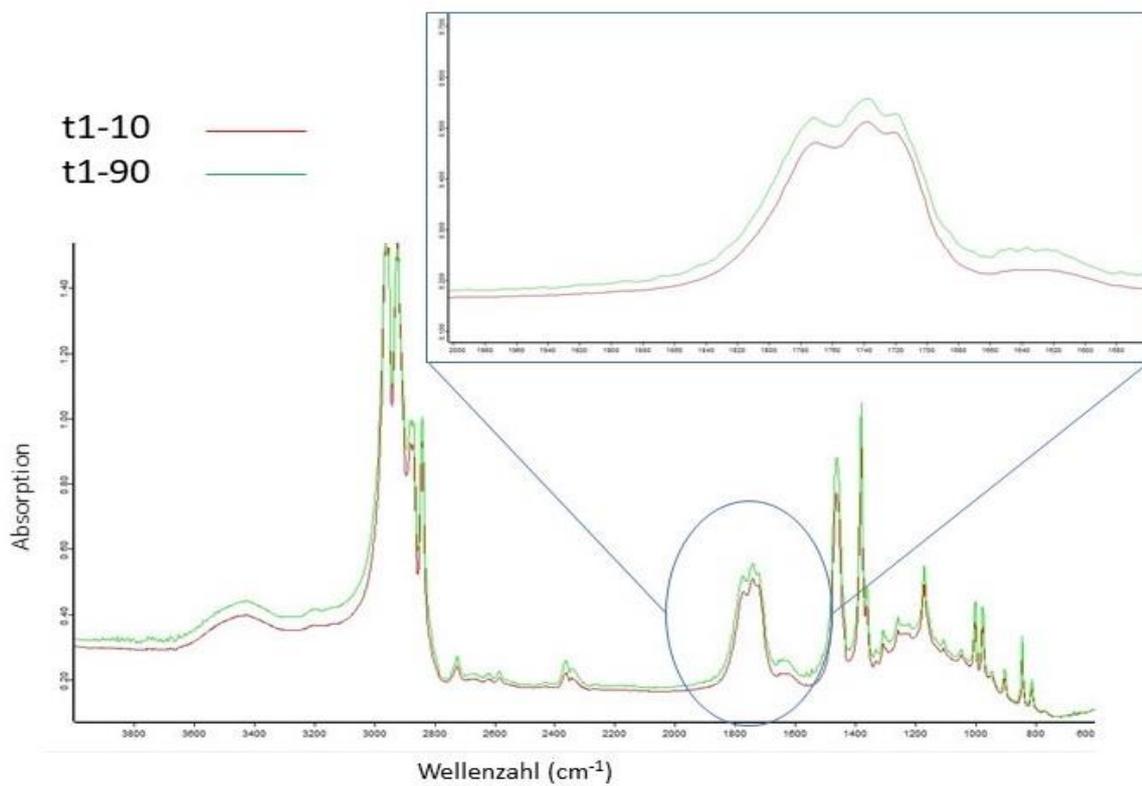


An.1.Abb. 12: IR-Spektren von 0.4% Tinuvin 770 im PP

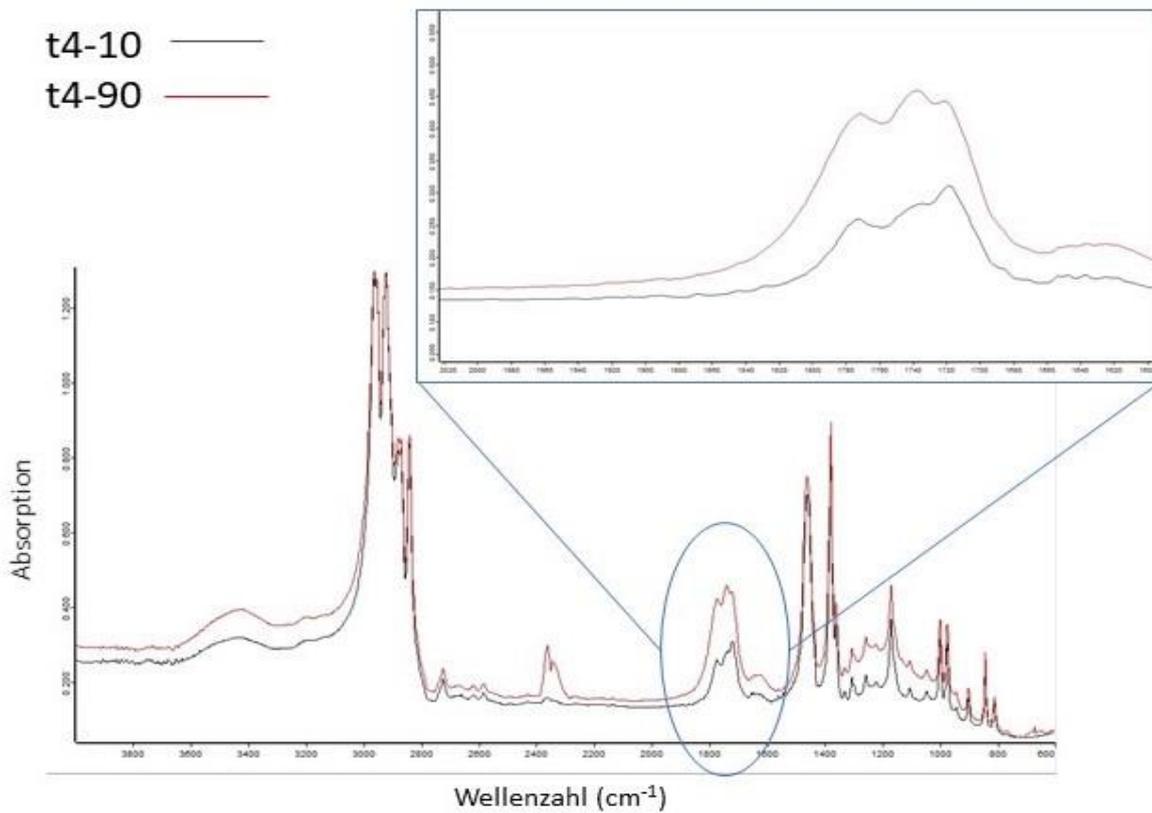
- 135°C



An.1.Abb. 13: IR-Spektren von 0.05% Tinuvin 770 im PP

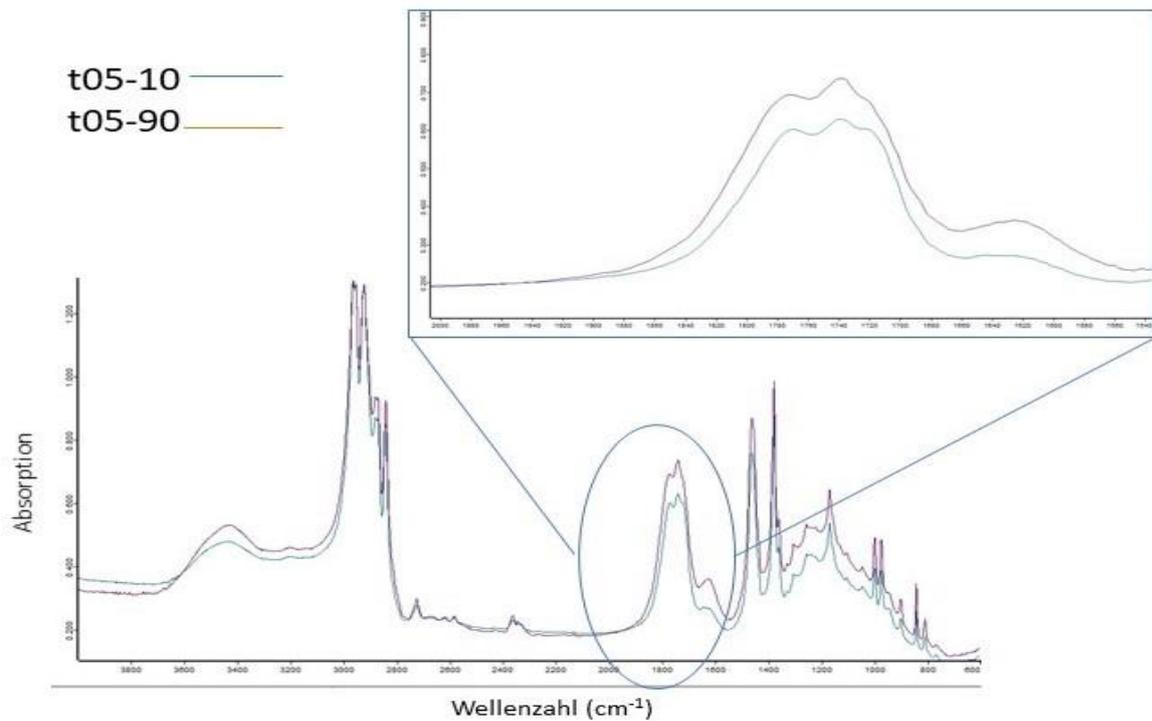


An.1.Abb. 14: IR-Spektren von 0.1% Tinuvin 770 im PP

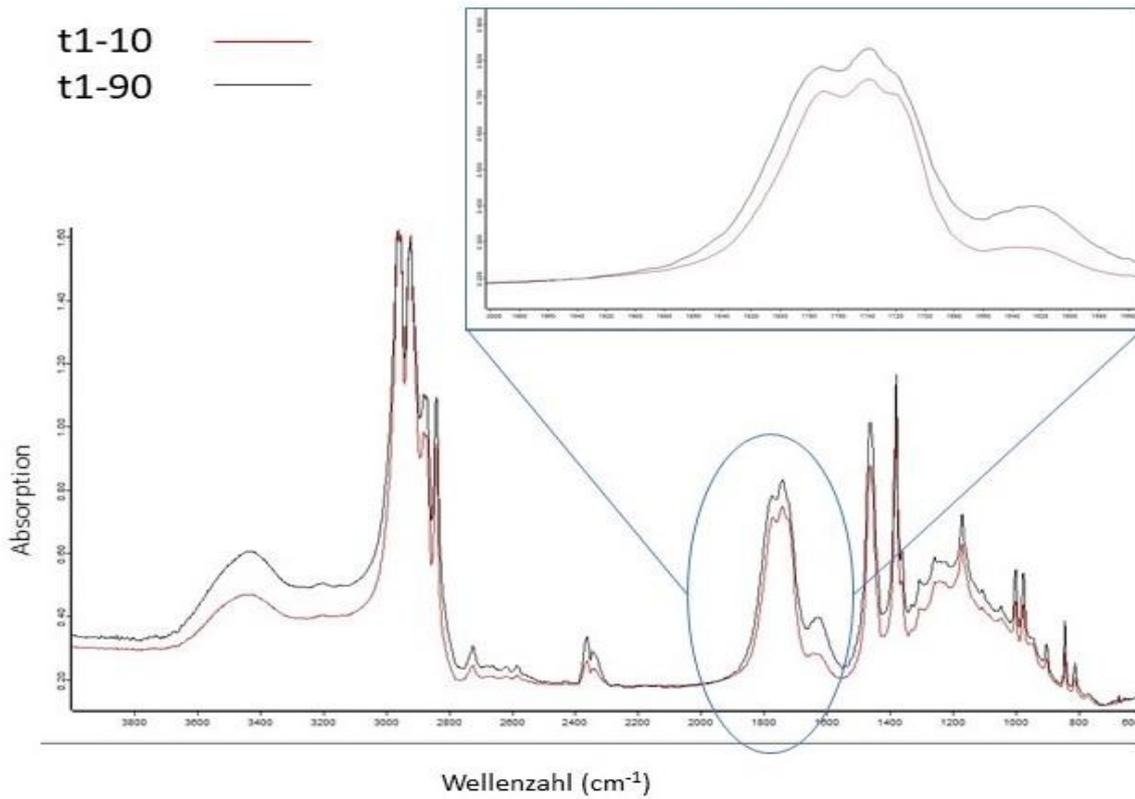


An.1.Abb. 15: IR-Spektren von 0.4% Tinuvin 770 im PP

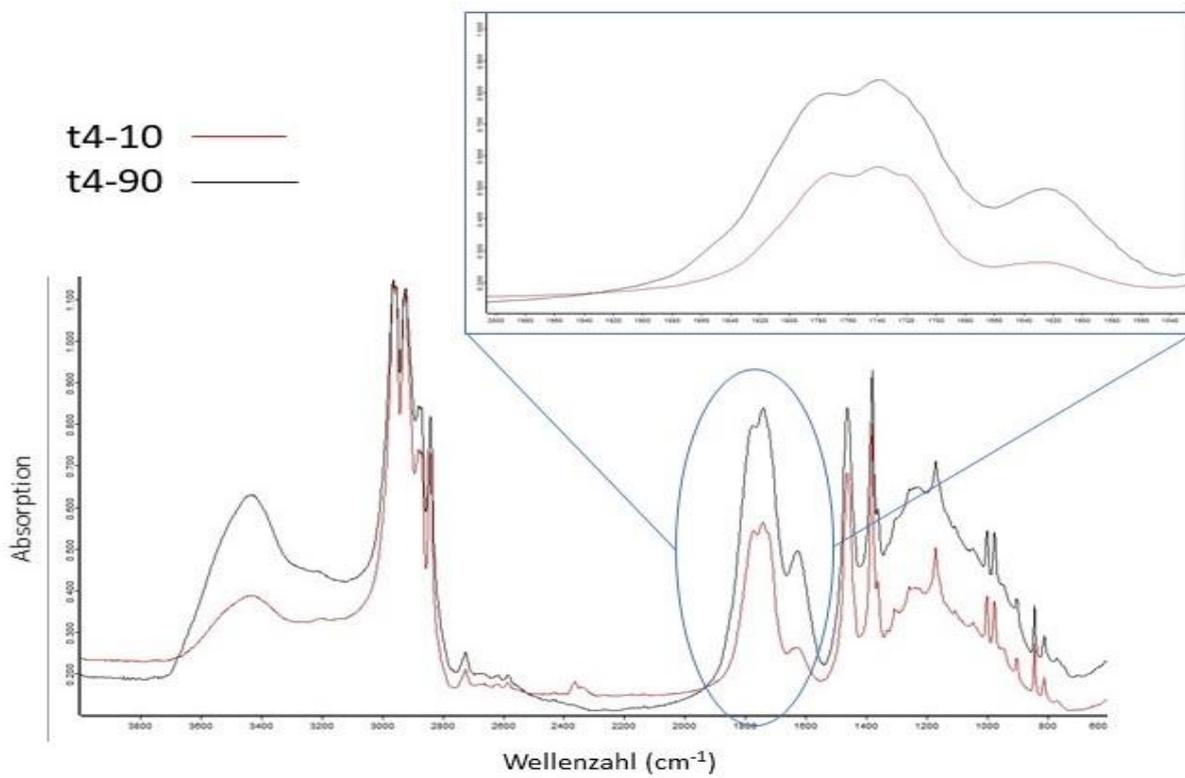
- 150°C



An.1.Abb. 16: IR-Spektren von 0.05% Tinuvin 770 im PP

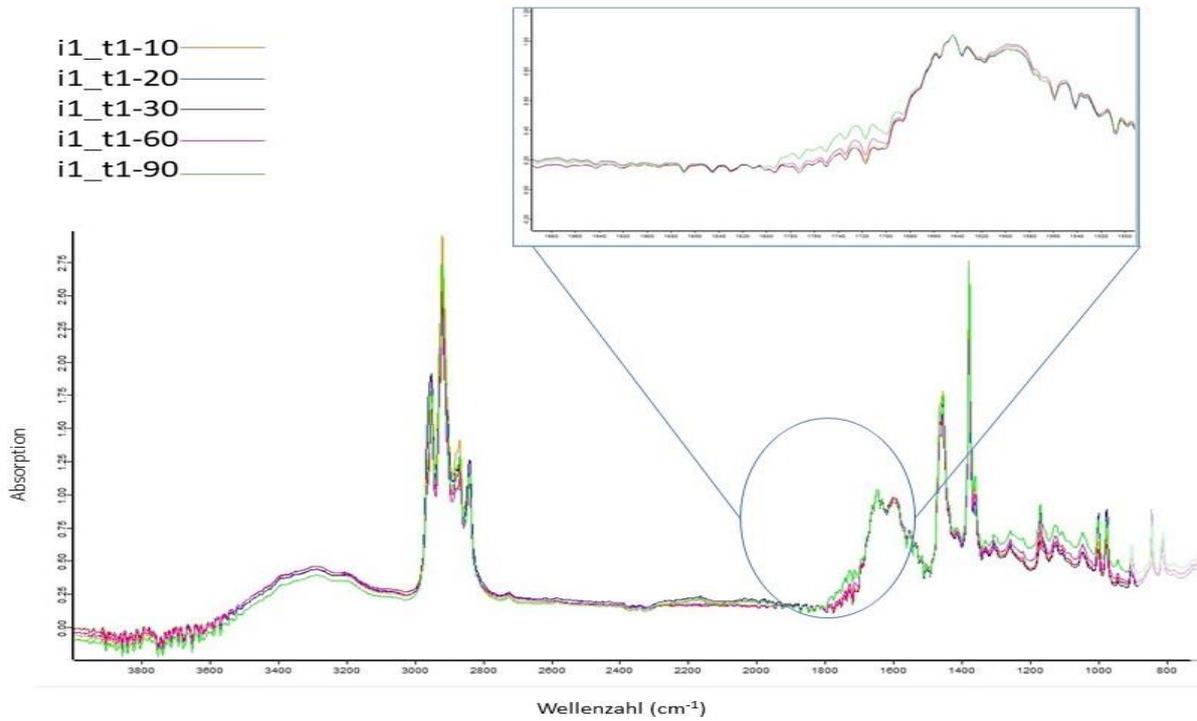


An.1.Abb. 17: IR-Spektren von 0.1% Tinuvin 770 im PP

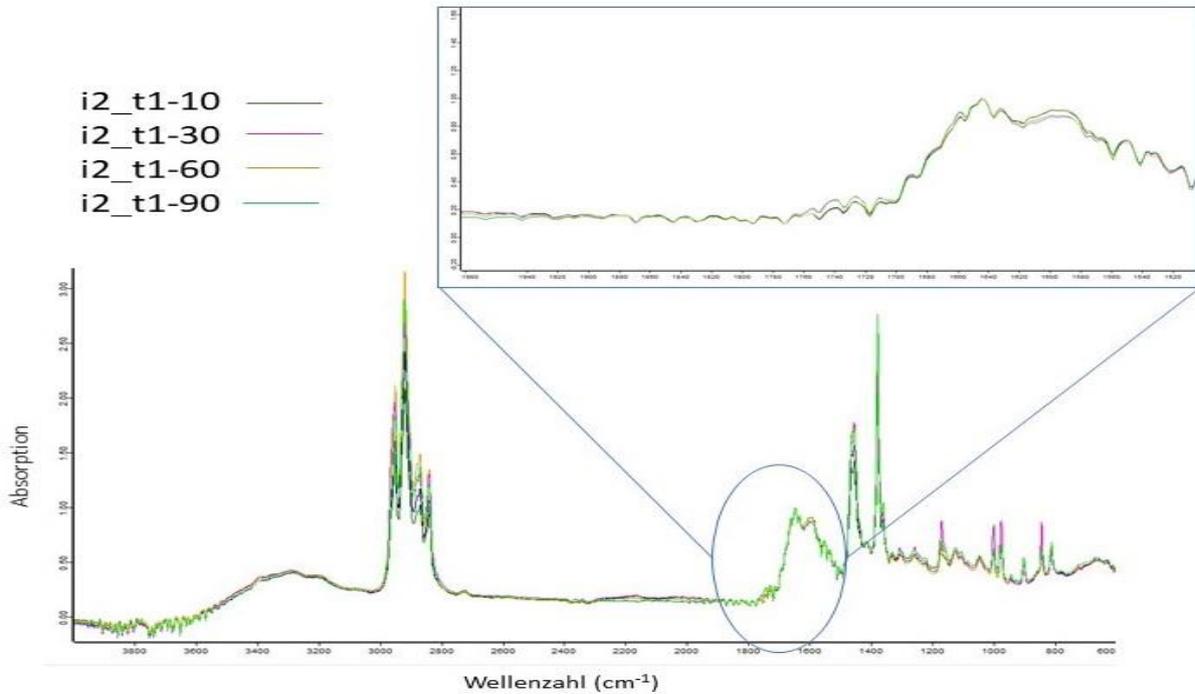


An.1.Abb. 18: IR-Spektren von 0.05% Tinuvin 770 im PP

- Kombination:
- Irganox 1010 : Tinivin 770
 - 120°C

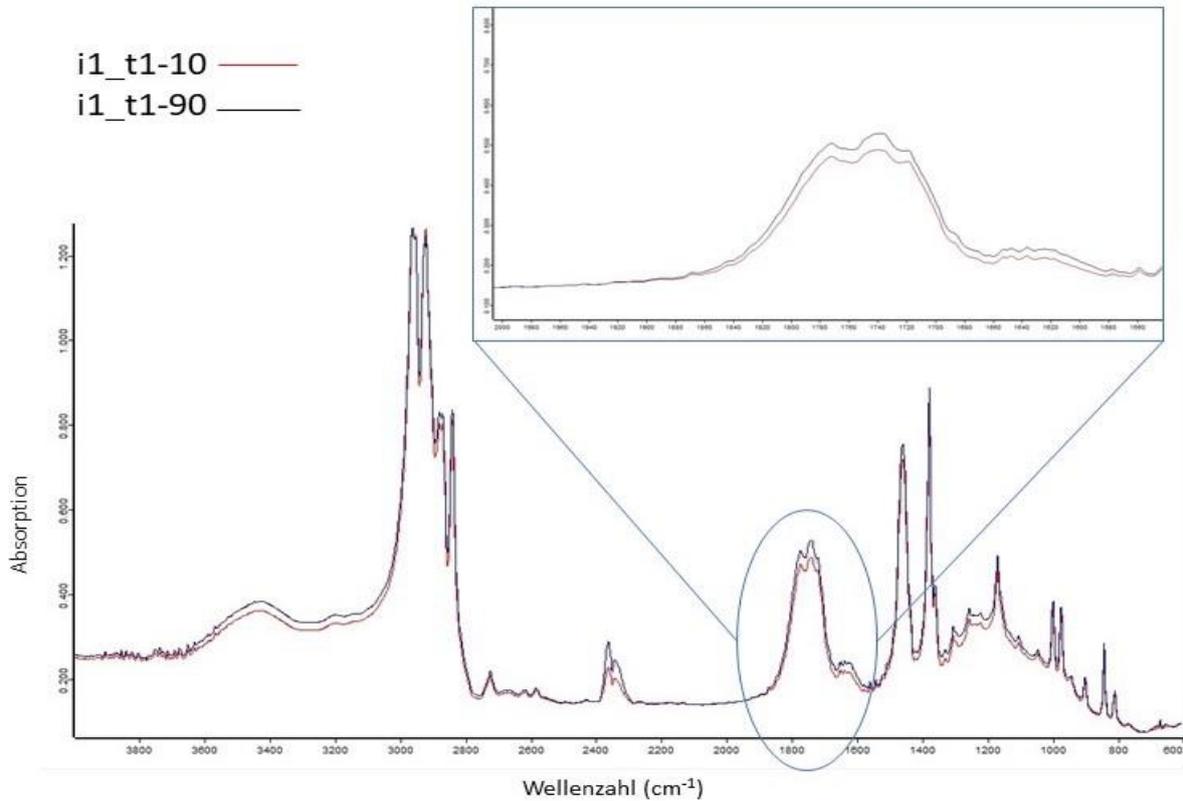


An.1.Abb. 19: IR-Spektren von 0.1% im Verhältnis (1:1) Irganox 1010 : Tinuvin 770 im PP

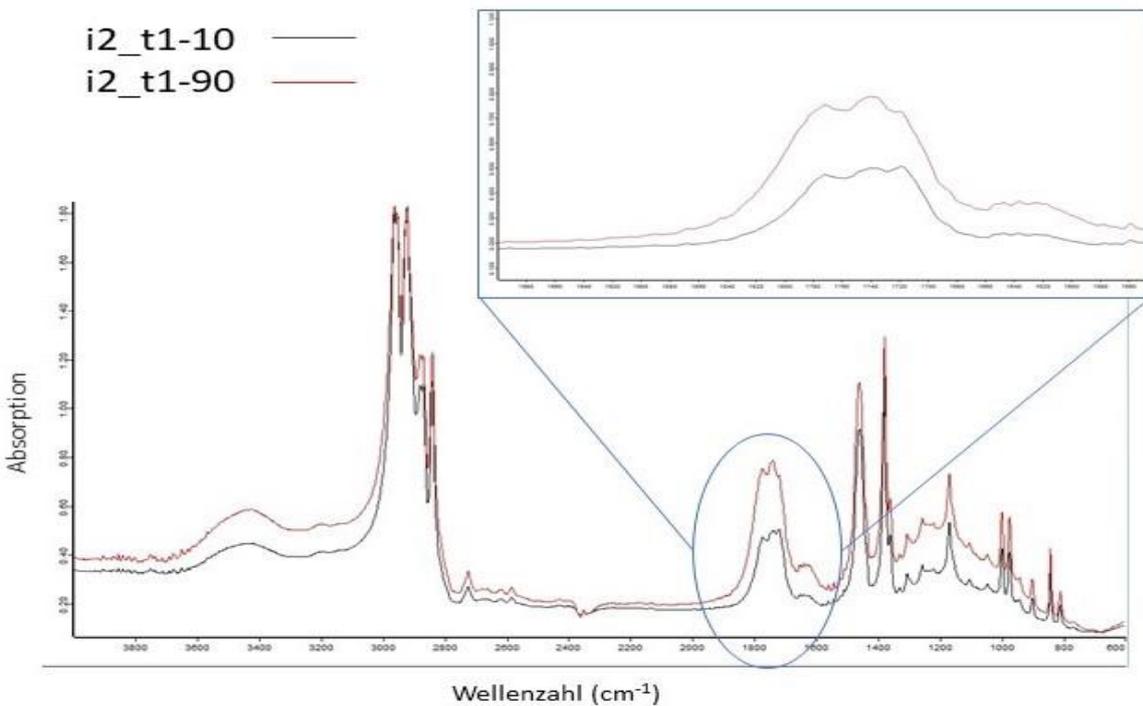


An.1.Abb. 20: IR-Spektren von 0.1% im Verhältnis (2:1) Irganox 1010 : Tinuvin 770 im PP

- 135°C

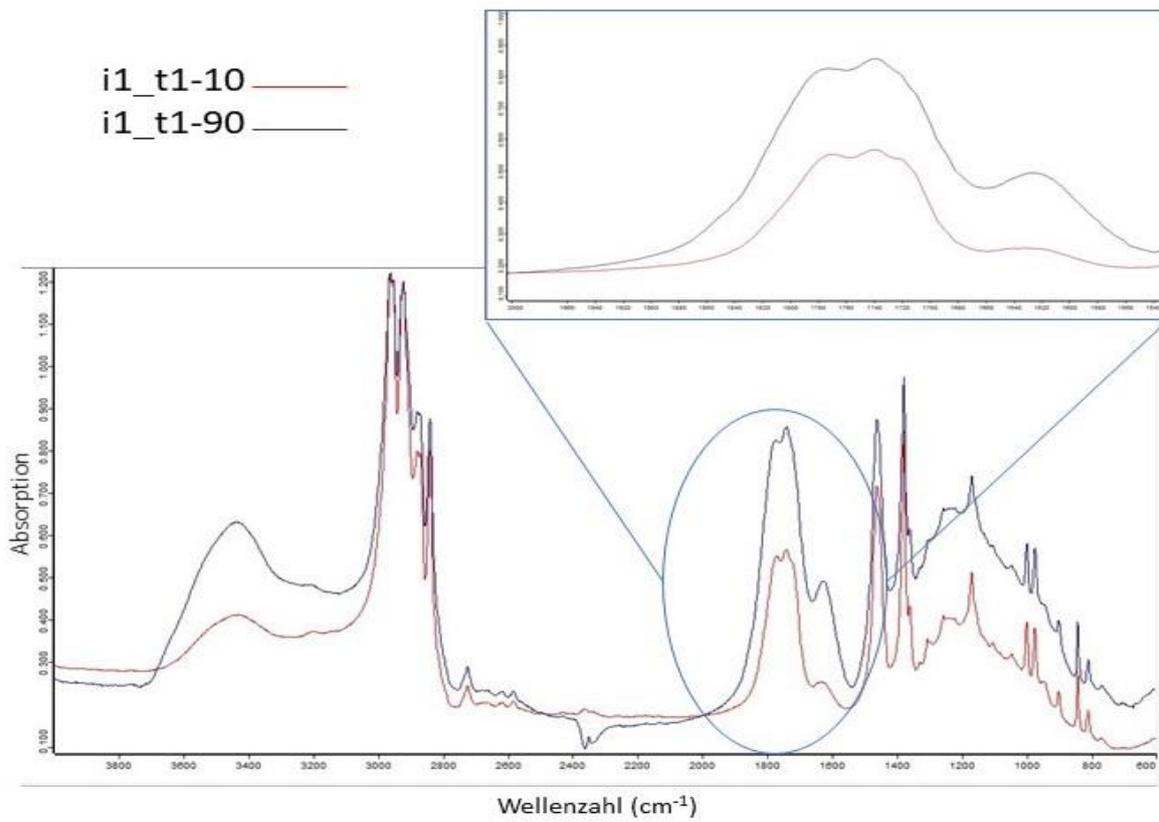


An.1.Abb. 21: IR-Spektren von 0.1% im Verhältnis (1:1) Irganox 1010 : Tinuvin 770 im PP

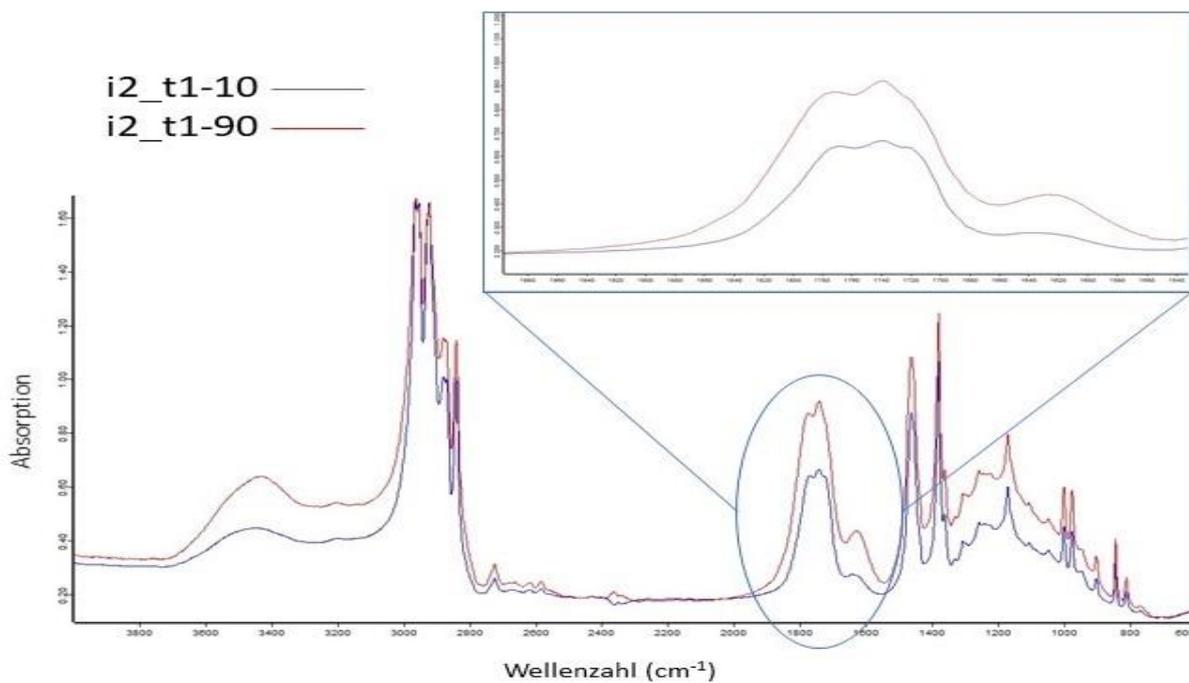


An.1.Abb. 22: IR-Spektren von 0.1% im Verhältnis (2:1) Irganox 1010 : Tinuvin 770 im PP

- 150°C



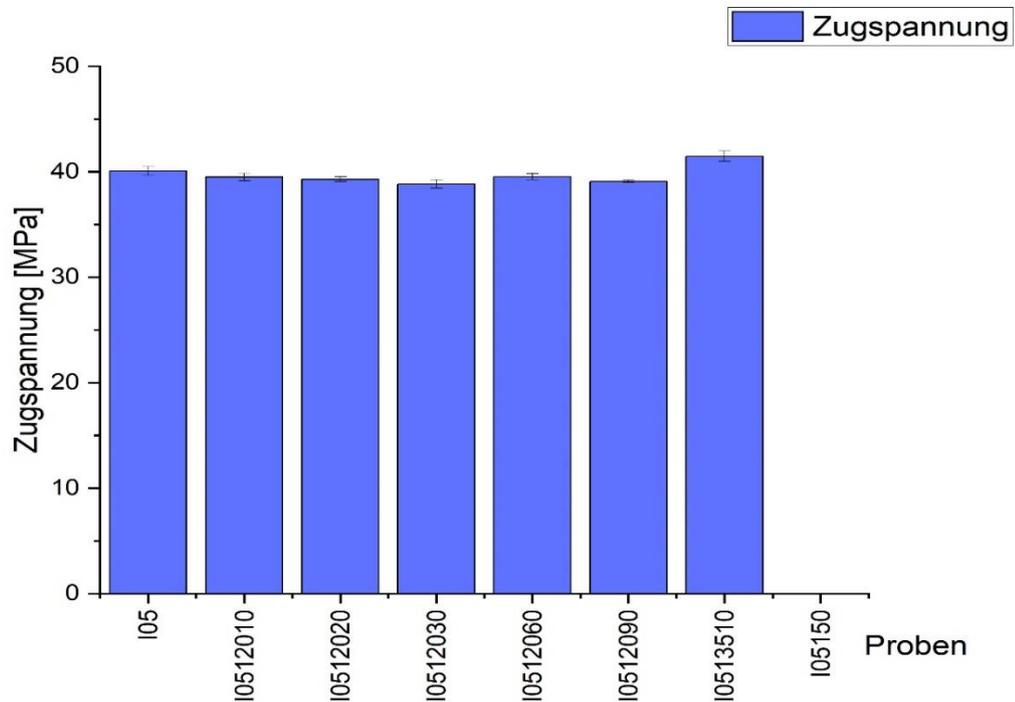
An.1.Abb. 23: IR-Spektren von 0.1% im Verhältnis (1:1) Irganox 1010 : Tinuvin 770 im PP



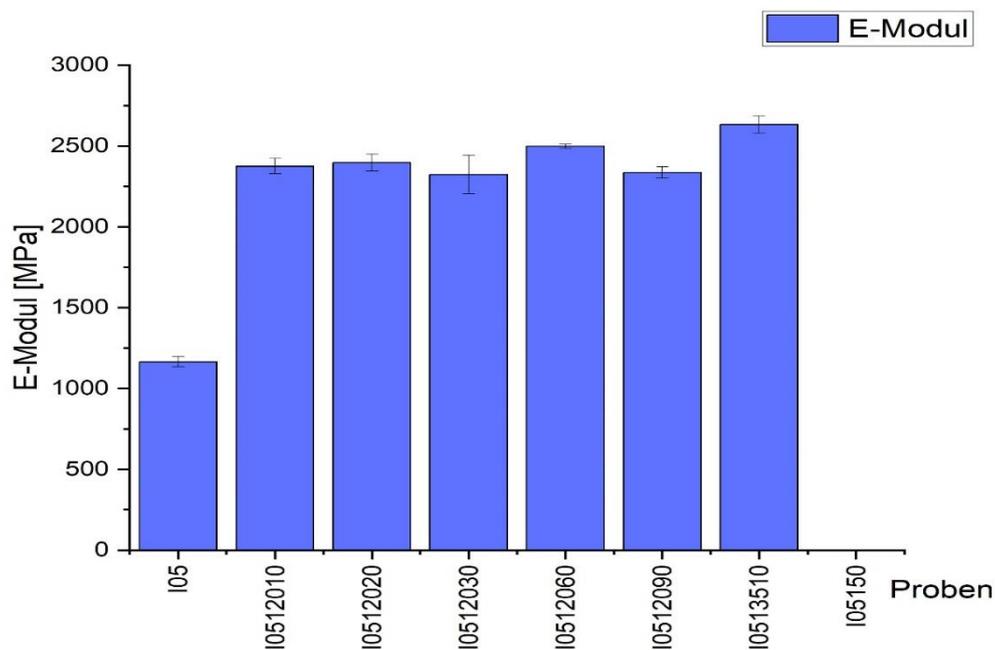
An.1.Abb. 24: IR-Spektren von 0.1% im Verhältnis (2:1) Irganox 1010 : Tinuvin 770 im PP

Anhang 2: Balkendiagramme für die Zugversuche

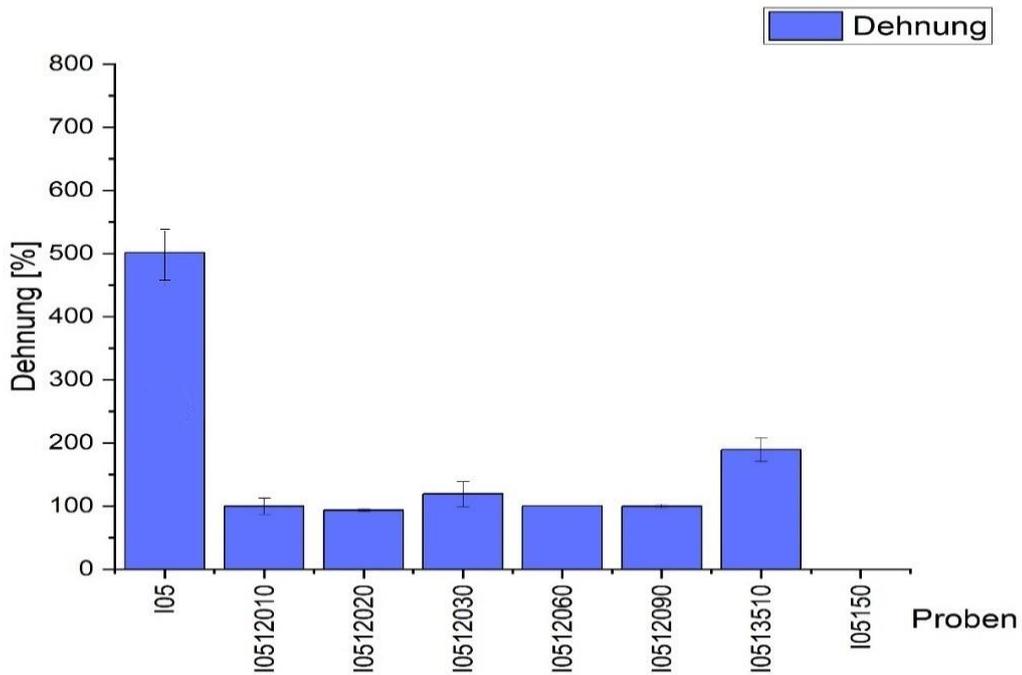
➤ 0.05 Gew.% Irganox 1010



An.2.Abb.1: Balkendiagramm von Zugversuche für 0.05% Irganox 1010

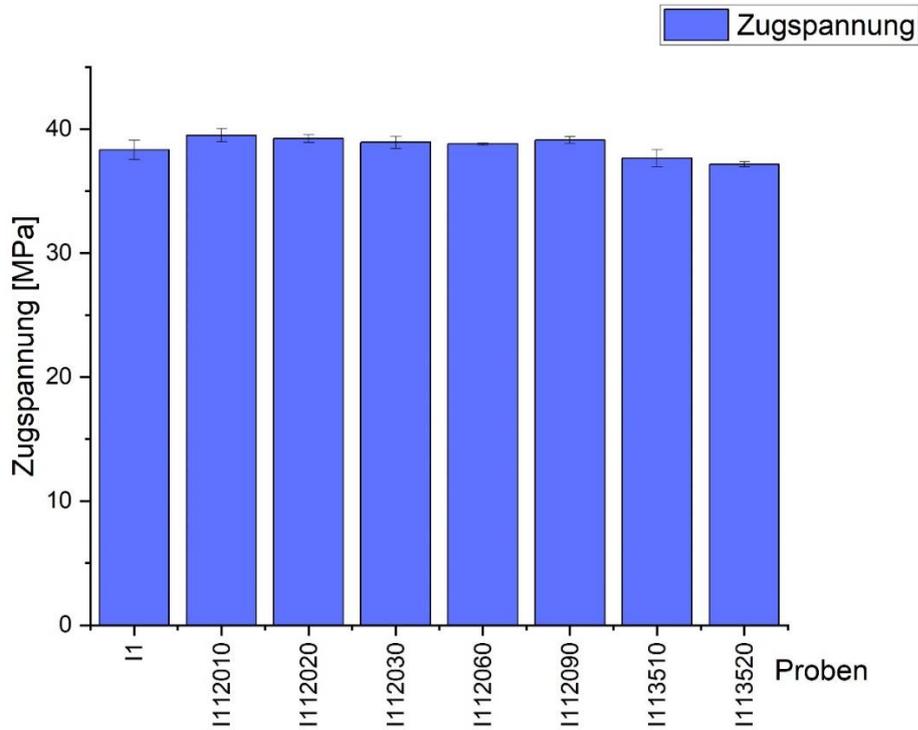


An.2.Abb.2: Balkendiagramm von Zugversuche für 0.05% Irganox 1010

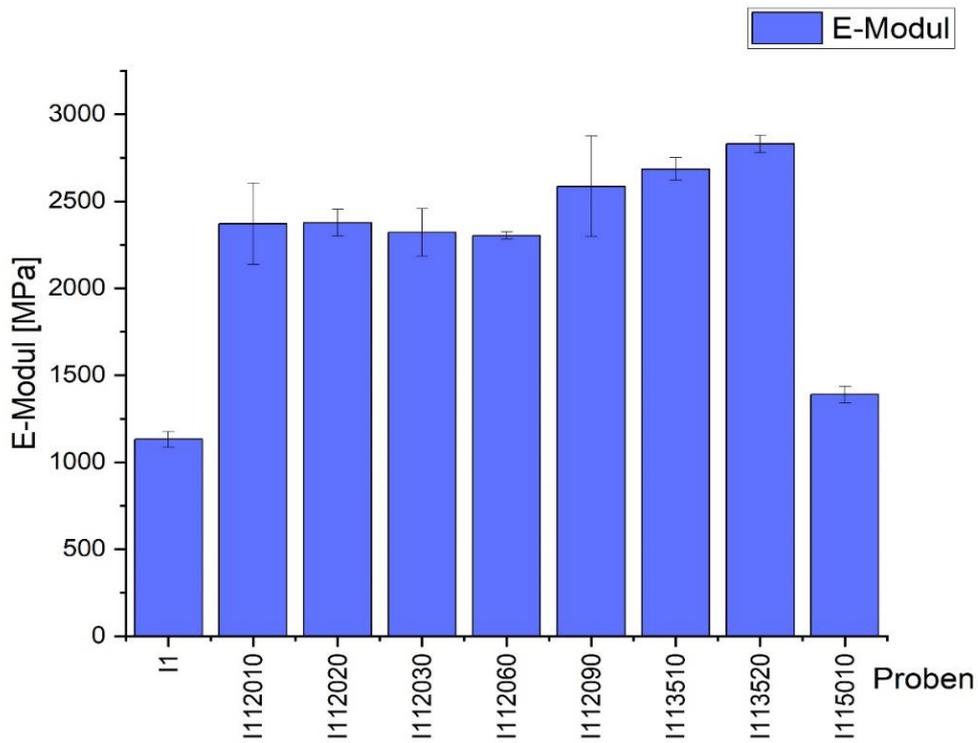


An.2.Abb.3: Balkendiagramm von Zugversuche für 0.05% Irganox 1010

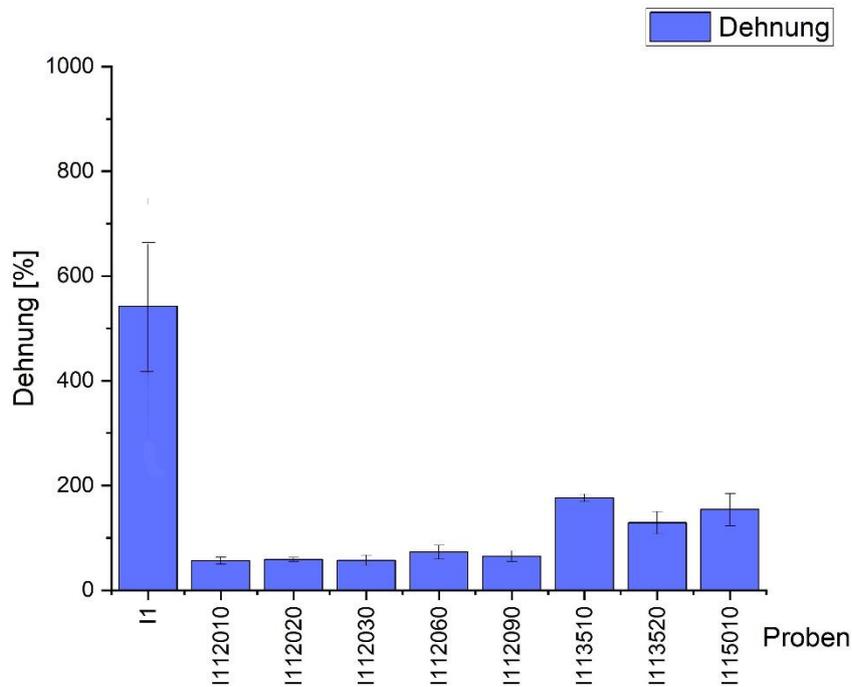
➤ **0.1 Gew.% Irganox 1010**



An.2.Abb.4: Balkendiagramm von Zugversuche für 0.1% Irganox 1010

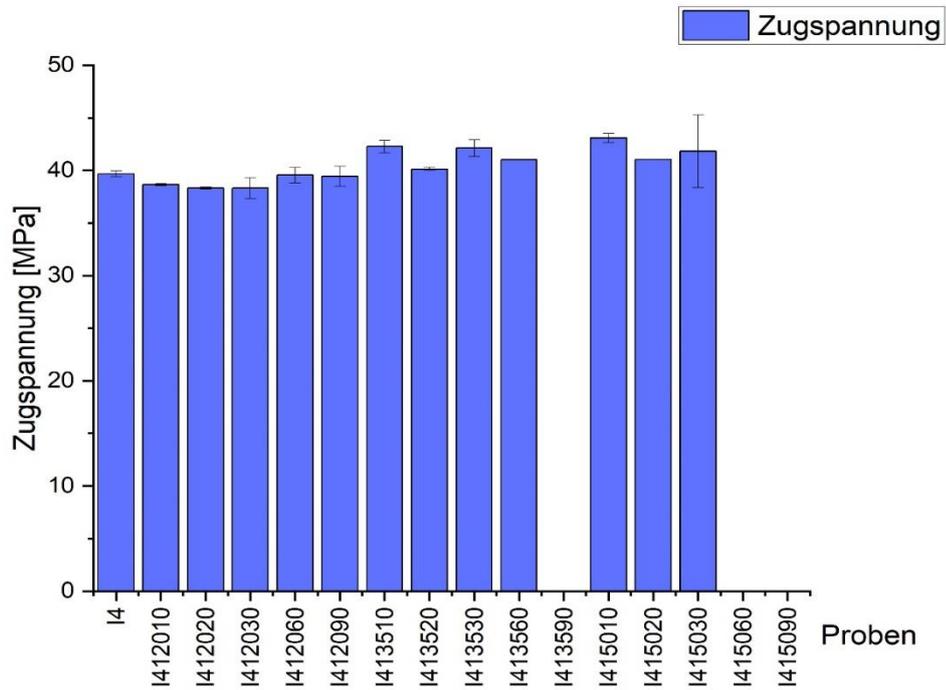


An.2.Abb.5: Balkendiagramm von Zugversuche für 0.1% Irganox 1010

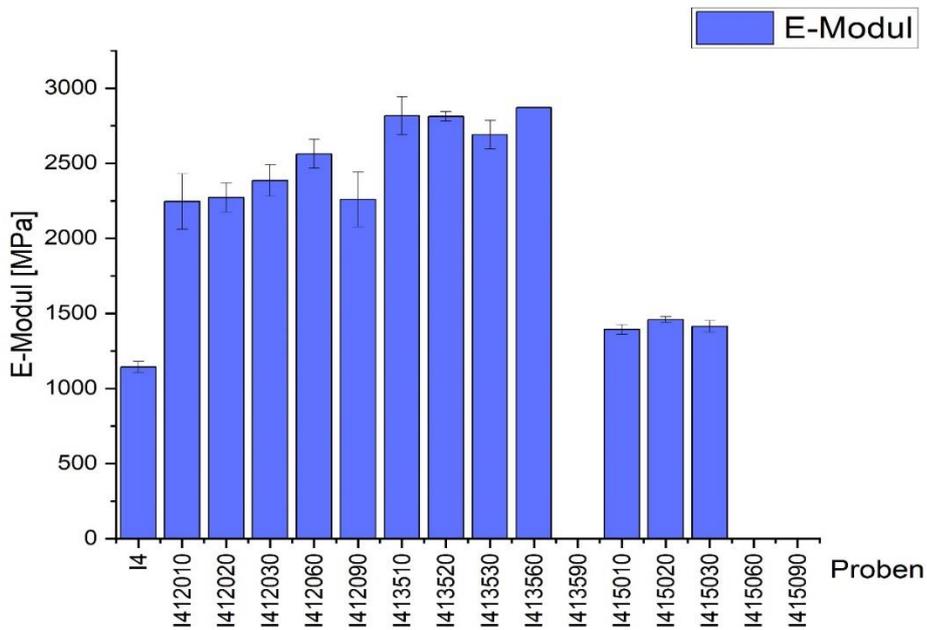


An.2.Abb.6: Balkendiagramm von Zugversuche für 0.1% Irganox 1010

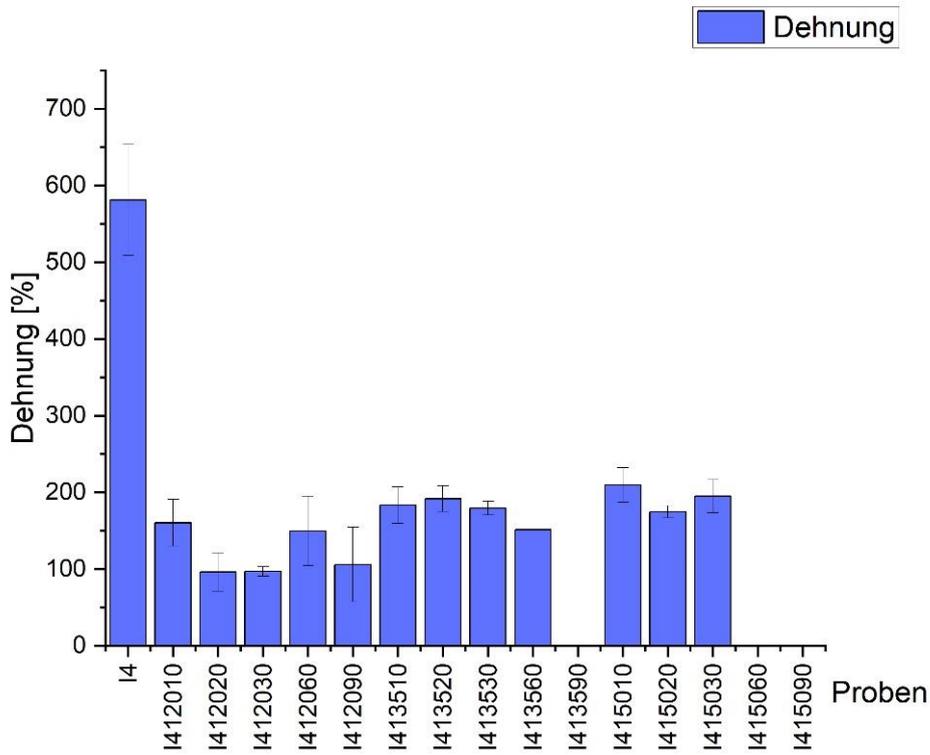
➤ **0.4 Gew.% Irganox 1010**



An.2.Abb.7: Balkendiagramm von Zugversuche für 0.4% Irganox 1010

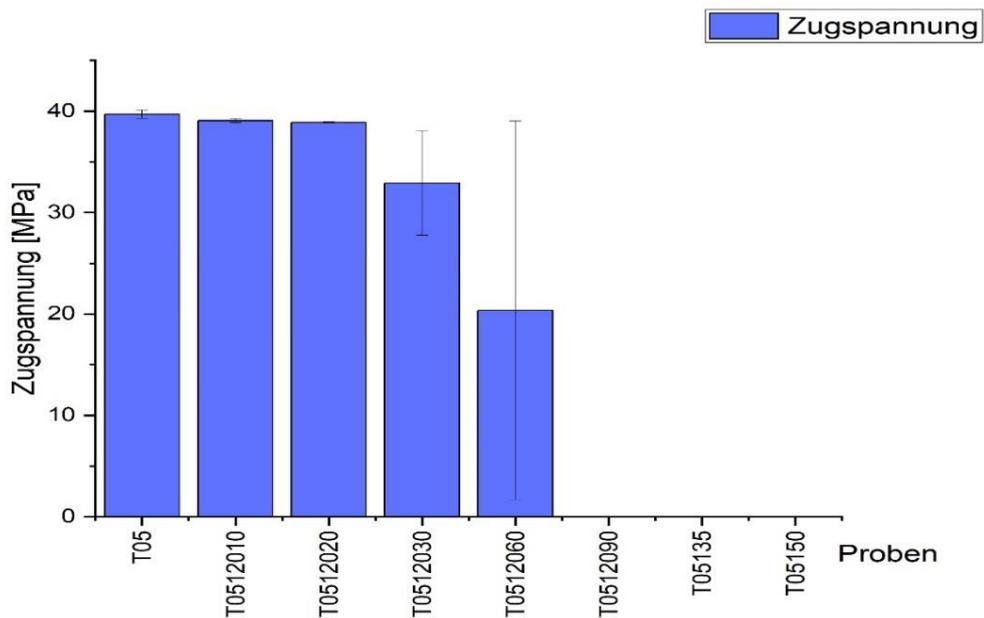


An.2.Abb.8: Balkendiagramm von Zugversuche für 0.4% Irganox 1010

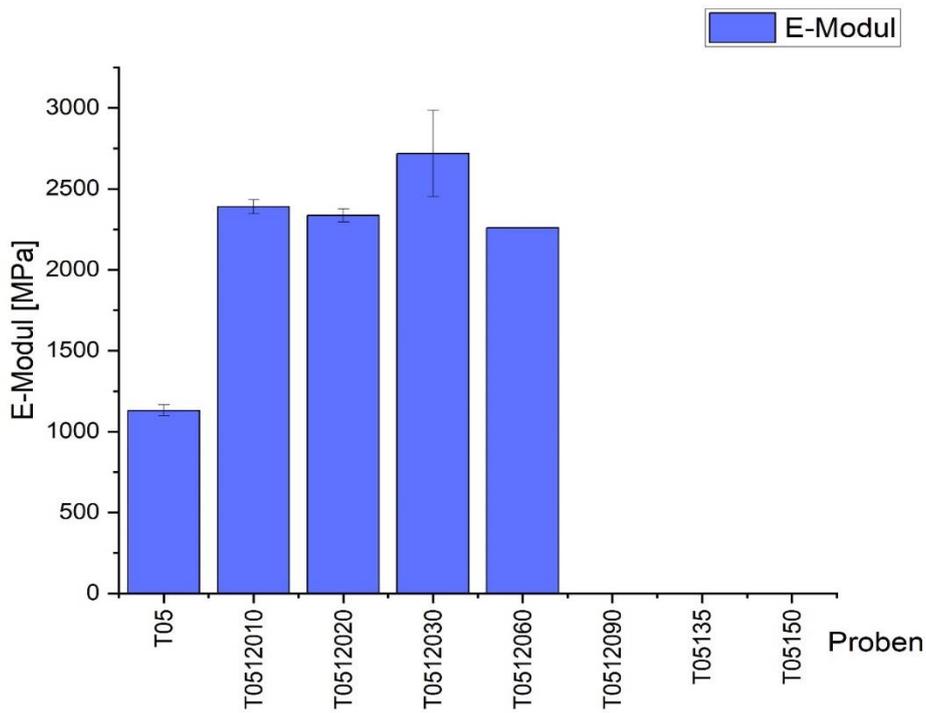


An.2.Abb.9: Balkendiagramm von Zugversuche für 0.4% Irganox 1010

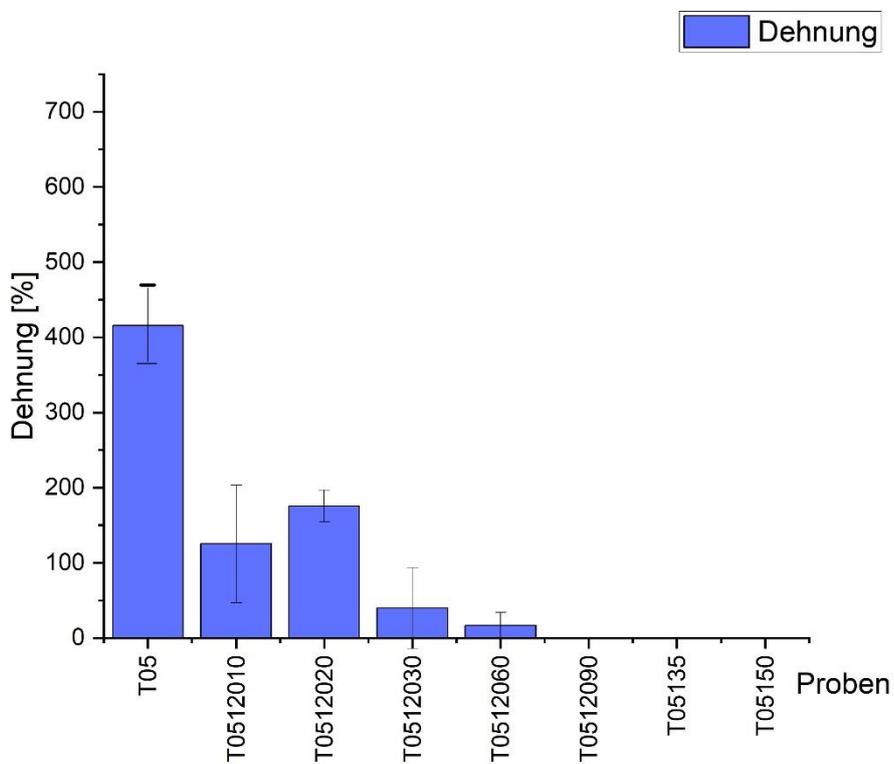
➤ 0.05 Gew.% Tinuvin 770



An.2.Abb.10: Balkendiagramm von Zugversuche für 0.05% Tinuvin 770

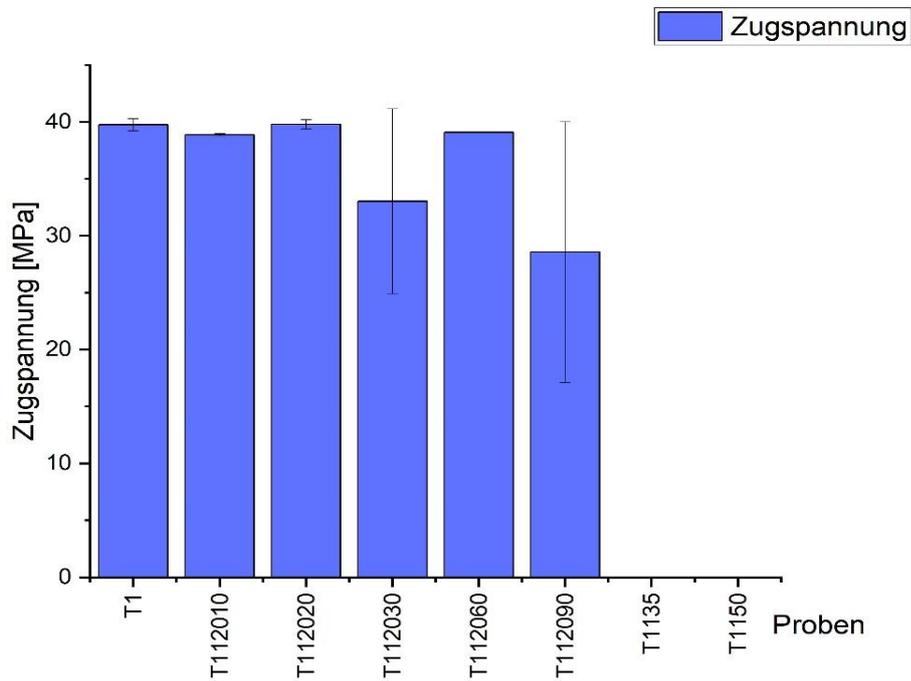


An.2.Abb.11: Balkendiagramm von Zugversuche für 0.05% Tinuvin 770

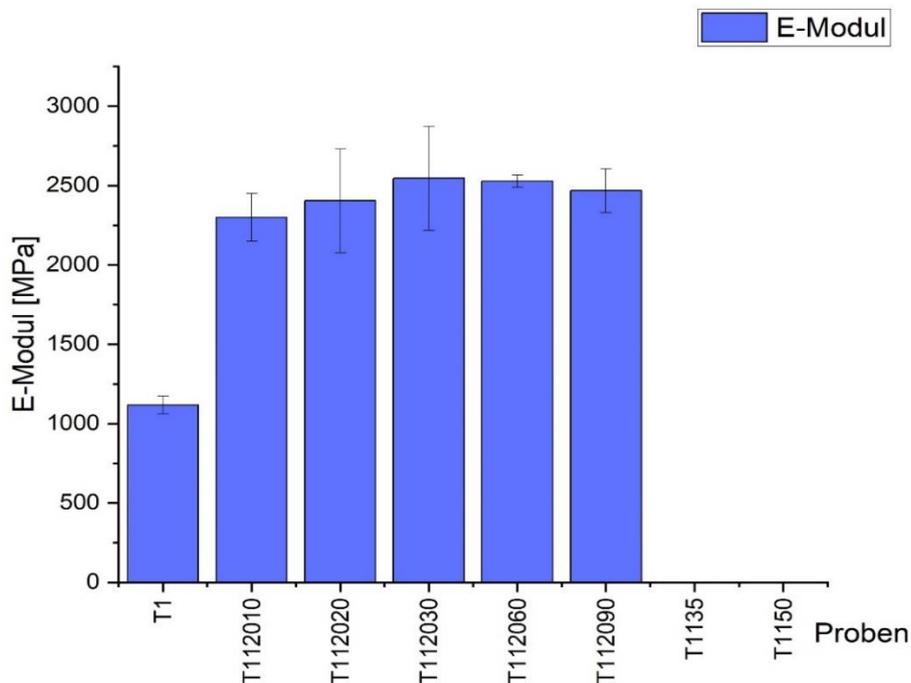


An.2.Abb.12: Balkendiagramm von Zugversuche für 0.05% Tinuvin 770

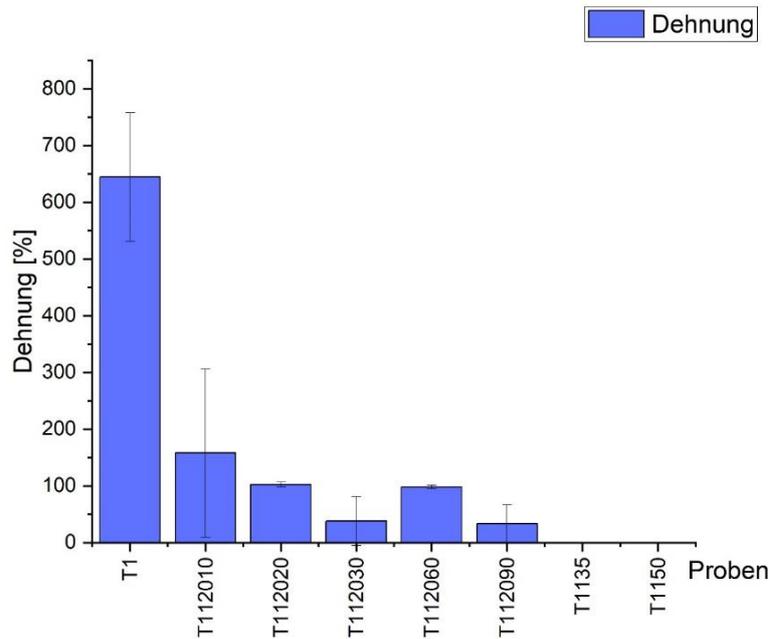
➤ 0.1 Gew.% Tinuvin 770



An.2.Abb.13: Balkendiagramm von Zugversuche für 0.1% Tinuvin 770

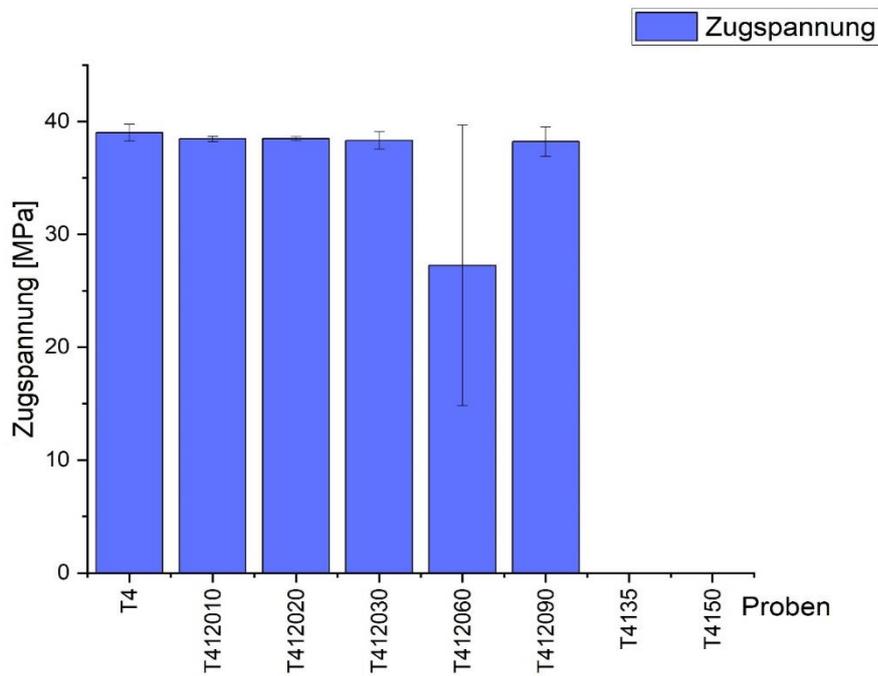


An.2.Abb.14: Balkendiagramm von Zugversuche für 0.1% Tinuvin 770

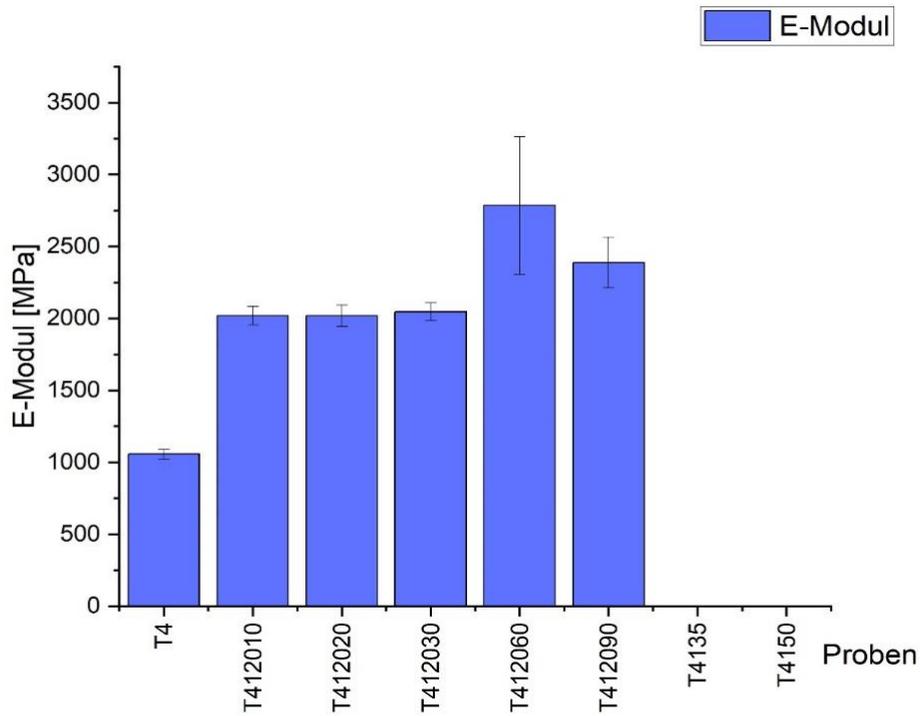


An.2.Abb.15: Balkendiagramm von Zugversuche für 0.1% Tinuvin 770

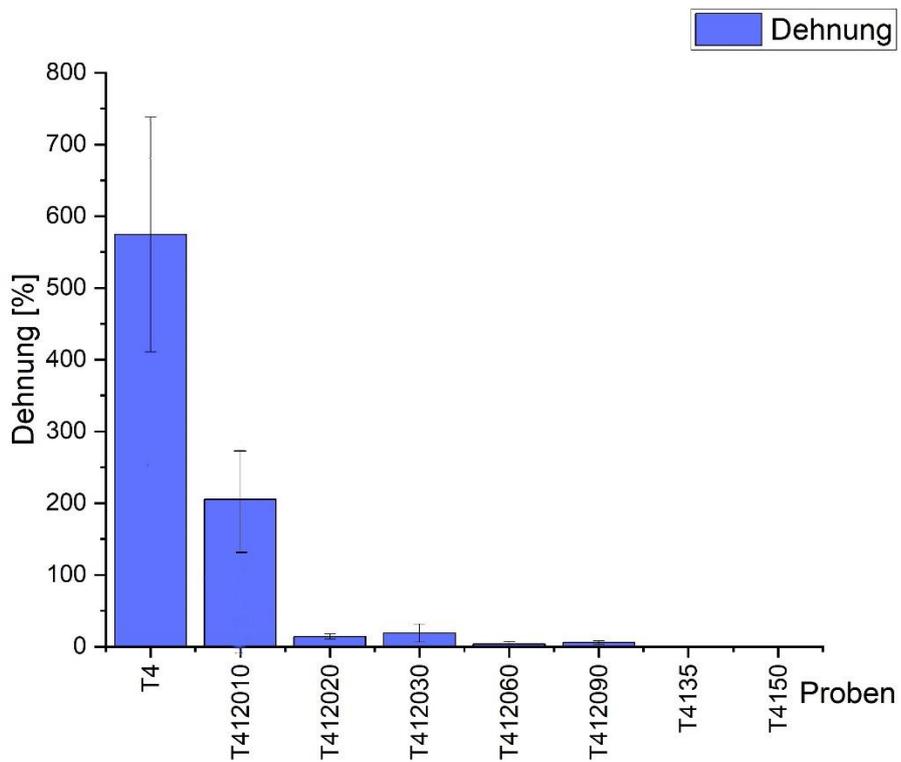
➤ 0.4 Gew.% Tinuvin 770



An.2.Abb.16: Balkendiagramm von Zugversuche für 0.4% Tinuvin 770

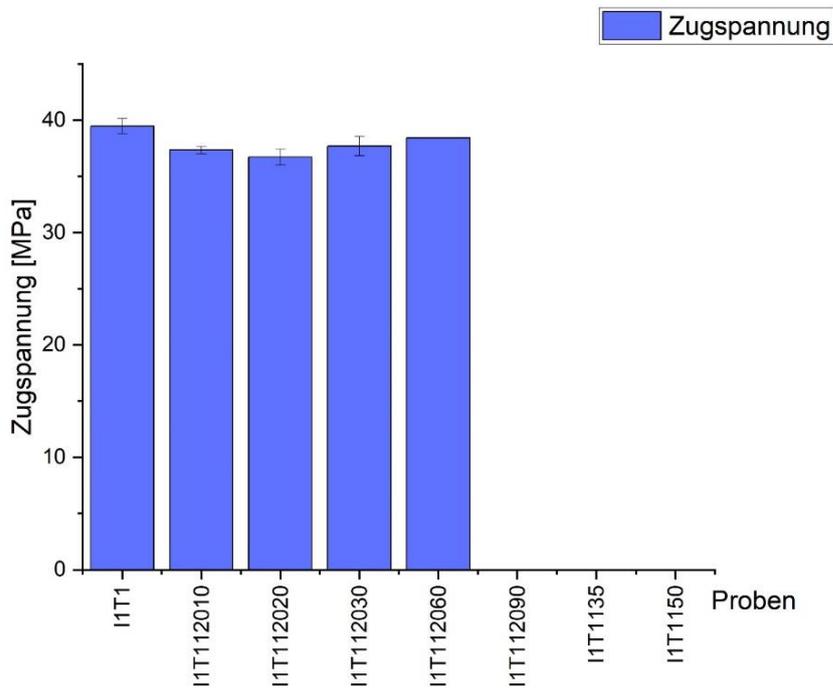


An.2.Abb.17: Balkendiagramm von Zugversuche für 0.4% Tinuvin 770

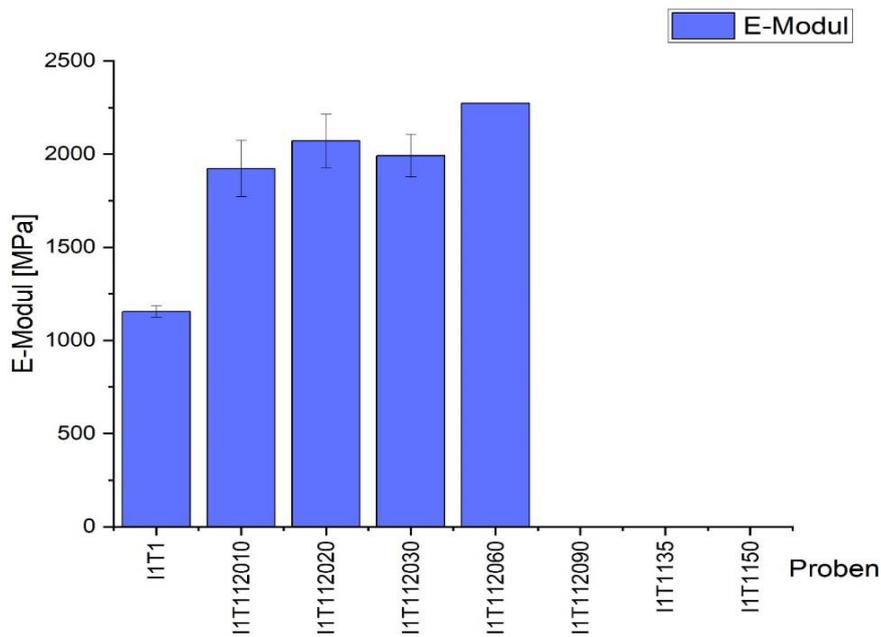


An.2.Abb.18: Balkendiagramm von Zugversuche für 0.4% Tinuvin 770

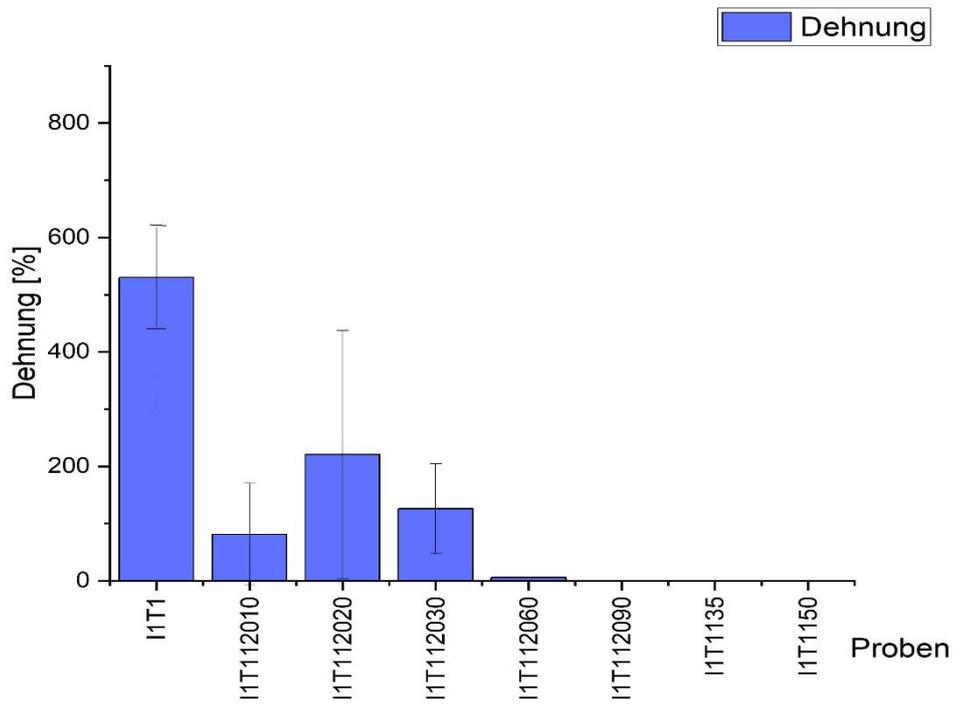
➤ Kombination Irganox 1010 : Tinuvin 770 – 1 : 1



An.2.Abb.19: Balkendiagramm von Zugversuche für 0.1% im Verhältnis (1:1) Irganox 1010 : Tinuvin 770 im PP

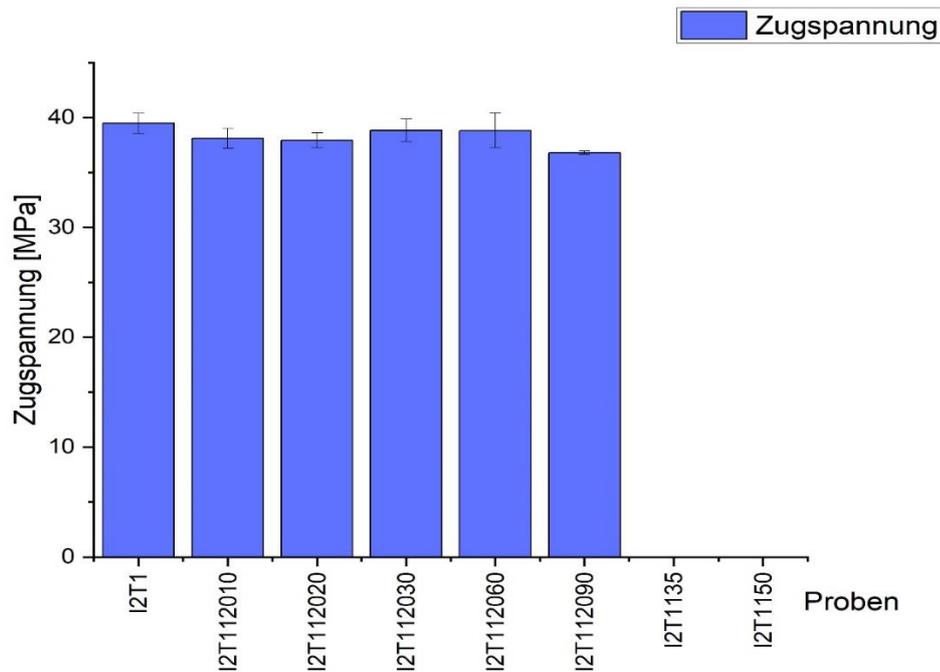


An.2.Abb.20: Balkendiagramm von Zugversuche für 0.1% im Verhältnis (1:1) Irganox 1010 : Tinuvin 770 im PP

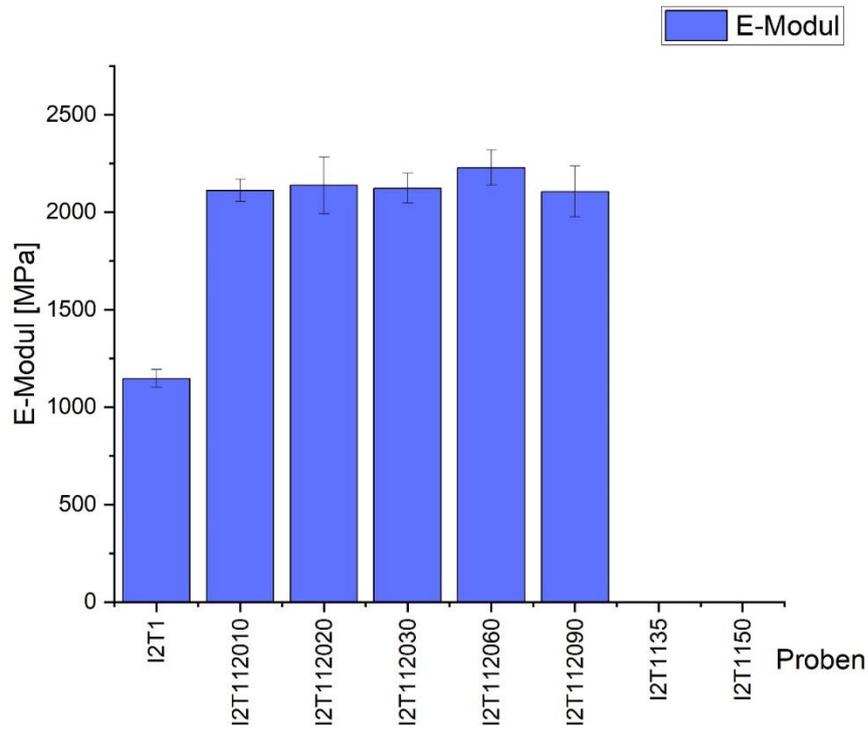


An.2.Abb.21: Balkendiagramm von Zugversuche für 0.1% im Verhältnis (1:1) Irganox 1010 : Tinuvin 770 im PP

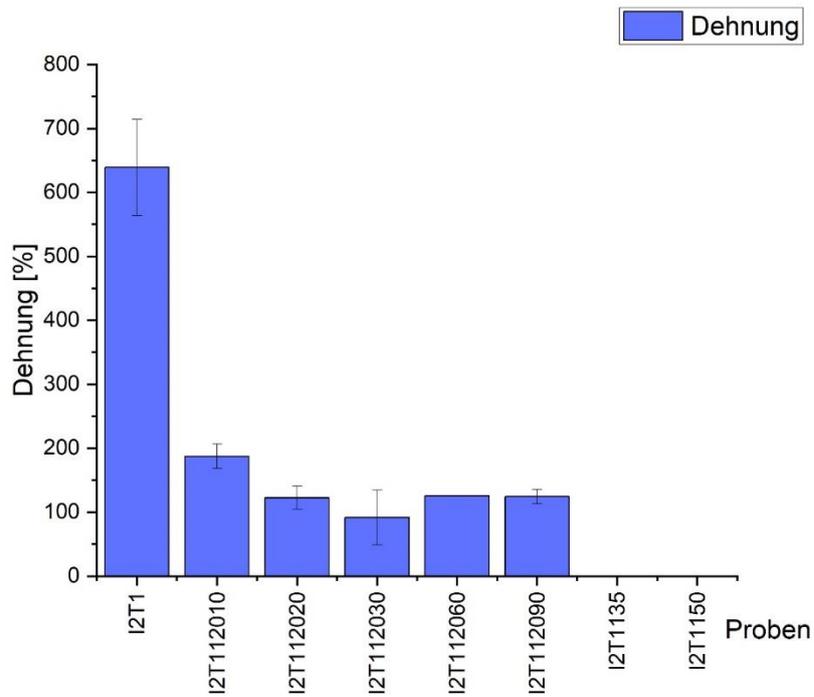
➤ **Kombination Irganox 1010 : Tinuvin 770 – 2 : 1**



An.2.Abb.22: Balkendiagramm von Zugversuche für 0.1% im Verhältnis (2:1) Irganox 1010 : Tinuvin 770 im PP

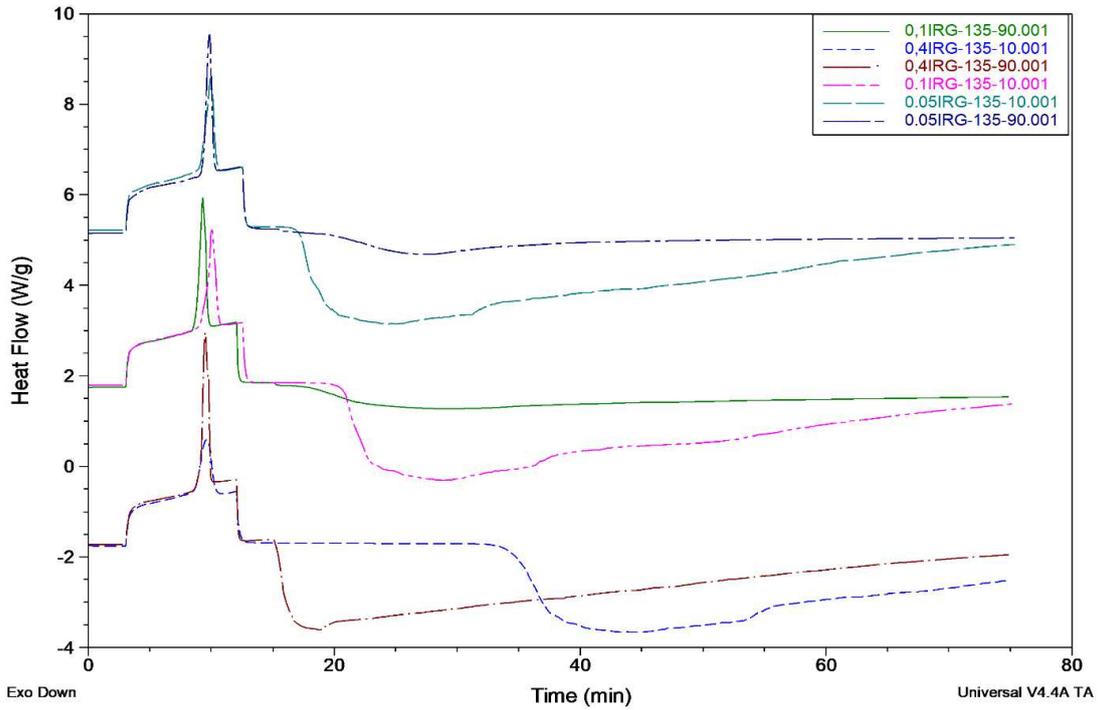


An.2.Abb.23: Balkendiagramm von Zugversuche für 0.1% im Verhältnis (2:1) Irganox 1010 : Tinuvin 770 im PP

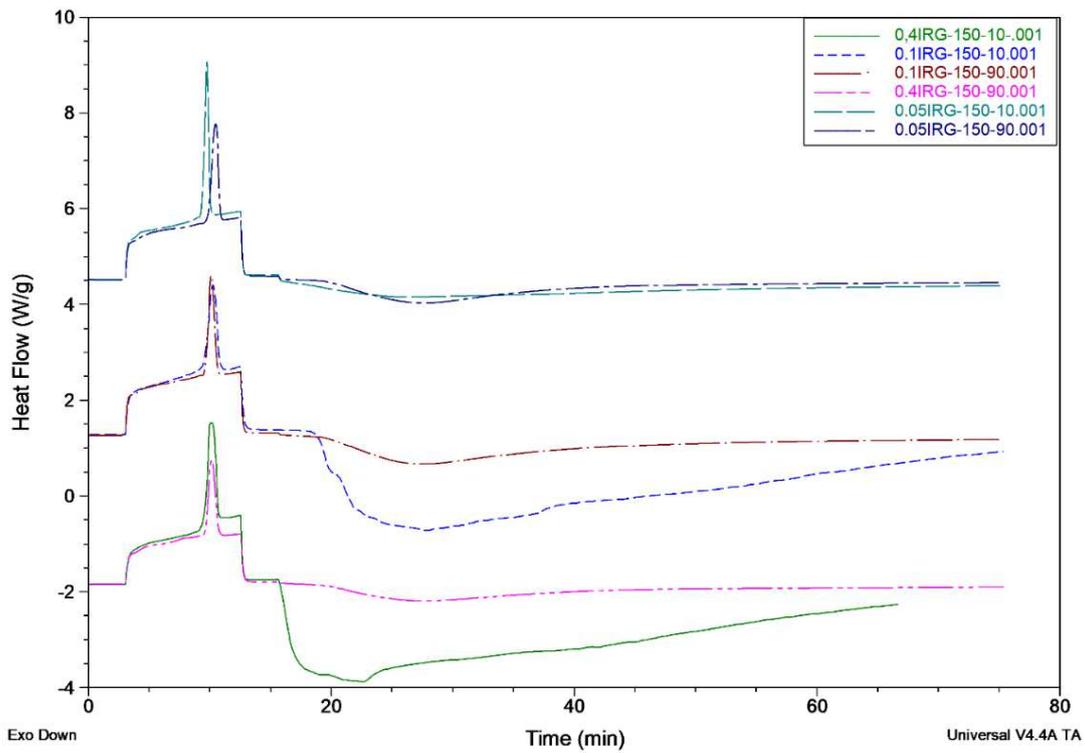


An.2.Abb.24: Balkendiagramm von Zugversuche für 0.1% im Verhältnis (2:1) Irganox 1010 : Tinuvin 770 im PP

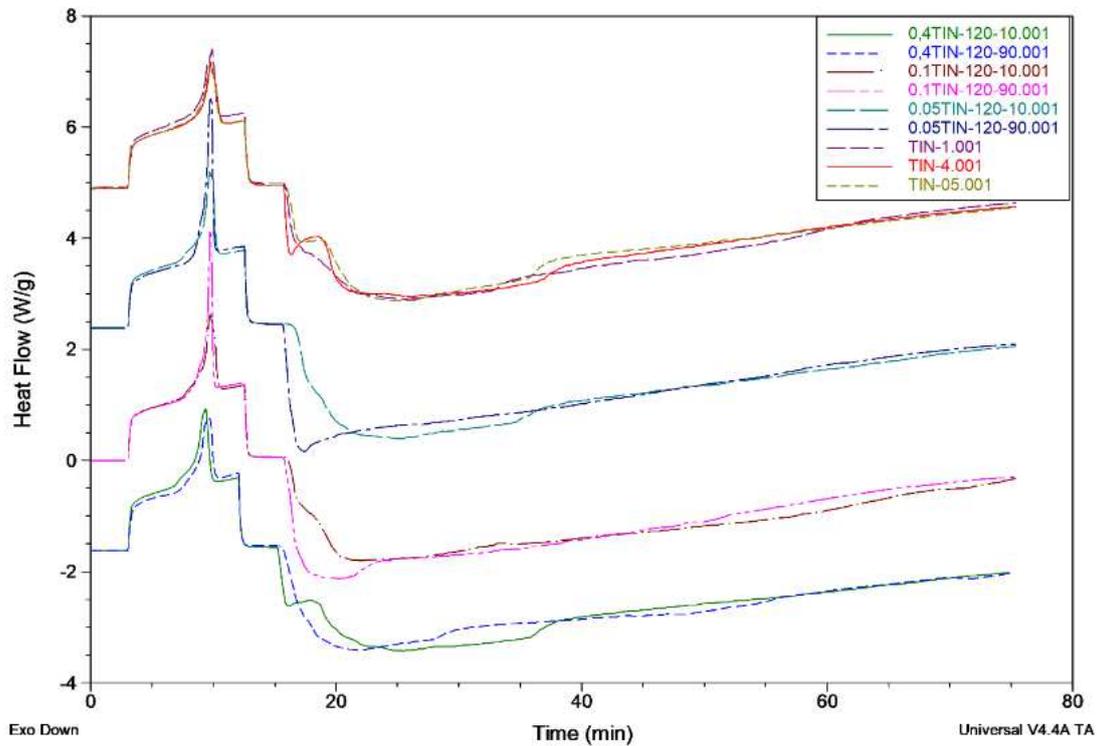
Anhang 3: OIT-Kurven



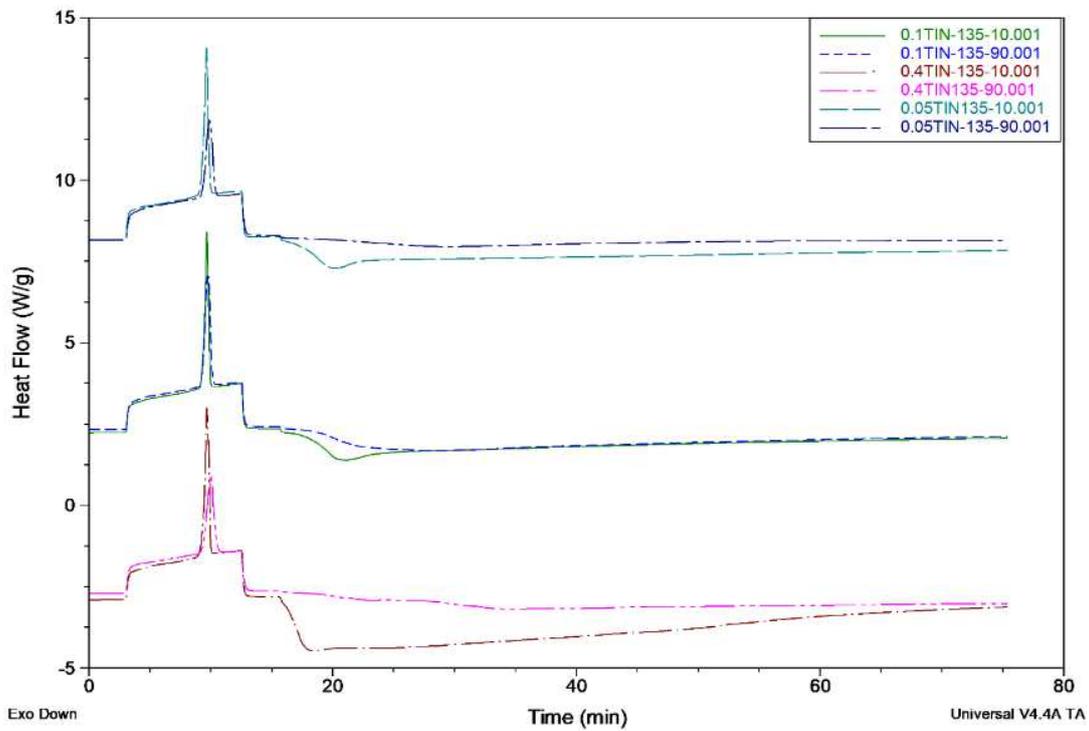
An.3.Abb.1: Schema des OIT-Versuchs bei 135°C für 0.05%, 0.1% und 0.4% Irganox1010



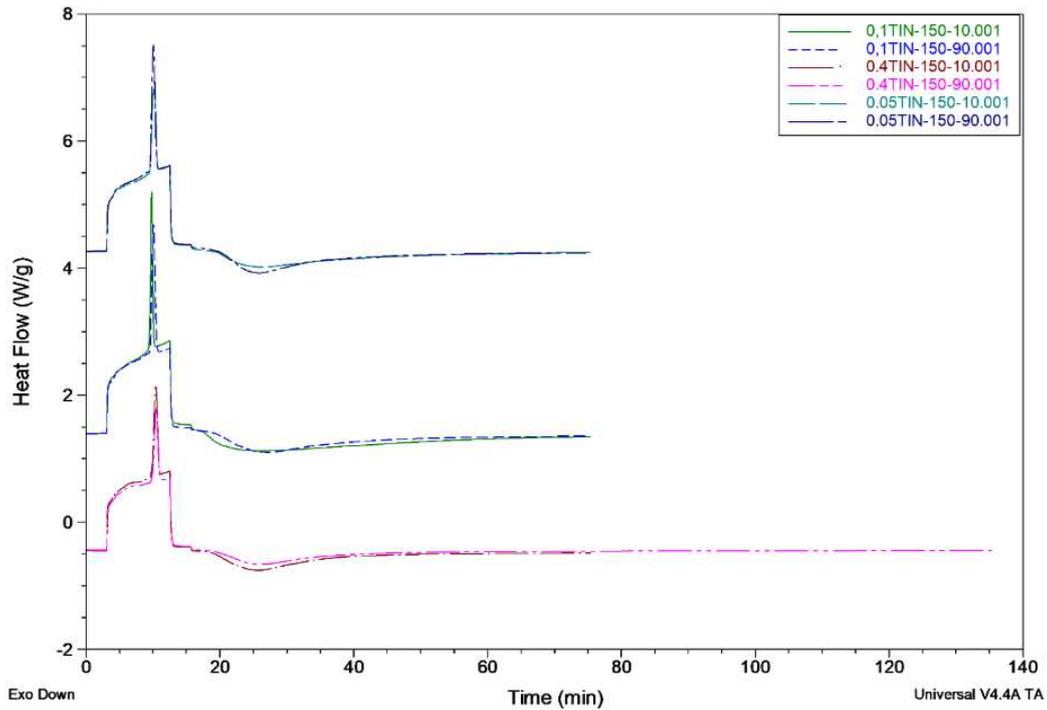
An.3.Abb.2: Schema des OIT-Versuchs bei 150°C für 0.05%, 0.1% und 0.4% Irganox1010



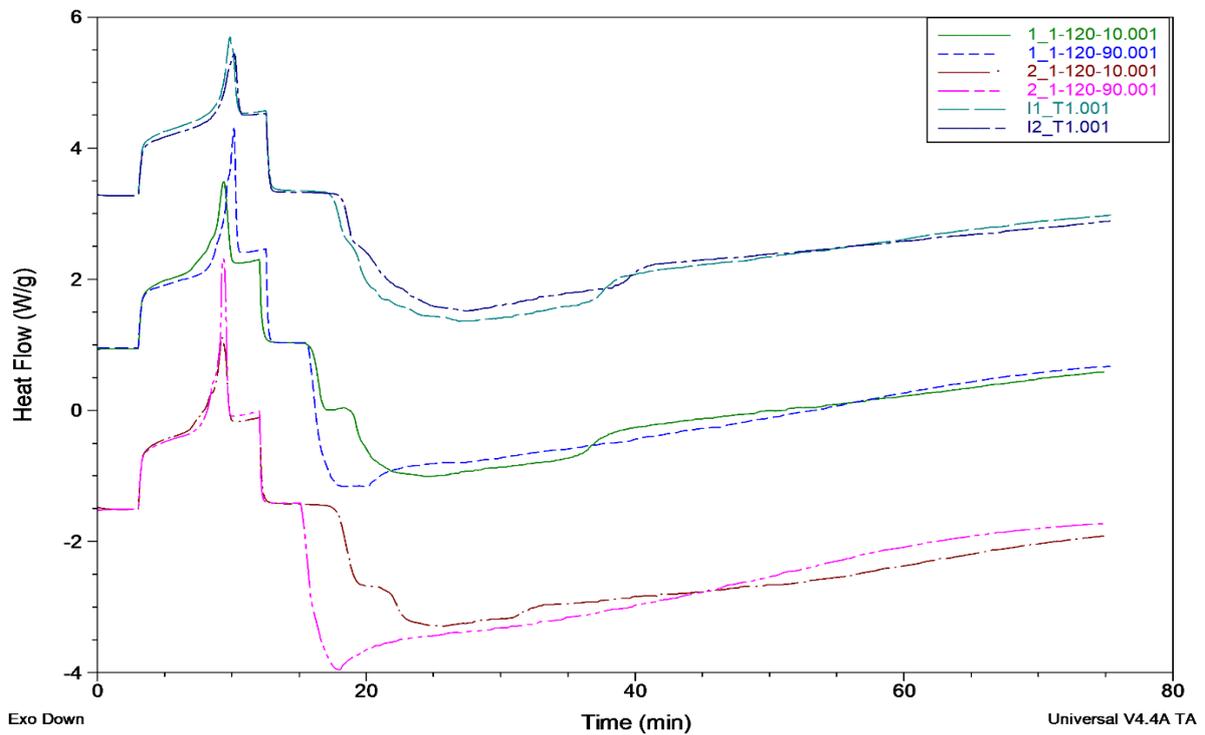
An.3.Abb.3: Darstellung einer OIT-Kurve für verschiedene Konzentrationen von Tinuvin bei 120°C



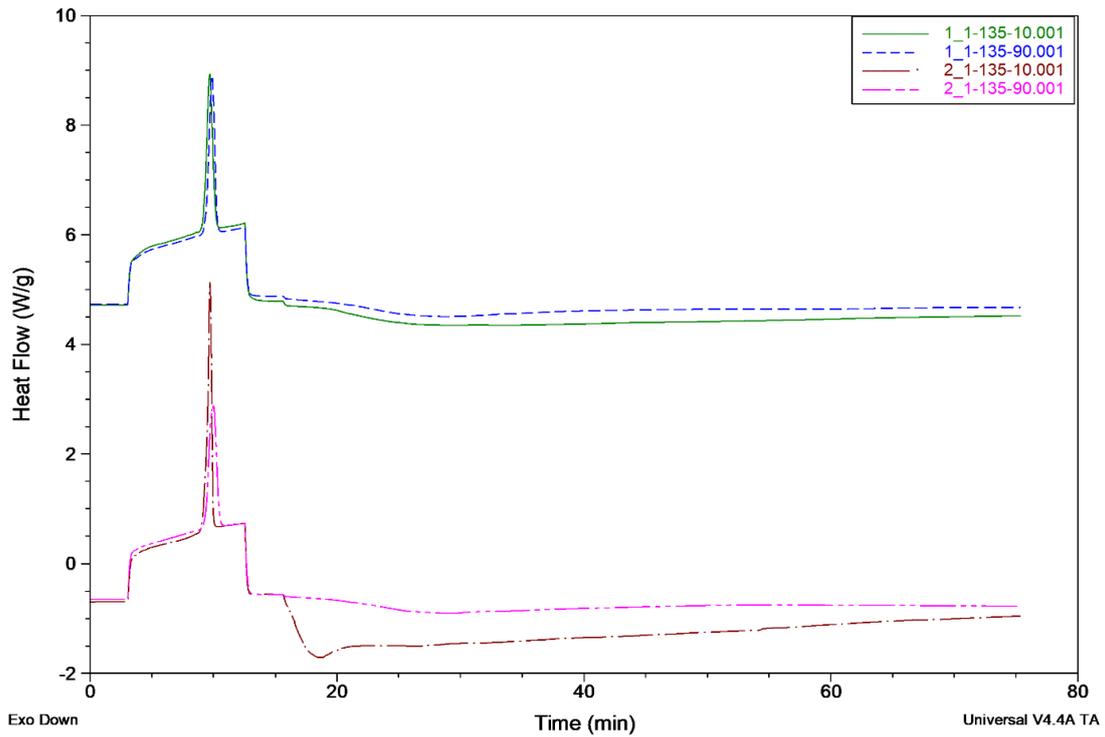
An.3.Abb.4: Darstellung einer OIT-Kurve für verschiedene Konzentrationen von Tinuvin bei 135°C



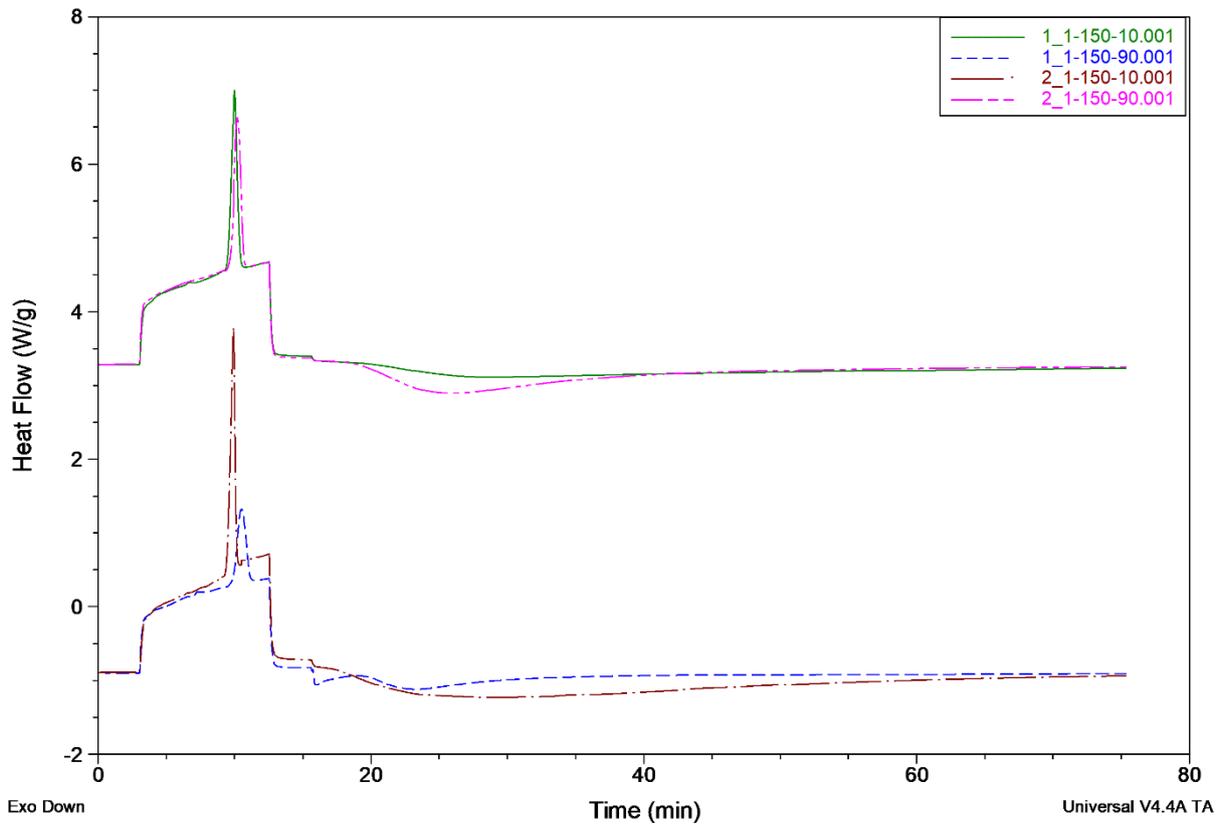
An.3.Abb.5: Darstellung einer OIT-Kurve für verschiedene Konzentrationen von Tinuvin bei 150°C



An.3.Abb.6: Darstellung einer OIT-Kurve für 0.1% Verhältnis Irganox1010 : Tinuvin 770 bei 120°C

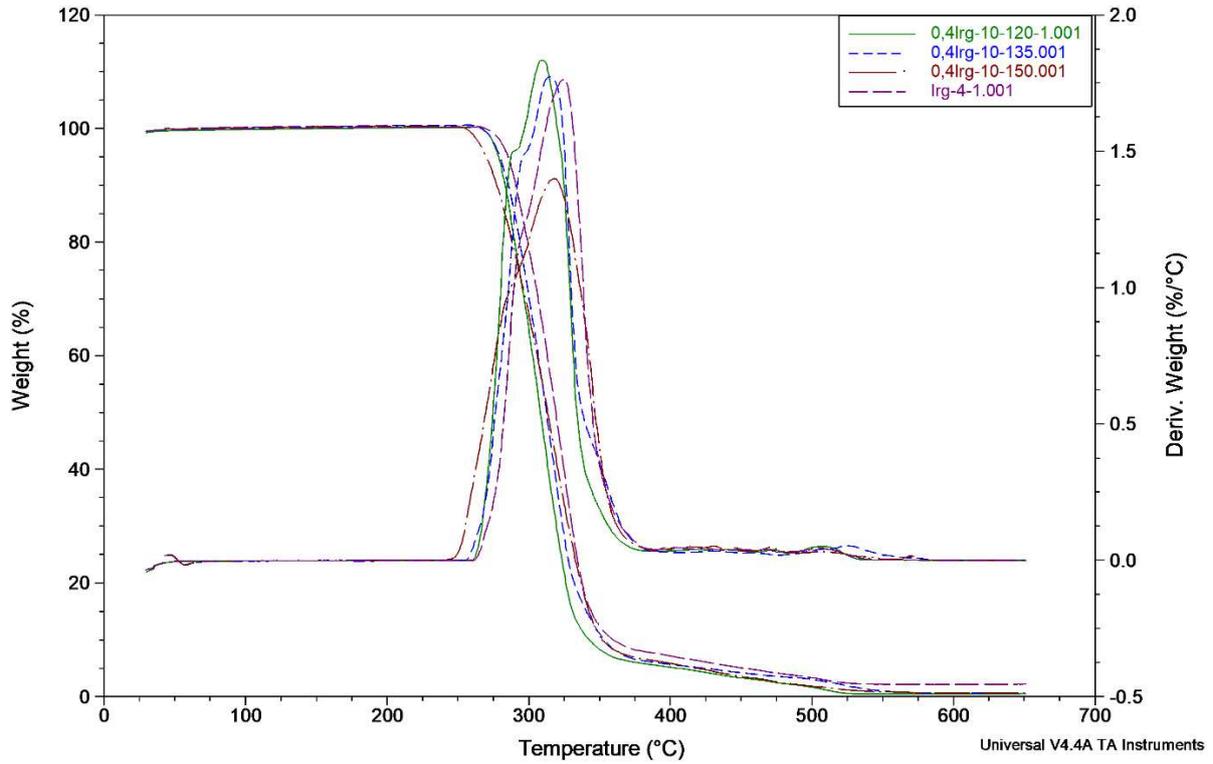


An.3.Abb.7: Darstellung einer OIT-Kurve für 0.1% Verhältnis Irganox1010 : Tinuvin 770 bei 135°C

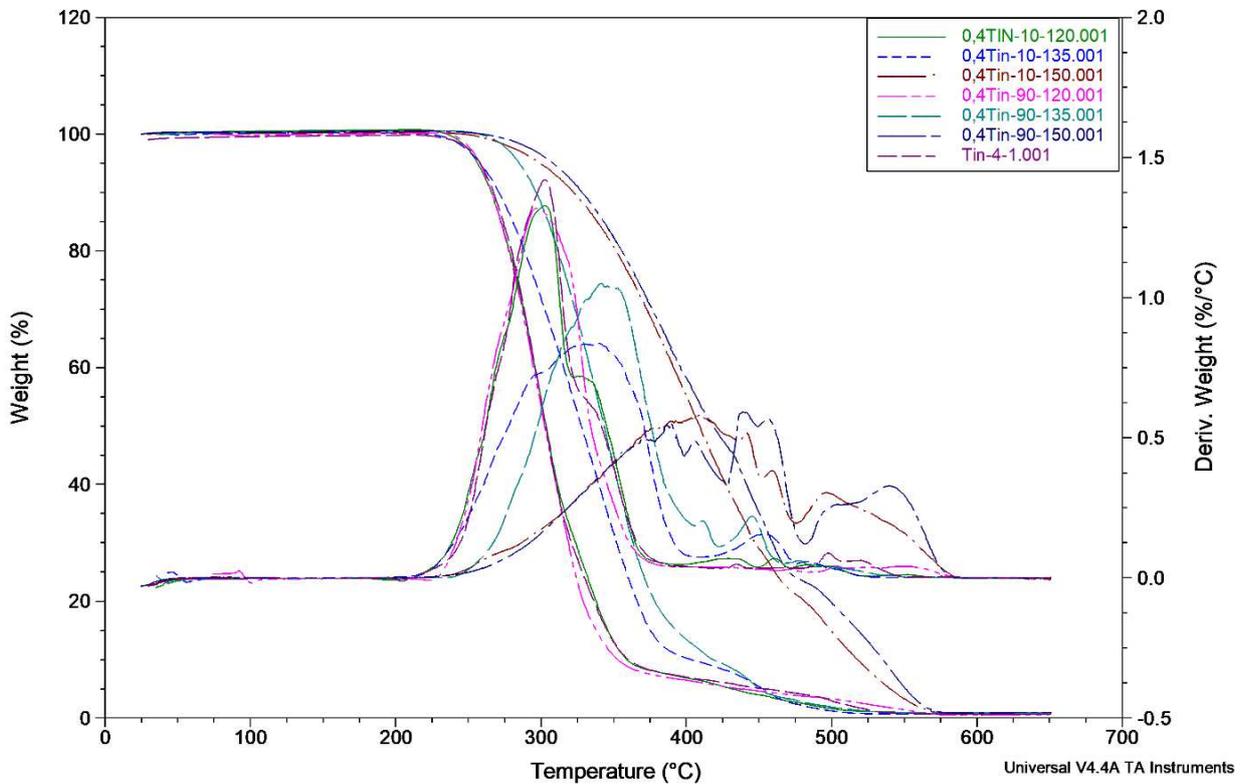


An.3.Abb.8: Darstellung einer OIT-Kurve für 0.1% Verhältnis Irganox1010 : Tinuvin 770 bei 150°C

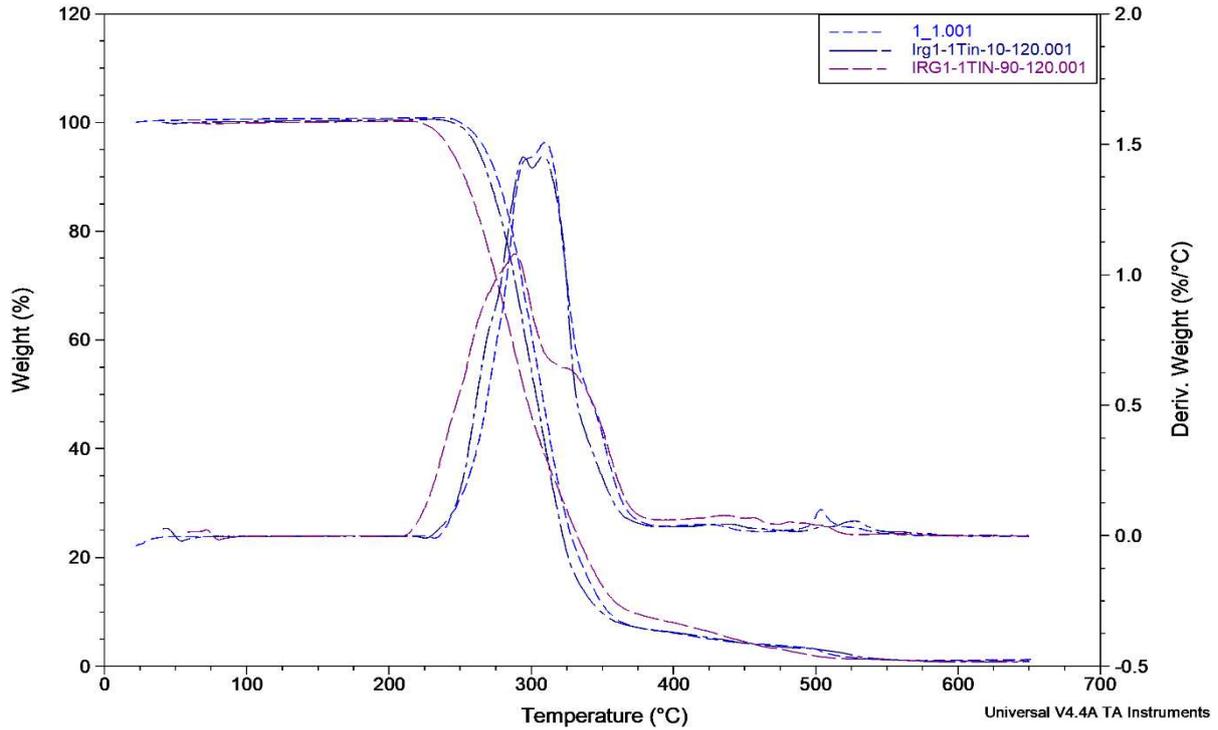
Anhang 4: TG-Kurven



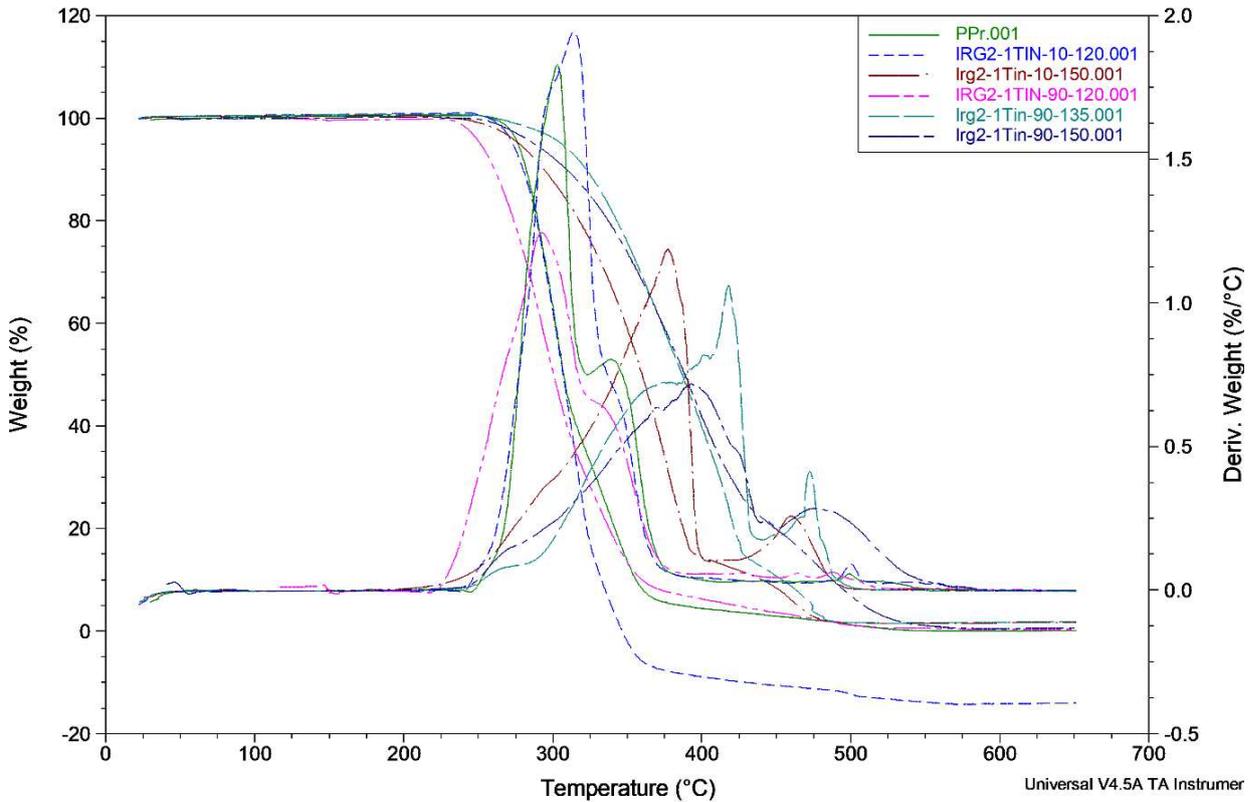
An.4.Abb.1: Darstellung einer TGA-Kurve für 0.4% Irganox 1010



An.4.Abb.2: Darstellung einer TGA-Kurve für 0.4% Tinuvin 770



An.4.Abb.3: Darstellung einer TGA-Kurve für 0.1% 1 : 1 Verhältnis von Irganox1010 : Tinuvin 770



An.4.Abb.4: Darstellung einer TGA-Kurve für 0.1% 2 : 1 Verhältnis von Irganox1010 : Tinuvin 770