



**TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN**

Vienna University of Technology

Diplomarbeit

Einfluss von Antioxidantien auf die Alterung von Polyethylen

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieurs (Dipl.-Ing.)

unter der Leitung von

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

und

Univ.Ass. Dipl.-Ing. Dr.techn. Bernadette Duscher

E308 - Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Theresa Gustenau

0725846 (E066 484)

Wien, im Juli 2016

Theresa Gustenau



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

Ich habe zur Kenntnis genommen, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

Diplomarbeit

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Ich erkläre weiters Eides statt, dass ich meine Diplomarbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen selbstständig ausgeführt habe und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, genannt habe.

Weiters erkläre ich, dass ich dieses Diplomarbeitsthema bisher weder im In- noch Ausland (einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe und dass diese Arbeit mit der vom Begutachter beurteilten Arbeit übereinstimmt.

Wien, im Juli 2016

Theresa Gustenau

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich während der Erstellung meiner Diplomarbeit unterstützt und motiviert haben.

Mein besonderer Dank geht an meine Hauptbetreuerin Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Vasiliki-Maria Archodoulaki, die mich immer bei allen offenen Fragen beraten und unterstützt hat. Besonders für die unkomplizierte und flexible Abwicklung der Arbeit bin ich dankbar.

Ebenso bedanke ich mich bei Univ.Ass. Dipl.-Ing. Dr.techn. Bernadette Duscher und Univ.Ass. Dipl.-Ing. Florian Kamleitner, die mich sowohl bei allen praktischen Aspekten der Arbeit als auch bei allgemeinen Fragen zur Arbeit jederzeit unterstützt haben.

Weiters möchte ich mich auch bei meiner Großmutter bedanken, die mich in dieser Zeit ebenfalls sehr unterstützt und mich vor allem kulinarisch versorgt hat.

Ich möchte mich auch herzlich bei Dipl.-Ing. Wolfgang Schönauer bedanken, der mich immer motiviert und aufheitert hat.

Zu guter Letzt möchte ich mich auch bei meinen Eltern bedanken, welche mein Interesse für die Technik geweckt und stets gefördert haben und mir außerdem das Studium durch ihre finanzielle Unterstützung ermöglicht haben.

Abstract

This thesis is part of the project "Innovative PP recycling". Polypropylene waste usually includes polyethylene. Therefore the purpose of this thesis is to study the influence of oxidation stabilizers on the aging behavior of high density polyethylene (PE-HD). The study compares the PE to a post consumer polymer. The laboratory tests are performed with two types of PE, either unchanged in an "as received" condition or in a modified condition where all stabilizers are extracted, to obtain unadulterated results regarding the properties of polyethylene. In addition, the laboratory test uses a number of samples containing various concentrations of phenolic antioxidant and phosphitic antioxidant. All samples are stored at different temperatures in furnaces (80 °C, 100 °C, 120 °C and 130 °C) and measured regularly to determine the aging progress.

The laboratory test examines the effect of various stabilizers on PE and its thermooxidative stability. For this purpose Irganox 1010, a primary antioxidant, and Irganox B 225, a combination of a primary and a secondary antioxidant, are used. The primary stabilizer belongs to the group of sterically hindered phenols. As secondary stabilizer Irgafos 168, a phosphite-based antioxidant, is used.

The laboratory tests cover mechanical testing, thermal analysis and FTIR spectroscopy. The tensile test is used, as mechanical testing method. Regarding thermal analysis, the oxidation induction time (OIT) is measured and a thermogravimetric analysis (TGA) is carried out in air atmosphere.

The FTIR spectroscopy shows a decrease of the concentration of the stabilizer over time. In addition, it is observed that degradation products are formed. The FTIR spectroscopy is used to calculate a calibration curve in order to determine unknown concentrations of stabilizers. The degree of stabilization and the stabilizer consumption can be measured by means of OIT. The degradation of the used polymers is checked with the TGA. Furthermore an attempt is made to find a relationship according to Arrhenius.

The results of the laboratory tests show that a calibration curve can be calculated for the concentrations of both stabilizers, both in the FTIR spectrum and the OIT. The OIT value decreases linearly with the aging time in the oven. The stabilizer concentration does not have any impact on the TGA results; only chain degradation can be detected. The tensile test cannot be used to determine the antioxidants content. After 120 days, the samples from the 80 °C test setup as well as from the 100 °C test setup have shown no signs of degradation. Polyethylene has a high thermal stability. The test had to be stopped for the 120 °C setup after 3 days since the samples lost their shape. At the 130 °C test setup degradation is already evident after 1 day

A relationship based on the concept of Arrhenius for the aging of polyethylene cannot be determined due to lack of sufficient data. An extrapolation to 60 °C for the stabilizer loss, which is based on OIT data, results in realistic values.

Kurzfassung

Diese Arbeit ist Teil des Projekts "Innovatives PP-Recycling". Da Polypropylen-Abfall meistens auch Polyethylen enthält, soll hier der Einfluss von Antioxidantien auf die Alterung von Polyethylen hoher Dichte (en: High Density Polyethylene - PE-HD) überprüft. Dabei werden die PE-Proben mit einem Nachgebrauchskunststoff verglichen. Es wird einerseits PE verwendet, so wie es der Hersteller liefert, andererseits wird diesem jeglicher Stabilisator entzogen, um unverfälschte Ergebnisse für die Eigenschaften von Polyethylen zu erhalten. Zusätzlich wird eine Reihe an Proben erstellt, die verschiedene Konzentrationen eines phenolischen und eines phosphitischen Antioxidans enthalten. Zur Alterung werden alle Proben bei verschiedenen Temperaturen in Wärmeschränken gelagert und regelmäßig geprüft. Der Fortschritt der Alterung wird dabei in gleichmäßigen Abständen gemessen.

Es wird die Auswirkung der von verschiedenen Stabilisatoren auf PE und dessen thermooxidative Beständigkeit überprüft. Dabei wird ein primäres Antioxidans, Irganox 1010, und eine Kombination aus einem primären und einem sekundären Antioxidans, Irganox B 225, verwendet. Der primäre Stabilisator gehört zur Gruppe der sterisch gehinderten Phenole. Als sekundärer Stabilisator wird Irgafos 168, ein Antioxidans auf Phosphit-Basis, verwendet.

Die Proben werden bei 80°C, 100°C, 120°C und 130°C in Öfen ausgelagert und regelmäßigen Eigenschaftsprüfungen unterzogen. Es werden sowohl eine mechanische Prüfung, thermische Analysen und FTIR Spektroskopien durchgeführt. Als mechanische Prüfung dient der Zugversuch. Als thermische Analyseverfahren wird die Oxidationsinduktionszeit (OIT) gemessen und thermogravimetrische Analysen (TGA) in Luftatmosphäre durchgeführt.

In der FTIR Spektroskopie wird beobachtet, wie die Konzentration der Stabilisatoren über die Zeit abnimmt. Zusätzlich wird beobachtet, welche Abbauprodukte sich bilden. Es wird versucht eine Kalibriergerade zur Bestimmung unbekannter Konzentrationen der Stabilisierung zu finden. Mit der OIT lässt sich der aktuelle Stabilisierungsgrad darstellen. Mittels der TGA wird der Abbau des Kunststoffes überprüft. Zusätzlich wird versucht, die Vorgänge bei den verschiedenen Temperaturen in Verbindung zu setzen und eine Beziehung nach Arrhenius zu finden.

Es kann für die Konzentrationen beider Stabilisatoren eine Kalibrierkurve zum Anfangszeitpunkt vor der Auslagerung, sowohl im FTIR-Spektrum wie auch bei den OIT-Werten erstellt werden. Die OIT nimmt linear über die Auslagerungszeit ab. Auf die TGA Ergebnisse hat die Stabilisatorkonzentration keinen Einfluss, es wird nur Kettenabbau sichtbar. Auch der Zugversuch gibt keine Aussage über die enthaltene Menge an Antioxidantien. Nach 120 Tagen haben sowohl die Proben aus dem 80°C und dem 100°C Ofen keinen Abbau gezeigt. PE ist sehr temperaturbeständig. Der Versuch musste für den 120°C Ofen nach drei Tagen abgebrochen werden, da die Proben ihre Form verloren. Bei 130°C zeigt sich bereits nach einem Tag Abbau.

Es kann keine Beziehung in Anlehnung an Arrhenius für den Abbau gefunden werden, da zu wenige Daten vorhanden sind. Für den Stabilisatorverlust, der durch die OIT-Messungen sichtbar gemacht werden kann, ergeben sich bei einer Extrapolation zu 60 °C realistische Werte.

Inhalt

1.	Einleitung	1
1.1	Einführung	1
1.2	Recycling	5
2.	Stand der Technik	7
2.1	Alterung	7
2.1.1	Alterungsursachen	7
2.1.2	Alterungsvorgänge	7
2.1.3	Alterungserscheinungen	8
2.1.4	Abbau durch Wärme	8
2.1.5	Abbau durch UV-Licht	9
2.1.6	Abbau durch Sauerstoff (Oxidation)	9
2.1.7	Abbau bei Polyethylen	11
2.2	Stabilisatoren	11
2.2.1	Antioxidantien	12
2.2.1.1	Primäre Antioxidantien	12
2.2.1.2	Sekundäre Antioxidantien	13
2.2.2	Lichtstabilisatoren	13
2.2.3	Stabilisierung von Polyolefinen	14
2.3	Lebensdauerprüfung	14
2.3.1	Ofenalterung	14
2.3.2	Lebensdauervorhersage	15
2.3.2.1	Arrhenius	15
3.	Versuchsvorbereitung	17
3.1	Messmethoden	17
3.1.1	Optische Prüfung	17
3.1.2	Infrarotspektroskopie	17
3.1.3	Thermische Methoden	20
3.1.3.1	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	20
3.1.3.2	Oxidations-Induktionszeit bzw. -temperatur (OIT)	22
3.1.3.3	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	24
3.1.4	Zugversuch	26
3.2	Verwendete Stabilisatoren	28

3.2.1	Irganox 1010 FF	28
3.2.2	Tinuvin 770 DF	29
3.2.3	Irganox B 225 F	29
3.3	Verwendete Materialien	30
3.4	Probenherstellung	31
3.5	Ofenauslagerung	32
3.6	Proben Präparation	33
3.7	Tabelle aller hergestellten Proben	33
4.	Ergebnisse	35
4.1	Vergleich Polyethylen und Nachgebrauchskunststoff	35
4.1.1	FTIR	35
4.1.2	OIT	36
4.1.3	TGA	38
4.1.4	Zugversuch	40
4.2	Einfluss der Stabilisierung	41
4.2.1	FTIR	41
4.2.1.1	Tinuvin 770	41
4.2.1.2	Irganox 1010	42
4.2.1.3	Irganox B 225	44
4.2.2	OIT	48
4.2.2.1	Irganox 1010	48
4.2.2.2	Irganox B 225	49
4.2.3	TGA	50
4.2.3.1	Irganox 1010	50
4.2.3.2	Irganox B225	51
4.2.4	Zugversuch	52
4.3	Einfluss der Ofenalterung und der Stabilisierung	53
4.3.1	Visuelle Prüfung	53
4.3.1.1	80°C	53
4.3.1.2	100°C	54
4.3.1.3	120°C	55
4.3.1.4	130°C	56
4.3.2	FTIR	56
4.3.2.1	80°C	56
4.3.2.2	100°C	58

4.3.2.3	120°C	62
4.3.2.4	130°C	63
4.3.3	OIT	64
4.3.3.1	80°C	64
4.3.3.2	100°C	65
4.3.3.3	120°C	68
4.3.3.4	130°C	70
4.3.4	TGA	70
4.3.4.1	80°C	70
4.3.4.2	100°C	70
4.3.4.3	120°C	72
4.3.4.4	130°C	73
4.3.5	Zugversuch	75
4.3.6	Lebensdauervorhersage	76
5.	Diskussion	78
6.	Schlussfolgerung	84
7.	Abbildungsverzeichnis	85
8.	Tabellenverzeichnis	87
9.	Literaturverzeichnis	89

Abkürzungen

PE	Polyethylen
PE-HD	Polyethylene High Density; Polyethylen hoher Dichte
PE-LD	Polyethylene Low Density; Polyethylen niedriger Dichte
PP	Polypropylen
POM	Polyoxymethylen
UV	Ultraviolett
HALS	Hindered-Amine Light Stabilizers; sterisch gehinderte Amin-Lichtstabilisatoren
MIR	Mittlere Infrarotstrahlung
IR	Infrarotstrahlung
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotstrahlung
DSC	Differential scanning calorimetry; Dynamische Differenzkalorimetrie
OIT	Oxidations-Induktionszeit bzw. -temperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TG-Kurve	Massenverlust in Prozent über die Temperatur aufgetragen
DTG-Kurve	Ableitung der TG-Kurve
T _{Onset}	Temperatur bei 3% Massenverlust in der TGA

1. Einleitung

Der Bedarf an Kunststoffen ist in den letzten Jahrzehnten stark gestiegen. Allein 2010 wurden 265 Mio. Tonnen Kunststoff produziert (1). Fast 18 % der chemischen Industrie Deutschlands entfallen heutzutage auf die Herstellung synthetischer Polymer-Werkstoffe (2).

Thermoplaste lassen sich besonders leicht zu Formteilen und Profilen umformen. Die damit verbundene kostengünstige Produktion führt dazu, dass einige dieser Werkstoffe Massen- bzw. Standardwerkstoffe sind. Polyolefine machen beispielsweise 45% der gesamten Kunststoffpalette aus. Der größte Verbrauchermarkt ist Verpackungen (35%) gefolgt von Bau (24%) (1).

Polyethylen (PE) ist einer der am häufigsten produzierten Kunststoffe weltweit. Es zeichnet sich besonders durch eine kostensparende und umweltfreundliche Produktion und eine einfache Verarbeitbarkeit aus. Durch Variation seiner Molekülstruktur und seiner Molmasse kann eine unglaubliche Bandbreite an verschiedenen Werkstoffen erzeugt werden. Aus PE niedriger Dichte (Polyethylene Low Density - PE-LD) werden hauptsächlich Folien hergestellt. PE hoher Dichte (Polyethylene High Density - PE-HD) wird in Rohre, Flaschen, Verpackungen oder großvolumigen Hohlkörpern eingesetzt. Ultrahochmolekulargewichtiges Polyethylen (Ultra High Molecular Weight Polyethylene - UHMWPE) findet aufgrund seiner hohen Verschleißfestigkeit Anwendung als Implantat, Zahnrad, Pumpenteil oder Gleitbuchse.

1.1 Einführung

Kunststoffe sind hochmolekulare, organische Verbindungen und werden auch als Polymere bezeichnet. Sie entstehen durch Aneinanderlagern von niedermolekularen Bausteinen Monomere genannt (3).

Diese Reaktion zur Bildung eines Polymers wird als Polyreaktion bezeichnet. Je nachdem wie diese abläuft, unterscheidet man Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsreaktion (3).

Bei der Polymerisation spricht man auch von einer Kettenreaktion. Es nehmen nur gleiche oder gleichartige Reaktionspartner mit reaktionsfähigen Doppelbindungen oder Ringen teil. Diese Doppelbindungen werden dann zu energetisch günstigeren Einfachbindungen. Wie in Abbildung 1.1 am Beispiel des Ethens dargestellt ist, wird die Doppelbindung zwischen den C-Atomen des Ethens aufgespalten. Diese C-Atome gehen mit einem C-Atom des benachbarten Monomers eine Einfachbindung ein und bilden so eine Polymerkette bzw. ein Makromolekül. Ein Schritt initiiert den nächsten, daher Kettenreaktion. Dabei werden keine niedermolekularen Nebenprodukte abgespalten (3).

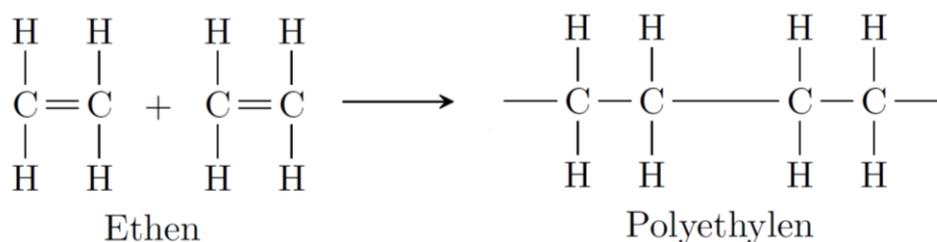


Abbildung 1.1 Polymerisation von Polyethylen (3)

Bei der Polykondensation werden Polymere aus der Vereinigung von Monomeren mit zwei oder mehr funktionellen Gruppen unter Abspaltung von niedermolekularen Nebenprodukten gebildet. Die Reaktion läuft endotherm ab und kann zwischendurch unterbrochen werden (3).

Polyaddition wird auch als Stufenreaktion bezeichnet. Sie benötigt zwei verschiedenartige Monomere, die ebenfalls mit zwei oder mehr funktionellen Gruppen besitzen. Es werden keine Nebenprodukte abgespalten. Bekannte Vertreter sind Epoxidharze und Polyurethane (3).

Die Größe eines Moleküls wird durch die Molmasse (auch Molekulargewicht genannt) ausgedrückt. Das Molekulargewicht eines Moleküls ist die Summe der Atomgewichte der im Molekül enthaltenen Atome. Je länger die Polymerkette desto höher ist das Molekulargewicht. Die Molmasse beeinflusst die Verarbeitbarkeit und somit den Anwendungsbereich. Lange Ketten ergeben steifere und chemisch beständigere Bauteile. Allerdings bedingen kurze Ketten ein Veränderung des rheologischen Verhaltens (Fließverhalten), die beispielsweise für den Spritzguss von Vorteil ist (3).

Die Art der Bindung hat einen beträchtlichen Einfluss auf die thermische Stabilität von Kunststoffen. Man unterscheidet zwischen Bindungen innerhalb der Makromolekülkette und zwischen den einzelnen Ketten. Innerhalb der Kette herrschen kovalente Bindungen. Das entspricht einer Bindungsenergie von 348 kJ/mol für C-C Bindungen. C-H Bindungen wie bei Polyethylen haben eine Energie von 370 kJ/mol. Zwischen den Ketten herrschen andere Kräfte, die eine um den Faktor 100 geringere Bindungsenergie haben (2, 4).

Je nachdem, ob sich aus den Makromolekülen eine Netzstruktur ausbildet oder sich die Molekülketten wahllos oder geordnet anordnen, verändern sich die grundlegenden Eigenschaften eines Polymers. Kunststoffe lassen sich daher in drei Gruppen unterteilen: Duroplaste, Elastomere und Thermoplaste (5).

Duroplaste haben ein stark vernetztes engmaschiges Netzwerk. Sie sind nach dem Vernetzen nicht wiederaufschmelzbar. Daher müssen sie bereits während der Verarbeitung in ihre endgültige Form gebracht werden. Sie weisen eine hohe Zugfestigkeit, eine hohe Steifigkeit, eine geringe Reißdehnung und so gut wie kein Kriechen auf. Ihr Glasübergang liegt meistens über der Zersetzungstemperatur. Ein Beispiel für Duroplaste sind Epoxidharze (2).

Bei Elastomeren sind die Ketten nur schwach vernetzt. Sie sind stark quellbar und haben nur eine geringe Zugfestigkeit und Steifigkeit. Sie sind ebenfalls nicht schmelzbar. Sie werden oberhalb der Glasübergangstemperatur eingesetzt und sind in ihrem Anwendungsbereich gummielastisch. Daher haben sie eine hohe Reißdehnung (2).

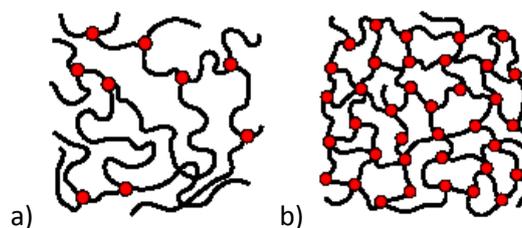


Abbildung 1.2 Vernetzung a) schwach vernetzt b) stark vernetzt (2)

Thermoplaste sind nicht vernetzte Kunststoffe. Sie können amorph oder teilkristallin sein. Sie sind immer wieder aufschmelzbar. Sie weisen eine mittlere Zugfestigkeit, Steifigkeit und Reißdehnung auf. Polyethylen gehört zur Gruppe der teilkristallinen Thermoplaste. Daher werden diese im Folgenden näher erläutert (2).

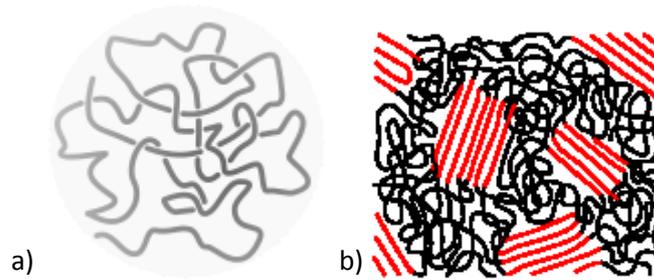


Abbildung 1.3 a) Amorphe und b) teilkristalline Ketten (2)

Wenn die Molekülketten keine Fernordnung aufweisen, spricht man von der amorphen Phase. Amorphe Kunststoffe sind durchsichtig. Man kann sich die Kettenstruktur als Knäuel vorstellen, siehe Abbildung 1.3 (2).

Wenn die Ketten sich jedoch parallel zueinander in einer geordneten Weise anordnen, handelt es sich um die kristalline Phase. Bereits in der Schmelze können sich die Ketten parallel zueinander anlagern und Kristallite bilden. Eine vollkommene Kristallisation ist nicht möglich. In den Zwischenräumen befindet sich immer ein Teil der amorphen Phase, daher die Bezeichnung teilkristallin. Die Kristallite ordnen sich zu Lamellen, die dann als Überstruktur Sphärolithe bilden (3).

Wenn sich an der Hauptmolekülkette Seitenketten gebildet haben, spricht man von Verzweigung. Diese haben großen Einfluss auf die technologischen Eigenschaften: das stark verzweigte PE-LD (Polyethylene Low Density) hat eine geringere Dichte als das gering verzweigte PE-HD (Polyethylene High Density). Mit einem höheren Verzweigungsgrad sinkt die Kristallinität und die Festigkeit, siehe Tabelle 1.1 (2).

Tabelle 1.1 Verzweigung von Ketten (2)

	PE-LD	PE-HD
Verzweigungsgrad pro 1000 C-Atome	Hoch, 20 - 40 Lang- und Kurzketteverzweigungen	Gering, 1 - 10 Kurzkettenverzweigungen
Molekülstruktur		
Kristallinität [%]	40-55	70-75
T _m (Tk)	100-110 (80-95)	125 - 135 (115 - 120)
Dichte [g/cm ³]	0,915 - 0,935	0,93 - 0,97
Festigkeit	geringer	höher
Dehnung	höher	geringer

Ein Thermoplast kann je nach Umgebungstemperatur verschiedene Eigenschaften haben. Unterhalb der sogenannten Glasübergangstemperatur (T_g) verhalten sie sich sehr spröde. In diesem Bereich liegt ein energieelastischer (hartelastischer) Zustand vor. Es handelt sich um den Bereich, in dem amorphe Thermoplaste angewendet werden. Oberhalb der Glasübergangstemperatur liegt der entropieelastische (weich- oder zähelastische) Bereich. Er ist für teilkristalline Polyolefine der Anwendungsbereich. Amorphe Kunststoffe zeigen in diesem Temperaturbereich ein viskoses Fließverhalten (irreversibel). Dieses erreichen teilkristalline Kunststoffe erst über der Schmelztemperatur (T_m), wenn sich die kristalline Phase zu einer amorphen umwandelt. Dieser

Vorgang wird als Schmelzen bezeichnet. Umgekehrt spricht man von Kristallisation, wenn sich eine amorphe Flüssigkeit zu einem teilkristallinen festen Zustand umwandelt (3, 6).

Der Kristallisationsgrad hängt aber auch von der Kristallisationsgeschwindigkeit ab. Wenn nach der Verarbeitung zu schnell abgekühlt wird, ist nicht genug Zeit zum Kristallisieren und die amorphe Phase wird "eingefroren". Kühlt man langsamer ab, erhöht sich die Kristallinität. Wenn die Bildung der kristallinen Phase durch Einflüsse wie die Abkühlgeschwindigkeit negativ beeinflusst wird, kann es später im Kunststoff zur Nachkristallisation kommen (3).

Nachkristallisation findet hauptsächlich bei erhöhten Temperaturen statt. Am Rand zwischen amorpher und kristalliner Phase lagern sich die amorphen Molekülketten an den Kristalliten an. Der Kristallisationsgrad und die Lamellendicke erhöhen sich. Durch die dichtere Packung kann es zu Schwindung oder Verzug kommen (2).

Die meistverwendeten Verarbeitungsmethoden für teilkristalline Werkstoffe sind die Extrusion und der Spritzguss (3).

Das Spritzgießen kann komplexe Formen in hoher Qualität und hoher Stückzahl herstellen. Es besteht aus drei Schritten, dem Einspritzen, dem Kühlen und der Nachdruckphase mit dem anschließenden Auswerfen. Die Nachdruckphase ist nötig um den Schwund beim Abkühlen auszugleichen. Vor dem Einspritzen wird das Material über einen Trichter in eine Schnecke gefüllt und dort plastifiziert. Beim Plastifizieren wird das Material in den schmelzflüssigen Zustand gebracht. Durch eine axiale Bewegung der Schnecke wird das Material unter hohem Druck in das entsprechende Werkzeug eingespritzt. Beim Spritzgießen kann es zu Eigenspannungen kommen. Diese entstehen aufgrund der unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten am Rand und im Inneren. Außen unterkühlt die Schmelze und führt so zu einer ortsabhängige Kristallinität im Wandquerschnitt (3, 7).

Der Extruder enthält ebenfalls eine Plastifiziereinheit. Allerdings läuft die Schnecke hier kontinuierlich und erzeugt so endlos Profile, Folien oder Rohre. Im Extruder wird das Material zuerst verdichtet, dann aufgeschmolzen und gemischt und danach im Extrusionswerkzeug geformt (3).

Polyolefine werden hauptsächlich in Rohren, Flaschen, landwirtschaftlichen Säcken und anderem Verpackungsmaterial eingesetzt. Maßgebend für die Eigenschaften sind der Verzweigungsgrad, der Polymerisationsgrad, die mittlere molare Masse und die Molmassenverteilung. Anschließend sind die Eigenschaften von Polyethylen nach Domininghaus aufgelistet (3, 8).

- niedrige Dichte im Vergleich mit anderen Kunststoffen
- sehr gute elektrische und dielektrische Eigenschaften
- hohe Zähigkeit und Reißdehnung
- hohe Chemikalienbeständigkeit
- geringe Wasserdampfdurchlässigkeit und Wasseraufnahme
- die Beständigkeit gegen Spannungsrissbildung nimmt mit der molaren Masse zu
- gute Ver- und Bearbeitbarkeit
- sehr preiswert

In Tabelle 1.2 sind die mechanischen und thermischen Eigenschaften von PE und PP abgebildet.

Tabelle 1.2 Eigenschaften von PE-HD und PP (2–4)

	Polyethylen High Density	Polypropylen
Kristallinität	60 % - 80 %	60 % - 70%
Strukturformel	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
Schmelztemperatur	130 °C - 135 °C	160 °C - 165 °C
Glasübergangstemperatur	-110 °C	-10 °C
Zugspannung	20 - 30 N/mm ²	30 N/mm ²
Bruchdehnung	400 % - 800 %	800 %
E-Modul	800- 1400 N/mm ²	1300 - 1800 N/mm ²
Dichte	≤ 0,954 g/cm ³	0,910 g/cm ³ - 0,915 g/cm ³
Gebrauchstemperatur kurzzeitig	90 °C - 100 °C	100 °C - 130 °C
Gebrauchstemperatur langfristig	80 °C - 90 °C	90 °C - 100 °C

1.2 Recycling

Bei manchen Anwendungsfällen von Kunststoffen, wie beispielsweise in der Verpackungsindustrie, ist die Nutzungsphase sehr kurz. Aus diesem Grund bietet es sich an, den Werkstoff danach zu recyceln. Allein in Österreich fallen pro Jahr mehr als 800.000 Tonnen Verpackungsmüll an (9). Recycling spielt daher sowohl für die Industrie wie auch für die Umwelt eine wichtige Rolle.

Ein Werkstoff kann entweder energetisch, rohstofflich oder werkstofflich verwertet werden (7).

Beim energetischen Recycling wird Energie aus der Verbrennung von Kunststoffabfällen gewonnen. Der Heizwert von Kunststoffen liegt in etwa bei dem der Steinkohle. Oft ist es ökologisch besser einen beispielsweise stark verschmutzten Kunststoff energetisch zu verwerten als mit ihm hohem Kosten- und Energieaufwand rohstofflich aufzubereiten (1).

Bei der rohstofflichen Verwertung werden Polymere in ihre Grundbausteine zurückgeführt und dann erneut zur Herstellung verwendet (7).

Beim werkstofflichen Recycling von Thermoplasten unterscheidet man zwischen Regranulieren (nur Einsatz von Rezyklat) und Compoundieren (Mischung von Rezyklat mit Neuware). Die Rückführung von Produktionsabfällen in den Verarbeitungsprozess ist bereits Stand der Technik (7).

Polyethylen und Polypropylen haben sehr ähnliche Eigenschaften, da es sich bei beiden Werkstoffen um Polyolefine handelt. Daher können sie in der Nachgebrauchsphase nur umständlich getrennt werden. Oft bestehen Regranulate aus einer Mischung der beiden Kunststoffe. Verunreinigungen oder sortenfremde Materialien können bereits in geringen Mengen die Qualität des Rezyklats erheblich senken (3). PP und PE sind allerdings nicht mischbar Bis zu 5% Verunreinigung aus PP und PE oder umgekehrt wird in der Regel keine Probleme im Mono-Material-Recycling verursachen (10). Bei einer höheren Konzentration verringern sich Eigenschaften beträchtlich. Generell kann maximal der schlechtere Eigenschaftswert der zwei gemischten Polymere erreicht werden. In so einem Fall handelt es sich streng genommen um ein Downcycling.

Eine wichtige Einflussgröße auf die Eigenschaften eines Rezyklats ist die Polymerkettenlänge. Alterungs- und Verarbeitungsprozesse können diese maßgeblich beeinflussen. Durch mehrfach Verarbeitung und Alterung verschlechtern sich demnach die Werkstoffkennwerte. Daher wird beim

Recycling meist Neuware zugemischt und Additive beigemischt. Recycelte Materialien hätten ohne Additive schlechte mechanische Eigenschaften und wenig Anwendungsmöglichkeiten (8).

2. Stand der Technik

Im Anschluss wird ein Überblick über den für das Verständnis dieser Arbeit benötigten Stand der Technik gegeben.

2.1 Alterung

Unter Alterung versteht man nach DIN 55035 die Gesamtheit aller im Laufe der Zeit in einem Material irreversibel ablaufenden chemischen und physikalischen Vorgänge. Man unterscheidet zwischen Alterungsursachen, Alterungsvorgängen und Alterungserscheinungen (11).

2.1.1 Alterungsursachen

Alterungsursachen sind der Grund für die jeweils auftretende Alterung und lassen sich in innere und äußere Ursachen trennen (11).

Bei inneren Ursachen führen thermodynamisch instabile Zustände des Materials zu Alterungsvorgängen. Sie können ohne äußere Alterungsursachen ablaufen. Dazu zählen vor allem innere Spannungen und eine fehlerhafte Mischung der Komponenten (Additive). Ein Grund dafür ist, dass beim Erstarren in einer unterkühlten Schmelze keine Gleichgewichtsstruktur entstehen kann (11).

Von äußeren Ursachen spricht man, wenn die chemisch-physikalischen und mikrobiologischen Einwirkungen der Umgebung auf das Material zu Alterungsvorgängen führen. Dazu gehören eine erhöhte Energiezufuhr durch Wärme oder Strahlung, sowie mechanische oder chemische Beanspruchung (11).

Die für Thermoplaste wichtigste Form der mechanischen Beanspruchung ist das Kriechen oder Relaxieren. Dabei handelt es sich um eine Abnahme der Spannung bei konstanter Dehnung. Im Gegensatz dazu nimmt beim Retardieren die Dehnung bei konstanter Spannung zu. Eine höhere Temperatur führt zu einer erhöhten Beweglichkeit der Moleküle und kann somit reversible wie auch irreversible Schäden hervorrufen (7).

2.1.2 Alterungsvorgänge

Jegliche Prozesse und Abläufe, die während der Alterung stattfinden, werden als Alterungsvorgänge bezeichnet. Sie lassen sich in chemische und physikalische Vorgänge trennen, wobei sie in der Praxis oft gemeinsam auftreten (11).

Chemische Alterungsvorgänge sind definiert als Vorgänge bei denen eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung, der Molekülstruktur und/oder der Molekülgröße des Materials während der Alterung auftritt. Diese Veränderungen lassen sich in 3 Gruppen einteilen (4, 11).

- Änderung des molekularen Aufbaus: Molmassenabbau, Änderung der Molmasseverteilung, Bildung von Verzweigungen und Vernetzungen
- Bildung funktioneller Gruppen
- Abspaltung niedermolekularer Produkte: Depolymerisation, Abspaltung von Seitengruppen

Molmassenabbau tritt beispielsweise durch Kettenspaltung auf. Die Polymerkette spaltet sich an beliebigen Stellen aufgrund eines energiereichen äußeren Angriffs. Sie findet ohne Bildung niedermolekularer Verbindungen statt. Unter Depolymerisation versteht man Monomerbildung vom Kettenende her, wie es z.B. bei Polyoxymethylen (POM) der Fall ist. Bei Polyethylen tritt keine Depolymerisation auf. Chemische Alterungsvorgänge können entweder bevorzugt an der Oberfläche des Fertigteils oder homogen im Bauteil verteilt stattfinden (4, 12).

Unter physikalische Alterungsvorgängen versteht man Vorgänge, die eine Veränderung des Gefüges, des molekularen Ordnungszustandes, des Konzentrationsverhältnisses der Komponenten, der äußeren Form und Struktur oder der messbaren physikalischen Eigenschaften hervorrufen. Beispiele dafür sind das bereits erwähnte Kriechen, die Nachkristallisation oder die Entmischung. Sie bezeichnet den Verlust oder die Wanderung enthaltener Komponenten (z.B. Weichmacher). Unterschiedliche Komponenten können sich in Form von Anhäufungen anlagern, dann an die Oberfläche wandern und sich dort abscheiden. Dabei spricht man auch von Ausblühen oder Ausschwitzen (11).

Ein Grund für physikalische Alterung stellen meist innere Ursachen dar, wie Eigenspannungen, die durch die Abkühlung bei der Herstellung entstehen (4).

Im Vergleich zu den chemischen Vorgängen sind die physikalischen reversibel und können durch Wiederaufschmelzen rückgängig gemacht werden. Meistens findet eine Überlagerung beider statt. Gleiche Alterungsursachen können sowohl physikalische wie auch chemische Effekte hervorrufen (2, 4, 11).

2.1.3 Alterungserscheinungen

Alterungserscheinungen sind sichtbare oder messbare Auswirkungen der Alterungsursachen. Dazu gehören vor allem Rissbildungen. Außerdem können Nachschwindung, Verfärbung, Veränderung des Oberflächenglanzes, Abscheidungen durch Ausschwitzen bzw. Ausblühen die Folge sein. Ebenso können sich messbare Veränderungen der mechanischen, rheologischen, elektrischen oder optischen Eigenschaften, sowie Veränderungen des chemischen Verhaltens oder der Löslichkeit zeigen (11).

Das Ausmaß der Alterung und die Art des Abbauvorganges hängen vom chemischen Aufbau des Werkstoffes, der Wandstärke, den Umgebungsbedingungen und von Zusätzen wie Stabilisatoren, Füllstoffen und Weichmachern ab. Alterung birgt nicht immer eine reine Verschlechterung, sondern unter Umständen auch eine Verbesserung gewisser Eigenschaften. Zum Beispiel kann sich die Verarbeitbarkeit verbessern oder der Elastizitätsmodul erhöhen (2).

2.1.4 Abbau durch Wärme

Wärmezufuhr kann bei allen Kunststoffen zu Kettenspaltung und Vernetzung führen. Der Abbau durch Wärmeeinwirkung nimmt mit steigender Temperatur zu. Die Umgebungsatmosphäre hat großen Einfluss. Besonders eine sauerstoffhaltige Umgebung verstärkt den Kettenabbau. Daher besteht ein großer Unterschied zwischen dem Verhalten in inerter und in oxidativer Atmosphäre (2, 4).

Grundsätzlich werden bei erhöhter Temperatureinwirkung chemische Bindungen in der Hauptpolymerkette aufgespalten. Dies führt zu einer Verringerung der Molmasse und zur Bildung von niedermolekularen Abbauprodukten. Die Molekülbindungen werden dabei durch

wärmeinduzierte Schwingungen der Atome belastet und brechen schließlich. Kettenspaltung tritt zuerst an der energetisch schwächsten chemischen Bindung eines Polymers (4, 12).

Rein thermischer Abbau ist nur bei sehr hohen Temperaturen von Bedeutung. Thermisch aktivierte Kettenspaltung benötigt eine sehr hohe Aktivierungsenergie. Sie ist fast fünfmal höher als die für eine Oxidationsreaktion benötigte Aktivierungsenergie (4).

Eine Langzeiteinwirkung von niedrigen Temperaturen bringt vergleichbare Veränderungen mit einer kurzzeitigen Einwirkung bei hoher Temperatur. Daher kann man Kunststoffe generell bei niedrigen Raumtemperaturen länger einsetzen als bei erhöhten Temperaturen (2).

2.1.5 Abbau durch UV-Licht

Licht wird vom Kunststoff entweder reflektiert, in der Masse gestreut, transmittiert oder absorbiert. Besonders der absorbierte Anteil bewirkt photochemische Veränderungen wie Kettenspaltung, Nachvernetzung und Veränderung oder Bildung neuer funktioneller Gruppen im Molekül. Dieser Vorgang läuft meist über reaktive Zwischenstufen ab. Man unterscheidet Primärvorgänge (UV-Strahlung führt zur Bildung von Zwischenprodukten) und Sekundärvorgänge (Zwischenprodukte reagieren zu stabilen Endprodukten). Strahlung führt dann zu einer Alterung, wenn die vom Polymer aufgenommen durch Strahlung verursachte Energie zur Bindungsspaltung ausreicht (4, 7).

Der Grad der Schädigung hängt von der Lichtempfindlichkeit des Kunststoffs, der Wanddicke, der Intensität und der Wellenlänge der Strahlung und natürlich von den Zusatzstoffen ab. Es kann eine Verringerung der mechanischen Eigenschaften, Versprödung, Glanzverlust und Verfärbung auftreten (4).

Die Energie von UV-Licht hängt von der Wellenlänge ab und beträgt beispielsweise bei 350 nm 343 kJ/mol und reicht somit aus, um viele Bindungen zu spalten (C-C Bindungsenergie 348 kJ/mol). Durch die Absorption von UV-Licht wird ein Molekül stark aktiviert. Es kann die Energie entweder auf ein anderes Molekül übertragen, in einer größeren Wellenlänge (z.B. in Form von Wärme) wieder aussenden oder aber eine photo-chemische Reaktion einleiten. Für eine Reaktion muss die Strahlung absorbiert werden. Je nach chemischer Struktur wird eine andere Wellenlänge absorbiert. Die Energie kann dann innerhalb der Molekülkette weitergeleitet werden und an der schwächsten Stelle angreifen (4).

2.1.6 Abbau durch Sauerstoff (Oxidation)

Wenn Sauerstoff und Wärme kombiniert einwirken, spricht man vom thermo-oxidativem Abbau. Durch die erhöhte Wärmeeinwirkung wird die Oxidationsreaktion beschleunigt. Folgen der Oxidation sind u.a. Veränderung der Viskosität, Dehnbarkeit, Zugfestigkeit sowie Oberflächenrissbildung (7).

Wärme, UV-Strahlung, Scherbeanspruchung und metallische Verunreinigungen können den Abbau durch Oxidation einleiten. Dies geschieht durch die Bildung freier Radikale (7).

Die Oxidation wird bestimmt durch die Oxidantien (Sauerstoff, Luft, etc.), die Art der Belastung (thermisch, mechanisch, etc.) und durch das Vorhandensein von Katalysatoren, wie z.B. Kupfer oder Messing, beschleunigt (4).

Die physikalische Alterung durch Oxidation führt zur Kurzkettenkristallisation. Die durch Kettenspaltung an der Oberflächenschicht der Lamelle gebildeten Kettensegmente lagern sich an der

Lamellenstruktur an. Der Anstieg der Kristallinität kann mit der Bildung Carbonyl, Vinyl und Hydroxyl verbunden werden. Sie werden in den amorphen Phasen gebildet und ersetzen die C-H-Verbindung (4).

Beim chemischen Abbau durch Oxidation treten drei Mechanismen auf, die gleichzeitig ablaufen können: Kettenspaltung, Kettenvernetzung und Kettenverzweigung. Meist dominiert ein Mechanismus. Welcher das ist hängt vom Aufbau des Kunststoffes, den Oxidantien und der Art der Belastung ab (4).

Während der Oxidation findet eine Radikalkettenreaktion statt, die sich in drei Reaktionen teilen lässt (4, 13).

- Initiierungsreaktion (Kettenstart)
- Abbau durch Kettenfortpflanzung und -verzweigung
- Abbruchreaktion

Kettenstart: $R-H, R-R \rightarrow R\bullet$

Bei der Initiierungsreaktion findet die Bildung der freien Primärradikale statt. Hohe Energie spaltet die Kette des Polymermoleküls (RH, RR) und es bilden sich Makroradikale($R\bullet$).

Kettenfortpflanzung: $R\bullet + O_2 \rightarrow ROO\bullet$
 $ROO\bullet + RH \rightarrow ROOH + R\bullet$

An der freien Bindung des Makroradikals lagert sich Sauerstoff an. Es entsteht ein Makroalkylperoxyradikal ($ROO\bullet$). Dieses reagiert mit weiteren Polymermolekülen. Dabei entsteht ein Wasserstoffperoxid ($ROOH$) und ein weiteres Makroradikal.

Kettenverzweigung: $ROOH \rightarrow RO\bullet + \bullet OH$
 $2 ROOH \rightarrow RO\bullet + ROO\bullet + H_2O$
 $RO\bullet + RH \rightarrow ROH + R\bullet$
 $\bullet OH + RH \rightarrow H_2O + R\bullet$

Die Wasserstoffperoxide zerfallen zu Radikalen ($RO\bullet, \bullet OH$), wodurch es zur Verzweigung der Kettenreaktion und der Vermehrung der Radikale kommt. Die Radikale können die Wasserstoffatome in der Hauptkette des Polymermoleküls angreifen und die Reaktion fortpflanzen.

Kettenabbruch: $R\bullet + R\bullet \rightarrow R-R$
 $R\bullet + RO\bullet \rightarrow R-O-R$

Die verschiedenen Radikale reagieren zu inaktiven Produkten. Rekombination zweier Makroradikale kann zur Vernetzung führen. Die wesentlichen Abbauprodukte sind Alkohole, Ester, Carbonsäure und Ketten mit Carbonylgruppen (4, 13).

Dies führt letztendlich zu einer Fragmentierung der Makromolekülketten, die zur Versprödung und dem Zerfall des Kunststoffes führt (12).

Die Reaktion ist zu Anfang langsam und wird dann durch die Zunahme an Hydroperoxiden und deren Zerfall beschleunigt. Die Zersetzung ist umso schneller, je mehr Radikale vorhanden sind. Die Reaktion läuft autokatalytisch ab und wird daher auch als Autooxidation bezeichnet. Durch die eingeschränkte Mobilität der Peroxide und Makroradikale handelt es sich um eine heterogene Oxidation. Die Oxidation erfolgt daher in festem Kunststoffen inhomogen und breitet sich von leicht

oxidierbaren stellen aus. Hat die Oxidationsreaktion einmal eingesetzt, setzt sie sich auch bei der Lagerung fort (4, 14).

Weiters treten Kettenspaltungen bevorzugt an Seitenketten und tertiären C-Atomen auf, da dort die Bindungsenergie niedriger ist. Daraus folgt, dass das verzweigte PE-LD oxidationsempfindlicher ist als PE-HD (12).

2.1.7 Abbau bei Polyethylen

Während der Verarbeitung herrschen gänzlich andere Bedingungen als während dem Gebrauch. Der Kunststoff wird wesentlich höheren Temperaturen ausgesetzt. Dabei befindet er sich im Schmelzzustand in einer sauerstoffarmen Umgebung. Im Gegensatz dazu liegt er im Gebrauch in einem festen Zustand mit Sauerstoffüberschuss vor (2).

Während der Verarbeitung tritt vor allem Abbau aufgrund mechanischer, thermischer und thermooxidativer Belastung auf. Mehrmalige Verarbeitung schädigt den Kunststoff, da er bei jedem Verarbeitungsprozess Alterungsursachen ausgesetzt ist. Beispielsweise wird bei der Extrusion Sauerstoff, der zwar nur in geringen Mengen vorhanden ist, gleichmäßig in der Schmelze verteilt. PE-Pulver enthält zwangsläufig mehr Sauerstoff als Granulat, der bei der Extrusion in den Kunststoff eingebracht wird und zu einer früheren Oxidation führen kann (2, 15).

PE neigt bei niedrigen Temperaturen (< 250 °C) zur Vernetzung und bei hohen Temperaturen (> 350 °C) zu Kettenspaltung. Die genaue Übergangstemperatur ist von diversen Einflussfaktoren abhängig (16).

Während der Verarbeitung des PE-HD tritt Kettenspaltung auf. Die langen Ketten können aufgrund der hohen Scherbeanspruchung gespalten werden. Wenn wenig Sauerstoff anwesend ist, verzweigen oder vernetzen sich die Makroradikale wieder. Ist allerdings ein Sauerstoffüberschuss der Fall, reagiert dieser mit den Makroradikalen und bewirkt ein Fortschreiten der Kettenspaltung (17, 18). Bei mehrmaliger Verarbeitung dominiert anfangs die Kettenverzweigung. Erst nach 30 Verarbeitungen nimmt die Kettenspaltung überhand. Kettenvernetzung tritt erst sehr spät nach ca. 60 Verarbeitungen auf. Hierbei bewirkt die Kettenspaltung eine Molmassenänderung. Bei Kettenverzweigung und -vernetzung bleibt die Molmasse nahezu gleich (19).

2.2 Stabilisatoren

Stabilisatoren oder Alterungsschutzmittel schützen den Kunststoff vor Abbau durch schädliche Einflüsse wie Temperatur, Licht oder Sauerstoff und werden diesem in geringen Mengen beigelegt. Sie sollen dabei möglichst lange wirksam sein und die Alterung dabei bestmöglich verhindern oder verlangsamen (4).

An Stabilisatoren werden neben ihrer Alterungsschutzfunktion noch eine Menge anderer Anforderungen gestellt. Darunter zum Beispiel problemlose Verarbeitbarkeit, Verträglichkeit mit dem Kunststoff selbst und mit allen anderen Zusatzstoffen, keine Nebenerscheinungen wie Verfärbung oder Geruch des Fertigproduktes und hohe Lagerstabilität, um nur einige zu nennen (4).

Generell lassen sich zwei Hauptgruppen unterscheiden, die Stabilisierung gegen thermooxidativen Abbau und gegen photooxidativen bzw. lichtinduzierten Abbau. Stabilisatoren können nur nahe ihrer Umgebung wirken. Das heißt Oxidationsstabilisatoren müssen homogen verteilt sein und UV-

Schutzmittel sollten nahe der Bauteiloberfläche sein. Bei der Kombination zweier Stabilisatoren ist eine erwünschte Erscheinung der Synergismus. Hierbei ist die kombinierte Wirkung größer als die Summe der einzelnen Effekte. Die Auswahl des konkreten Stabilisatorgemisches wird meist getroffen. Durch Erfahrungswerte kann jedoch der gewünschte Effekt gut vorhergesagt werden (4).

2.2.1 Antioxidantien

Oxidationsstabilisatoren, oder Antioxidantien, wirken dem thermo-oxidativem Abbau entgegen. Stabilisatoren können die Initiierungsreaktion des Oxidationsprozesses allerdings nicht verhindern. Sie greifen erst während der anschließenden Kettenreaktion ein. Antioxidantien fangen die reaktiven Radikale ab oder binden den reaktiven Peroxidsauerstoff. So bringen sie Kettenfortpflanzungsreaktion zum Abbruch und unterdrücken die Verzweigung der Kettenreaktion. Während dieser Tätigkeiten werden Oxidationsstabilisatoren irreversibel verbraucht. Man unterscheidet je nach Wirkprinzip zwischen primären und sekundären Antioxidantien. Meistens werden sie jedoch gemeinsam verwendet um eine synergistische Wirkung zu erhalten (4).

2.2.1.1 Primäre Antioxidantien

Primäre Antioxidantien reagieren mit den sauerstoffhaltigen Makroradikalen, die bei der Oxidation entstehen. Die sehr reaktiven Radikale werden entweder zu inaktiven oder nur wenig reaktiven Verbindungen umgewandelt. Dies bewirkt einen Abbruch der Radikalkettenreaktion. Man nennt sie daher auch Radikalfänger (4).

Zu den primären Antioxidantien zählen u.a. sterisch gehinderte Phenole, sterisch gehinderte Amine und aromatisierte Amine (4, 7).

Phenolische Antioxidantien sind die meistverwendeten Oxidationsstabilisatoren. Sie wandeln die reaktiven Peroxydradikale in stabile Phenoxylradikale um und stoppen so die Kettenfortpflanzung. Die Radikale greifen den Wasserstoff des Phenols an und lassen sich so binden. Somit wirkt das Phenol als kettenabrechender Akzeptor. Bei dieser Reaktion können farbige Verbindungen (Chinone) entstehen. Durch die synergistische Wirkung mit Phosphiten kann eine Verfärbung unterbunden werden. Der Haupteffekt ist eine sehr gute thermisch-oxidative Langzeitstabilität. Die mechanischen Materialeigenschaften bleiben lange Zeit konstant und fallen dann sprunghaft ab (4).

Sterisch gehinderte Amine (en: Hindered- Amine Stabilizers - HAS) sind sehr gute Langzeitstabilisatoren sowohl gegen thermisch-oxidativen und lichtinduzierten Abbau. Sie bilden Nitroxylradikale und fangen damit Alkylradikale. Im Gegensatz zu phenolischen Antioxidantien verschlechtern sich die Materialeigenschaften kontinuierlich. Ursprünglich wurden sterisch gehinderte Amine nur als Lichtschutzmittel eingesetzt, werden aber jetzt in Polyolefinen auch als Antioxidantien verwendet (4).

Die Wirkung der aromatischen Amine erfolgt über die Abgabe von Wasserstoffatomen. Sie können allerdings zu Verfärbungen führen und werden daher nur in mit Ruß stabilisierten Elastomeren verwendet (4).

Primäre Antioxidantien können auch zu einer gewissen Prozessstabilisierung während der Verarbeitung beitragen. Daraus folgt, dass wenn der Kunststoff nicht ausreichend prozessstabilisiert ist, der Stabilisator für den Langzeitgebrauch aufgebraucht wird (4).

Niedermolekulare phenolische Verbindungen sind im Schmelzzustand flüchtig und nicht sehr wirkungsvoll. Es kann also sein, dass man bei Messungen der Oxidationsinduktionszeit oder -temperatur (OIT) keine eindeutigen Aussagen über die Stabilisierung erhält. Bei hochmolekularen Antioxidantien wie HAS korreliert die Konzentration gut mit Messergebnissen der OIT (2).

2.2.1.2 Sekundäre Antioxidantien

Sekundäre Antioxidantien reagieren mit Hydroperoxid ohne sich dabei in Radikale zu zersetzen. Zu ihnen zählen Phosphite, Phosphonite und Thioverbindungen. Im Vergleich zu primären Oxidationsstabilisatoren sind sekundäre für einen kurzzeitigen Einsatz bei hoher Temperatur gedacht. Aus diesem Grund werden Phosphite und Phosphonite hauptsächlich für die Verarbeitung als Prozessstabilisatoren verwendet. Sie werden hauptsächlich in Kombination mit primären Antioxidantien eingesetzt und daher auch als Costabilisatoren oder Synergisten bezeichnet. Beispielsweise bewirken sie während der Verarbeitung einen langsameren Verbrauch der phenolischen Antioxidantien (2, 7, 15).

Sie bauen das Hydroperoxid zu nicht radikalischen Substanzen ab und entziehen sie somit der Reaktion. Das verzögert den Verbrauch der primären Antioxidantien. Bei der Reaktion mit dem Hydroperoxid oxidiert das Phosphit zu Phosphat. Sie werden ebenfalls irreversibel verbraucht. Phosphite und Phosphonite haben dabei eine gute Wirkung auf den Farberhalt (4).

Bei einer Mischung aus phenolischen und phosphorhaltigen Stabilisatoren ist der enthaltene Phosphoranteil ausschlaggebend für die OIT-Ergebnisse. Phosphite und Phosphonite bewirken dabei hohe Werte, da sie bei höheren Temperaturen aktiv sind. Bei normalen Gebrauchstemperaturen sind sie jedoch weniger effektiv (2, 15).

2.2.2 Lichtstabilisatoren

Alle heutzutage eingesetzten Kunststoffe benötigen Lichtschutzmittel. Einzige Ausnahme stellen Verpackungsmaterialien dar, da ihr Einsatz nur von kurzer Dauer ist (4).

Es gibt verschiedene Möglichkeiten einen Kunststoff vor Licht zu schützen. Eine deckende Pigmentierung bietet durch den Ausschluss von Licht Schutz (z.B. Ruß). UV-Absorber wie Benzophenone oder Benzotriazole filtern die UV-Strahlung aus. UV-Quencher deaktivieren angeregte Moleküle. Freie Radikale werden durch Radikalfänger oder Hydroperoxydzer-setzer wie sterisch gehinderte Amine und Hydroxylamine abgefangen (4, 7).

UV-Absorber absorbieren die schädliche UV-Strahlung und wandeln sie in unschädliche Wärme um. Wenn sie auch Licht aus dem sichtbaren Bereich absorbieren, tritt eine unerwünschte Verfärbung auf. Deswegen zeigen sie in diesem Bereich eine verringerte Absorption. UV-Absorber benötigen eine Absorptionstiefe. Daher sind sie nicht für dünne Produkte wie Folien geeignet (7).

UV-Quencher leiten die aufgenommene Energie in Form von Wärme oder langwelliger Strahlung ab und verhindern so die Abbaureaktion. Hier ist die Bauteildicke egal. Wichtigster Vertreter sind die Nickelchelate, die auch bei PE-HD sehr wirksam sind (4, 7).

Sterisch gehinderte Amin-Lichtstabilisatoren (en: Hindered-Amine Light Stabilizers - HALS) wirken als Radikalfänger oder Hydroperoxydzer-setzer. Die Schichtdicke ist egal für die Wirksamkeit, daher sind HALS auch für die Anwendung in Folien und Fasern geeignet. Photooxidation wird im Vergleich zu UV-Absorbern und Quenchern nicht verhindert, sondern nach Einsetzen der Reaktion verlangsamt

bzw. gestoppt. Durch die Reaktion mit Radikalen werden HALS irreversibel verbraucht. Wenn die Konzentration an der Oberfläche abnimmt, diffundieren Additivmoleküle aus der Matrix nach. Man unterscheidet zwischen niedrig- und hochmolekulare HALS-Verbindungen. Hochmolekulare Verbindungen wirken auch gegen thermo-oxidativen Abbau. Sie sind sehr extraktions- und migrationsbeständig. HALS verhalten sich synergistisch mit UV-Absorbern (4, 7).

2.2.3 Stabilisierung von Polyolefinen

Die genaue Auswahl der geeigneten Stabilisatoren wird für einen Kunststoff empirisch und auf Grund von Erfahrungswerten getroffen. Es sollte immer mindestens ein Antioxidans und ein Lichtschutzmittel in der Mischung enthalten sein (2).

Für die Prozess- und Langzeitstabilisierung werden bevorzugt sterisch gehinderte Phenole eingesetzt. Phenol/ Phosphit Kombinationen zeigen einen synergistischen Effekt während der Verarbeitung. Für den Lichtschutz wird eine Kombination aus hoch- und niedermolekularen HALS eingesetzt (4).

Polyolefine sind ohne Antioxidantien nur begrenzt einsatzfähig. Übliche Formulierungen des PE-LD weisen wenig bis gar keine Antioxidantien oder Lichtschutzmittel auf, da es nur sehr kurzlebig eingesetzt wird (7).

2.3 Lebensdauerprüfung

Die Lebensdauer eines Kunststoffs lässt sich auf verschiedene Arten überprüfen. Sie ist je nach Einsatzgebiet und die dafür ausschlaggebende Eigenschaft unterschiedlich definiert. Wichtig für die Überprüfung ist, dass die geprüfte Eigenschaft entweder direkt der für Lebensdauer ausschlaggebenden Eigenschaft entspricht oder mit dieser in einem eindeutigen Zusammenhang steht. Außerdem muss festgelegt werden, ab welchem Wert die Gebrauchstauglichkeit beendet ist (4).

Für Überprüfung kann man entweder eine Simulation der Praxisbedingungen anwenden, eine zeitraffende Prüfung mit anschließender Extrapolation verwenden, sich die Energie-Äquivalenzregel zu Nutze machen oder eine Parallelalterung mit einer Vergleichs- oder Referenzsubstanz durchführen. Bei der Simulation der Praxisbedingungen wird der zu prüfende Kunststoff den gleichen Bedingungen wie beim Gebrauch ausgesetzt. Das kann sehr lange dauern, liefert dafür jedoch die tatsächliche Lebensdauer. Die zeitraffende Prüfung ist wesentlich schneller, da der alterungsverursachende Faktor erhöht wird. Mittels Extrapolation nach Arrhenius lassen sich Aussagen über die Lebensdauer bei Gebrauchstemperatur treffen. Diese Methode stößt allerdings schnell an ihre Grenzen, siehe Kapitel 2.3.2.1. Die Energie-Äquivalenzregel wird bevorzugt auf strahlungsbedingte Alterung angewendet. So entspricht eine kurzzeitige Xenonbogen-Bestrahlung einem mehrjährigen Außeneinsatz. Bei der Parallelalterung wird die Alterung der Probe mit der Alterung eines Referenzmaterials mit bekannten Eigenschaften verglichen (4).

Die Wirkung von Antioxidantien wird im Allgemeinen mit der Ofenalterung überprüft (4).

2.3.1 Ofenalterung

Die Ofenalterung ist das wichtigste Verfahren zur Beurteilung der thermo-oxidativen Langzeitbeständigkeit eines Polymers. Sie zählt zu den zeitraffenden Methoden. Die Temperatur

kann bis kurz unterhalb des Schmelzbereichs erhöht werden. Alterungsöfen müssen eine Belüftung besitzen, damit eine Beeinflussung durch gasförmige Zersetzungsprodukte verhindert werden kann.

Für Alterungsuntersuchungen werden die Proben bei mindestens drei verschiedenen Temperaturen gelagert. Die höchste Temperatur ist dabei so zu wählen, dass der Eigenschaftsgrenzwert erst nach mind. 100 h eintritt. Bei der niedrigsten Temperatur darf der Grenzwert erst nach 5000 h eintreten. Die niedrigste Temperatur sollte aber nicht mehr als 25 °C über dem Temperatur-Index liegen, siehe Kapitel 2.3.2.1 (4).

Die Ofenalterung ist nicht optimal für die Lebensdauervorhersage. Sie ist aber ein gutes Mittel um Kunststoffe zu vergleichen. Oftmals führt die Ofenalterung zu keinem linearen Zusammenhang zwischen dem Eigenschaftsabfall und der Temperatur. So können nur schwer Extrapolationen nach Arrhenius gemacht werden (4).

Bei der Ofenalterung haben die Probendicke, äußere Belastungen, sowie Luft- oder Medienströmung der Umgebung einen großen Einfluss auf das Ergebnis (14).

Für PE-HD wird oft das Auftreten von sprödem Bruch als Prüfkriterium verwendet. Die Ofenalterung findet meist bei 120 °C als Maximaltemperatur statt (4).

2.3.2 Lebensdauervorhersage

Führt man eine beschleunigte Lebensdaueruntersuchung durch, kann man mit den gewonnenen Werten eine Aussage über das Verhalten bei nicht beschleunigten Bedingungen machen. Aufgrund der komplexen chemischen Reaktion und deren Überlagerung mit physikalischen Effekten ist es jedoch kaum möglich exakte Vorhersagen zu treffen (4).

Bei beschleunigten Untersuchungen werden ein oder mehrere Alterungsfaktoren gegenüber den Anwendungsbedingungen erhöht. Es wird die Änderung der relevanten Eigenschaft in Abhängigkeit von Zeit und dem alterungsfördernden Faktor (z.B. Temperatur) betrachtet. Am wünschenswertesten für eine korrekte Vorhersage ist eine lineare Abhängigkeit der Eigenschaftsänderung vom alterungsfördernden Faktor. Da die Reaktion aber sehr komplex sind, ist dies nur selten der Fall (4).

Um die Wirkung der Stabilisatoren zu überprüfen werden die Kunststoffe in Wärmeschränken oder Öfen gelagert und anschließend geprüft, ob und wie sich die Eigenschaften verändert haben. (14, S.120) Oft sind das nur kurze Messzeiten. Ein Rückschluss auf die Lebensdauer bei Gebrauchstemperaturen ist nur bedingt möglich. Generell gilt, dass Lebensdauervorhersagen nur in einem begrenzten Temperaturbereich, max. 40 °C, und niemals über physikalische Umwandlungen hinaus gültig sind. Aus diesem Grund sollten die Prüfbedingungen möglichst nah an den Gebrauchsbedingungen gewählt werden (4).

2.3.2.1 Arrhenius

Alle zurzeit verwendeten Modelle zur Vorhersage der Lebensdauer beruhen auf der Arrhenius Gleichung. Die Arrhenius-Gleichung in (2-1) beschreibt die Temperaturabhängigkeit von einfachen Reaktionen und physikalischen Vorgängen. Voraussetzung ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit exponentiell mit der Temperatur ansteigt. Dabei ist k die Reaktionsgeschwindigkeit, T die Temperatur, A eine Konstante, R die allgemeine Gaskonstante und E die Aktivierungsenergie, die für Reaktion nötig ist (4).

$$k(T) = A * e^{\frac{-E}{RT}} \quad (2-1)$$

Sobald komplexere und vor allem kombinierte Vorgänge stattfinden, ist die Arrhenius-Gleichung zweifelhaft. Oft ist der Verlauf dann nicht mehr exponentiell. Daher ist eine Voraussetzung für die Anwendung das Vorhandensein einer dominierenden Reaktion mit einer entsprechenden exponentiellen Abhängigkeit der Alterungsgeschwindigkeit von der Temperatur (4).

Für die Arrhenius-Auftragung werden Proben in Wärmeschränken bei mindestens drei verschiedenen Temperaturen gelagert. Es wird die Zeit ermittelt bei der ein definierter Grenzwert erreicht wird. Diese Werte werden in ein Diagramm eingetragen. Auf der y-Achse wird die Wärmelagerungszeit logarithmisch aufgetragen. Auf der x-Achse wird die Temperatur als 1/K aufgetragen. Um von Celsius auf Kelvin zu kommen werden 273,15 dazu addiert. Davon der Kehrwert ergibt Gleichung (2-2).

$$1/K = \frac{1}{T[^\circ C] + 273,15} \quad (2-2)$$

Dabei sollte sich eine gegen 1/K abfallende Gerade zeigen (4). Somit ergibt sich die Arrhenius-Auftragung, auch Temperatur-Zeit-Kurve genannt, wie in Abbildung 2.1 dargestellt.

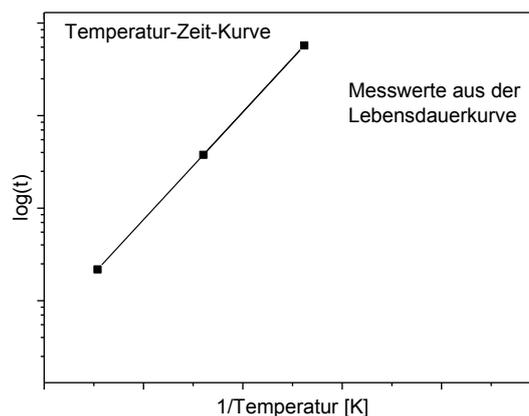


Abbildung 2.1 Arrhenius Auftragung

Mittels dieser Auftragung kann man nun zu niedrigeren Temperaturen hin extrapolieren. Aber wie bereits erwähnt, darf dies nur in einem sehr kleinen Temperaturbereich erfolgen und keinesfalls über Umwandlungsvorgänge hinaus, da das Verhalten im teilkristallinen oder amorphen Zustand sehr unterschiedlich ist (4).

Als Temperatur-Index bezeichnet man den Schnittpunkt der extrapolierten Temperatur-Zeit -Kurve mit einer festgelegten Zeitgrenze (üblicherweise 20000 h) (2).

3. Versuchsvorbereitung

Die für die Probenvorbereitung verwendeten Maschinen und Materialien befinden sich im Institut für Werkstoffwissenschaften und Werkstofftechnologie der TU-Wien. Die jeweiligen Maschinendaten wurden der Homepage entnommen (20).

3.1 Messmethoden

Im Folgenden werden alle für diese Versuchsreihe angewendeten Messmethoden erklärt und näher beschrieben.

Es ist zu beachten, dass Degradation nicht homogen im Material verteilt sein muss, sondern meistens vermehrt an der Oberfläche auftritt. Bei physikalisch-chemischen Messmethoden können die Ergebnisse je nach Probenentnahme (oberflächennah oder nicht) unterschiedlich sein. Mechanische Eigenschaften stehen nicht in einem unmittelbaren Zusammenhang zur Oberflächenschädigung.

3.1.1 Optische Prüfung

Für die optische Prüfung gibt es kein festgelegtes oder genormtes Messverfahren. Meistens findet nur ein visueller Vergleich mit Bezugsproben statt und danach eine empirische Einordnung mittels Vergleichsskalen (4).

Die Sichtprüfung ist eine schnelle Prüfung und sollte zu Beginn aller weiterfolgenden Prüfungen stattfinden. Folgende wichtige Merkmale lassen sich mit einer Sichtprüfung erkennen: Geometrieänderungen, Oberflächeneigenschaften (wie Rauheit, Glanzgrad, Verfärbung, Eintrüben, usw.), Fehlstellen (Risse, Bruchstellen), etc. Im Rahmen dieser Arbeit findet keine mikroskopische Prüfung oder Farbprüfung mit einem Messgerät statt (21).

3.1.2 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie wird genutzt um sowohl unbekannte Proben zu identifizieren, als auch bekannte Substanzen zu quantifizieren. Sie liefert direkte Information über die Molekülstruktur. Dabei werden die Absorptionsspektren von Proben im Bereich der mittleren Infrarotstrahlung (MIR) gemessen. Das MIR-Spektrum umfasst den Bereich zwischen 4000 und 400 Wellenzahlen (cm^{-1}), das entspricht einer Wellenlänge von 2,5 μm bis 50 μm (7, 21).

Das Polymer wird durch Absorption der IR-Strahlung zu Molekülschwingungen angeregt. Jedes Molekül weist bei unterschiedlichen Wellenlängen charakteristische Schwingungen auf. Man unterscheidet hier zwischen Valenzschwingung (Änderung der Bindungsabstände) und Deformationsschwingung (Änderung der Bindungswinkel). Die Schwingungen können auch funktionellen Gruppen zugeordnet werden (21).

Die absorbierte Energie kann entweder über Transmission oder Reflektion gemessen werden. Es wird jeweils die Intensität des Lichts vor dem Durchdringen bzw. Reflektieren einer Probe und danach gemessen. Häufig wird anstatt der Transmission auch die Absorption angegeben, also der Teil des Lichts, der in der Probe absorbiert wird. Es handelt sich um keine Materialkonstanten, sondern die Werte können sich mit der Dicke der Probe ändern (1, 21).

Heutzutage werden nur mehr die Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie (FTIR Spektroskopie) verwendet. Hierbei wird das gesamte Spektrum mit einem Interferogramm erfasst. Das Funktionsprinzip ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Die Hauptbestandteile sind ein fester Spiegel, ein beweglicher Spiegel und ein Strahlenteiler. Der Strahlenteiler spaltet das Licht in zwei gleiche Teile auf, wovon einer zum festen und einer zum beweglichen Spiegel läuft. Nach der Reflexion in den Spiegeln werden sie im Strahlenteiler wieder vereinigt und durchlaufen die Probe bis zum Detektor. Sind die Abstände der beiden Spiegel vom Strahlenteiler gleich groß, treten nur konstruktive Interferenzen auf. Es wird das maximale Signal (Weißlichtsignal) gemessen. Wird der bewegliche Spiegel ausgelenkt, treten destruktive Interferenzen auf und das Signal fällt schnell ab. Das Messergebnis ist eine Funktion der Intensität des Signals gegen die Wellenlängendifferenz, verursacht durch den beweglichen Spiegel, und wird Interferogramm genannt. Durch eine diskrete Fourier-Transformation dessen erhält man das Transmissionsspektrum (21, 22).

Meistens wird in Transmission gemessen. Dafür wird zuerst ein Leerspektrum ohne Probe erstellt. Das anschließend erstellte Probenspektrum wird durch das Leerspektrum dividiert (21).

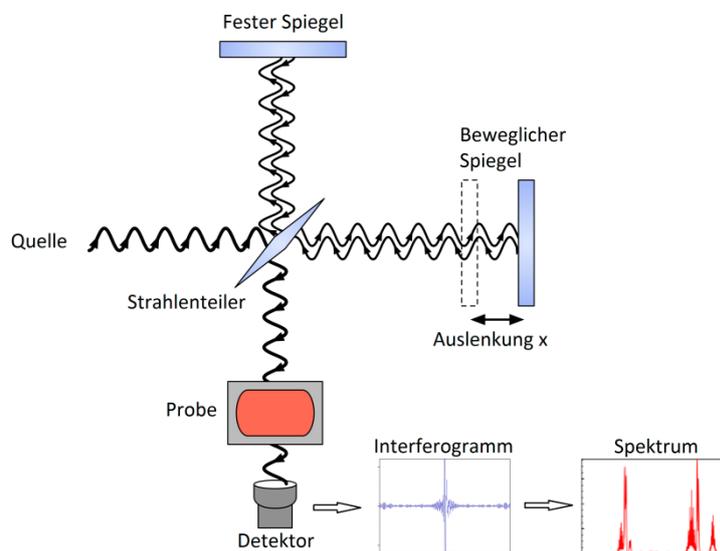


Abbildung 3.1 FTIR Spektroskopie (22)

In Tabelle 3.1 sind die charakteristischen Banden für PE aufgelistet. In Abbildung 3.2 sieht man ein typisches FTIR-Spektrum von Polyethylen. Man kann den Peak der Banden für die CH Valenzen und Deformationen deutlich erkennen.

Tabelle 3.1 Werkstoffspezifische Banden für PE (6, 19)

Wellenzahl cm^{-1}	Bezeichnung
3000-2800	CH-Valenz, CH_2 -Valenz, CH_3 -Valenz
1500-1400	CH-Deformation, CH_2 -Deformation
1390-1370	CH_3 Deformation

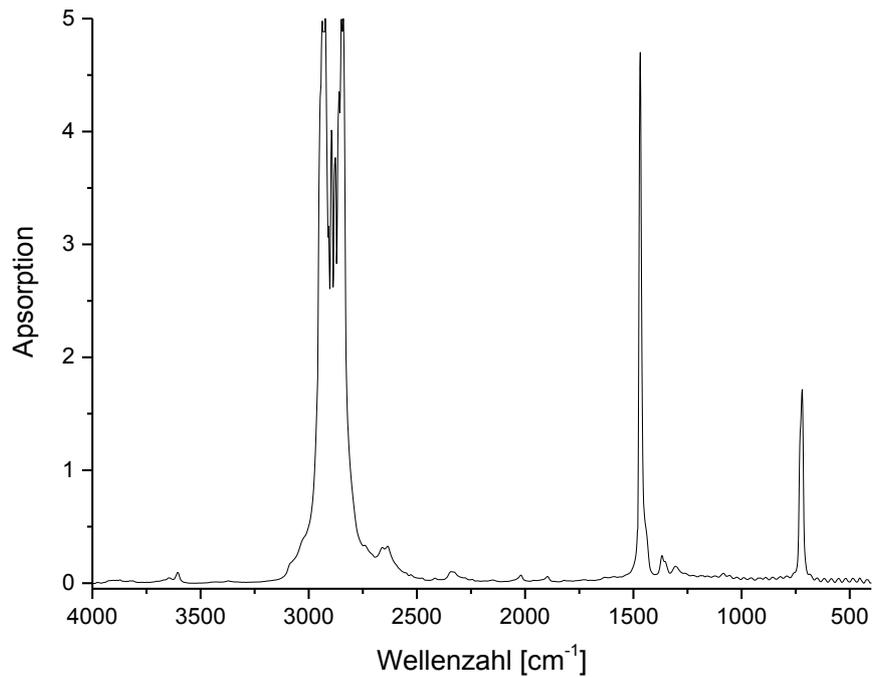


Abbildung 3.2 FTIR Spektrum in Absorption von Polyethylen

Die FTIR Spektroskopie bietet eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten. Sowohl chemische Reaktionen wie physikalische Umwandlungen können sichtbar gemacht werden. Dies geschieht über die Bildung, das Verschwinden oder Verschieben von Absorptionsbanden. Meistens wird die FTIR Spektroskopie verwendet um entweder den Grad der Stabilisierung oder der Alterung zu überprüfen (4).

Collins erstellt in (23) und (24) mittels FTIR Spektroskopie eine Ausgleichsgerade für die Konzentration von Irganox 1010 in PE und PP. Dafür werden die charakteristische Ester Carbonyl Bande hergenommen. In Tabelle 3.2 sind alle Banden angeführt, die für die Ausgleichsgerade analysiert werden. Die verwendete Referenzbande für Polypropylen liegt streng genommen außerhalb des mittleren IR-Spektrums, dass von 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} reicht.

Tabelle 3.2 Zur Auswertung verwendete Banden in (23, 24)

Wellenzahl	Peak	Bandenbezeichnung	
$1706\text{ cm}^{-1} - 1775\text{ cm}^{-1}$	1745 cm^{-1}	Irganox 1010, Carbonyl Ester	A_{Irg}
$1981\text{ cm}^{-1} - 2108\text{ cm}^{-1}$	2019 cm^{-1}	PE Referenzbande	A_{Ref}
$4010\text{ cm}^{-1} - 4097\text{ cm}^{-1}$	4062 cm^{-1}	PP Referenzbande	A_{Ref}

Die Ausgleichsgerade wird nach Gleichung (3-1) erstellt. Dabei ist M die Kalibrierungskonstante und N der Ordinatenabschnitt.

$$wt \% \text{ Irganox 1010} = M * (A_{Irg}/A_{Ref}) + N \quad (3-1)$$

Eine andere Methode ist die stabilisatorspezifischen Banden nicht auf eine Referenzbande, sondern über die Dicke der Proben zu normieren, wie es Ruvolo-Filho in (8) macht.

Wenn ein Kunststoff wie Polyethylen Oxidation ausgesetzt ist, bilden sich Abbauprodukte. Einige von diesen sind in Tabelle 3.3 angeführt.

Tabelle 3.3 Typische Banden bei der Oxidation (4)

Wellenzahl cm^{-1}	Bezeichnung
3200-3700	Hydroperoxide, Hydroxylgruppen
1790	Carbonyl, Carbonsäure
1763	Carbonyl, Ester
1728	Carbonyl, Aldehyd
1715	Carbonyl, Ketone
1705	Carbonyl, Säuren

Der Grad der Oxidation kann mit Hilfe dieser Banden über den Oxidationsindex angegeben werden. Dabei handelt es sich um den Quotient aus den Flächenintegralen der Absorptionsbanden für Carbonyl von 1650 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} und der Banden der Methyl- und Methylengruppen zwischen 1420 cm^{-1} und 1550 cm^{-1} . Für Polyolefine kann auch der Carbonylindex angegeben werden. Hier wird der Quotient aus der Carbonylbande und der werkstoffcharakteristische Bande gebildet (4, 25).

Verwendetes Gerät:

Brucker - Tensor 27 (20)

Programm der FT-IR-Messung:

Transmission, Wellenzahl 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} , Auflösung 4 cm^{-1} , 32 Messungen

Probenpräparation:

Für die FTIR-Messungen werden Proben der Dicke $120 \mu\text{m}$ und $400 \mu\text{m}$ verwendet. Die Probe wird zwischen zwei Magnetplättchen eingeklemmt und so in das Gerät eingespannt. Die Plättchen haben Löcher mit einem Durchmesser von 2 mm und 1 mm . Die $400 \mu\text{m}$ dicken Schnitte sind nötig, da die Proben wegen ihrer Spritzgussform nur mehr max. 2 mm breit sind. Aus diesem Grund wird nur das kleinere Loch für diese Messungen verwendet. Hier weist das Spektrum allerdings im Bereich der kleinen Wellenzahlen Wellen auf, wenn die Probe nicht dick genug ist, wie in Abbildung 3.2 am rechten Rand zu sehen ist.

Auswertung:

Um die verschiedenen Spektren unterschiedlicher Dicke vergleichen zu können werden alle untersuchten Banden durch eine werkstoffcharakteristische Bande dividiert. Für PE ist diese Bande bei 2020 cm^{-1} , sie wird von 1980 cm^{-1} bis 2080 cm^{-1} berechnet. Für Polypropylen, das im Nachgebrauchskunststoff enthalten ist, wird die Bande von 3105 cm^{-1} bis 3245 cm^{-1} genommen.

3.1.3 Thermische Methoden

Mit den Methoden der thermischen Analyse lässt sich ein Werkstoff bezüglich seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften charakterisieren. Man kann entweder ein Inertgas oder ein Reaktionsgas verwenden (7).

3.1.3.1 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (en: Differential scanning calorimetry - DSC) ist die am häufigsten verwendete Methode der thermischen Analysen bei Kunststoffen. Mit ihr lassen sich verschiedenste Erscheinungen und Eigenschaften eines Polymers beobachten. Dazu gehören physikalische Umwandlungen, chemische Reaktionen, Oxidationsstabilität und Wärmekapazität. DSC

ist ein thermoanalytisches Verfahren, bei dem der Wärmestrom einer Probe und einer Referenz, die dem gleichen kontrollierten Temperaturprogramm ausgesetzt sind, verglichen werden. Diese Differenz wird dann als Funktion von Zeit oder Temperatur aufgetragen. Referenz- und Probenziegel sind dabei baugleich (26).

Bei einem exothermen Peak, wird Wärme freigesetzt (Kristallisation, Oxidation). Der Wärmestrom der Probe ist größer als der des Referenzziegels. Bei einem endothermen Peak ist der Wärmestrom der Probe geringer als der der Referenz. Wärme wird aufgenommen (Schmelzen). Die Basislinie ist der Teil der DSC-Kurve, wo keine Reaktionen oder Umwandlungen stattfinden, siehe Abbildung 3.3 (26).

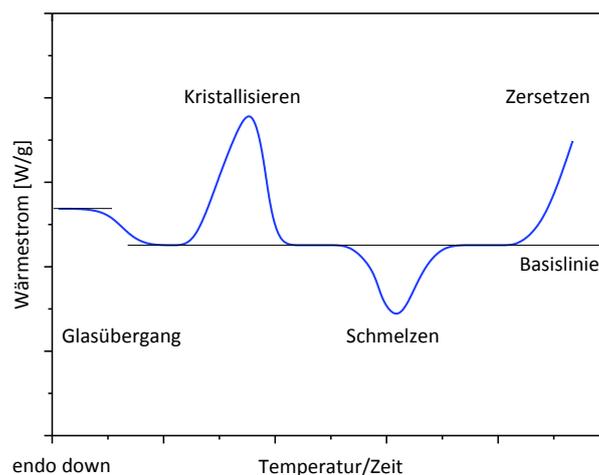


Abbildung 3.3 DSC Kurven

Als Schmelzenthalpie bezeichnet man die Wärme, die für das Schmelzen eines Polymers nötig ist. Dementsprechend ist die Kristallisationsenthalpie die Wärme, die bei der Kristallisation eines Polymers freigesetzt wird. Zur Bestimmung der Enthalpien wird die Fläche zwischen den Peaks und der Basislinie ausgewertet. Zusätzlich wird auch das Peakmaximum ausgewertet. Es gibt jeweils die Schmelz- oder Kristallisationstemperatur an (6, 7, 26).

Man unterscheidet zwei verschiedene Messprinzipien, Wärmestrom- und Leistungskompensationsprinzip. Beim Wärmestromprinzip werden die Referenz und die Probe in einem gemeinsamen Ofen temperiert. Aus der Temperaturdifferenz errechnen sich die Differenz der Wärmeströme und die Enthalpieänderung der Probe. Beim Leistungsprinzip befinden sich Probe und Referenz in unterschiedlichen kleinen Öfen und die Temperaturdifferenz wird auf Null ausgeglet. Die Enthalpieänderung errechnet sich aus der so entstehenden Differenz der elektrischen Leistung, die erforderlich ist um die Temperatur gleich zu halten. In der graphischen Darstellung unterscheiden sich die zwei Prinzipien ein wenig. Beim Leistungsprinzip ist ein Peak höher aber dafür schmaler. Die Enthalpien und Peaktemperaturen sind aber nahezu identisch. Das Wärmestromprinzip ist von der Bauart her robuster und einfacher zu handhaben (7, 14, 26).

Bei einer Messung wird mit einer konstanten Rate von 10 °K/min bis 30 °C über der Endschmelztemperatur des zu prüfenden Polymers aufgeheizt. Dann wieder bis 50 °C unterhalb der Endkristallisationstemperatur abgekühlt und erneut auf die vorherige Temperatur aufgeheizt. Das ist nötig, da die DSC Ergebnisse stark von der thermischen Vorgeschichte und der Morphologie der Probe beeinflusst werden. Beim ersten Aufheizen werden diese sichtbar. Der zweite Aufheizvorgang zeigt den reinen reversiblen Schmelzpeak, und sollte daher zur Auswertung benutzt werden. Eine

Veränderung des Kristallisationsgrads oder eine Verschiebung der Schmelztemperatur lassen Rückschlüsse auf den chemischen Abbau zu (4, 6).

Im Zuge dieser Arbeit werden keine DSC Messungen durchgeführt. Allerdings wird während der OIT Messungen der Aufheizvorgang, der das Aufschmelzen beinhaltet, aufgezeichnet. Diese Werte dürfen aber nur für Vergleiche untereinander hergenommen werden und keines Falls als Absolutwerte verstanden werden, da es keinen zweiten Aufheizvorgang gibt. Für die gesamte Arbeit wird für Messungen mit einem DSC-Gerät die Darstellungsvariante "exo down" gewählt. Das heißt, dass die exothermen Peaks nach unten zeigen und die endothermen nach oben.

3.1.3.2 Oxidations-Induktionszeit bzw. -temperatur (OIT)

Die OIT-Messung stellt ein Verfahren dar, mit dessen Hilfe eine Aussage über die Stabilität gegenüber thermo-oxidativen Abbau eines Kunststoffes getroffen werden kann. Es handelt sich dabei um eine Schnellmethode im DSC-Gerät um die Stabilisatorwirkung zu bestimmen (2, 4, 14).

Man unterscheidet die dynamische und die isotherme Methode. Unter Oxidations-Induktionszeit (isotherme OIT) versteht man das Zeitintervall bis zum Einsetzen der exothermen Oxidationsreaktion eines Werkstoffes bei einer festgelegten Temperatur. Sie wird in Minuten angegeben. Die Oxidations-Induktionstemperatur (dynamische OIT) ist die Temperatur bei Beginn der Oxidation des Werkstoffes bei einer festgelegten Heizrate. Sie wird in Grad Celsius angegeben. Beide stellen ein relatives Maß des stabilisierten Werkstoffes gegen oxidative Zersetzung dar. Dabei wird gemessen wie lange ein vorhandener Stabilisator eine Oxidation hemmt. Daraus lässt sich der Grad der Stabilisierung bewerten (27).

Für die Bestimmung der isothermen OIT werden Tiegel aus Aluminium verwendet die entweder offen oder verschlossen, aber dafür belüftet, sind. Zuerst werden der Probenkörper und eine Referenz mit einer konstanten Heizrate von 20 K/min in Inertgasumgebung (meist Stickstoff) auf eine festgelegte Temperatur aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Solltemperatur wird diese zuerst 3 Minuten gehalten und danach der Gasstrom auf Sauerstoff oder Luft umgeschaltet. Dieser Zeitpunkt wird als Anfangszeitpunkt für die Auswertung verwendet. Die Oxidation äußert sich in einer steilen Zunahme der vom Probenkörper abgegebenen Wärme. Die Temperatur wird konstant bis 2 Minuten nach dem steilsten Punkt der exothermen Kurve gehalten. Wenn die isotherme OIT größer als 60 min ist, sollte die Prüftemperatur erhöht werden. Umgekehrt muss die Prüftemperatur erniedrigt werden, wenn die isotherme OIT kürzer als 5 min ist. Für PE werden üblicherweise Prüftemperaturen von 180 °C bis 200 °C verwendet (28, 29). Für Prüftemperatur sollten volle 10°C-Werte gewählt werden (14).

Die Messung der dynamische OIT läuft ähnlich ab wie die der isotherme OIT. Allerdings wird hier der Prüfkörper von Anfang an ausgehend von Umgebungstemperatur unter Sauerstoff oder Luft konstant aufgeheizt. Übliche Heizrate sind 10 K/min oder 20 K/min. Es sollte mindestens bis 30 °C oberhalb des steilsten Punkts der exothermen Kurve aufgeheizt werden (27).

Höhere Temperaturen bringen eine kürzere isotherme OIT und schnellere Heizrate eine höhere dynamische OIT. Ein großer Vorteil des dynamischen Verfahrens sind seine relativ kurzen Messzeiten, die allerdings auch eine sehr geringe Empfindlichkeit mit sich bringen. Das Verfahren kann für fast alle Kunststoffe angewendet werden. Das isotherme Verfahren birgt einen wesentlich höheren Zeitaufwand, aber auch eine deutlich bessere Auflösung. Es wird hauptsächlich für Polyolefine angewendet (14).

Für den weiteren Verlauf dieser Arbeit die Lesbarkeit zu vereinfachen soll mit OIT immer die isotherme OIT gemeint sein.

Als gängige Auswertungsmethode für die OIT wird das Tangentenverfahren angewendet. Hierbei wird der Schnittpunkt der Tangente am steilsten linearen Anstieg der exothermen Kurve mit der verlängerten Basislinie ermittelt. Wenn der exotherme Peak eine Vorderflanke hat, ist die Wahl einer geeigneten Tangente schwierig. Dies kann passieren wenn die Oxidationsreaktion langsam verläuft. In solchen Fällen kann ein Offset-Verfahren angewendet werden. Es wird eine zweite Linie parallel zur Basislinie in einem Abstand von $0,05 \text{ W/g}$ zur dieser bestimmt. Der Schnittpunkt der exothermen Kurve mit dieser zweiten Linie gilt als Einsetzpunkt der Oxidation. Vorderflanken können auch aufgrund schlechter Probenpräparation entstehen. In Abbildung 3.4 sind beide Auswertungsverfahren dargestellt (27).

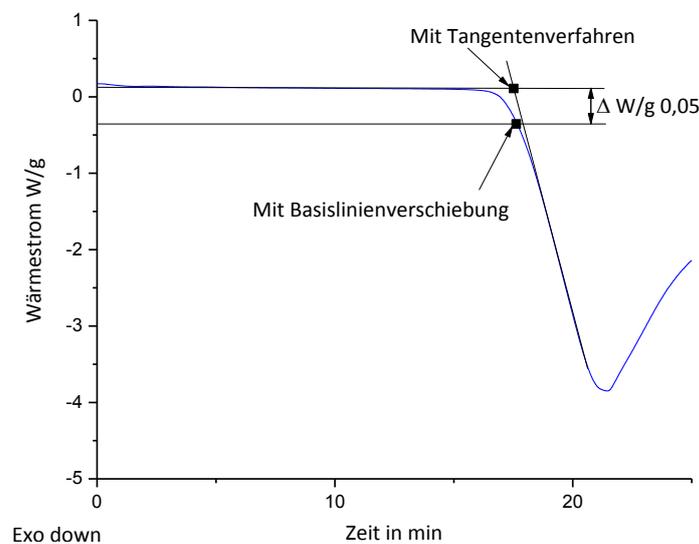


Abbildung 3.4 Auswertung der isothermen OIT mit dem Tangentenverfahren und dem Offset-Verfahren

Unter reinem Sauerstoff wird man geringere Werte erhalten als unter Luftatmosphäre. Auch auf die Probenentnahmestelle ist sehr zu achten, wegen der inhomogenen Verteilung diverser Inhaltsstoffe und der inhomogenen Alterung. Das Ergebnis hängt stark von der Probenoberfläche ab, die der Oxidation zugänglich ist. Daher sollte die Proben Geometrie und Oberfläche immer möglichst gleich sein. Nach der Messung sollte der Tiegel mit der Schmelze optisch überprüft werden. Am wünschenswertesten sind zusammenhängende Schmelzfilme mit großer Oberfläche. Wenn die Benetzung einer Probe offensichtlich von den bisherigen Messungen abweicht, sollte man diese Messung verwerfen. Im Normalfall aber sind Messungen auf $\pm 1 \text{ min}$ reproduzierbar (14, 27).

Aufgrund offener Tiegel sind keine exakten Angaben über Umwandlungstemperaturen und -enthalpien möglich. Hierfür muss eine Messung mit geschlossenem Tiegel und zwei Aufheizvorgängen durchgeführt werden (14).

Verwendetes Gerät:

DSC - TA Q20 (20)

Programm der isothermen OIT-Messung:

- Equilibrieren bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$

- Aufheizen mit 20 K/min auf 220 °C bzw. 200 °C unter Stickstoffatmosphäre mit einem Fluss von 50 ml/min
- 3 min halten
- Umschalten auf Luft

Die gesamte Messung endet nach 70 min automatisch oder kann nach Erreichen des steilsten Punktes der exothermen Kurve abgebrochen werden.

Probenpräparation:

Für die OIT-Messungen werden Proben mit einer Dicke von 400 µm verwendet. Sie werden mit einer Waage auf ca. 5 mg (min. 4 mg) gewogen und anschließend in einen offenen Aluminiumtiegel gegeben.

Auswertung:

Die Auswertung erfolgt in Anlehnung an DIN EN ISO 11357-6 mit der Methode der Basislinienverschiebung (27).

3.1.3.3 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Mit der thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Massenänderung in Abhängigkeit von der Zeit und/oder der Temperatur gemessen. Mittels der Thermogravimetrie werden die Temperaturen und Zersetzungsraten von Kunststoffen sowie die Menge der darin enthaltenen flüchtigen Anteile, Zusatzstoffe und Füllstoffe bestimmt. Man unterscheidet zwischen dynamischen Verfahren (Massenänderung in Abhängigkeit von der veränderlichen Temperatur) und einem isothermen Verfahren (Massenänderung in Abhängigkeit der Zeit bei konstanter Temperatur). Die TGA ermöglicht Aussagen über das Stadium der Alterung eines Kunststoffes. Aussagen über den Stabilisierungsgrad dürfen nur innerhalb eines Stabilisatorsystems getroffen werden. Im Vergleich zur OIT wird nur Massenverlust und nicht Oxidationsreaktion ermittelt. Die Messung findet entweder in inerter oder oxidativer Atmosphäre statt (7, 14, 30).

Während der Messung wird der Probenkörper mit einer festgelegten Rate erhitzt und die Massenänderung als Funktion von der Temperatur gemessen. Dabei finden Zersetzungsreaktionen, Oxidationsreaktionen oder Verflüchtigungen von Bestandteilen statt. Als Messinstrument wird eine Thermowaage verwendet. Die auftretenden Masseänderungen der Probe werden durch ein Kompensieren der Waage zur Nulllage ausgeglichen. Aus diesem Kompensierungssignal wird die Masse der Probe in Abhängigkeit der Zeit und Temperatur ermittelt. Es besteht die Möglichkeit eine Thermowaage mit einem DSC- oder FTIR-Gerät zu koppeln (14).

Die graphische Darstellung erfolgt als Masse oder Massenänderung über die Zeit oder Temperatur und ergibt die TG-Kurve. Die Massenänderung kann absolut oder in Prozent angegeben werden. Auch die erste Ableitung, die DTG-Kurve, ist wichtig für die Auswertung. Das Peakmaximum der DTG-Kurve ist am Wendepunkt der TG-Kurve und damit am Maximum der einstufigen Massenänderung, siehe Abbildung 3.5. Polymere zersetzen sich ein- oder mehrstufig. Beim mehrstufigen Abbau überlagern sich verschiedene Massenänderungen, die aufgrund eines komplexen Zersetzungsverhaltens entstehen. Zur Auswertung wird am besten ein definierter Massenverlust (z.B. 3 % Massenverlust) verwendet. Die entsprechende Temperatur wird als T_{Onset} bezeichnet (7, 14).

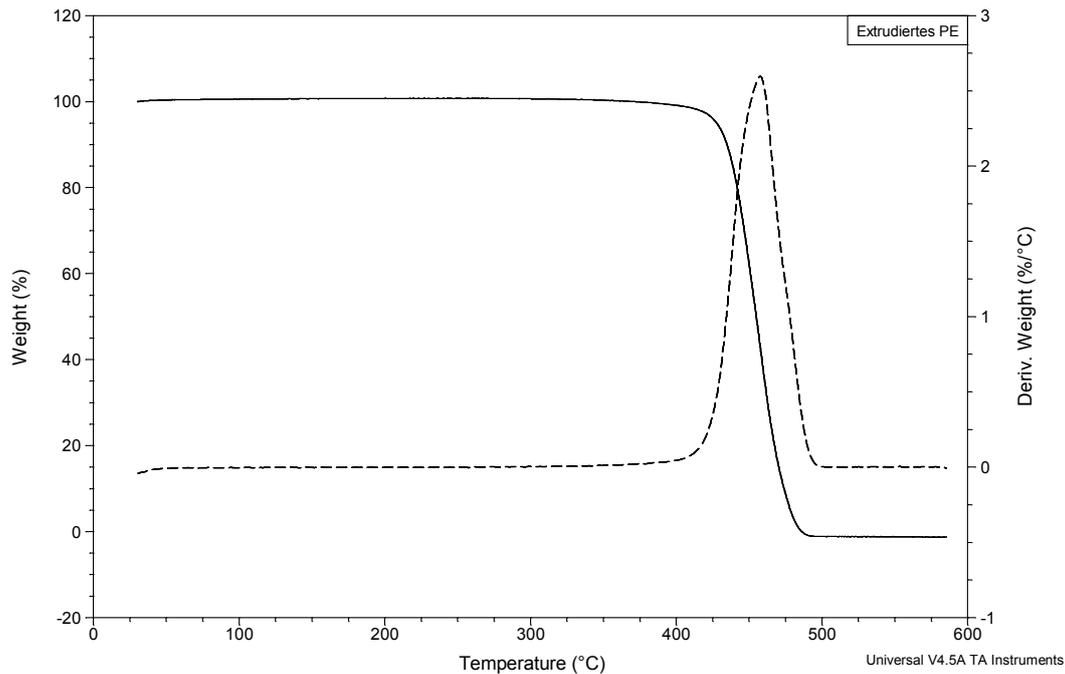


Abbildung 3.5 TG-Kurve (voll) und DTG-Kurve (strichliert) des extrudierten PE in Stickstoff

Eine Vielzahl von Einflussmöglichkeiten ist zu beachten, die das Ergebnis verfälschen können. So hat die Heizrate einen großen Einfluss auf das Ergebnis. Je höher die Heizrate, desto höher die erreichten Temperaturen wegen der verzögerten Wärmeübertragung (31). Die Probenentnahme sollte so gezielt wie möglich erfolgen, falls eine inhomogene Verteilung an Füllstoffen oder Stabilisatoren besteht. Bei kleineren Proben ist das Oberflächenvolumenverhältnis größer und die Probe wird daher schneller angegriffen. Daher können die ermittelten Temperaturen bei Proben unter 10 mg mit der Einwaagemenge abnehmen. Im Gegensatz dazu weisen sehr hohen Einwaagen thermische Trägheit auf (14).

Wie bei anderen thermischen Analyseverfahren, lassen TG-Messungen allein, keine umfassende Aussage über qualitative und quantitative Zusammensetzung von Kunststoffen zu. Am besten wird die TGA mit FTIR oder anderen Spektroskopien kombiniert (14). Für Polyethylen ist es beispielsweise in (8) möglich mit einer Einwaage von 40 mg den Stabilisierungsgrad mit einer Temperaturdifferenz von 13 °C sichtbar zu machen. Hingegen in (25) wird bei einer geringeren Einwaage erst eine Veränderung der Werte sichtbar, wenn sich durch die Oxidation bereits Kurzkettensfragmente oder flüchtige Fragmente gebildet haben.

PE weist bei TGA Messungen unter Sauerstoffatmosphäre im Vergleich zu anderen Kunststoffen Unregelmäßigkeiten auf und baut stufenweise ab (32). Dies ist auf die komplexen Reaktionen der Oxidation zurückzuführen. Bei TGA-Messungen unter Stickstoff von Proben einer Ofenalterung nimmt aufgrund der Vernetzung die T_{onset} bei 5% Massenverlust sogar zu (33).

Verwendetes Gerät:

TA-Instruments - TGA 2050 (20)

Programm der TGA-Messung:

- Equilibrieren bei 30 °C
- Aufheizen mit 10 K/min bis 600 °C unter einem Luft-/ Stickstoffstrom von 50 ml/min
- Abkühlen und danach Kammer 30 min spülen

Probenpräparation:

Für die TGA-Messungen werden Proben mit einer Dicke von 400 µm verwendet. Sie werden mit einer Waage auf ca. 5 mg (max. 6mg) gewogen und anschließend in einen Keramiktiegel gegeben.

Auswertung:

Für die Auswertung wird die Temperatur betrachtet bei der nur mehr 97% der Masse übrig sind. Sie wird T_{onset} bei 3% Massenverlust genannt. Außerdem wird die DTG-Kurve genauer betrachtet und ausgewertet.

3.1.4 Zugversuch

Mit dem Zugversuch lässt sich das Festigkeitsverhalten eines Werkstoffes bei einachsiger Beanspruchung charakterisieren. Der Probenkörper wird entlang seiner größten Hauptachse mit konstanter Geschwindigkeit gedehnt, bis es zum Bruch kommt. Dabei werden kontinuierlich die vom Probenkörper ertragenen Belastungen und die Längenänderung gemessen (7).

Die gemessene Kraft wird in eine Spannung umgerechnet die sich auf den Anfangsquerschnitt bezieht. Da während des Versuchs eine Einschnürung stattfindet und sich der Querschnitt verkleinert, ist die eigentliche Spannung höher. Die Dehnung ist die Änderung der Messlänge bezogen auf die ursprüngliche Länge (7).

Die wichtigsten Kennwerte, die aus diesem Versuch ermittelt werden können, sind die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung und der E-Modul (7).

- Zugfestigkeit (σ_m): Das erste Spannungsmaximum während des Zugversuchs.
- Bruchdehnung (ϵ_b): Der zuletzt aufgezeichnete Dehnungswert, bevor die Probe bricht. Die dazugehörige Spannung wird als Bruchspannung (σ_b) bezeichnet.
- E-Modul: Ein Maß für die Steifigkeit des Werkstoffes. Er ist die Steigung der Spannungs-/Dehnungskurve in einem festgelegtem Abschnitt zwischen $\epsilon_1 = 0,05\%$ und $\epsilon_2 = 0,25\%$.

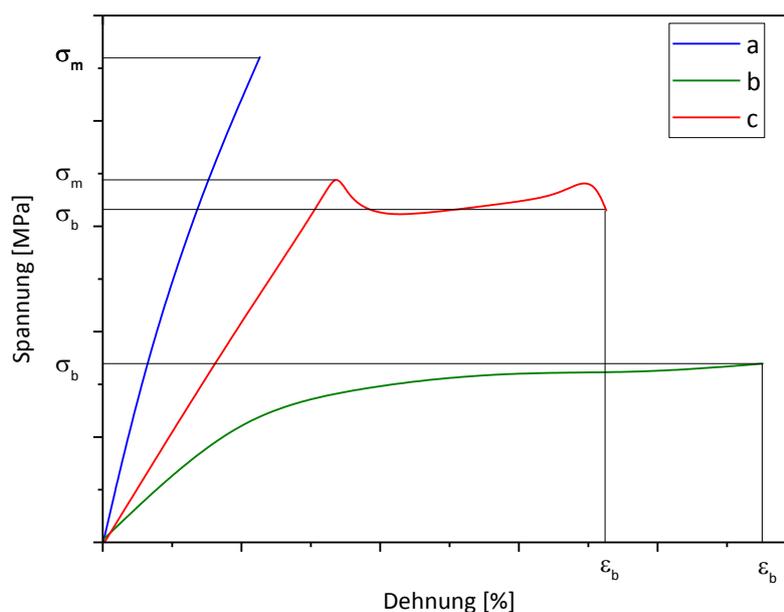


Abbildung 3.6 Typische Spannungs-/Dehnungskurven

Ja nach Art des Polymers gibt es typische Spannungs-/Dehnungskurven. In Abbildung 3.6 sind Beispiele für einen spröden Werkstoff, Kurve (a), einen gummiähnlichen Werkstoff, Kurve (b), und einen thermoplastischen Werkstoff, Kurve (c).

Thermoplastische Werkstoffe werden normal mit Probenkörpern der Form 1 oder 5 nach DIN EN ISO 527 gemessen (34). In dieser Arbeit wird mit Probenkörpern ähnlich der Form 5 gearbeitet. Diese sind in Abbildung 3.7 dargestellt. Sie werden mittels Extrusion und anschließend Spritzgießen mit einem Druck von 500 bar hergestellt.

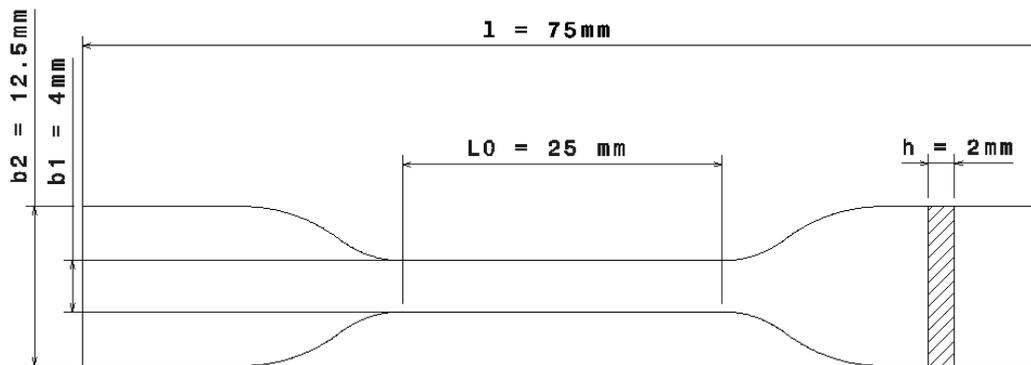


Abbildung 3.7 Probenkörper für den Zugversuch

Tabelle 3.4 Maße des Probenkörpers für den Zugversuch

Bezeichnung		Wert in mm
l	Gesamtlänge	75
b ₁	Breite des engen Teils	4
b ₂	Breite der Schulter	12,5
L ₀	Messlänge	25
h	Dicke	2

Vor der Messung werden die kleinsten und größten Werte für Dicke und Breite der Probe gemessen. Diese dienen als Anfangsquerschnitt zur weiteren Berechnung aller Spannungen und Dehnungen. Das Anlegen einer Vorspannung ist nötig um einen Durchhang am Anfang zu verhindern.

Die Prüfgeschwindigkeit und die Umgebungstemperatur haben einen großen Einfluss auf das Ergebnis. Bei erhöhter Temperatur und geringer Geschwindigkeit erhöht sich die Dehnung, während der E-Modul und die Zugfestigkeit abnehmen. Auch durch die Verarbeitung entstandene Orientierung, besonders bei faserverstärkten Kunststoffen, beeinflussen das Festigkeitsverhalten (7).

Die Zugfestigkeit allein ist kein guter Indikator für die fortschreitende Alterung. Durch Versprödung kann sie sogar noch zunehmen, obwohl die Alterung schon weit fortgeschritten ist (4).

Verwendetes Gerät:

Zwick - Z050 (20)

Programm des Zugversuchs:

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

Probenpräparation:

Die Probenkörper entsprechen in etwa dem Körper 5 A aus der Norm DIN EN ISO 527-2.

Auswertung:

Es werden E-Modul, Zugfestigkeit, maximale Spannung und Bruchdehnung automatisch vom Programm berechnet.

3.2 Verwendete Stabilisatoren

In dieser Arbeit werden ein Lichtschutzmittel, ein primäres Antioxidans und eine Kombination aus einem primären und eine sekundären Antioxidans verwendet.

3.2.1 Irganox 1010 FF

Irganox 1010 gehört zur Gruppe der primären Antioxidantien, genauer gesagt zu den sterisch gehinderten phenolischen Antioxidantien. Es eignet sich bestens für die Verarbeitung und die thermische Langzeitstabilisierung und bietet Schutz vor thermo-oxidativem Abbau. Die chemische Strukturformel ist in Abbildung 3.8 dargestellt (35).

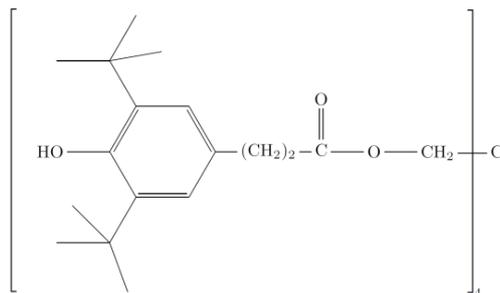


Abbildung 3.8 Strukturformel Irganox 1010 (35)

Irganox 1010 verfärbt den Kunststoff nicht. Es zeigt eine geringe Flüchtigkeit und hohe Resistenz gegen Extraktion. Außerdem ist es geruchs- und geschmacklos. Eine Kombination mit einem sekundären Antioxidans auf Phosphit- und Phosphonitbasis, wie Irgafos 168, wird empfohlen. Die allgemeinen Eigenschaften und Einmischungsempfehlungen sind in Tabelle 3.5 abzulesen. Je nach Anwendungsfall kann die Konzentration aber auch viel höher gewählt werden und sogar bis zu einigen Gewichtsprozent betragen (35).

Tabelle 3.5 Irganox 1010 (35)

Eigenschaft	Irganox 1010 FF
Chemische Formel	Pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate)
Schmelzbereich	110 °C – 125 °C
Siedepunkt	297 °C
Dichte (bei 20 °C)	1,15 g/ml
Molekulargewicht	1178 g/mol
Erscheinung	Weißes, fließfähiges Granulat
Anwendungsmenge	0,05 wt% bis 0,1 wt% (in Polyolefinen 0,05 wt% bis 0,04 wt%)

Beim Abbau des Stabilisators tritt Spaltung neben dem Ester auf (36). Das heißt, nachdem der Stabilisator mit den Peroxidradikalen reagiert hat, bleibt ein niedermolekulares Fragment übrig, das

den Ester enthält. Da dieser aber zur Auswertung der FTIR-Spektren verwendet wird muss zwischen aktivem (vor der Reaktion) und inaktivem (nach der Reaktion) Stabilisator unterschieden werden. Der inaktive Stabilisator ist aufgrund seiner geringen Molekülgröße allerdings stark flüchtig. So kann in (8) beispielsweise bei mehrmaliger Extrusion eine lineare Abnahme beobachtet werden.

3.2.2 Tinuvin 770 DF

Tinuvin 770 ist ein UV-Stabilisator mit sterisch gehinderten Aminen und gehört somit zur Gruppe der HALS. Es handelt sich hier um eine niedermolekulare Verbindung. Die Strukturformel ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Tinuvin bietet eine sehr gute Stabilisation sowohl für dicke Bauteile als auch dünne Filme und Streifen, da die Wirkung von HALS nicht von der Dicke abhängig ist. Weitere Eigenschaften sind in Tabelle 3.6 angeführt (37).

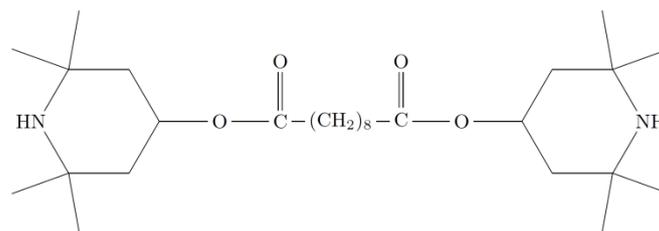


Abbildung 3.9 Strukturformel Tinuvin 770 (37)

Tabelle 3.6 Tinuvin 770 (37)

Eigenschaft	Tinuvin 770 DF
Chemische Formel	Bis(2,2,6,6,-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate
Schmelzbereich	81 °C – 85 °C
Siedepunkt	> 150 °C
Spezifische Dichte (bei 20 °C)	1,05 g/cm ³
Molekulargewicht	481 g/mol
Erscheinung	Weißer, feine Körner
Anwendungsmenge	0,1 wt% bis 1 wt%

3.2.3 Irganox B 225 F

Irganox B 225 ist eine Mischung aus Irganox 1010 und Irgafos 168. Dadurch ergibt sich ein guter Verarbeitungsstabilisator und thermischer Langzeitstabilisator. Irganox B 225 findet hauptsächlich in Polyolefinen Anwendung. Es besteht ein guter Synergismus mit Tinuvin und Chimassorb, ein weiterer Vertreter der HALS. Der Anteil des phenolischen Antioxidans ist relativ hoch, aber im Datenblatt nicht näher beschrieben. Vorteile sind die Beibehaltung des ursprünglichen Schmelzflusses und das Verhindern von Verfärbungen. Für Polyolefine wird eine Konzentration von 0,1 wt% bis 0,25 wt% empfohlen. Irganox B 225 liegt als weißes Granulat vor (38).

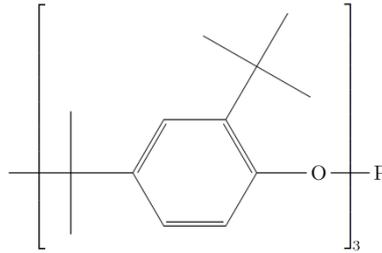


Abbildung 3.10 Strukturformel Irgafos 168 (39)

Irgafos 168 ist ein Verarbeitungsstabilisator auf der Basis von Phosphit. Er reagiert während der Verarbeitung mit den Hydroperoxiden, die während der Autooxidation gebildet werden und verhindert so den Abbau und verlängert die Wirkung des Primären Antioxidans. Irgafos kann u.a. in Polyolefine eingesetzt werden. Es ist ausgezeichnet kombinierbar mit anderen Stabilisatoren wie Tinuvin und Chimassorb. Das Organophosphit schützt während den Verarbeitungsschritten (Compoundieren, Granulieren, Herstellung und Recycling) vor Molekulargewichtsänderung (Kettenspaltung und Vernetzung) und Verfärbung. Außerdem weist es eine geringe Flüchtigkeit und eine besondere Resistenz gegen Hydrolyse auf. Weitere physikalische Eigenschaften sind in Tabelle 3.7 angeführt. Die Strukturformel ist in Abbildung 3.10 dargestellt (39).

Tabelle 3.7 Irgafos 168 (39)

Eigenschaft	Irgafos 168
Chemische Formel	Tris(2,4-ditert-butylphenyl)phosphite
Schmelzbereich	183 °C - 186 °C
Dichte (bei 25 °C)	1,03 g/cm ³
Molekulargewicht	646,9 g/mol
Erscheinung	-
Anwendungsmenge	0,05 wt% bis 0,2 wt%

Obwohl Irgafos 168 ein Verarbeitungsstabilisator ist, der nur bei höheren Temperaturen aktiv ist, wird in (28) gezeigt, dass Irgafos auch bei moderaten Temperaturen, also unter 180 °C, verbraucht wird.

3.3 Verwendete Materialien

Für diese Versuchsreihe werden die Proben aus PE-HD Granulat CG9620 hergestellt (40). Die genauen Details sind in Tabelle 3.8 angeführt.

Tabelle 3.8 Eigenschaften von PE CG9620 (40)

Polyethylen CG 9620	
Hersteller	Borealis AG
Dichte	962 kg/m ³
Schmelztemperatur	131 °C
Verwendungszweck	Ko-Extrusion und Beschichtung
Spezielle Eigenschaften	Sehr gute Verarbeitbarkeit; Hohe Temperaturbeständigkeit; Hohe Beständigkeit gegen Fett; Verbesserte Wasserdampf Barriere; Sehr gute mechanische Eigenschaften, Verbesserte Steifigkeit

Der Hersteller liefert das PE Granulat bereits vorstabilisiert, um einen schädigungsfreien Verarbeitungsprozess zu gewährleisten. Um unstabilisiertes Polyethylen zu erhalten müssen daher die enthaltenen unbekannteten Stabilisatoren extrahiert werden. Das PE Granulat wird in Xylol in

Siedehitze gelöst. Anschließend wird in Aceton gefällt. Man erhält PE in Form von einem weißen Pulver, das frei von jeglichen Zusatzstoffen ist.

Bei den verwendeten Stabilisatoren handelt es sich um Irganox 1010, Irganox B 225 und Tinuvin 770. Sie sind bereits in Kapitel 3.2 in ihrer Wirkungsweise genauer beschrieben.

Der Nachgebrauchskunststoff stammt von der Firma Kruschitz und ist ein Mischung aus PE und PP in einem unbekanntem Mischungsverhältnis. Die vorhandenen Daten sind in Tabelle 3.9 nachzulesen.

Tabelle 3.9 Daten des Nachgebrauchskunststoffs

Nachgebrauchskunststoff	
Hersteller	Firma Kruschitz GmbH
Material	Krublend Regranulat Bunt
Nummer	P214/2591
Datum	28.11.2014

3.4 Probenherstellung

Die Proben wurden mit einem Miniextruder extrudiert, siehe Abbildung 3.11. Die Daten sind Tabelle 3.10 zu entnehmen.



Abbildung 3.11 Miniextruder Haake MiniLab 2

Tabelle 3.10 Technische Daten des Miniextruder (20)

Miniextruder	
Hersteller	Haake
Modell	MiniLab 2
Beschreibung	Mini-Doppelschnecken-Extruder zur Kompoundierung geringer Probenvolumina
Verwendungszweck	Probenherstellung
Technische Daten	Kompoundiervolumen 7 cm ³ ; Verfahrenstemperatur max. 350 °C

Der Extrusionsprozess erfolgt unter Stickstoffatmosphäre. Als Verfahrenstemperatur wird 200 °C gewählt. Für eine möglichst homogene Mischung werden die Proben mit dem Stabilisator 5 min lang mit 100 rpm geknetet. Um aussagekräftige Vergleiche zu erhalten werden auch das extrudierte PE und der Nachgebrauchskunststoff 5 min geknetet, da ja schon während der Extrusion ein möglicher Abbau stattfinden kann und alle Proben die gleichen Voraussetzungen haben sollen.

Für die erste Versuchsreihe wird direkt das Granulat verwendet. Für die zweite Reihe wird das Granulat zuerst zu einem feinen Pulver gemahlen. Dafür wird eine Schneidmühle verwendet, siehe Tabelle 3.11.

Tabelle 3.11 Technische Daten der Schneidmühle (20)

Schneidmühle	
Hersteller	Fritsch
Modell	Pulverisette 19
Beschreibung	Schneidmühle
Verwendungszweck	Zerkleinern von Kunststoffen
Technische Daten	Siebeinsätze 1 und 4 mm

So kann das PE bereits vor der Extrusion besser mit dem Stabilisator vermischt werden. zeigt das Pulver naturgemäß eine höhere Schüttdichte als das Granulat. Daher muss das Einfüllen in den Extruder auf zweimal bzw. dreimal aufgeteilt werden. Der Stickstoff wird erst nach dem letzten Stempelvorgang dazu geschaltet, da sonst das Pulver wieder hinaus geblasen würde, siehe Abbildung 3.12.



Abbildung 3.12 PE Pulver wird beim Stempelvorgang ausgeblasen

Anschließend werden die Probenkörper spritzgegossen. Die technischen Daten der Spritzgussmaschine sind in Tabelle 3.12 angeführt. Die Probengeometrie ist in Kapitel 3.1.4 beschrieben. Pro Extrusion ergeben sich zwei Zugprüfkörper. Also haben immer genau zwei Proben genau die gleiche Konzentration.

Tabelle 3.12 Technische Daten der Spritzgussmaschine(20)

Spritzgussmaschine	
Hersteller	Haake
Modell	MiniJet
Beschreibung	Mini-Spritzgussmaschine
Verwendungszweck	Probenherstellung aus Kunststoffgranulat, -pulver oder -schmelze
Technische Daten	Probenmasse ab 5g

Eine Reihe von unstabilierten Proben wird auch ohne Stickstoffzusatz extrudiert. So wird gezeigt wie viel Einfluss die Inertatmosphäre auf den Abbau wirklich hat.

3.5 Ofenauslagerung

Die Proben werden zur Auslagerung in einen Ofen bei 80 °C, 100 °C, 120 °C und 130 °C gegeben. Da der 120 °C- Ofen innen keine saubere Oberfläche hat, werden diese Proben locker in Alufolie verpackt. Es soll noch genügend Luft zu den Proben durchdringen. Um in allen Öfen die gleichen Ausgangssituationen zu schaffen, werden alle anderen Proben ebenfalls in Alufolie verpackt. Die Proben werden nach 10, 20, 30, 60, 90 und 120 Tagen entnommen und überprüft. Im 130 °C Ofen befindet sich nur PE- Granulat, das für 4 Tage ausgelagert und jeden Tag entnommen und geprüft wird.

3.6 Proben Präparation

Um vor allem bei den thermischen Analyseverfahren Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, werden die Proben immer gleich vorbereitet. Von der großen Probe aus dem Ofen wird ein ca. 5mm großes Stück mit dem Skalpell oder einer Rasierklinge abgetrennt. Nur dieses kleine Stück wird zur Prüfung verwendet und die restliche Probe sofort wieder im Ofen platziert. Das kleine Stück wird nun so in ein Mikrotom eingespannt, das die Schnitte an der Querschnittfläche erfolgen. Zuerst werden ein einige 120 µm Schnitte entnommen, bis eine ebene Oberfläche erreicht wird. Diese Schnitte werden nur im Fall des Nachgebrauchskunststoffs für die FTIR Spektroskopie verwendet. Danach werden drei bis vier 400 µm Schnitte angefertigt, die sowohl für die FTIR-Spektroskopie und die thermischen Messmethoden verwendet werden können. Dadurch haben die Proben alle dieselbe Dicke und ein ähnliches Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Nach dem Schneiden werden die Proben in kleinen Säckchen in Alufolie verpackt um sie vor Licht bzw. UV- Schädigung zu bewahren. Um den weiteren Oxidationsprozess zu unterbinden werden sie bis zum Messen in einem Exsikkator aufbewahrt.

Es soll von möglichst allen Proben eine FTIR-Spektroskopie angefertigt werden. Das bedeutet, dass das Granulat und das unstabilisierte Polyethylen zu kleinen Tabletten verpresst werden müssen. Dazu wird eine Heizpresse verwendet, siehe Tabelle 3.13. Die Proben werden unter Umgebungstemperatur von ca. 25 °C für 5 min mit 50 bar gepresst. Danach haben sie in etwa eine Dicke von 400 µm, welche ausreichend für eine FTIR- Spektroskopie sind.

Tabelle 3.13 Technische Daten der Heizpresse (20)

Heizpresse	
Hersteller	Collin
Modell	P 200 P
Beschreibung	Beheizbare Laborplattenpresse
Verwendungszweck	Herstellung von Prüfkörpern
Technische Daten	Presskraft max. 125 kN; Temperatur max. 300 °C; Plattengröße 200 x 200 mm; wählbare Heiz- und Kühlrampe

3.7 Tabelle aller hergestellten Proben

In Tabelle 3.14 sind alle Proben aufgelistet denen kein zusätzlicher Stabilisator zugemischt wird.

Tabelle 3.14 Proben ohne Stabilisatorzusatz

	Zeit im Extruder	Atmosphäre im Extruder	Notiz
PE Granulat	0	-	
Extrudiertes PE	5 min	Stickstoff	Zugkörper
Extrudiertes PE, Luft	5 min	Luft	Zugkörper
Unstabilisiertes PE	0	-	
Nachgebrauchskunststoff	5 min	Stickstoff	Zugkörper

Die verschiedenen Konzentrationen an Stabilisatoren werden in Gewichtsprozent (wt %) angegeben. Die erste Versuchsreihe, die aus PE Granulat hergestellt wird, ist in Tabelle 3.15 angeführt. Die zweite Versuchsreihe, die auch für die Ofenalterung verwendet wird, ist in Tabelle 3.16 dargestellt. Die genauen Details der Ofenalterung kann man Tabelle 3.17 entnehmen.

Tabelle 3.15 Proben mit variierender Stabilisatorkonzentration aus Granulat

Probennummer	wt % Tinuvin 770	wt % Irganox 1010	wt % Irganox B 225
T1	0,12	0	0
T2	0,2	0	0
T3	0,6	0	0
T4	1	0	0
T5	2,02	0	0
T6	2,99	0	0
I7	0	0,05	0
I8	0	0,1	0
I9	0	0,2	0
I10	0	0,41	0
I11	0	0,65	0
I12	0	1	0
I13	0	2,99	0
F14	0	0	0,11
F15	0	0	0,27
F16	0	0	0,61
F17	0	0	1,02
F18	0	0	2,02
F19	0	0	3,03

Tabelle 3.16 Proben mit variierender Stabilisatorkonzentration aus gemahlenem Pulver

Probennummer	wt % Irganox 1010	wt % Irganox B 225	Notiz
I20	0,05	0	Zugkörper
I21	0,07	0	Zugkörper
I22	0,1	0	Zugkörper
I23	0,13	0	Zugkörper
F24	0	0,1	Zugkörper
F25	0	0,15	Zugkörper
F26	0	0,2	Zugkörper
F27	0	0,25	Zugkörper

Tabelle 3.17 Proben bei verschiedenen Ofenalterungstemperaturen

130°	120°	100°C	80°C
PE Granulat	Extrudiertes PE	Extrudiertes PE	Extrudiertes PE
	Unstabilisiertes PE	Extrudiertes PE, Luft	Unstabilisiertes PE
	Nachgebrauchskunststoff	Unstabilisiertes PE	Nachgebrauchskunststoff
	I20	Nachgebrauchskunststoff	I20
	I21	I20	I21
	I22	I21	I22
	I23	I22	I23
		I23	
		F24	
		F25	
		F26	
		F27	

4. Ergebnisse

Im Folgenden werden alle gewonnenen Ergebnisse beschrieben und näher erläutert.

4.1 Vergleich Polyethylen und Nachgebrauchskunststoff

Das Polyethylen liegt in Form von extrudiertem und unstabilisiertem PE vor. Der Nachgebrauchskunststoff ist eine Mischung aus PP und PE mit einem unbekanntem Verhältnis.

4.1.1 FTIR

Für alle weiteren Auswertungen wird sich immer auf den für Polyethylen typischen Referenzpeak bei 2020 cm^{-1} bezogen. Die Bande wird von 1980 cm^{-1} bis 2080 cm^{-1} integriert.

Im FTIR Spektrum sieht man sehr gut, dass der Nachgebrauchskunststoff eine Mischung aus PP und PE ist, siehe Abbildung 4.1.

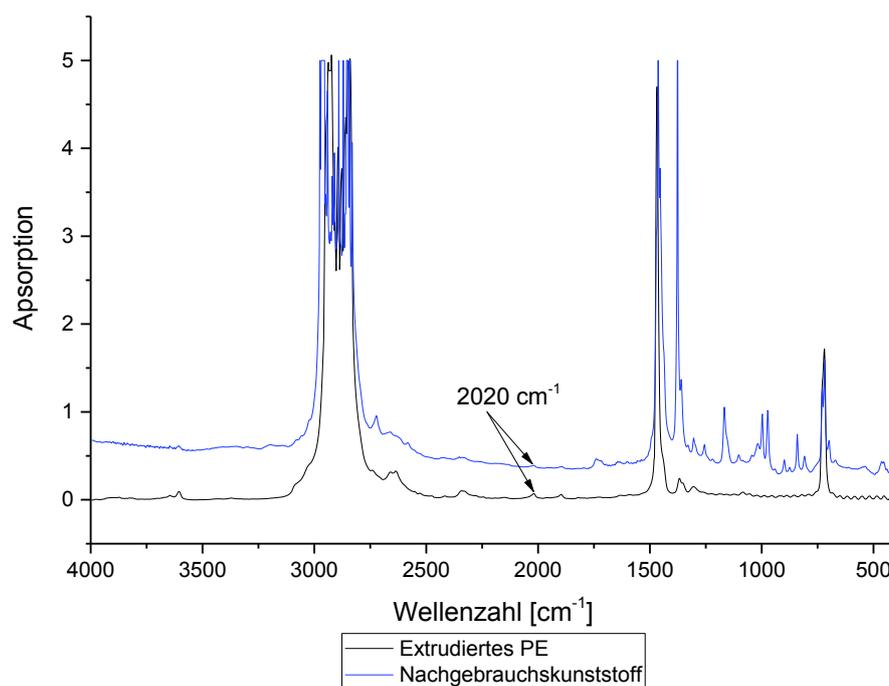


Abbildung 4.1 FTIR Spektren von Nachgebrauchskunststoff und extrudiertem PE im Vergleich

Der Nachgebrauchskunststoff hat bei der für PE verwendeten Referenzbande nur einen sehr kleinen Peak. Da angenommen wird, dass der PP-Anteil größer als der PE-Anteil ist, werden im weiteren Verlauf die Carbonylbanden auf die PP-Referenz zwischen 3105 cm^{-1} und 3245 cm^{-1} bezogen. Wie man erkennen kann, hat das Nachgebrauchspolymer bei 1739 cm^{-1} und 1715 cm^{-1} einen Peak. Dieser kann von den Stabilisatoren, die beim Regranulieren beigefügt wurden, herrühren. Die Ester Carbonyl Banden von phenolischen Antioxidantien wie z.B. Irganox 1010 liegen genau in diesem Bereich. Oder es kann sich hier bereits um einen begonnenen Abbau handeln, der sich durch einen Anstieg der Carbonyl Bande äußert. Die Carbonyl Bande wird von 1670 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} gemessen.

Das unstabilisierte PE kann nur in einer Dicke von ca. 400 μm betrachtet werden. Das Nachgebrauchspolymer ist bei 400 μm wegen seiner schwarzen Einfärbung an vielen Stellen schon weit über dem detektierbaren Bereich. Daher wird das unstabilisierte PE bevorzugt mit dem extrudierten PE verglichen, siehe Abbildung 4.2. Man erkennt auch hier, dass das extrudierte PE bei ca. 1715 cm^{-1} eine Peak hat, ähnlich dem Nachgebrauchskunststoff. Der Peak bei 1739 cm^{-1} ist allerdings nicht so ausgeprägt. Man darf aber nicht vergessen, dass hier ein Unterschied von 280 μm besteht. In Abbildung 4.1 ist dieser Peak des extrudierten PE fast nicht zu erkennen. Es handelt sich dabei entweder um eine Vorschädigung durch die Extrusion oder einen Stabilisator. Das unstabilisierte PE weist an dieser Stelle überhaupt keinen Peak auf. Es enthält weder phenolische Stabilisatoren, noch ist es durch eine Verarbeitung geschädigt worden.

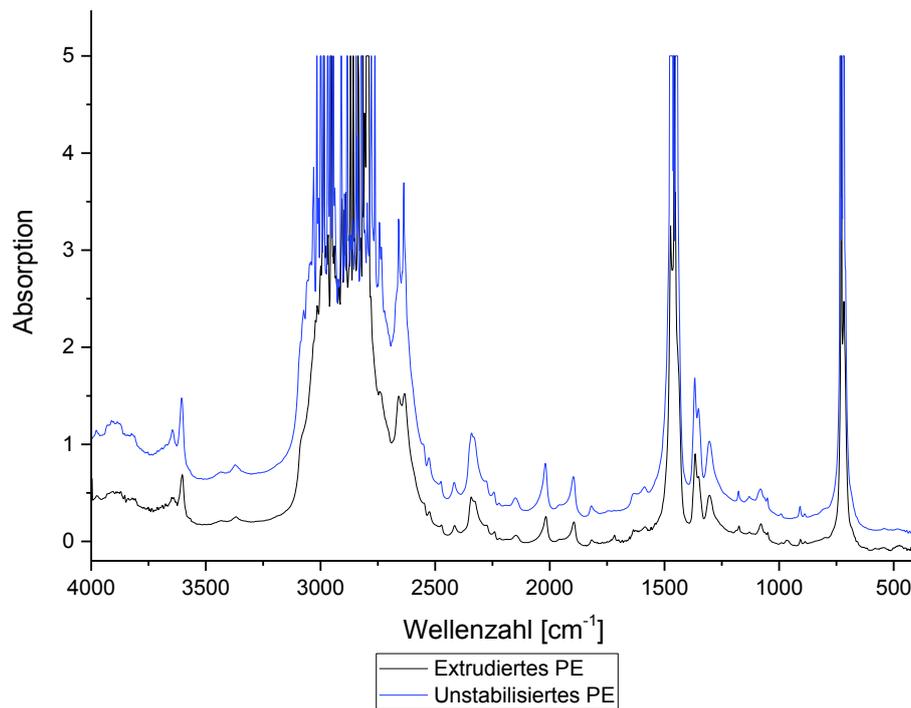


Abbildung 4.2 FTIR Spektren von unstabilisiertem PE und extrudiertem PE im Vergleich

4.1.2 OIT

Zu Beginn werden alle Proben bei $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ grundcharakterisiert. Wie man in Tabelle 4.1 sehen kann, befinden sich alle Werte nicht in dem gewünschten Fenster von 5 min bis 60 min, sondern sogar unter 2 min. Zwischen dem extrudierten und dem unstabilisierten PE ist so gute wie kein Unterschied zu erkennen, obwohl das extrudierte PE noch Stabilisierung enthalten sollte. Aufgrund dieser Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass wenn die OIT bei 0,5 min liegt, fast bis gar kein Stabilisator mehr vorhanden ist. Der Nachgebrauchskunststoff hat eine doppelt so hohe OIT. Das PE Granulat erreicht die höchsten Werte. Das lässt darauf schließen, dass der geringe Anteil an Stabilisierung, der vom Hersteller mitgegeben wird, bei einer Extrusion von 5 min bei $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließendem Spritzgießen fast komplett aufgebraucht wird.

Tabelle 4.1 OIT von von PE und Nachgebrauchskunststoff bei 220°C

Bezeichnung	OIT [min]	Standardabweichung [min]
Extrudiertes PE	0,52	0,06
PE Granulat	1,99	-
Unstabilisiertes PE	0,48	0,05
Nachgebrauchskunststoff	1,08	-

Um für diese Proben trotzdem aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, werden sie für den weiteren Verlauf bei 200 °C getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 ersichtlich. Auch hier schneidet wie zu erwarten das PE Granulat am besten ab. Die anderen Proben liegen immer noch nicht in dem gewünschten Zeitfenster. Die hohen Standardabweichungen lassen sich auf die stark ausgeprägten Vorderflanken im Vergleich zu den Messungen bei 220 °C zurückführen. In Abbildung 4.3 ist das am Beispiel von extrudiertem PE gezeigt. Der steilste Punkt der Kurve ist ebenfalls nur schwach ausgebildet. Das ist eigentlich nicht erwünscht. Bei einer höheren Temperatur, würde dieser Effekt wieder verschwinden, allerdings würden dann die OIT wieder zu kurz. Bei einer noch niedrigeren Prüftemperatur, würde sich die Vorderflanke weiter ausprägen. Daher wird 200 °C als Prüftemperatur für alle Proben ohne Stabilisatorzugabe gewählt.

Tabelle 4.2 OIT von PE und Nachgebrauchskunststoff bei 200°C

Bezeichnung	OIT [min]	Standardabweichung [min]
Extrudiertes PE	3,18	0,57
PE Granulat	7,99	-
Unstabilisiertes PE	2,00	0,06
Nachgebrauchskunststoff	3,87	1,25

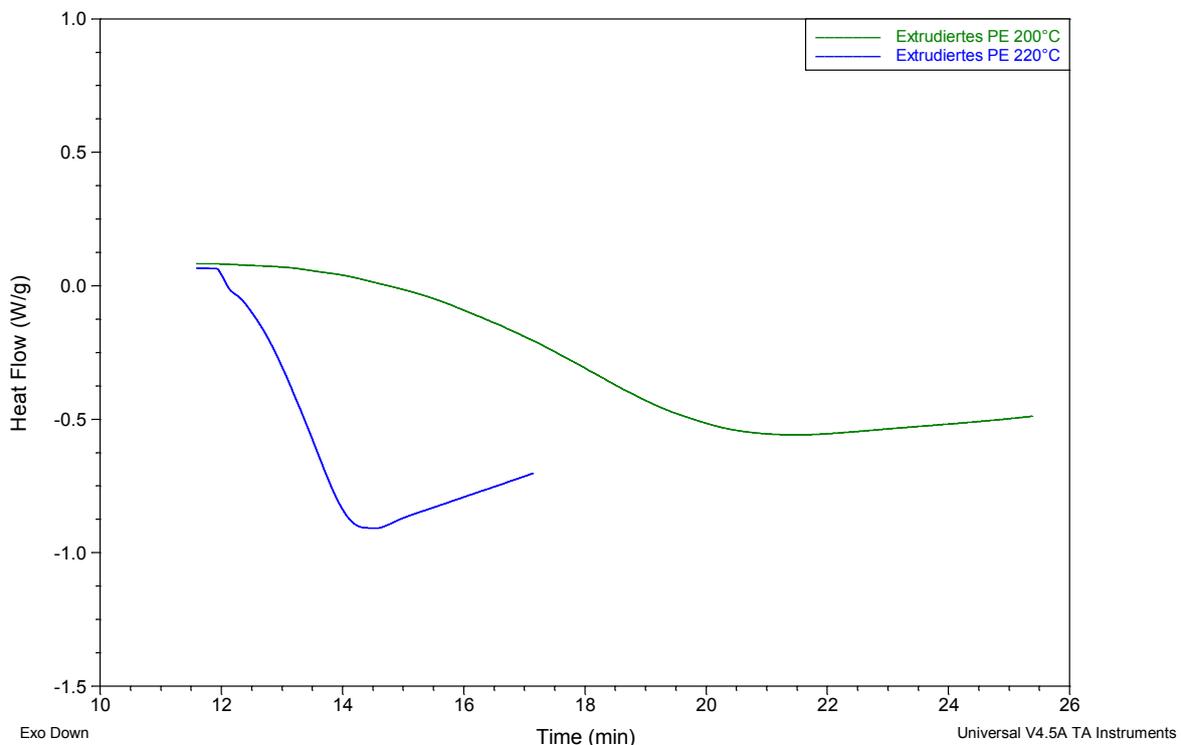


Abbildung 4.3 OIT Kurve von extrudiertem PE bei 200°C und 220°C

Zusätzlich wird eine dynamische OIT Messung von unstabilisiertem PE durchgeführt. In Abbildung 4.4 sieht man, dass die Oxidation bereits bei ca. 210 °C einsetzt. Weitere dynamische OIT Messungen werden nicht durchgeführt.

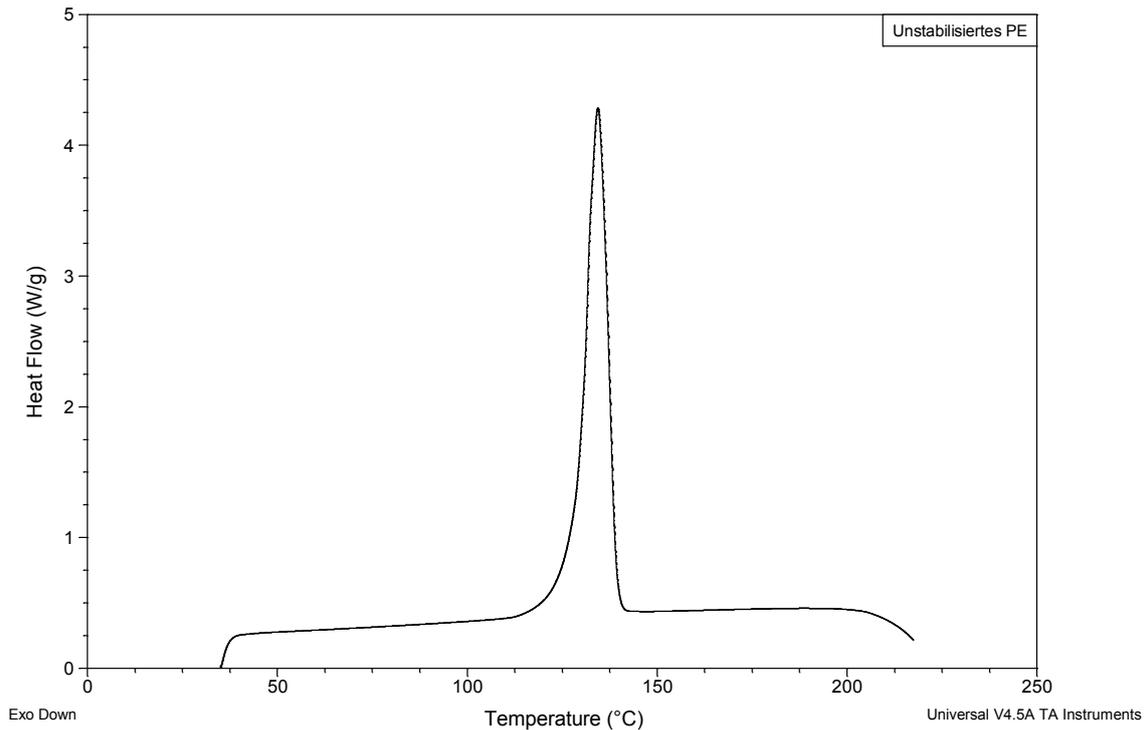


Abbildung 4.4 Dynamische OIT von unstabilisiertem PE

4.1.3 TGA

Es werden zur Grundcharakterisierung sowohl thermogravimetrische Analysen in Stickstoff und in Luft durchgeführt.

Zuerst werden die Messungen in Stickstoff betrachtet. Wie man in Abbildung 4.5 erkennen kann, baut der Nachgebrauchskunststoff wesentlich früher ab. Dies ist auf seinen PP Anteil zurückzuführen. Als Vergleich wird ein PP-Granulat, gemessen unter denselben Bedingungen, herangezogen. Der TG-Kurvenverlauf ähnelt dem des PP mehr als dem des PE. In der DTG-Kurve erkennt man außerdem zwei sich überlagernde Peaks. Dies ist ein weiterer Indikator, dass es sich hier um ein Blend handelt. T_{Onset} ist beim unstabilisierten PE zwar etwas geringer als beim extrudierten PE, allerdings war hier die Einwaage auch etwas geringer. Ihre DTG Peaks sind allerdings fast auf gleicher Höhe. Eine Temperaturdifferenz von 10 °C ist bei Einwaagen unter 10 mg nicht signifikant. Daraus lässt sich schließen, dass das extrudierte PE nicht durch die Verarbeitung geschädigt ist. In Tabelle 4.3 sind sowohl die Werte in Stickstoff, als auch die in Luft angegeben. Aus Zeitgründen wird vorerst auf eine Reproduzierung einzelner TGA-Messungen verzichtet.

Tabelle 4.3 TGA T_{Onset} bei 3% Massenverlust von PE und Nachgebrauchskunststoff in Stickstoff und Luft

Bezeichnung	T_{Onset} in Stickstoff [°C]	T_{Onset} in Luft [°C]
Extrudiertes PE	422	308
Unstabilisiertes PE	411	307
Nachgebrauchskunststoff	358	254
PP Granulat	356	-

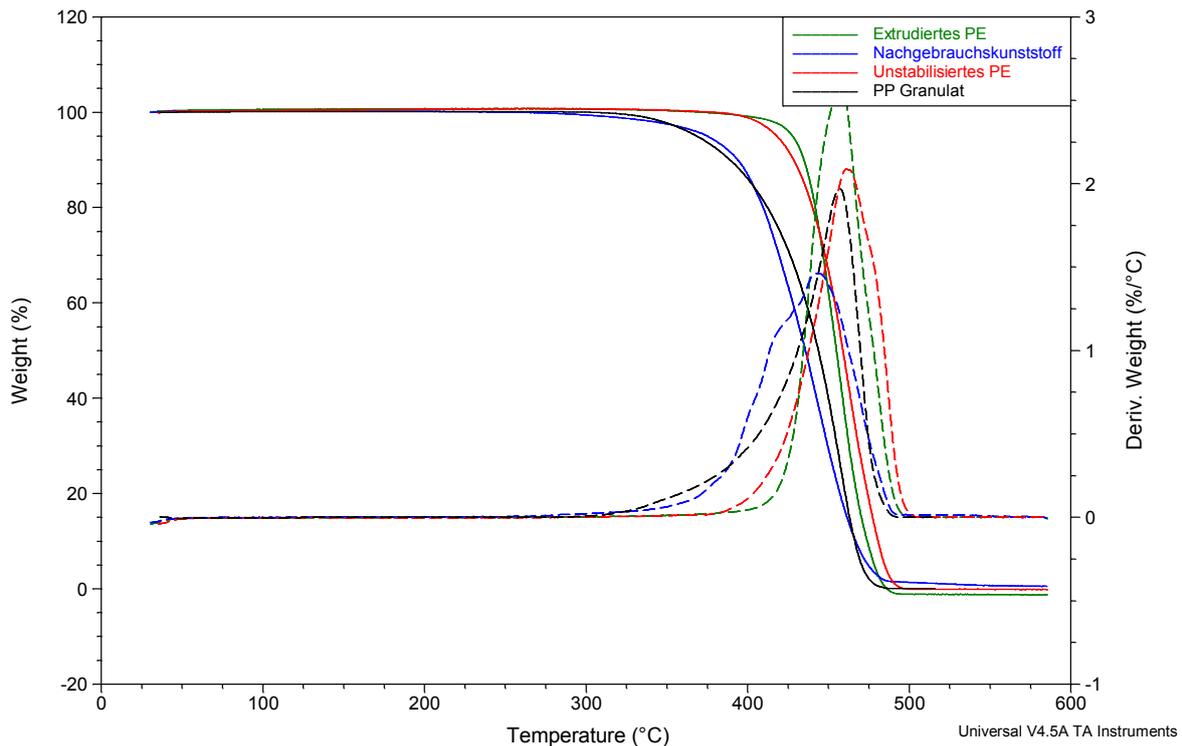


Abbildung 4.5 TG-Kurven und DTG-Kurven von PE, PP und Nachgebrauchskunststoff in Stickstoff

Wie man in Abbildung 4.6 und in Tabelle 4.3 sehen kann, beginnt der Nachgebrauchskunststoff auch unter Luftatmosphäre wesentlich früher abzubauen. Zuerst ist der Abfall der TG Kurve noch annähernd linear, weil bei diesen Temperaturen nur der PP-Anteil Oxidation zeigt. Dann bei ca. 320 °C beginnt auch die Oxidation des PE-Anteils sich auf den Kurvenverlauf auszuwirken und die Linearität verschwindet. Das unstabilisierte PE und das extrudierte PE haben einen ähnlichen Abbaubeginn. Dies ist zu erwarten, da ja bei beiden noch kein Kettenabbau stattfindet. Sie verhalten sich mehrstufig, und zwar nicht reproduzierbar. Dies ist auf das komplexen Abbauverhalten des Polyethylens zurückzuführen. Bei ca. 500 °C treffen sich die zwei PE Kurven wieder und haben während der letzten 100 °C quasi den gleichen Verlauf. Dies ist auch später in allen noch nicht abgebauten PE Proben zu beobachten. In den DTG-Kurven erkennt man, dass beide PE Proben jeweils drei größere Peaks haben. Diese haben ihr Peakmaximum jeweils an ähnlicher Stelle, jedoch ist ihre Intensität unterschiedlich. Beim Nachgebrauchskunststoff findet man in der DTG Kurve nach der anfänglichen Schwelle des PP Abbaus ebenfalls drei Peaks, die allerdings im Vergleich zu den PE Proben nach hinten verschoben sind. Man kann auch erkennen, dass der eigentliche oxidative Abbau bereits bei ca. 210 °C beginnt. Das ist allerdings nur in der DTG Kurve und nicht in der TG Kurve ersichtlich. Diese Beobachtung deckt sich mit der dynamischen OIT Messung der unstabilisierten PE. Mit diesen Erkenntnissen und jenen aus der FTIR-Spektroskopie und den OIT -Messungen kann man darauf schließen, dass sich im extrudierten PE kein Stabilisator befindet.

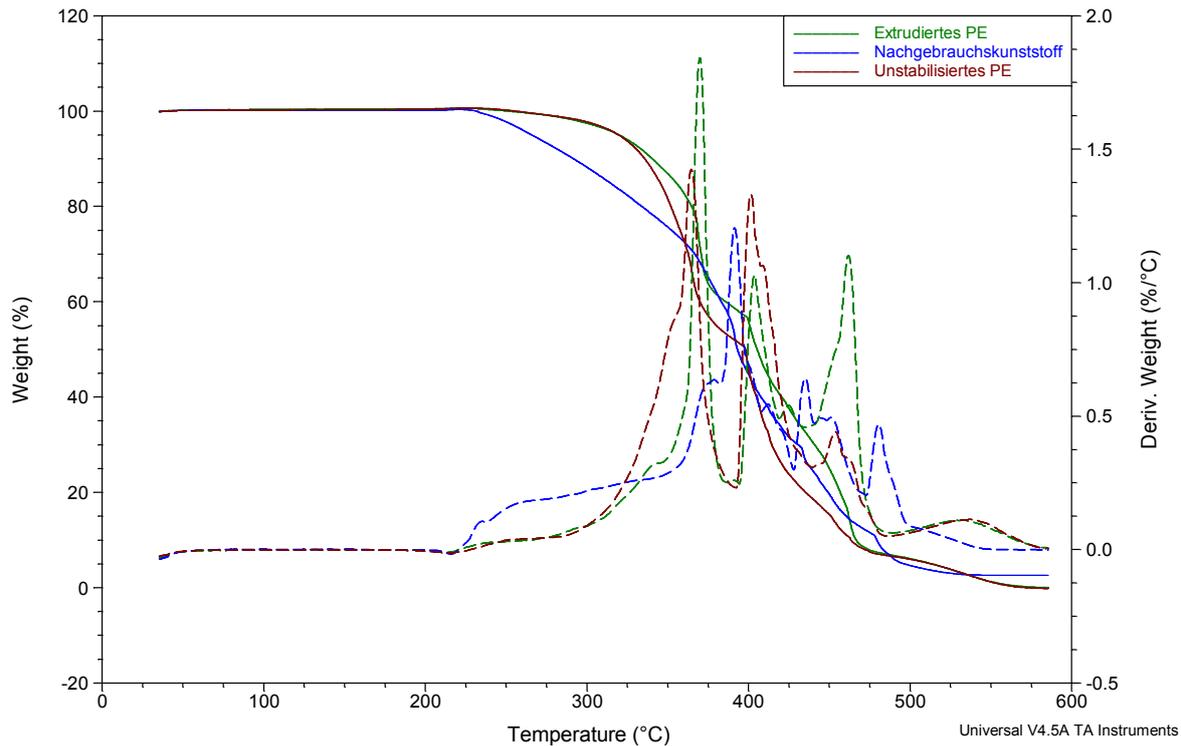


Abbildung 4.6 TG-Kurven und DTG-Kurven von PE und Nachgebrauchskunststoff in Luft

4.1.4 Zugversuch

Vom unstabilisierten PE gibt es keine Werte für den Zugversuch, da es nur als Pulver vorliegt. Die Werte des extrudierten PE sind höher als die des Nachgebrauchskunststoffs und in Tabelle 4.4 angeführt. Die Dehnung von PE ist mehr als doppelt so groß, wobei der E-Modul und die Zugspannung in einer vergleichbaren Dimension liegen. Das war in der Form zu erwarten, da der Nachgebrauchskunststoff eine Mischung aus PP und PE ist. Da diese zwei Kunststoffe unverträglich sind, kann eine Mischung der beiden nur schlechtere mechanische Eigenschaften haben. Sowohl beim E-Modul, bei Zugspannung und bei der Bruchdehnung erreichen beiden Materialien relativ hohe Werte. Das kann aufgrund der hohen Orientierung sein, die durch Spritzgießen entsteht.

Tabelle 4.4 Zugversuchsergebnisse von extrudiertem PE und Nachgebrauchskunststoff

Bezeichnung	E-Modul [MPa]	Zugspannung [MPa]	Bruchdehnung [%]
Extrudiertes PE	1612,86	27,42	887,85
Standardabweichung	48,76	0,09	155,22
Nachgebrauchskunststoff	1280,75	26,40	371,25
Standardabweichung	91,62	0,69	34,95

In Abbildung 4.7 sind die Spannungs-/ Dehnungskurven von extrudiertem PE und Nachgebrauchskunststoff zu sehen. Man kann gut erkennen, dass beide Materialien eine ähnliche Zugspannung haben. Der Unterschied in der Bruchdehnung wird ebenfalls deutlich.

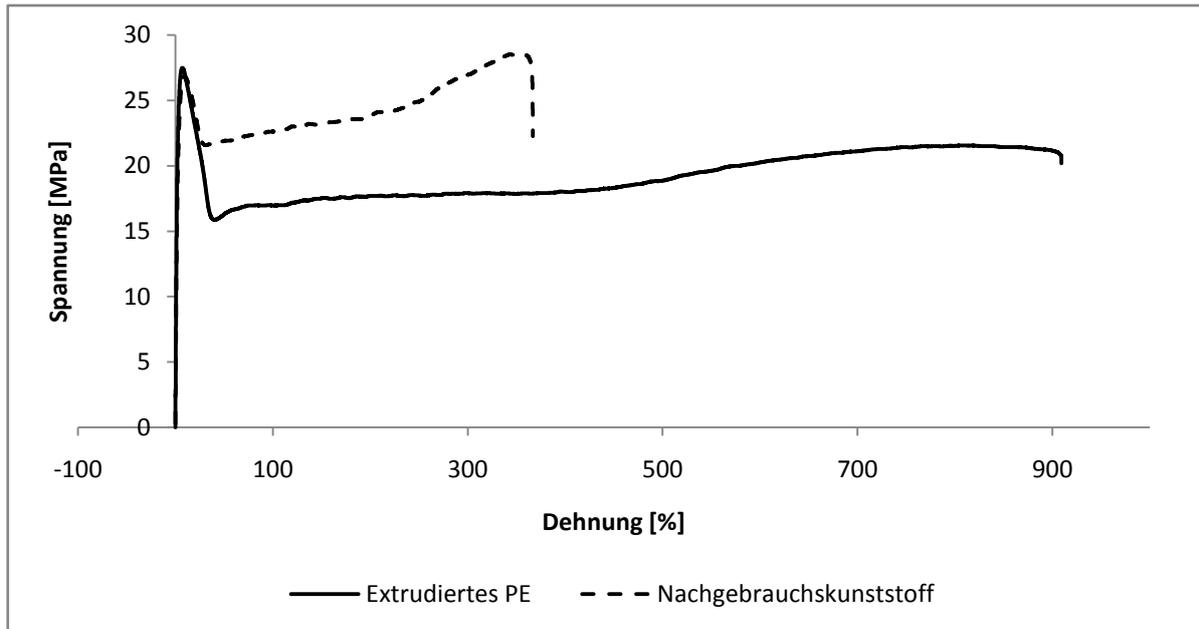


Abbildung 4.7 Spannungs-/ Dehnungsdiagramm von extrudiertem PE und Nachgebrauchskunststoff

4.2 Einfluss der Stabilisierung

Zuerst wird der Einfluss der Stabilisierung getrennt vom Temperatureinfluss der Ofenalterung betrachtet.

4.2.1 FTIR

Die erste Reihe an Proben wird aus PE Granulat hergestellt. Bei den geringen Konzentrationen also zwischen 0,05 wt% und 0,2 wt% Irganox 1010 kann kein eindeutiger Trend in den FTIR Messungen festgestellt werden. Die Theorie ist, dass der Stabilisator nicht zu Gänze in den Extruder gelangt, sondern am Gläschen oder am Trichter hängen bleibt. Daher wird das Granulat zu einem groben Pulver gemahlen und die Messreihe wiederholt.

4.2.1.1 Tinuvin 770

Tinuvin ist ein Vertreter der HALS. Die Proben werden aus Granulat hergestellt. Zur Auswertung wird die Bande von 1696 cm^{-1} bis 1765 cm^{-1} hergenommen. Zum Vergleich wurde auch das extrudierte PE im Bereich dieser Bande ausgewertet, siehe Abbildung 4.8. Die Ausgleichsgerade weicht bei den niedrigen Konzentrationen ein wenig von den Ergebnissen ab. Es ergeben sich außerdem eher hohe Standardabweichungen, siehe Tabelle 4.5. Das könnte verbessert werden, wenn die Proben aus Pulver anstatt aus Granulat hergestellt werden. Allerdings wird Tinuvin in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet, da angenommen wird, dass die Schädigung durch UV-Strahlung auf die Ofenalterung keinen Einfluss hat.

Tabelle 4.5 FTIR Ergebnisse in Abhängigkeit von Tinuvin 770

Probennummer	wt% Tinuvin 770	A(Tinuvin)/A(Ref)	Standardabweichung
Extrudiertes PE	0	0,17	0
T1	0,12	0,55	0,02
T2	0,2	0,44	0,04
T3	0,6	1,58	0,07
T4	1	2,56	0,01
T5	2,02	5,01	0,06
T6	2,99	7,55	0,20

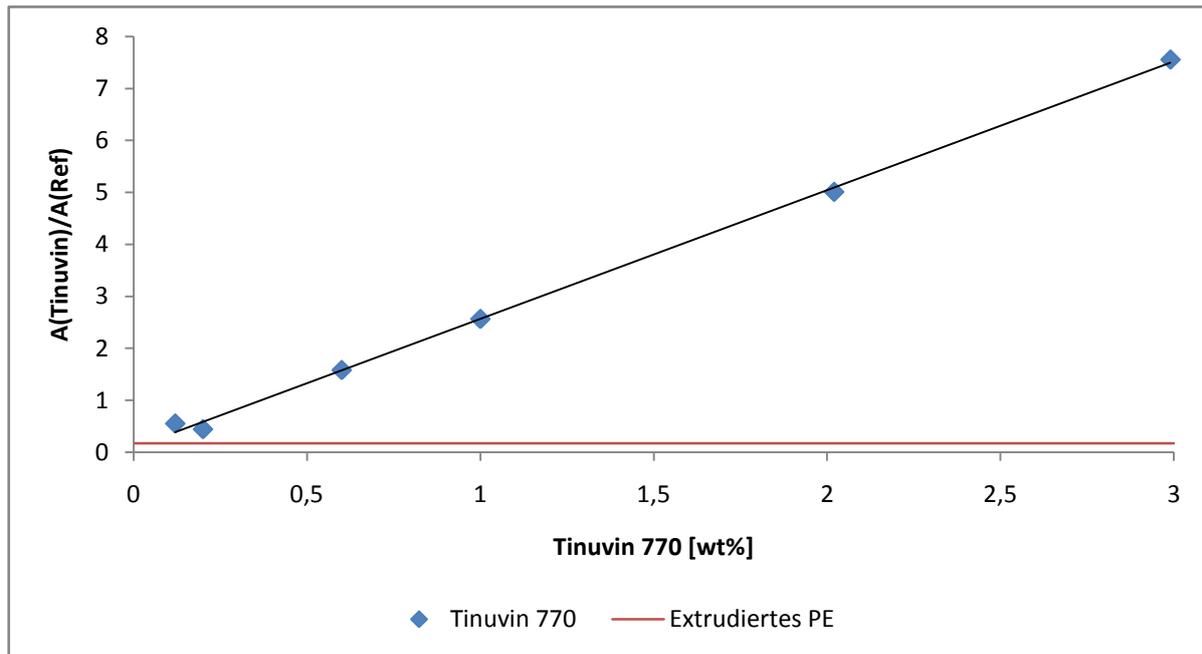


Abbildung 4.8 FTIR Ergebnisse und Ausgleichsgerade in Abhängigkeit von Tinuvin 770

Die Gleichung der Ausgleichsgeraden ist in Formel (4-1) angeführt.

$$y = 2,4763x + 0,0897 \quad (4-1)$$

4.2.1.2 Irganox 1010

Die erste Probenreihe wird aus Granulat mit verschiedenen Irganox 1010-Konzentrationen hergestellt. Die Schnittdicke beträgt 120 μm . Vor allem in den geringeren Konzentrationen kann man wieder hohen Standardabweichungen und keine aussagekräftige Ausgleichsgerade beobachten. Erst ab ca. 0,2 wt% ergibt sich ein linearer Verlauf. Gemessen wird das Carbonyl von Irganox 1010 von 1775 cm^{-1} bis 1706 cm^{-1} und dann auf die Referenzbande von Polyethylen bezogen, siehe Abbildung 4.9. Die Werte sind in Abbildung 4.10 und Tabelle 4.6 dargestellt.

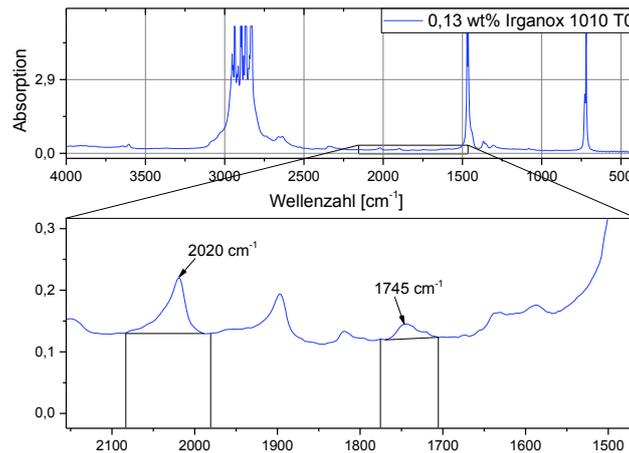


Abbildung 4.9 Integration der Referenzbande von PE und von Irganox 1010

Tabelle 4.6 FTIR Ergebnisse in Abhängigkeit von Irganox 1010 von aus Granulat hergestellten Proben

Probennummer	wt% Irganox 1010	A(Irganox)/A(Ref)	Standardabweichung
I7	0,05	0,37	0,13
I8	0,1	0,20	0,03
I9	0,2	0,24	0,04
I10	0,41	0,75	0,05
I11	0,65	1,13	0,01
I12	1	1,50	0,02
I13	2,99	3,15	0,00

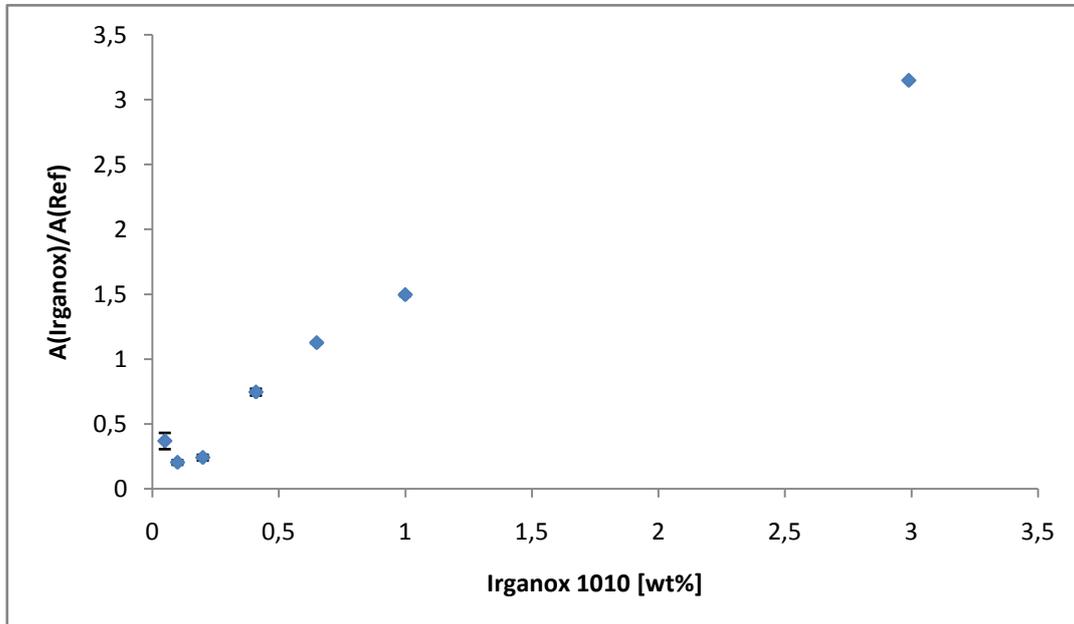


Abbildung 4.10 FTIR Ergebnisse in Abhängigkeit von Irganox 1010 von aus Granulat hergestellten Proben

Die zweite Probenreihe wird aus gemahlenem Granulat, also Pulver, hergestellt. Da es sich bereits um spritzgegossene Zugprüfkörper handelt, wird eine Schnittdicke von 400 μm verwendet. Dies führt vor allem in den niedrigen Konzentrationen zu besseren Ergebnissen und es lässt sich eine schöne Ausgleichsgerade bilden. Man sieht, dass die Standardabweichung wesentlich geringer ist. Aus diesem Grund werden für die weiteren Versuche nur mehr aus Pulver hergestellte Proben

verwendet. Zusätzlich wird das extrudierte PE auf eine mögliche Irganox 1010-Stabilisierung untersucht. Die Werte sind in Tabelle 4.7 und Abbildung 4.11 dargestellt.

Tabelle 4.7 FTIR Ergebnisse in Abhängigkeit von Irganox 1010 von aus Pulver hergestellten Proben

Probennummer	wt% Irganox 1010	A(Irganox)/A(Ref)	Standardabweichung
Extrudiertes PE	0	0,16	0,01
I20	0,05	0,15	0
I21	0,07	0,19	0,00
I22	0,1	0,23	0,00
I23	0,13	0,27	0,01

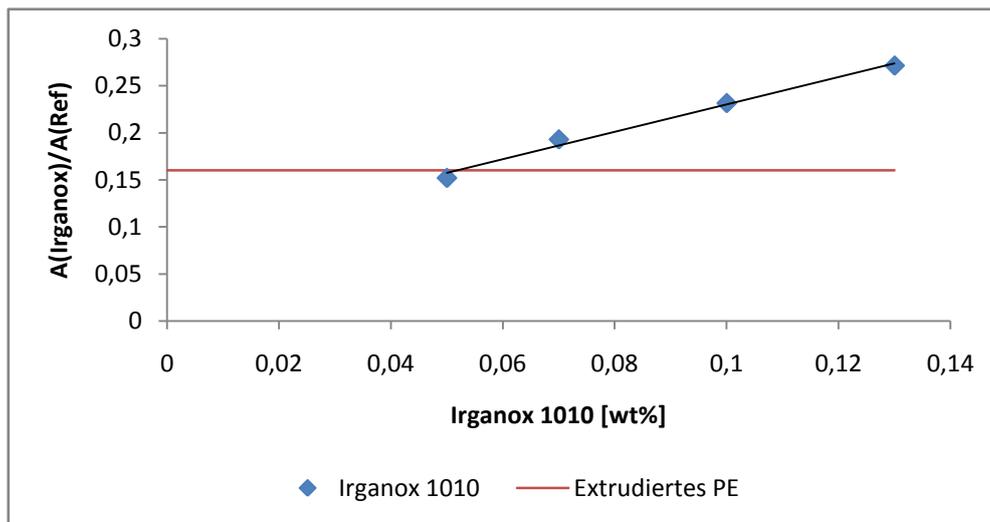


Abbildung 4.11 FTIR Ausgleichsgerade in Abhängigkeit von Irganox 1010

Die Gleichung der Ausgleichsgeraden ist in Formel (4-2) angeführt.

$$y = 1,4579x + 0,0843 \quad (4-2)$$

4.2.1.3 Irganox B 225

Irganox B 225 ist, wie in Kapitel 3.2 angeführt, eine Mischung aus Irganox 1010, einem phenolischen Stabilisator, und Irgafos 168, einem phosphithaltigen Stabilisator. Für den Irganox 1010 Anteil werden die gleichen Banden zur Auswertung verwendet wie für Irganox 1010 selbst, von 1775 cm^{-1} bis 1706 cm^{-1} . Für die Irgafos 168 Bande wird das Phosphit betrachtet, das den Peak der Bande bei ca. 850 cm^{-1} hat. Die Bande wird hier von 800 cm^{-1} bis 900 cm^{-1} integriert.

Die erste Versuchsreihe aus Granulat ist, ähnlich der ersten Reihe aus Irganox 1010, in den niedrigen Konzentrationen wenig hilfreich zum Erstellen einer Ausgleichsgerade. Wobei es ist anzumerken, dass die dem Irgafos 168 zugesprochene Ergebnisse einen linearen Verlauf haben, aber die des Irganox 1010 nicht. Die Schnittdicke beträgt $120 \mu\text{m}$.

Tabelle 4.8 FTIR Ergebnisse in Abhängigkeit von Irganox B 225 von aus Granulat hergestellten Proben

Probennummer	wt% Irganox B 225	A(Irgafos)/A(Ref)	A(Irganox)/(Ref)
F14	0,11	0,15	0,50
F15	0,27	0,35	0,40
F16	0,61	0,70	0,76
F17	1,02	1,53	1,01
F18	2,02	2,78	1,91
F19	3,03	4,03	2,68

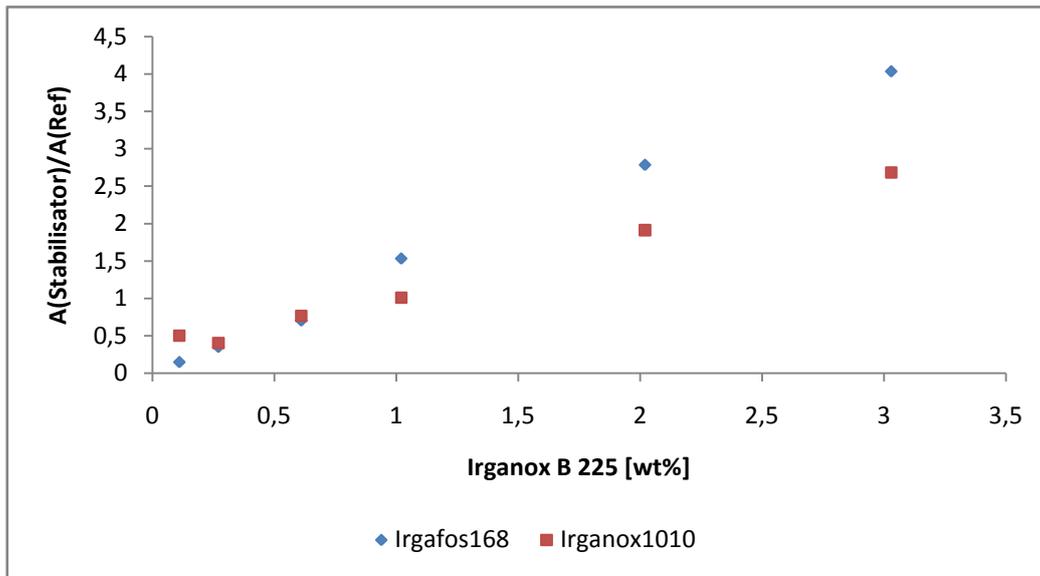
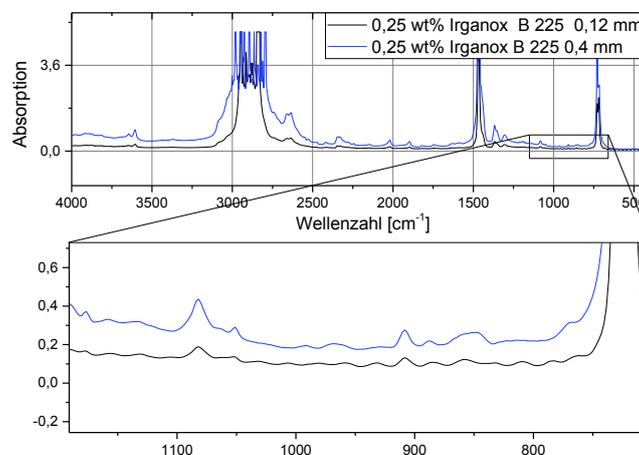


Abbildung 4.12 FTIR Ergebnisse in Abhängigkeit von Irganox B 225 von aus Granulat hergestellten Proben

Die zweite Reihe wird aus PE Pulver hergestellt und gleich in Prüfkörperform spritzgegossen. Das bedeutet, dass die FTIR- Messungen mit dem 1 mm großen Loch durchgeführt werden. In Abbildung 4.13 sind die Spektren verschieden dicker Proben, 120 μm und 400 μm , dargestellt. Man sieht, dass für das Spektrum der dünneren Probe sich ab ca. 1200 cm^{-1} Wellen ausbilden und für geringere Wellenzahlen immer stärker werden. Der Phosphorpeak bei 850 cm^{-1} fällt fast nicht mehr auf. Hingegen bei den 400 μm dicken Schnitten ist an dieser Stelle ein definierter Peak.

Abbildung 4.13 FTIR Spektren der Probe F27 (0,25 wt % Irganox B 225) in 120 μm und 400 μm im Vergleich

Bisher wird für die Bande von Irgafos 168 von 800 cm^{-1} bis 900 cm^{-1} integriert. Aber wie man in Abbildung 4.14 sehen kann, hat extrudiertes PE bei 890 cm^{-1} und 910 cm^{-1} zwei Peaks, die bei diesen Grenzen das Ergebnis verfälschen würden. In der Literatur wird als Irgafos-spezifische Bande auch jene bei 1080 cm^{-1} vorgeschlagen (8). Diese überlagert sich aber ebenfalls mit einer Bande die bereits im extrudierten PE vorkommt. Aus diesem Grund wird für den weiteren Verlauf dieser Arbeit der Irgafos 168 Anteil von 800 cm^{-1} bis 880 cm^{-1} bei einer Schnittdicke von $400\text{ }\mu\text{m}$ gemessen.

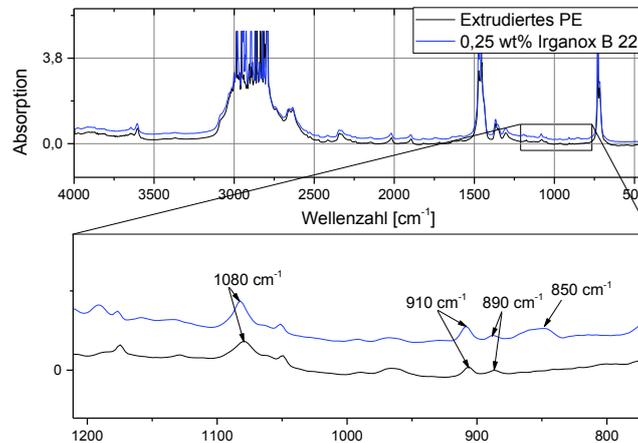


Abbildung 4.14 FTIR Spektren von Extrudiertes PE und Probe F27 (0,25 wt % Irganox B 225) im Vergleich

Das extrudierte PE hat für die Irganox 1010-Bande die gleichen Werte wie in Kapitel 4.2.1.2, da nach der gleichen Methode ausgewertet wird. Für Irgafos 168 ist der Wert null. Die Werte der gesamten zweiten Probenreihe sind in

Abbildung 4.15 und Tabelle 4.9 zu sehen.

Tabelle 4.9 FTIR Ergebnisse in Abhängigkeit von Irganox B 225 von aus Pulver hergestellten Proben

Probennummer	wt % Irganox B 225	A(Irgafos)/A(Ref)	A(Irganox)/(Ref)
Extrudiertes PE	0	0	0,16
F24	0,1	0,04	0,14
F25	0,15	0,12	0,18
F26	0,2	0,18	0,29
F27	0,25	0,22	0,28

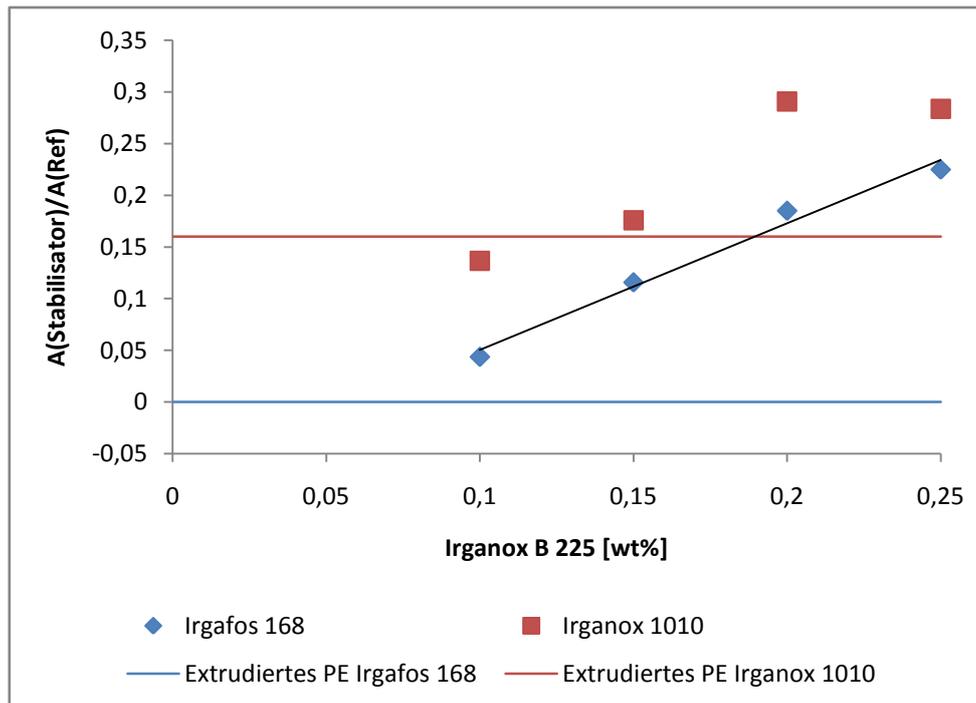


Abbildung 4.15 FTIR Ergebnisse in Abhängigkeit von Irganox B 225 von aus Pulver hergestellten Proben

Die Gleichung der Ausgleichsgeraden für die erhaltene Menge an Irganox B 225, ermittelt mittels der Irgafos-Bande, ist in Formel (4-3) angeführt.

$$y = 1,2269x - 0,0725 \quad (4-3)$$

Die Irganox 1010 Werte haben einen weniger linearen Verlauf, als die Irgafos 168 Werte. Das ist unter anderem darauf zurück zu führen, dass das Verhältnis von Irganox 1010 und Irgafos 168 nicht immer genau das gleiche ist. Die zwei Stabilisatoren sind höchstwahrscheinlich im Granulat nicht homogen durchmischt. Somit ist es unmöglich eine gleichmäßige Verteilung in der Probe während der Verarbeitung zu erreichen. Daher wird kurzerhand für den Irganox 1010 Anteil die Ausgleichsgerade in Gleichung (4-2) verwendet und die Werte interpoliert. So erhält man den enthaltenen Gewichtsprozentsatz von Irganox 1010. Die Differenz aus der gesamten Menge an Irganox B 225 und der soeben ermittelten Menge an Irganox 1010 ergibt den enthaltenen Anteil an Irgafos 168. In Tabelle 4.10 sieht man, dass das Mischungsverhältnis überschlagmäßig als 1:1 betrachtet werden kann. Es scheint jedoch etwas mehr Irgafos 168 als Irganox 1010 enthalten zu sein.

Tabelle 4.10 Anteil von Irganox 1010 und Irgafos 168 in Irganox B 225

Probennummer	wt% Irganox B 225	wt% Irganox 1010	wt% Irgafos 168
F24	0,1	0,04	0,06
F25	0,15	0,06	0,09
F26	0,2	0,10	0,10
F27	0,25	0,14	0,11

Mit diesen Werten lässt sich nun ein neues Diagramm und eine neue Kalibriergerade nur für den Irgafos 168-Anteil erstellen, siehe Abbildung 4.16.

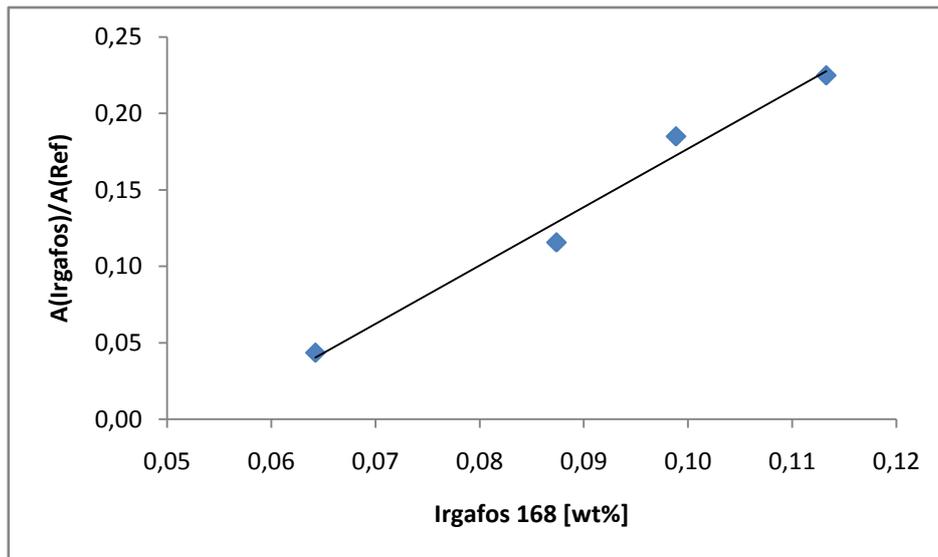


Abbildung 4.16 Kalibriergerade für Irgafos 168

Die Gleichung der Ausgleichsgeraden für Irgafos ist in Formel (4-4) angeführt.

$$y = 3,8173x - 0,2049 \quad (4-4)$$

4.2.2 OIT

Die OIT Messungen werden wie in Kapitel 3.1.3.2 beschrieben durchgeführt.

4.2.2.1 Irganox 1010

In erster Linie wird ermittelt, ob ein signifikanter Unterschied besteht, zwischen einer OIT-Messung mit perforiertem Deckel und einem offenem Tiegel ohne Deckel. Da die Werte in Tabelle 4.11 sehr ähnlich sind, wird im weiteren Verlauf die OIT Messung mit offenem Deckel durchgeführt.

Tabelle 4.11 Vergleich OIT mit und ohne Tiegeldruck

Probennummer	wt % Irganox 1010	Deckel	OIT [min]
PE Granulat	0,13	ja	8,18
PE Granulat	0,13	nein	8,78

Um die geeignete Prüftemperatur und Konzentrationsmenge zu finden, werden verschiedene Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen ausgetestet, siehe Tabelle 4.12. Bei 0,05 wt% Irganox 1010 liegt die OIT bei 200 °C, 210 °C und 220 °C im gewünschten Zeitfenster. Erhöht man die Konzentration um das doppelte, fällt man bereits bei 210 °C an der oberen Grenze aus dem Zeitfenster. Bei einer Konzentration von über 0,2 wt% sind sogar 220 °C zu niedrig. Daher wird eine Konzentration von 0,05 wt% bis 0,13 wt% gewählt, die bei einer Temperatur von 220 °C gemessen wird.

Tabelle 4.12 OIT bei unterschiedlichen Prüftemperaturen

Probennummer	wt% Irganox 1010	Temperatur [°C]	OIT [min]
17	0,05	200	44,95
17	0,05	210	15,55
17	0,05	220	4,94
18	0,1	210	>60
18	0,1	220	23,31
19	0,2	220	>60

In Tabelle 4.13 sind die OIT Ergebnisse der Grundcharakterisierung der Versuchsreihe zu sehen. Die hohe Standardabweichung ist auf die inhomogene Verteilung des Stabilisators innerhalb der Probe zurückzuführen. Man sieht, dass bereits eine Zugabe von nur 0,05 wt% eine enorme Steigerung der OIT im Vergleich zum extrudierten PE mit sich bringt. In Abbildung 4.17 sind die Ergebnisse grafisch dargestellt. Mit 4,5 min und 24 min liegen alle Zeiten im Rahmen.

Tabelle 4.13 OIT in Abhängigkeit von Irganox 1010 bei 220°C

Probennummer	wt % Irganox 1010	OIT [min]	Standardabweichung [min]
Extrudiertes PE	0	0,52	0,06
I20	0,05	4,50	1,15
I21	0,07	7,82	2,37
I22	0,1	14,93	3,13
I23	0,13	24,72	3,13

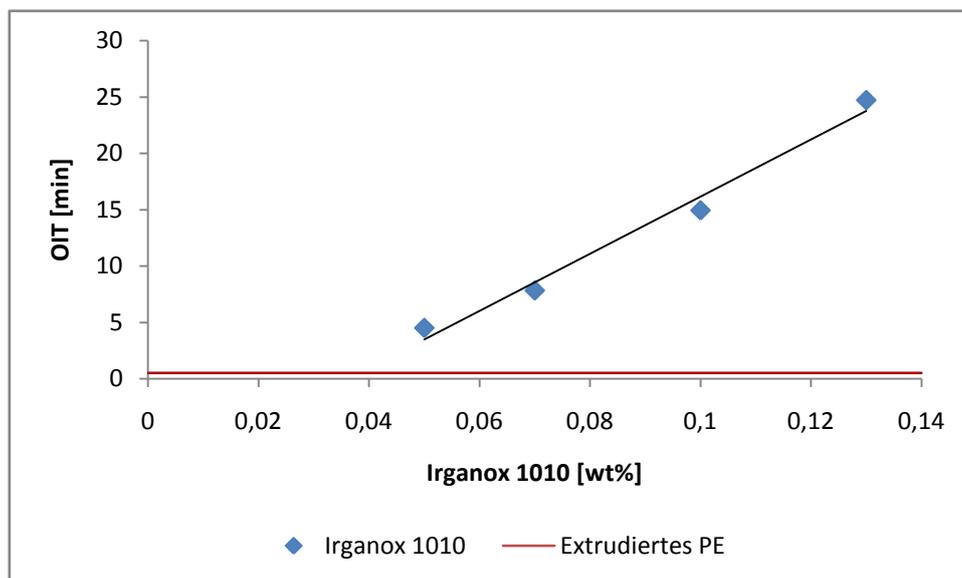


Abbildung 4.17 OIT in Abhängigkeit von Irganox 1010 bei 220°C

Die Gleichung der Kalibriergeraden ist in Formel (4-8) angeführt.

$$y = 253,54x - 9,1935 \quad (4-5)$$

4.2.2.2 Irganox B 225

In Tabelle 4.14 sind die OIT Ergebnisse der Grundcharakterisierung der Versuchsreihe für Irganox B 225 zu sehen. Es wurden die vom Hersteller empfohlenen Konzentrationen verwendet. Wenn man im Hinterkopf behält, dass es sich hier um eine ca. 1:1 Mischung aus Irganox 1010 und

Irgafos 168, handelt, ist auffallend, dass der phosphitische Anteil erst bei höheren Konzentrationen einen Unterschied ausmacht. Bei 0,1 wt% Irganox B 225 (oder ca. 0,05 wt% Irganox 1010) ist das OIT Ergebnis mit dem des reinen Irganox 1010 zu vergleichen. Bei 0,25 wt% Irganox B 255 (oder 0,125 wt% Irganox 1010) liegt die OIT fast doppelt so hoch. Dies ist vor allem durch die inhomogene Stabilisator Verteilung und das inhomogene Mischungsverhältnis der beiden Stabilisatoren zu begründen. Sobald der phosphithaltige Stabilisator in ausreichender Menge vorhanden ist, treibt er die OIT Werte ordentlich in die Höhe. Man erkennt den Synergismus, der in der Literatur beschrieben ist.

Tabelle 4.14 OIT in Abhängigkeit von Irganox B 225 bei 220 °C

Probennummer	wt % Irganox B 225	OIT in min
Extrudiertes PE	0	0,52
F24	0,1	3,18
F25	0,15	7,46
F26	0,2	24,15
F27	0,25	43,4

Der Verlauf der Kurve ist allerdings nicht linear, sondern exponentiell, siehe Abbildung 4.18.

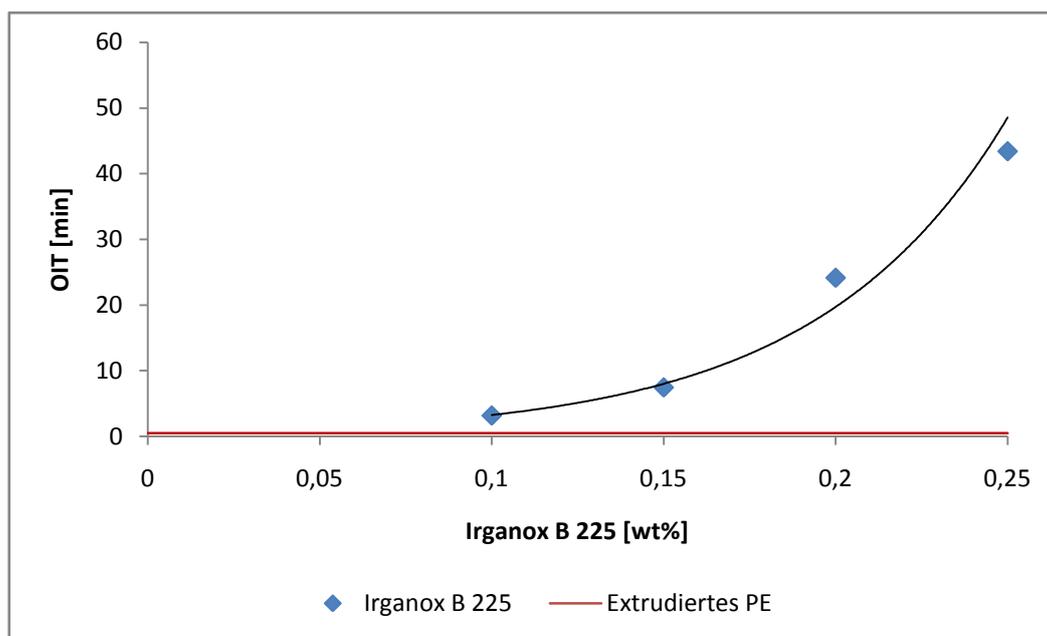


Abbildung 4.18 OIT in Abhängigkeit von Irganox B 225 bei 220 °C

Die Gleichung der Kalibrierkurve ist in Formel (4-6) angeschrieben.

$$y = 0,5352 * e^{18,031x} \quad (4-6)$$

4.2.3 TGA

Für die TGA werden die Grundcharakterisierungen in Stickstoff und in Luft durchgeführt.

4.2.3.1 Irganox 1010

Wie zu erwarten, sind die Werte in Stickstoff wesentlich höher als jene in Luft, siehe Tabelle 4.15. Auffällig ist die sehr hohe Standardabweichung in Luft. Aufgrund dieser wird in Zukunft nur ein

Temperaturunterschied von mind. 15 °C als signifikant gewertet. Alles andere liegt im Bereich der Schwankungen, die anscheinend bei Polyethylen auftreten.

Tabelle 4.15 TGA T_{Onset} bei 3% Massenverlust in Abhängigkeit von Irganox 1010 in Stickstoff und Luft

Probennummer	wt % Irganox 1010	T_{Onset} in Stickstoff [°C]	T_{Onset} in Luft [°C]	Standardabweichung in Luft [°C]
Extrudiertes PE	0	422	308	-
I20	0,05	430	296	12
I21	0,07	429	298	12
I22	0,1	428	303	10
I23	0,13	427	297	7

In Abbildung 4.19 kann man die einzelnen Kurven und ihre DTG-Kurven sehen. Ähnlich dem extrudierten und unstabilierten PE verhalten sich die Kurven zwischen 320 °C und 500 °C völlig unterschiedlich. Es bilden sich nicht einmal ähnliche charakteristische DTG Peaks aus. Ab ca. 500 °C haben alle Kurven aber wieder den gleichen Verlauf. Hier wird nur angezeigt, dass ein Stabilisator vorhanden ist, allerdings nicht in welcher Menge.

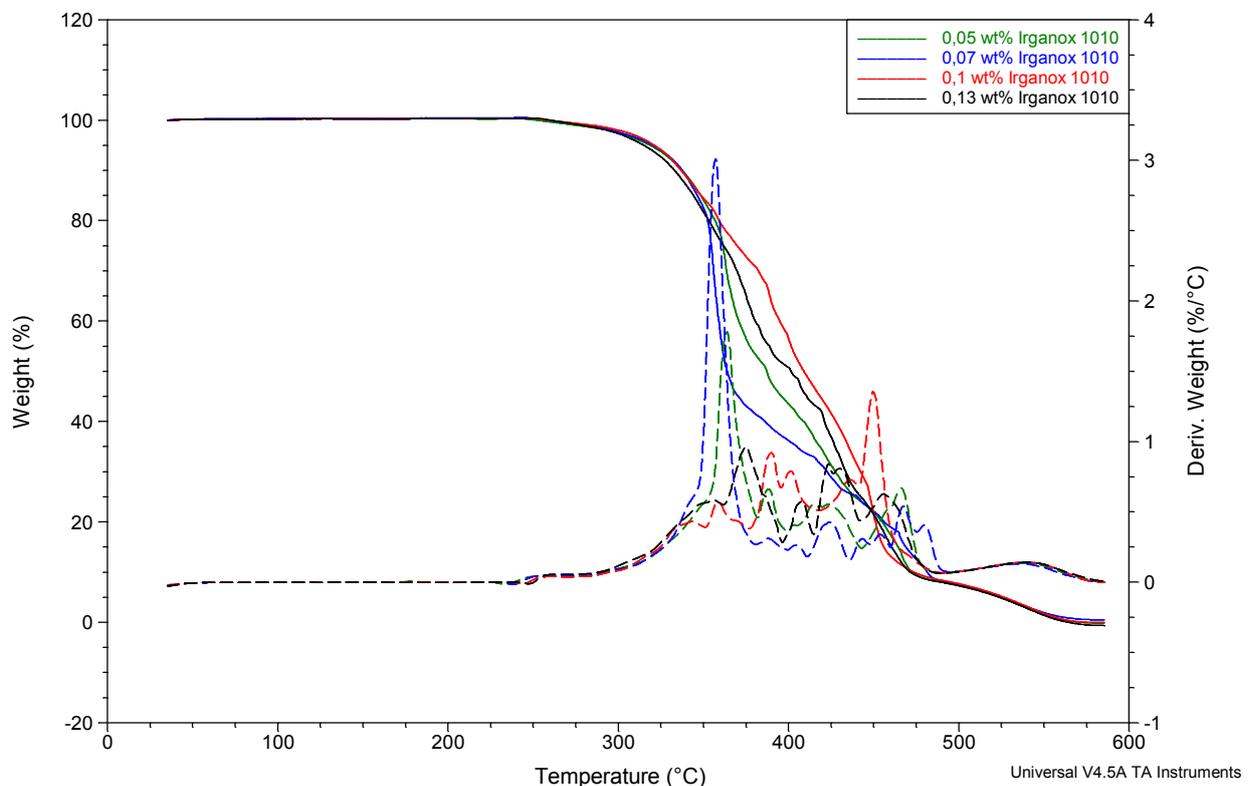


Abbildung 4.19 4.20 TG-Kurven und DTG-Kurven in Abhängigkeit von Irganox 1010 in Luft

4.2.3.2 Irganox B225

Aus nicht bekannten Gründen sind die Stickstoffwerte bei Irganox B 225 verhältnismäßig niedrig. Das wird allerdings hier nicht weiter untersucht. Die Werte in Luft sind vergleichbar mit jenen von Irganox 1010 und dem extrudierten PE, siehe Tabelle 4.16. In Luft scheinen sich zwei dominante Peaks in der DTG-Kurve zu bilden, bei 390 °C und bei 460 °C. Wie bei den bisherigen Proben sind auch hier die TG Kurven vor 320 °C und nach 500 °C annähernd gleich, siehe Abbildung 4.21.

Tabelle 4.16 TGA T_{Onset} bei 3% Massenverlust in Abhängigkeit von Irganox B 225 in Stickstoff und Luft

Probennummer	wt % Irganox B 225	T_{Onset} in Stickstoff [°C]	T_{Onset} in Luft [°C]
Extrudiertes PE	0	422	308
F24	0,1	372	300
F25	0,15	404	307
F26	0,2	401	300
F27	0,25	400	300

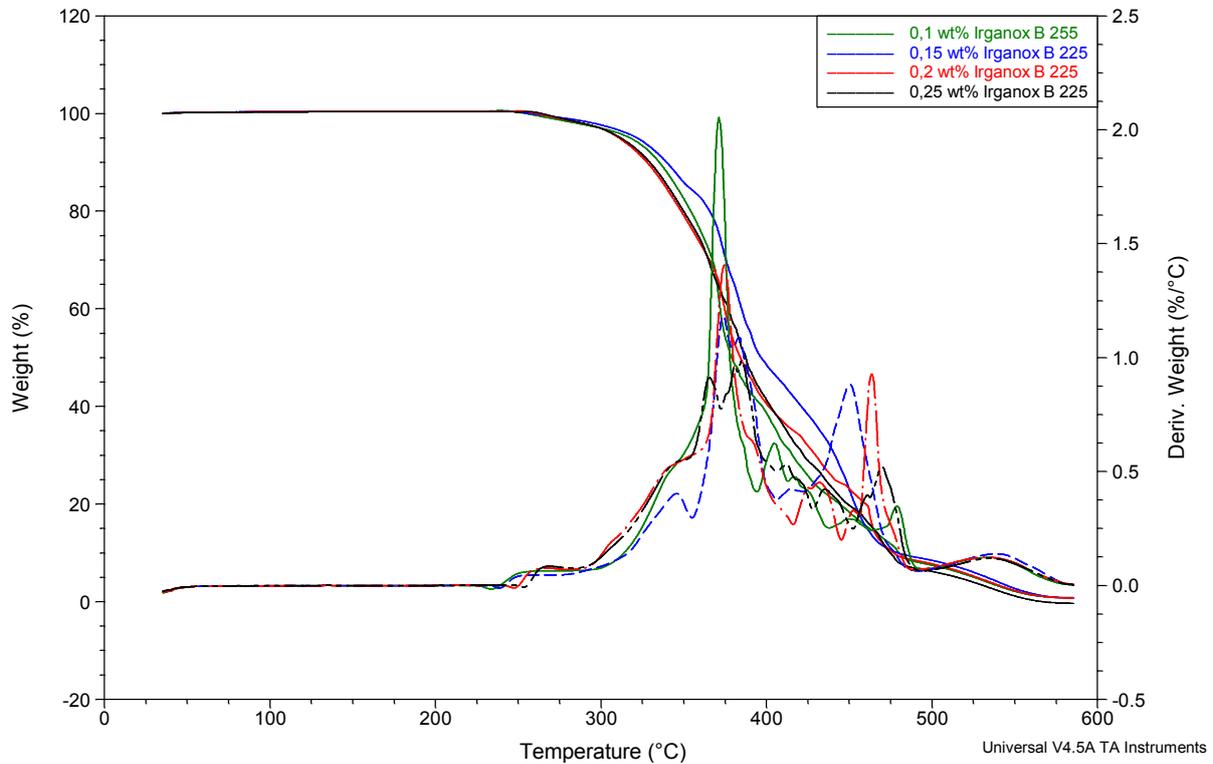


Abbildung 4.21 TG-Kurven und DTG-Kurven in Abhängigkeit von Irganox B 225 in Luft

Es zeigt sich, dass mit der TGA keine Aussage über den Stabilisierungsgrad getroffen werden kann.

4.2.4 Zugversuch

Der Zugversuch soll nur als zusätzliche Prüfung dienen und wird daher weder mit Tinuvin noch mit Irganox B 225 durchgeführt. Es wird verglichen ob überhaupt ein Unterschied erkennbar ist zwischen extrudiertem und stabilisiertem PE. Daher wird zu diesem Zeitpunkt nur Probe mit 0,13 wt % Irganox 1010 geprüft. Wie man in Tabelle 4.17 sehen kann, sind die Werte zwar geringer als die des reinen PE in Tabelle 4.4, aber trotzdem noch ähnlich. Sie sind höher als die des Nachgebrauchskunststoffs. Somit hat die Stabilisierung im Anfangszeitpunkt wie zu erwarten keinen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften.

Tabelle 4.17 Zugversuch Ergebnisse von extrudiertem PE und der Probe I23

Bezeichnung	wt% Irganox 1010	E-Modul [MPa]	Zugspannung [MPa]	Bruchdehnung [%]
Extrudiertes PE	0	1612,86	27,42	887,85
I23	0,13	1575,91	26,42	770,84
Standardabweichung I23		35,34	0,63	119,83

4.3 Einfluss der Ofenalterung und der Stabilisierung

Der 120 °C Ofen weist während der Prüfdauer starke Temperaturschwankungen auf. Es ist nur während der ersten 3 Tage die Prüftemperatur von 120 °C zu garantieren. Danach steht der Ofen bis zur ersten Entnahme der Proben nach 10 Tagen wahrscheinlich bei Raumtemperatur, also ca. 25 °C. Bereits in diesem kurzen Zeitraum, in dem die 120 °C erreicht werden, zerfließen die Proben. Das könnte an der hohen Orientierung liegen, die sich in der erhöhten Temperatur relaxiert und durch diese Bewegungen das Fließen verursacht. Aufgrund dieser Änderung der Probenkörperform werden die PE- Proben frühzeitig aus dem Ofen entfernt. Nur der Nachgebrauchskunststoff, der seine Form behält, bleibt noch weiter 10 Tage ausgelagert. Die Entnahmezeiten für den 120 °C Ofen werden dementsprechend auf 3 und 13 angepasst.

4.3.1 Visuelle Prüfung

Zusätzlich zu den thermischen und mechanischen Prüfmethode wird jede Probe bei der Entnahme einer kurzen visuellen Prüfung unterzogen. Es wird hauptsächlich auf Verfärbungen und Oberflächenveränderungen wie Rissbildung geachtet. Etwaige Veränderungen werden mit Fotos festgehalten und so dokumentiert.

4.3.1.1 80°C

In Abbildung 4.22 kann man erkennen, dass nur die Proben die einen Stabilisator in geringer Konzentration beinhalten, mit der Zeit vergilben. Das extrudierte PE vergilbt selbst nach 120 Tagen gar nicht und der Nachgebrauchskunststoff weißt keinerlei Risse oder andere Oberflächenschäden auf.

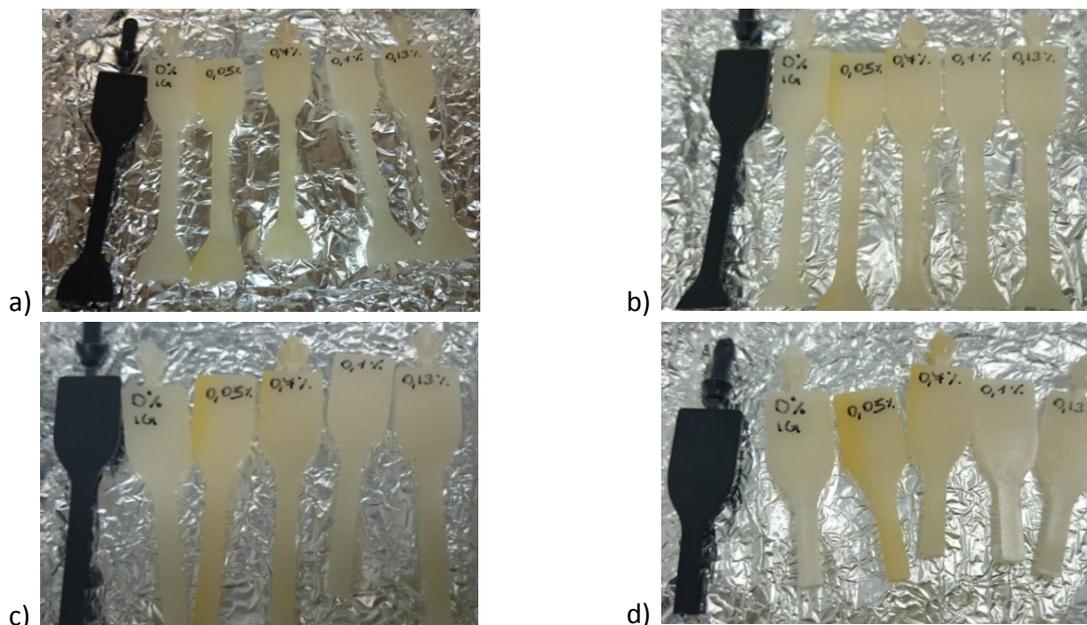


Abbildung 4.22 Veränderungen bei 80°C a) nach 30 Tagen b) nach 60 Tagen c) nach 90 Tagen d) nach 120 Tagen

4.3.1.2 100°C

Bei der Ofenalterung mit 100 °C sieht man wesentlich mehr Veränderung. Das extrudierte PE vergilbt sehr schnell und als erstes. Bei der Probe I20 (0,05 wt% Irganox 1010) bilden sich ebenfalls sehr schnell gelbe Flecken. Diese sind wohl auf die inhomogene Durchmischung zurückzuführen. Nach ca. 50 Tagen verfärbt sich die 0,05 wt%- Probe flächendeckend in einem dunkleren Gelbton als das extrudierte PE. Nun beginnt wiederum das extrudierte PE von der Seite her nachzudunkeln bis es schließlich nach 90 Tagen wieder dunkler als Probe I20 ist. Es ist außerdem so spröde, dass keine Mikrotomschnitte mehr angefertigt werden können. Die anderen Irganox 1010 Proben sind nach 90 Tagen ebenfalls vergilbt. Zwischen den Entnahmen nach 90 und 120 Tagen bilden sich Oberflächenrisse beim Nachgebrauchskunststoff und er versprödet. Die 0,05 wt%- Probe lässt sich nach 90 Tagen nur mehr 400 µm dick schneiden und nicht mehr 120 µm. Nach 120 Tagen ist es nicht mehr möglich Schnitte vom extrudierten PE, von der 0,05 wt%- Probe und vom Nachgebrauchskunststoff anzufertigen. Von der Probe I21 (0,07 wt% Irganox 1010) ist nur mehr ein 120 µm Schnitt möglich. Die Irganox B 225 Proben weisen keinerlei Flecken auf und bleiben länger weiß. Hier zeigt sich eindeutig der Einfluss des phosphithaltigen Stabilisators, obwohl dieser eigentlich als Verarbeitungsstabilisator zugegeben wird. Erst nach 90 Tagen beginnen sie zu vergilben. Mit den Zuschnitten gibt es keine Probleme.

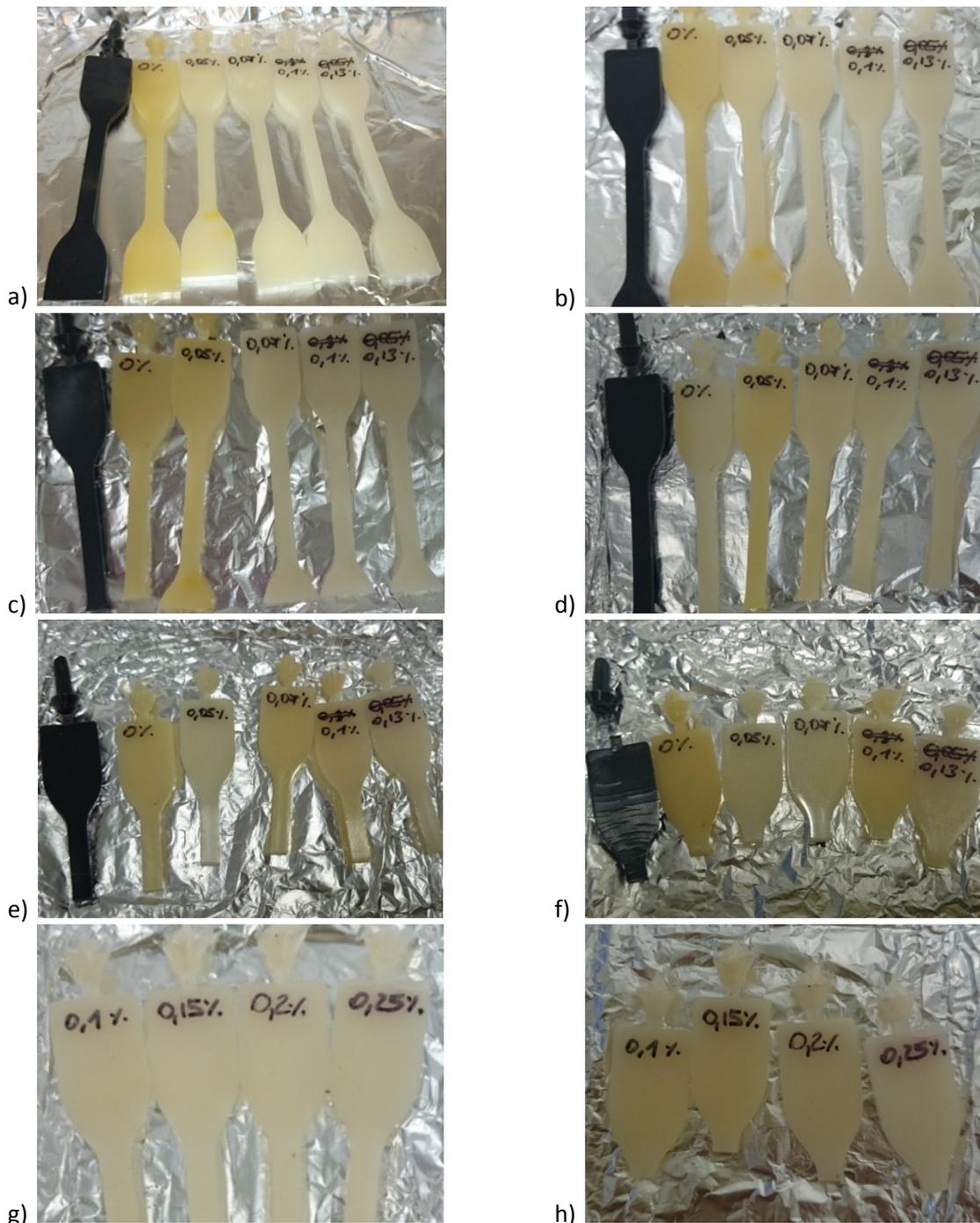


Abbildung 4.23 Irganox 1010 100°C nach a) 10 Tagen b) 20 Tagen c) 30 Tagen d) 60 Tagen e) 90 Tagen f) 120 Tagen
Irganox B 225 nach g) 60 Tagen h) 120 Tagen

4.3.1.3 120°C

Wie oben bereits erwähnt, zerfließen die Proben bei 120 °C nach 3 Tagen. Allerdings ist nur eine leicht Verfärbung festzustellen, die nicht ganz eindeutig einer Probe zugeordnet werden kann. Auch das unstabilierte PE, das eigentlich keine hohe bis gar keine Orientierung hat, ist von einem Pulver zu einem festen Klumpen zerschmolzen und zeigt eine Verfärbung. Der Nachgebrauchskunststoff hat die ersten 3 Tage gut überstanden, aber zeigt nach weiteren 10 Tagen bereits Oberflächenrisse und weist eine starke Versprödung auf, siehe Abbildung 4.24. Nach 13 Tagen lässt sich kein Mikrotomschnitt mehr anfertigen.

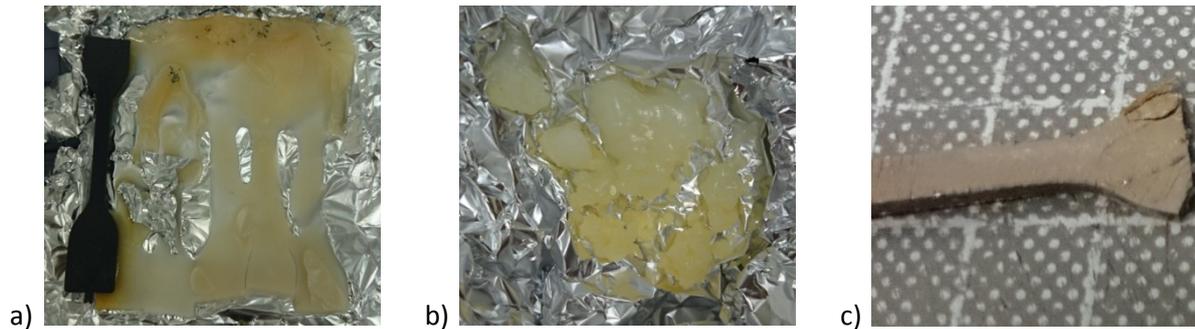


Abbildung 4.24 Proben aus dem 120°C Ofen a) nach 3 Tagen b) unstabilisiertes PE nach 3 Tagen
c) Nachgebrauchskunststoff nach 13 Tagen

4.3.1.4 130°C

Bei dem PE Granulat aus dem 130 °C Ofen erkennt man auf den ersten Blick keine Veränderung. Es findet keine Farbänderung statt. Allerdings kleben die Körnchen ein bisschen aneinander, was auf einen beginnenden Schmelzprozess schließen lässt.

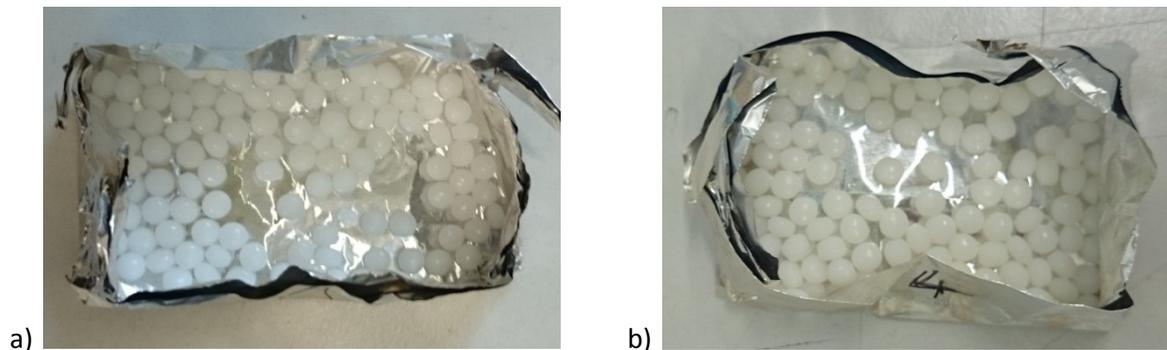


Abbildung 4.25 Proben bei 130°C a) nach 1 Tag b) nach 4 Tage

4.3.2 FTIR

Es wird versucht von möglichst allen Proben FTIR Spektroskopien anzufertigen. Bei einigen ist dies allerdings nicht mehr möglich, da sie bereits zu spröde zum Schneiden sind, siehe Kapitel 4.3.1.

Für die Auswertung von Irganox 1010 ist zu beachten, dass das zur Auswertung verwendete Carbonyl (C=O) nicht an der Stabilisierungsreaktion teilnimmt. Daher muss zwischen aktivem und inaktivem Stabilisator unterschieden werden. Für Irgafos 168 ist diese Unterscheidung nicht nötig, da der Phosphor direkt an der Reaktion teilnimmt.

4.3.2.1 80°C

Zuerst werden die Proben ohne zusätzliche Stabilisierung betrachtet. Bei ihnen erhöht sich die Carbonylbande kaum. Es ist zu beachten, dass die Werte für unstabilisiertes und extrudiertes PE auf die gleiche Referenzbande bezogen sind, die Werte für den Nachgebrauchskunststoff aber auf die PP- Referenzbande.

Tabelle 4.18 A(Carbonyl)/A(Ref) von PE und Nachgebrauchskunststoff in Abhängigkeit der Auslagerung bei 80 °C

Ofenzeit bei 80°C in Tagen	Unstabilisiertes PE	Extrudiertes PE	Nachgebrauchskunststoff
0	0,03	0,25	1,61
10	0,00	0,27	1,28
20	0,01	0,26	1,51
30	0,00	0,23	1,53
60	0,00	0,26	1,44
90	0,00	0,31	1,29
120	0,10	0,32	1,51

Wie man in den Auswertungen in Tabelle 4.19 sehen kann, nimmt die Irganox 1010 Bande um maximal 30 % ab. Man kann hier allerdings nicht erkennen ob es sich um aktiven oder inaktiven Stabilisator handelt. Ebenso ist es möglich, dass sich bereits der Oxidationspeak des PE mit dem Stabilisatorpeak zu überlagern beginnt. Wie sich die Irganox 1010 Bande über die Zeit verändert ist in Abbildung 4.26 dargestellt.

Tabelle 4.19 A(Irganox)/A(Ref) in Abhängigkeit der Auslagerung bei 80 °C

Ofenzeit bei 80°C in Tagen	I20 - 0,05 wt % Irganox 1010	I21 - 0,07 wt % Irganox 1010	I22 - 0,1 wt % Irganox 1010	I23 - 0,13 wt % Irganox 1010
0	0,15	0,19	0,23	0,27
10	0,15	0,17	0,24	0,26
20	0,14	0,15	0,19	0,25
30	0,14	0,16	0,23	0,26
60	0,12	0,13	0,19	0,24
90	0,10	0,13	0,18	0,25
120	0,11	0,13	0,19	0,21

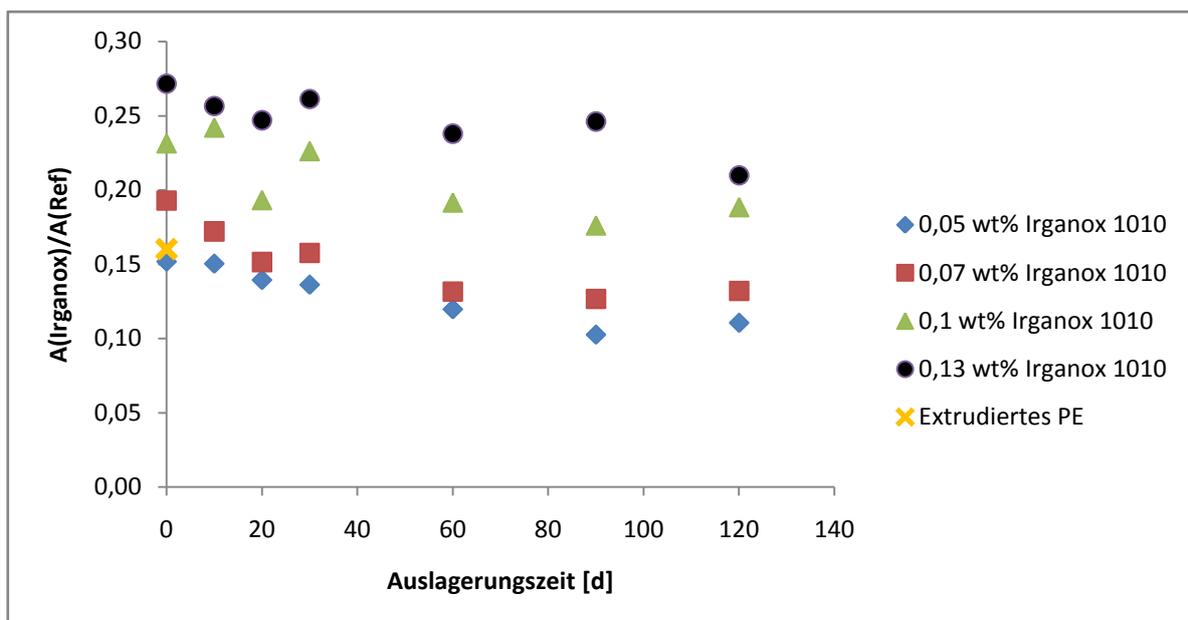


Abbildung 4.26 FTIR Ergebnisse in Abhängigkeit von Irganox 1010 und der Auslagerung bei 80 °C

4.3.2.2 100°C

Hier sieht man, dass die Carbonylbande stärker steigt als bei 80 °C. Sie beginnt beim unstabilierten PE nach 90 Tagen zu steigen. Beim extrudierten PE steigt der Carbonylgehalt nach 60 Tagen stark an, bevor die Probe bei der nächste Entnahme zu spröde zum Schneiden wird. Dieses Phänomen zeigt sich auch bei wenig stabilisierten Proben, z.B. 0,05 wt% Irganox 1010 (I20). In Tabelle 4.20 sind die Werte für die Carbonylbande bezogen auf die werkstoffspezifische Referenz zu sehen.

Tabelle 4.20 A(Carbonyl)/A(Ref) von PE und Nachgebrauchskunststoff in Abhängigkeit der Auslagerung bei 100 °C

Ofenzeit bei 100°C in Tagen	Unstabiliertes PE	Extrudiertes PE	Nachgebrauchskunststoff
0	0,03	0,25	1,61
10	0,00	0,25	1,33
20	0,00	0,32	1,38
30	0,02	0,32	1,42
60	0,02	1,48	1,31
90	0,11	-	1,83
120	0,21	-	-

Bei den Werten für Irganox-Bande kann man anfänglich einen leichten Abwärtstrend erkennen, dann allerdings wieder einen zunehmenden. Das lässt sich dadurch erklären, dass sich bei der Oxidation Carbonyl bildet, siehe Kapitel 2.1.6. Der Oxidationspeak des PE beginnt den Peak des Stabilisators zu überlagern. In Tabelle 4.21 sind die Werte für die Irganox-Bande bezogen auf die PE-Referenzbande aufgelistet und in Abbildung 4.27 ist ihr Zusammenhang graphisch dargestellt.

Tabelle 4.21 A(Irganox)/A(Ref) in Abhängigkeit der Auslagerung bei 100 °C

Ofenzeit in bei 100°C Tagen	I20 - 0,05 wt % Irganox 1010	I21 - 0,07 wt % Irganox 1010	I22 - 0,1 wt % Irganox 1010	I23 - 0,13 wt % Irganox 1010
0	0,15	0,19	0,23	0,27
10	0,15	0,16	0,21	0,26
20	0,17	0,17	0,19	0,25
30	0,14	0,18	0,17	0,23
60	0,17	0,17	0,19	0,23
90	1,48	0,19	0,19	0,25
120	-	0,31	0,20	0,23

Spätestens 90 Tagen ist in der Probe I20 (0,05 wt% Irganox 1010) kein aktiver Stabilisator mehr vorhanden. Diesen Zustand erreicht die Probe I21 (0,07 wt% Irganox 1010) erst nach 120 Tagen. Bei den Proben mit einer höheren Stabilisierung ist auch noch 120 Tagen noch ausreichend Irganox 1010 enthalten. Ob es sich hier um aktiven oder inaktiven Stabilisator handelt, kann anhand der FTIR Spektren nicht bestimmt werden.

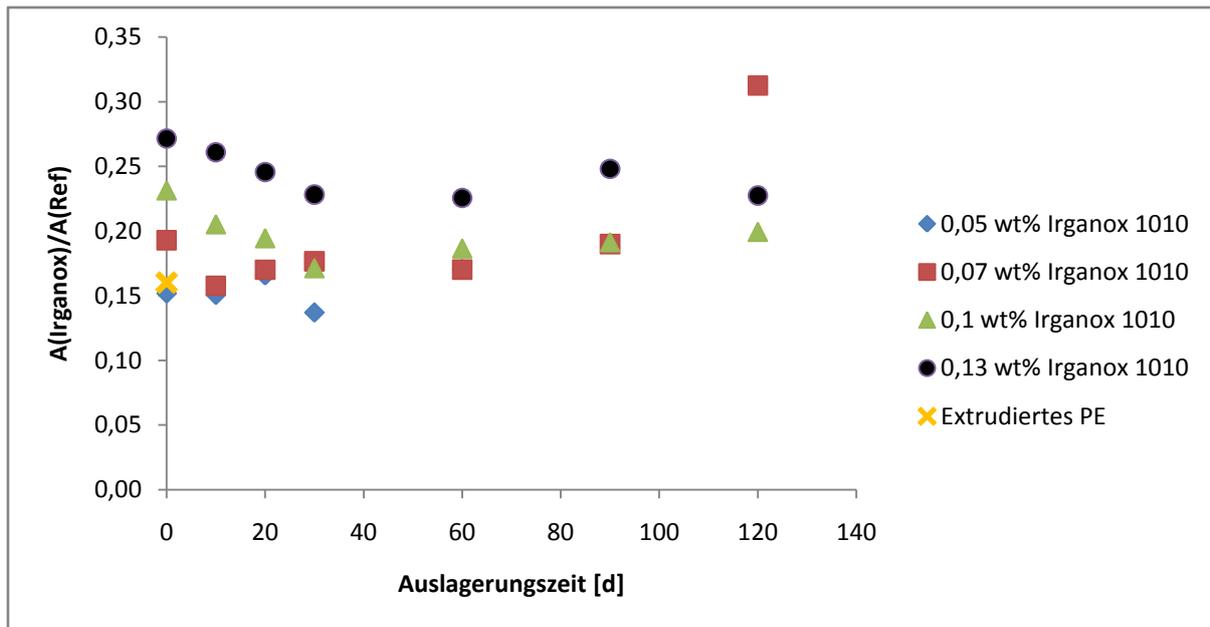


Abbildung 4.27 FTIR Ergebnisse in Abhängigkeit von Irganox 1010 und der Auslagerung bei 100 °C

In Abbildung 4.28 ist die Probe I20 mit 0,05 wt% Irganox 1010 nach 10 Tagen dargestellt. Es wird einmal an einem weißen Fleck und einmal an einem gelben Fleck gemessen. Man erkennt, dass sich neben dem für Irganox typischen Peak bei 1745 cm^{-1} noch einer bei 1719 cm^{-1} bildet. Das ist aufgrund des Carbonyls, das bei der Oxidation entsteht.

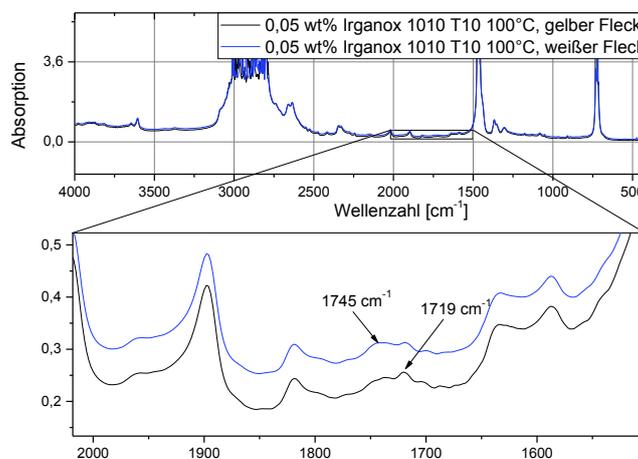


Abbildung 4.28 FTIR Spektren der Probe I20 nach 10 Tagen bei 100 °C an Stelle der gelben und weißen Flecken

In Abbildung 4.29 sieht man den Carbonyl Peak der Probe I20 (0,05 wt% Irganox 1010) nach 90 Tagen, der sich aus sich überlagernden Peaks bei 1719 cm^{-1} , 1735 cm^{-1} und 1703 cm^{-1} zusammensetzt. Als Referenz ist ebenfalls dieselbe Probe zum Anfangszeitpunkt abgebildet.

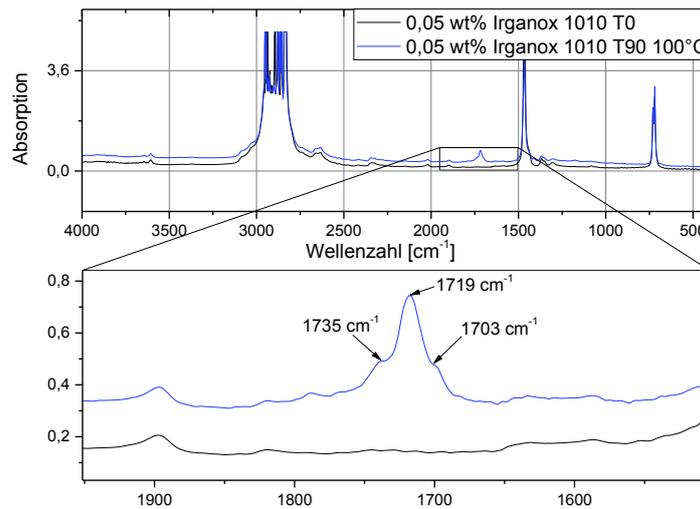


Abbildung 4.29 FTIR Spektren der Probe I20 zum Ausgangszeitpunkt und nach 90 Tagen bei 100 °C

Die Irganox B 225 Proben verhalten sich ähnlich. Für den Irganox 1010 Anteil, der nach der gleichen Methode berechnet wird, sieht man den gleichen Effekt. Zuerst nimmt der Wert der Bande des Stabilisators geringfügig ab. Dann steigt sie aber wieder an, siehe Tabelle 4.22 und Abbildung 4.30. Auch hier kann man nicht genau sagen, ab wann es sich um inaktiven Stabilisator oder Carbonyl aus der Oxidation handelt.

Tabelle 4.22 $A(\text{Irganox 1010})/A(\text{Ref})$ in Abhängigkeit der Auslagerung bei 100 °C

Ofenzeit bei 100°C in Tagen	F24 - 0,1 wt % Irganox B 255	F25 - 0,15 wt % Irganox B 225	F26 - 0,2 wt % Irganox B 225	F27 - 0,25 wt % Irganox B 225
0	0,14	0,18	0,29	0,28
10	0,13	0,17	0,20	0,26
20	0,16	0,19	0,23	0,27
30	0,13	0,17	0,20	0,26
60	0,15	0,18	0,20	0,26
90	0,17	0,19	0,20	0,23
120	0,14	0,18	0,20	0,24

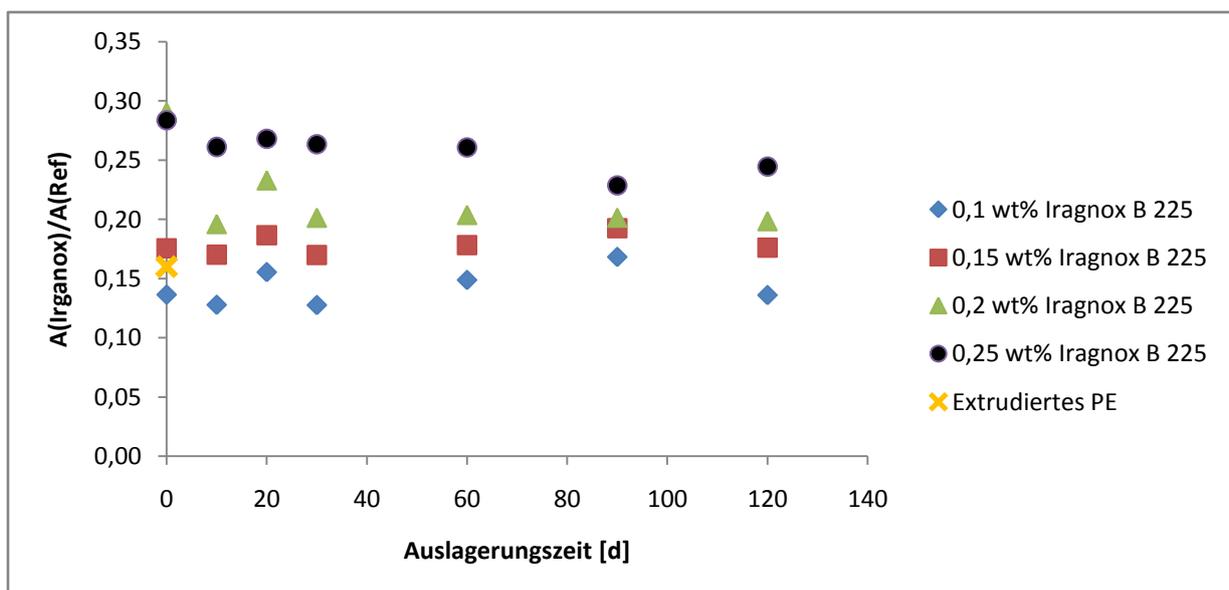


Abbildung 4.30 FTIR Ergebnisse in Abhängigkeit des Irganox-Anteil im Irganox B 225 und der Auslagerung bei 100 °C

Beim Irgafos 168 Anteil kann man jedoch sehr schön beobachten, wie die Bande immer kleiner wird und beispielsweise bei einer Anfangsstabilisierung von 0,1 wt% Irganox B 225 schließlich sogar verschwindet, siehe Tabelle 4.23 und Abbildung 4.31.

Tabelle 4.23 A(Irgafos 168)/A(Ref) in Abhängigkeit der Auslagerung bei 100 °C

Ofenzeit bei 100°C in Tagen	F24 - 0,1 wt % Irganox B 255	F25 - 0,15 wt % Irganox B 225	F26 - 0,2 wt % Irganox B 225	F27 - 0,25 wt % Irganox B 225
0	0,04	0,12	0,18	0,22
10	0,04	0,11	0,17	0,21
20	0,06	0,09	0,17	0,19
30	0,06	0,09	0,16	0,19
60	0,02	0,09	0,13	0,17
90	0,00	0,04	0,11	0,14
120	0,00	0,03	0,10	0,11

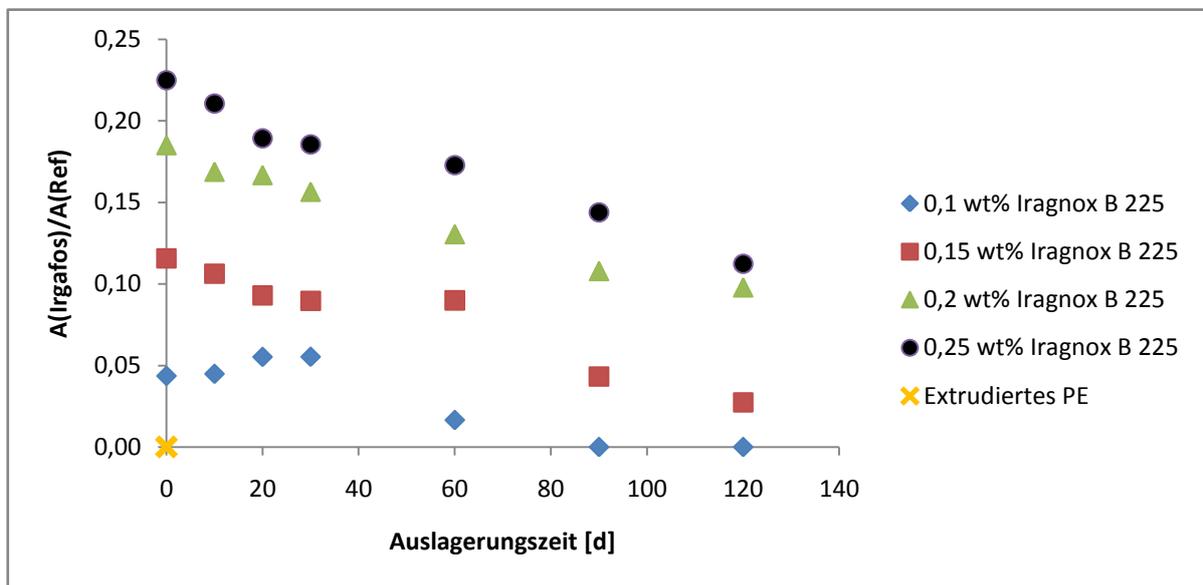


Abbildung 4.31 FTIR Ergebnisse in Abhängigkeit des Irgafos-Anteil im Irganox B 225 und der Auslagerung bei 100 °C

In Abbildung 4.32 sieht man die Irgafos 168 Bande der Probe F27 (0,25 wt % Irganox B 255) zum Ausgangszeitpunkt und nach 120 Tagen. Man sieht, dass immer noch ein Stabilisator vorhanden ist.

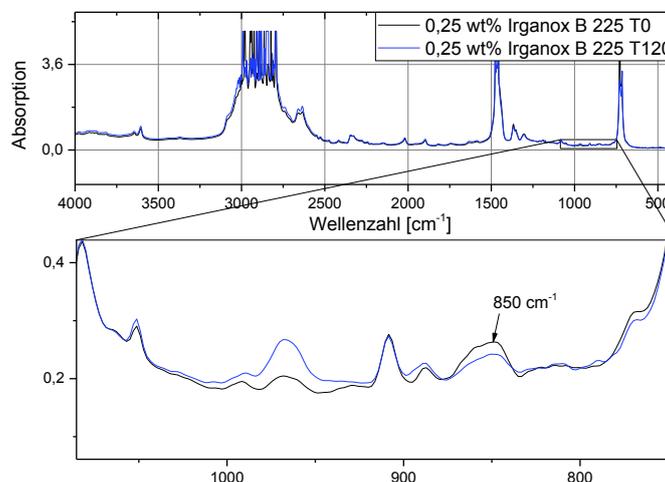


Abbildung 4.32 FTIR Spektren der Probe F27 zum Ausgangszeitpunkt und nach 120 Tagen bei 100 °C

4.3.2.3 120°C

Bei den Proben ohne zusätzlichen Stabilisator sieht man einen starken Anstieg des Carbonylpeaks, siehe Tabelle 4.24. Besonders beim unstabilisierten PE (Abbildung 4.33) wächst diese Bande enorm. Dabei ist aber zu bedenken, dass sich diese Probe am meisten verändert, nämlich von einem losen Pulver zu einem Festkörper.

Tabelle 4.24 A(Carbonyl)/A(Ref) von PE und Nachgebrauchskunststoff in Abhängigkeit der Auslagerung bei 120 °C

Ofenzeit bei 120°C in Tagen	Unstabilisiertes PE	Extrudiertes PE	Nachgebrauchskunststoff
0	0	0,03	0,25
3	12,39	0,38	5,05

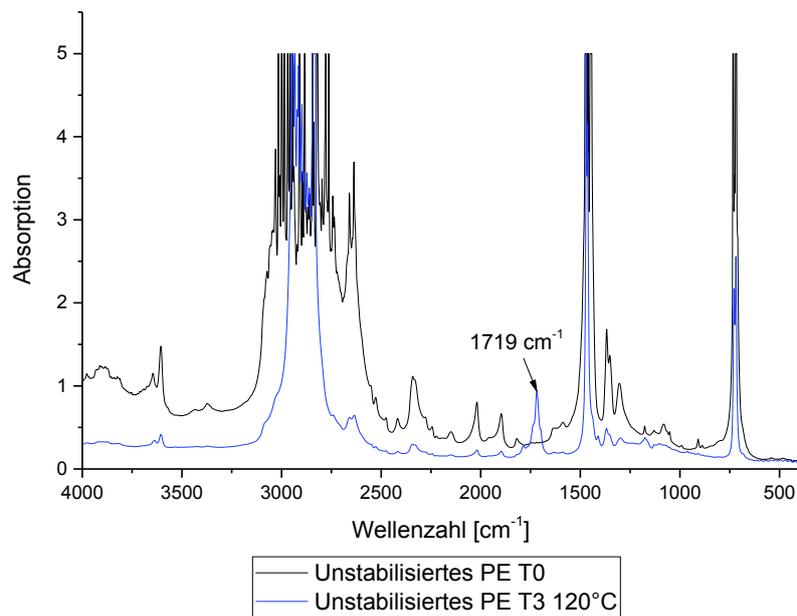


Abbildung 4.33 FTIR Spektren des unstabilisierten PE im Ausgangszeitpunkt und nach 3 Tagen bei 120°C

Wie man an den Werten erkennt, die sich für die meisten Irganox-haltigen Proben erhöht haben, hat bereits Oxidation eingesetzt und die Bildung von Carbonyl begonnen. Man erkennt, dass sich bei 1719 cm^{-1} ein neuer Peak bildet, siehe Abbildung 4.34. Würde man die Proben noch länger im Ofen lassen, würde sich dieser Peak weiter ausbilden. Bei der Probe I23 (0,13 wt% Irganox 1010) hat sich allerdings noch kein Carbonyl durch Oxidation gebildet, hier ist der Stabilisatoranteil zurückgegangen, siehe Abbildung 4.35.

Tabelle 4.25 A(Irganox)/A(Ref) in Abhängigkeit der Auslagerung bei 120 °C

Ofenzeit in bei 120°C Tagen	I20 - 0,05 wt % Irganox 1010	I21 - 0,07 wt % Irganox 1010	I22 - 0,1 wt % Irganox 1010	I23 - 0,13 wt % Irganox 1010
0	0,15	0,19	0,23	0,27
3	0,16	0,21	0,24	0,22

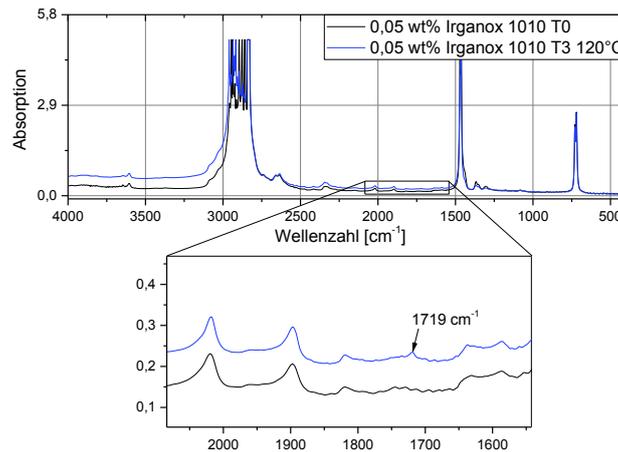


Abbildung 4.34 FTIR Spektren der Probe I20 zum Ausgangszeitpunkt und nach 3 Tagen bei 120°C

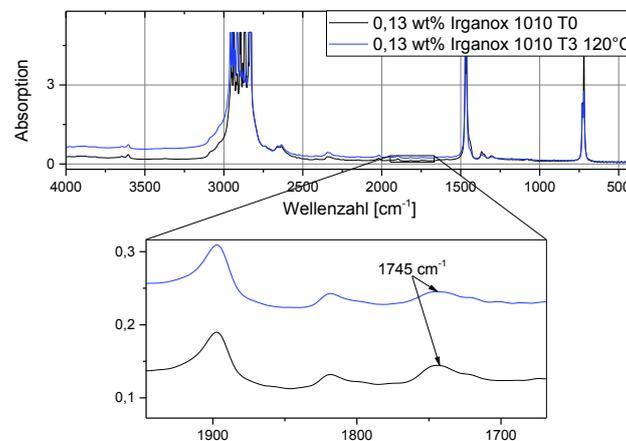


Abbildung 4.35 FTIR Spektren der Probe I23 zum Ausgangszeitpunkt und nach 3 Tagen bei 120°C

4.3.2.4 130°C

Bei einer Ofenalterungstemperatur von 130 °C bildet sich unerwarteter Weise auch nach 4 Tagen kein Carbonyl. Die Carbonylbande von 1670 cm⁻¹ bis 1800 cm⁻¹ beträgt 0 bei allen Proben unabhängig von der Auslagerungszeit. Die Probe befindet sich bei 130 °C nahe ihrem Schmelzpunkt. Vermutlich kann sich der Stabilisator aus diesem Grund besser in der Probe verteilen und die Oxidationsreaktion unterbinden. In Abbildung 4.36 ist nur das Spektrum der Probe nach einem Tag dargestellt, die anderen sind diesem allerdings sehr ähnlich.

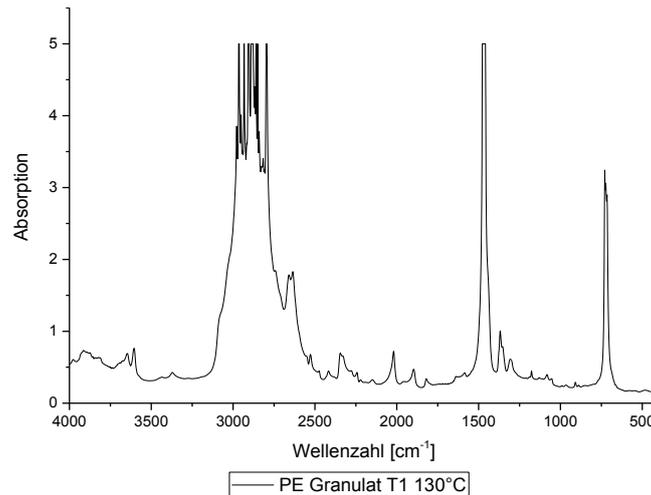


Abbildung 4.36 FTIR Spektrum von PE Granulat nach 1 Tag bei 130°C

4.3.3 OIT

Da für die OIT die mit dem Mikrotom geschnittene Form nicht zwingend nötig ist, gibt es von allen Proben Messungen, egal ob sie schon versprödet sind.

4.3.3.1 80°C

In Tabelle 4.26 sind die Ergebnisse der OIT für alle Proben ohne zusätzliche Stabilisierung angeführt. Bereits nach 10 Tagen sind bei allen Proben enthaltenen Stabilisatoren aufgebraucht. Die Schwankungen sind durch Messfehler zu begründen, da eine aussagekräftige Auswertung erst bei einer OIT von mindestens 5 min gewährleistet ist.

Tabelle 4.26 OIT in min bei 200 °C für von PE und Nachgebrauchskunststoff in Abhängigkeit der Auslagerung bei 80 °C

Ofenzeit bei 80°C in Tagen	Unstabilisiertes PE	Extrudiertes PE	Nachgebrauchs- kunststoff
0	2,00	3,18	3,87
10	1,54	1,68	1,82
20	1,69	1,61	1,05
30	2,11	1,42	0,83
60	1,41	1,31	0,68
90	1,56	1,29	0,8
120	2,11	1,37	0,72

Anschließend sind die Geradengleichungen der Trendlinien des extrudierten PE angeführt. Es werden nur die Werte für die Berechnung hergenommen, solange noch eine signifikante Veränderung der Werte erkennbar ist, also bis zum Tag 10.

Extrudiertes PE:
$$y = -0,1503x + 3,183 \quad (4-7)$$

Wie in Tabelle 4.27 und Abbildung 4.37 zu erkennen ist, nehmen alle OIT Werte kontinuierlich und sogar annähernd linear ab. Wenn der OIT Wert weniger als eine Minute beträgt, kann man davon ausgehen, dass kein aktiver Stabilisator mehr enthalten ist. Bei einer Stabilisierung von 0,1 wt% und 0,13 wt% Irganox 1010 sind auch nach 120 Tagen noch aktive phenolische Stabilisatoren vorhanden.

Bei der Probe I20 (0,05 wt% Irganox 1010) ist bereits nach 60 Tagen der aktive Stabilisator aufgebraucht. Das heißt, die Bande, die man hier im FTIR Spektrum misst, setzt sich nur mehr aus inaktivem Stabilisator und Carbonyl aus der Oxidation zusammen.

Tabelle 4.27 OIT in min bei 220 °C in Abhängigkeit des Irganox 1010 Gehalt und der Auslagerung bei 80 °C

Ofenzeit bei 80°C in Tagen	Extrudiertes PE	I20 - 0,05 wt% Irganox 1010	I21 - 0,07 wt% Irganox 1010	I22 - 0,1 wt% Irganox 1010	I23 - 0,13 wt% Irganox 1010
0	0,52	4,50	7,82	14,93	24,72
10	-	2,80	6,65	15,27	26,00
20	-	1,28	5,92	12,59	24,27
30	-	2,34	5,39	12,07	22,65
60	-	0,61	1,94	8,69	19,49
90	-	0,45	1,22	6,61	16,11
120	-	0,46	0,86	4,56	11,93

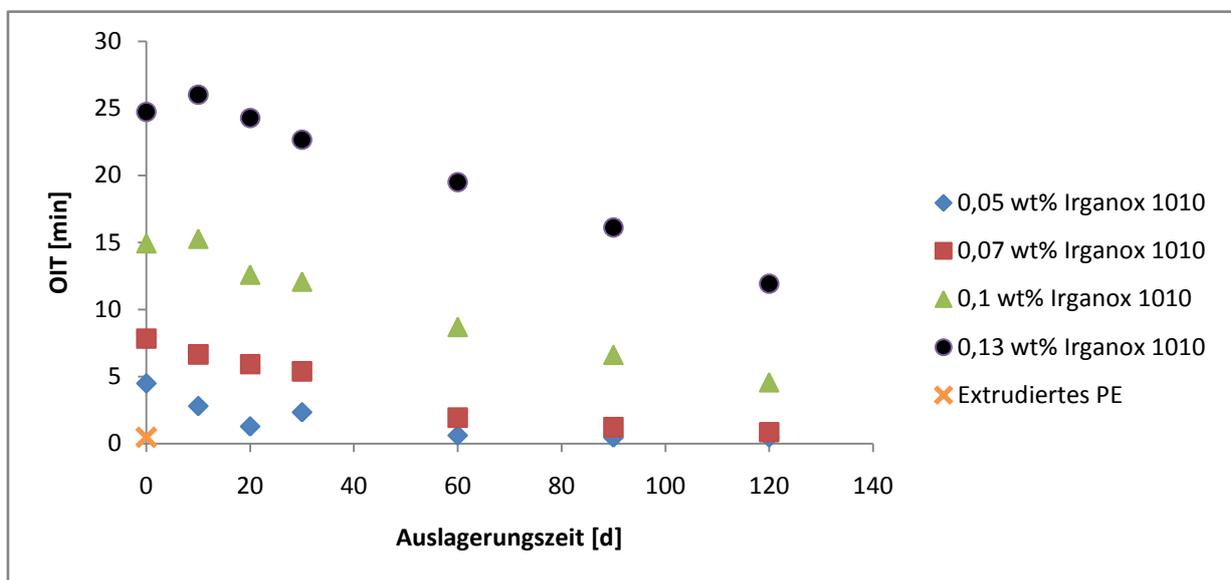


Abbildung 4.37 OIT bei 220 °C in Abhängigkeit des Irganox 1010 Gehalt und der Auslagerung bei 80 °C

Anschließend sind die Geradengleichungen der Trendlinien angeführt. Es werden nur die Werte für die Berechnung hergenommen, solange noch aktiver Stabilisator vorhanden ist oder die OIT über 0,5 min liegt. Also werden für die Trendlinie von I20 (0,05 wt%) nur die Werte bis zum Tag 60 verwendet, da ab dann die Werte stagnieren.

$$0,05 \text{ wt\% : } y = -0,0548x + 3,6205 \quad (4-8)$$

$$0,07 \text{ wt\% : } y = -0,061x + 7,1342 \quad (4-9)$$

$$0,1 \text{ wt\% : } y = -0,0915x + 14,986 \quad (4-10)$$

$$0,13 \text{ wt\% : } y = -0,1145x + 26,138 \quad (4-11)$$

4.3.3.2 100°C

Bei 100°C wird der Stabilisator im ähnlich wie bei 80 °C bereits nach 10 Tagen komplett aufgebraucht. Das unter Luft extrudierte PE hat nach 20 Tagen eine OIT von 0,5 min. Das ist nicht verwunderlich, da

der Stabilisator wahrscheinlich schon bei der Verarbeitung verbraucht wird. Der vergleichbare Wert für unter Stickstoff hergestellte Proben ist mit 1,37 min allerdings nicht wesentlich höher.

Tabelle 4.28 OIT in min bei 200 °C für von PE und Nachgebrauchskunststoff in Abhängigkeit der Auslagerung bei 100 °C

Ofenzeit bei 100°C in Tagen	Unstabilisiertes PE	Extrudiertes PE	Nachgebrauchskunststoff	Extrudiertes PE, Luft
0	2,00	3,18	3,87	-
10	1,86	1,05	1,15	-
20	1,69	1,37	1,23	0,50
30	1,70	0,77	1,23	-
60	1,45	0,73	0,84	-
90	1,35	0,55	0,59	-
120	1,71	0,67	0,45	-

Auch hier wird für das extrudiertes PE eine Gerade erstellt. Analog zu dem Vorgehen bei 80 °C werden nur Werte bis zum Tag 10 verwendet.

Extrudiertes PE:
$$y = -0,2133x + 3,183 \quad (4-12)$$

In Tabelle 4.29 sieht man, dass wie erwartet die OIT Zeiten wesentlich schneller als bei 80 °C abnehmen. Bei 0,05 wt% Irganox 1010 ist bereits nach 30 Tagen der aktive Stabilisator aufgebraucht, bei 0,07 wt% nach 60 Tagen und bei 0,1 wt% nach 90 Tagen. Einzig bei einer Konzentration von 0,13 wt% ist nach 120 Tagen anscheinend noch ein aktiver Rest übrig. Auch hier ist der Abfall der OIT annähernd linear, wenn man nur die Werte betrachtet solange noch aktiver Stabilisator vorhanden ist, siehe Abbildung 4.38.

Tabelle 4.29 OIT in min bei 220 °C in Abhängigkeit des Irganox 1010 Gehalt und der Auslagerung bei 100 °C

Ofenzeit bei 100°C in Tagen	Extrudiertes PE	I20 - 0,05 wt% Irganox 1010	I21 - 0,07 wt% Irganox 1010	I22 - 0,1 wt% Irganox 1010	I23 - 0,13 wt% Irganox 1010
0	0,52	4,50	7,82	14,93	24,72
10	-	2,38	4,17	12,13	24,53
20	-	1,31	3,50	9,49	19,69
30	-	0,40	1,88	6,06	15,99
60	-	0,38	0,58	1,12	5,89
90	-	0,42	0,42	0,48	1,82
120	-	0,42	0,45	0,44	1,51

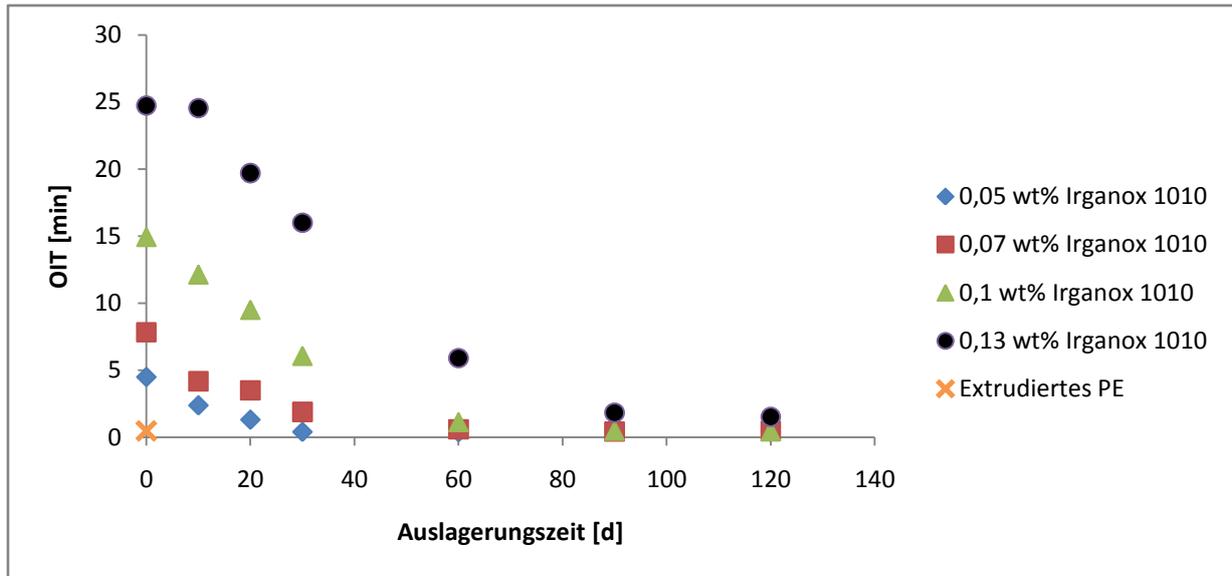


Abbildung 4.38 OIT bei 220 °C in Abhängigkeit des Irganox 1010 Gehalt und der Auslagerung bei 100 °C

Anschließend sind die Geradengleichungen der Trendlinien angeführt. Auch hier werden nur die Werte verwendet, solange noch eine Veränderung stattfindet. Also werden die Werte bei 0,05 wt% bis 30 Tage und bei 0,07 wt% bis 60 Tage verwendet.

$$0,05 \text{ wt\% : } \quad y = -0,1336x + 4,1493 \quad (4-13)$$

$$0,07 \text{ wt\% : } \quad y = -0,1075x + 6,169 \quad (4-14)$$

$$0,1 \text{ wt\% : } \quad y = -0,2309x + 14,288 \quad (4-15)$$

$$0,13 \text{ wt\% : } \quad y = -0,2794x + 25,217 \quad (4-16)$$

Die Probe I20 mit 0,05 wt% Irganox 1010, welche nach 10 Tagen die gelben Flecken aufweist, wird hier ebenfalls getrennt gemessen. An der Stelle der Verfärbung beträgt die OIT nur 0,56 min. Im weißen Bereich wird eine OIT von 2,38 min erreicht. Das bedeutet, dass bei den gelben Flecken kein aktiver Stabilisator mehr vorhanden ist.

Die mit Irganox B 225 stabilisierten Proben erzielen über längere Zeit höhere OIT, als jene mit Irganox 1010. Das ist zu erwarten, da in etwa dieselbe Menge Irganox 1010 und zusätzlich noch Irgafos 168 enthalten ist. Nur nach 60 Tagen in der Probe F24 (0,1 wt% Irganox B 225) und nach 120 Tagen in der Probe F25 (0,15 wt% Irganox B 225) scheint der Stabilisator aufgebraucht zu sein. Die Probe mit der höchsten Stabilisierung, F27 (0,25 wt% Irganox B 225), weist zum Schluss sogar noch eine OIT von fast 14 min auf. Auch hier sind die Verläufe annähernd linear, jedoch wesentlich flacher als bei Irganox 1010.

Die OIT Werte korrelieren sehr schön mit der Auswertung der Irgafos 168 Bande aus der FTIR Spektroskopie. Dort sieht man ebenfalls, dass bei der Probe F24 nach 60 Tagen und bei der Probe F25 nach 120 Tagen kein phosphitischer Stabilisator mehr enthalten ist. Über den Irganox 1010- Gehalt kann keine eindeutige Aussage getroffen werden, außer dass wenn die OIT nur mehr eine halbe Minute beträgt kein aktiver Anteil mehr vorhanden ist.

Tabelle 4.30 OIT in min bei 220 °C in Abhängigkeit des Irganox B 225 Gehalt und der Auslagerung bei 100 °C

Ofenzeit bei 100°C in Tagen	Extrudiertes PE	F24 - 0,1 wt% Irganox B 225	F25 - 0,15 wt% Irganox B 225	F26 - 0,2 wt% Irganox B 225	F27 - 0,25 wt% Irganox B 225
0	0,52	3,18	7,46	24,15	43,4
10	-	2,77	6,82	21,59	40,25
20	-	2,24	5,09	18,09	36,76
30	-	1,63	3,67	15,13	33,24
60	-	0,66	1,63	6,99	26,8
90	-	0,49	0,81	1,93	17,58
120	-	0,43	0,62	1,48	13,88

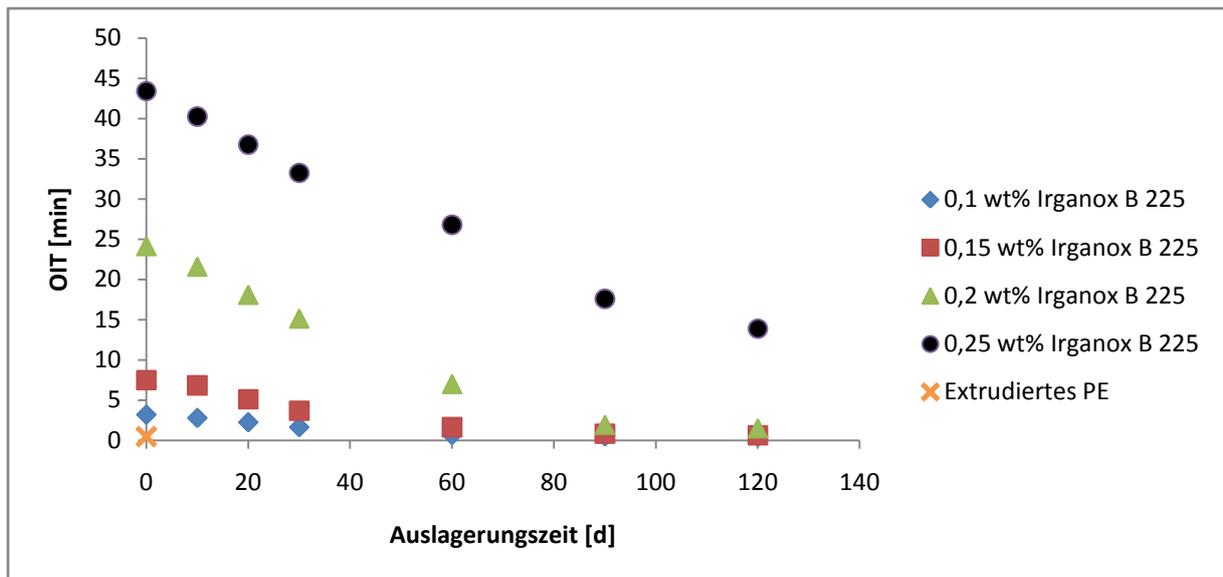


Abbildung 4.39 OIT bei 220 °C in Abhängigkeit des Irganox B 225 Gehalt und der Auslagerung bei 100 °C

4.3.3.3 120°C

Sowohl das unstabilisierte PE als auch der Nachgebrauchskunststoff erreichen bereits nach 3 Tagen nur mehr eine OIT von ca. 0,5 min. Das extrudierte PE zeigt keine derart drastische Veränderung. Da der Nachgebrauchskunststoff nach 3 Tagen schon die untere OIT Grenze erreicht hat, ist es nicht verwunderlich, dass er nach 13 Tagen ebenfalls niedrig abschneidet.

Tabelle 4.31 OIT in min bei 200 °C für von PE und Nachgebrauchskunststoff in Abhängigkeit der Auslagerung bei 120 °C

Ofenzeit bei 120°C in Tagen	Unstabilisiertes PE	Extrudiertes PE	Nachgebrauchskunststoff
0	2,00	3,18	3,87
3	0,51	2,38	0,4
13	-	-	0,53

Interessant ist allerdings, dass nach 13 Tagen der PE Schmelzpeak bei ca. 130 °C verschwunden ist, siehe Abbildung 4.40. Es ist nur mehr der Schmelzpeak für PP zu sehen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine bereits sehr weit fortgeschrittene Vernetzung. Demnach wäre der PE- Anteil bereits so stark vernetzt, dass er sich nicht mehr aufschmelzen lässt und somit auch keinen Schmelzpeak ausbilden kann. Eine andere Begründung liegt in der Herstellung der Zugprüfkörper. So haben PE und PP einen unterschiedlichen Schmelzpunkt. Bei einer Verarbeitungstemperatur von 200 °C ist es

möglich, dass das besser aufgeschmolzene PE sich bevorzugt in die Form einspritzen lässt und erst dann das schlechter aufgeschmolzene PP nachgespritzt wird. Dadurch ergibt sich eine sehr heterogene Mischung. Es ist also möglich, dass hier an der Probenentnahmestelle nur ein Bereich aus PP erwischt wurde.

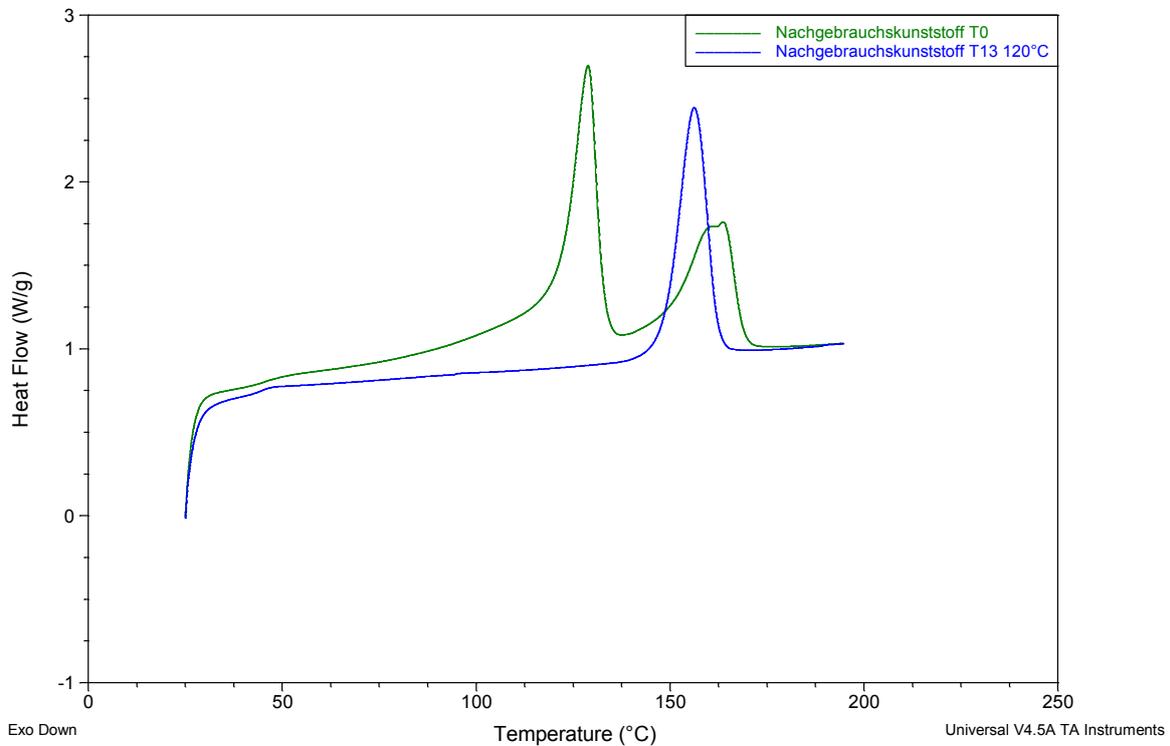


Abbildung 4.40 Aufheizvorgang des Nachgebrauchskunststoff im Ausgangszeitpunkt und nach 13 Tagen bei 120 °C

Innerhalb von nur 3 Tagen haben die Proben den Großteil des Stabilisators aufgebraucht. Dieser Zustand tritt bei 80 °C und 100 °C erst wesentlich später auf. In der Probe I20 (0,05 wt% Irganox 1010) ist der komplette Stabilisator verbraucht. In den Proben I21 (0,07 wt% Irganox 1010) und I22 (0,1 wt% Irganox 1010) befindet sich nur mehr wenig und in I23 (0,13 wt% Irganox 1010) sogar noch etwas mehr Stabilisator.

Tabelle 4.32 OIT in min bei 220 °C in Abhängigkeit des Irganox 1010 Gehalt und der Auslagerung bei 120 °C

Ofenzeit bei 120 °C in Tagen	I20 - 0,05 wt% Irganox 1010	I21 - 0,07 wt% Irganox 1010	I22 - 0,1 wt% Irganox 1010	I23 - 0,13 wt% Irganox 1010
0	4,50	7,82	14,93	24,72
3	0,45	1,28	1,05	3,66

Mit diesen Werten lässt sich eine Gerade erstellen, die für die Arrhenius Auftragung benötigt wird. Normalerweise sind mehr Datenpunkte über einen größeren Zeitraum verteilt wünschenswert. Für diese Anwendung sollen die Geraden jedoch genügen.

$$0,05 \text{ wt\% : } y = -1,3483x + 4,495 \quad (4-17)$$

$$0,07 \text{ wt\% : } y = -2,18x + 7,82 \quad (4-18)$$

$$0,1 \text{ wt\% : } y = -4,6267x + 14,93 \quad (4-19)$$

$$0,13 \text{ wt\% : } y = -7,0194x + 24,718 \quad (4-20)$$

4.3.3.4 130°C

Die OIT Werte nehmen mit der Auslagerungszeit kontinuierlich ab. Sie sind jedoch verglichen mit den Werten des extrudierten PE bei niedrigeren Ofentemperaturen vergleichsweise hoch, vor allem wenn man den Grad des Abbaus bedenkt, der in der TGA sichtbar wird. Es ist auch zu beachten, dass die OIT sogar nach 4 Tagen höher ist als die OIT des extrudierten und unstabilisierten PE im Anfangszeitpunkt.

Tabelle 4.33 OIT in min bei 200 °C für PE Granulat in Abhängigkeit der Auslagerung bei 130 °C

	0 Tage	1 Tag	2 Tage	3 Tage	4 Tage
PE Granulat	7,99	5,96	4,68	4,46	4,38

4.3.4 TGA

Generell sieht man in der TGA erst Abbau, wenn sich bereits Kettenabbau stattfindet. Alle weiteren TGA Messungen erfolgen unter Luftatmosphäre.

4.3.4.1 80°C

Wie in Tabelle 4.34 ersichtlich ist, findet bei 80 °C nirgends Abbau statt, weder beim unstabilisierten PE noch beim Nachgebrauchskunststoff. Das ist nicht sehr verwunderlich, da nach Ehrenstein 80 °C als Dauergebrauchstemperatur gelten. (4) Allerdings muss gesagt werden, dass die Werte sehr stark schwanken, teilweise um mehr als 10 °C. Alle Werte für T_{Onset} bei 3% Massenverlust sind in Tabelle 4.34 aufgelistet.

Tabelle 4.34 TGA T_{Onset} bei 3% Massenverlust in Abhängigkeit der Auslagerung bei 80 °C

Ofenzeit bei 80°C in Tagen	Unstabilisiertes PE	Extrudiertes PE	Nachgebrauchskunststoff	I20 - 0,05 wt% Irganox 1010	I21 - 0,07 wt% Irganox 1010	I22 - 0,1 wt% Irganox 1010	I23 - 0,13 wt% Irganox 1010
0	308	307	254	296	298	303	297
10	-	-	263	300	300	302	305
20	-	-	260	308	304	307	298
30	302	306	251	307	306	313	304
60	287	299	246	300	302	300	296
90	300	298	272	306	309	301	303
120	280	291	257	303	298	305	295

4.3.4.2 100°C

Auch bei 100°C sieht man noch keinen eindeutigen Abbau, weder bei den mit Irganox 1010 stabilisierten Proben noch bei jenen mit Irganox B 225. Auch die Proben ohne zusätzliche Stabilisierung zeigen keinen eindeutigen Abbau. Die Werte für T_{Onset} bei 3% Massenverlust sind in Tabelle 4.35 und Tabelle 4.36 nachzulesen.

Tabelle 4.35 TGA T_{Onset} bei 3% Massenverlust in Abhängigkeit der Auslagerung bei 80 °C

Ofenzeit bei 100°C in Tagen	Unstabilisiertes PE	Extrudiertes PE	Nachgebräuchskunststoff	I20 - 0,05 wt% Irganox 1010	I21 - 0,07 wt% Irganox 1010	I22 - 0,1 wt% Irganox 1010	I23 - 0,13 wt% Irganox 1010
0	308	307	254	296	298	303	297
10	293	298	258	309	300	303	296
20	289	306	251	299	303	309	307
30	296	306	253	301	304	307	307
60	298	300	273	303	302	305	303
90	-	294	251	300	290	291	296
120	292	294	243	295	296	299	304

Tabelle 4.36 TGA T_{Onset} bei 3% Massenverlust in Abhängigkeit des Irganox B 225 Gehalt und der Auslagerung bei 80 °C

Ofenzeit bei 100°C in Tagen	F24 - 0,1 wt % Irganox B 255	F25 - 0,15 wt% Irganox B 225	F26 - 0,2 wt% Irganox B 225	F27 - 0,25 wt% Irganox B 225
0	300	307	300	300
10	306	305	308	310
20	306	301	302	308
30	298	301	304	305
60	304	305	303	307
120	291	299	299	302

Einzig bei der Probe, die nicht unter Stickstoff extrudiert wird, sieht man einen eindeutigen Abbau, siehe Abbildung 4.41. Man erkennt deutlich, dass die DTG Kurve einen Peak bei ca. 320 °C ausgebildet hat, der auf Kettenabbau schließen lässt. Außerdem ist die DTG Kurve von Beginn der Oxidation an höher, was ebenfalls ein Indikator für Abbau ist. T_{Onset} dieser Probe liegt bei 281°C mit einer Standardabweichung von 7 °C. Wenn man bedenkt, dass zum Anfangszeitpunkt T_{Onset} um 20 °C höher ist, stellt dies eine signifikante Veränderung dar. Man sieht auch, dass die TG Kurve bei ca. 500 °C nicht mit den anderen Kurven zusammenfällt, wie es bis jetzt immer der Fall war, sondern erst später, wenn quasi keine Masse mehr da ist.

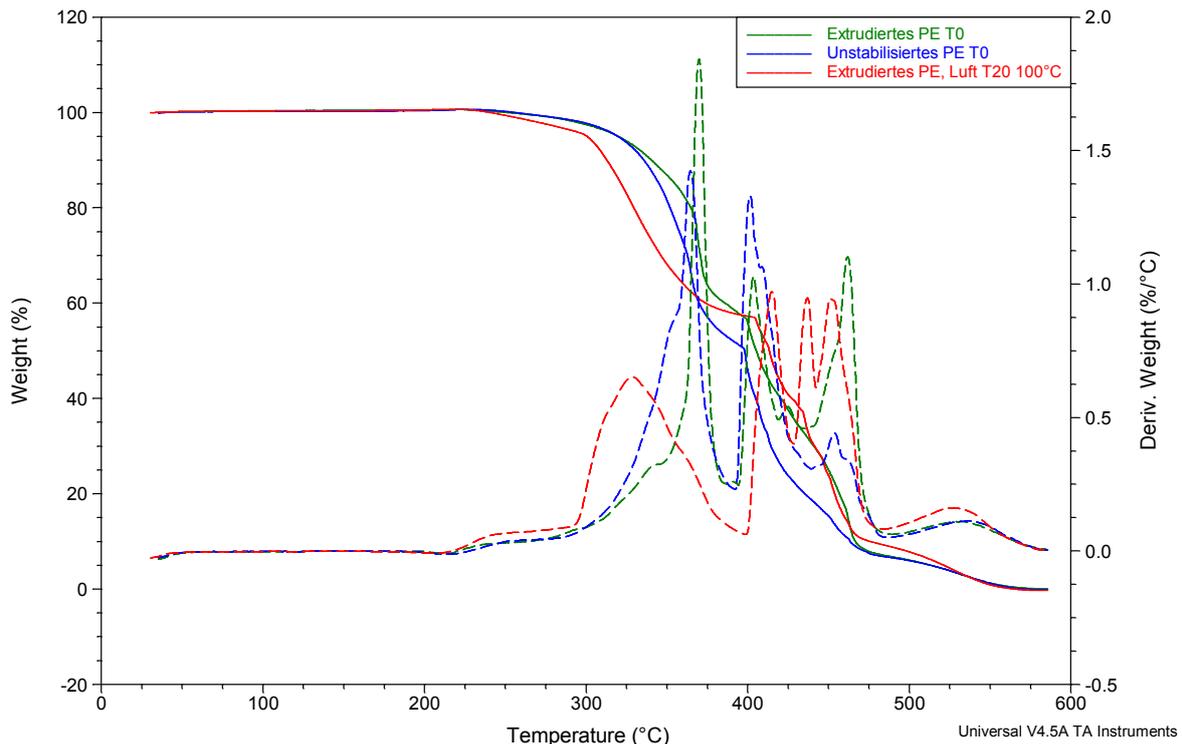


Abbildung 4.41 TG-Kurven und DTG Kurven von extrudiertem und unstabilisiertem PE im Ausgangszustand und in Luft extrudiertem PE nach 20 Tagen bei 100 °C

4.3.4.3 120 °C

Laut der Literatur wäre eigentlich bei 120 °C nach ca. 100 h (4 Tage) ein Abbau zu erwarten, da 120 °C als die höchste Ofentemperatur vorgeschlagen wird (4). Die PE-Proben sind jedoch nur 3 Tage bei dieser Temperatur ausgelagert, und zeigen daher keinen Abbau. Nur der Nachgebrauchskunststoff zeigt sowohl nach 3 also auch nach 13 Tagen Spuren von Kettenabbau. Aufgrund des fehlerhaften Ofens und dem frühzeitigen Versuchsabbruch wegen des Zerfließens, werden nicht mehr alle Proben getestet. Es ist aber von den Ergebnissen darauf zu schließen, dass auch bei den Proben mit 0,07 wt% Irganox 1010 und 0,1 wt% Irganox 1010 kein Abbau stattfindet.

Tabelle 4.37 TGA T_{Onset} bei 3% Massenverlust in Abhängigkeit der Auslagerung bei 120 °C

Ofenzeit in Tagen	Unstabilisiertes PE	Extrudiertes PE	Nachgebrauchskunststoff	I20 - 0,05 wt% Irganox 1010	I23 - 0,13 wt% Irganox 1010
0	308	307	254	296	297
3	289	306	240	303	309
13	-	-	232	-	-

Im Folgenden wird der Nachgebrauchskunststoff näher betrachtet. In Abbildung 4.42 sieht man, dass nach 3 Tagen noch dieselben drei Peaks der DTG Kurve ausgebildet sind. Nach 13 Tagen allerdings verschwinden zwei davon allmählich und es bleibt nur mehr ein dominanter Peak übrig. In der DTG Kurve sieht man, dass sie immer früher zu steigen beginnt. Nach 13 Tagen beginnt sie ihren Anstieg bereits bei ca. 150 °C, was vermehrt auf Kettenabbau deuten lässt.

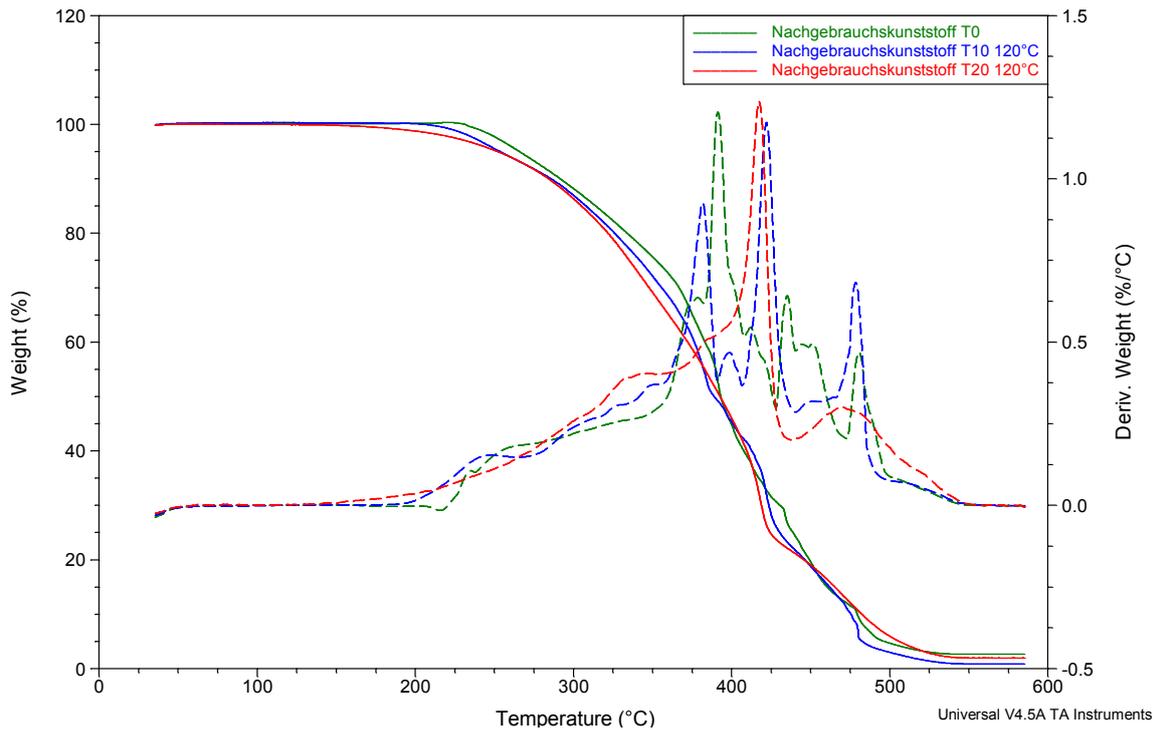


Abbildung 4.42 TG-Kurven und DTG Kurven des Nachgebrauchskunststoffs im Ausgangszustand, nach 10 und nach 20 Tagen bei 120 °C

4.3.4.4 130°C

Bei 130°C zeigt sich eindeutig einen Abbau. In Tabelle 4.38 sind die Ergebnisse zu sehen. Der Abbau findet bereits nach nur einem Tag statt.

Tabelle 4.38 TGA T_{Onset} bei 3% Massenverlust in Abhängigkeit der Auslagerung bei 130 °C

	0 Tage	1 Tag	2 Tage	3 Tage	4 Tage
PE Granulat	307	287	282	283	285

Wie man in Abbildung 4.43 und Abbildung 4.44 sehen kann, sind alle TG Kurven des PE Granulats trotz der unterschiedlichen Auslagerungsdauer sehr ähnlich. Sie fallen alle bei ca. 480 °C auf eine Kurve zusammen, die sich allerdings nicht mit der des nichtabgebauten PE deckt. Außerdem kann man in den DTG Kurven zwei dominante Peaks erkennen, die ca. mit dem ersten und letzten Peak vom nichtabgebauten PE übereinstimmen. Die DTG Kurve steigt steiler an als beim nichtabgebauten PE, was wiederum auf Kettenabbau schließen lässt. Man kann allerdings nicht sagen ob es sich hier um Kettenspaltung oder -verzweigung handelt.

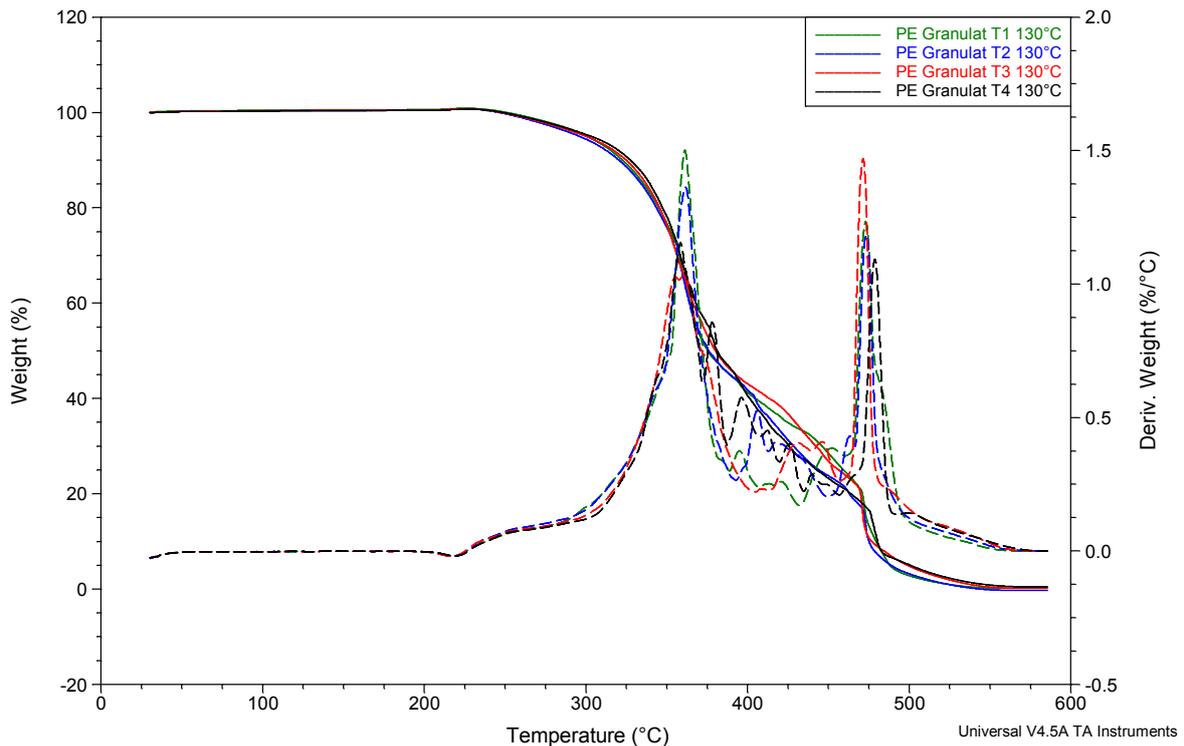


Abbildung 4.43 TG-Kurven und DTG Kurven des PE Granulats nach 1, 2, 3 und 4 Tagen bei 130 °C

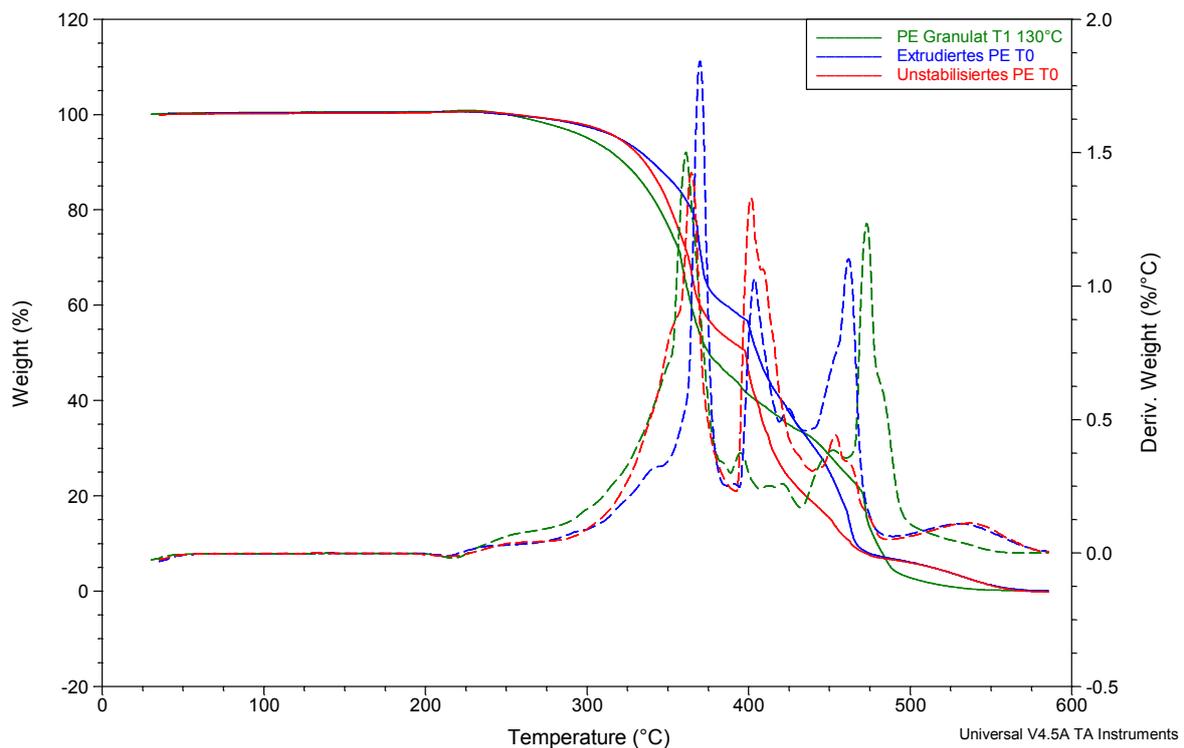


Abbildung 4.44 TG-Kurven und DTG Kurven des PE Granulats nach 1 bei 130 °C und extrudiertem und unstabilisiertem PE im Ausgangszeitpunkt

Vergleicht man allerdings das PE Granulat aus 130 °C mit dem in Luft extrudierten PE, stellt man doch einige Unterschiede fest. Die DTG Kurven haben zwar zwischen 210 °C und 290 °C ca. den gleichen Verlauf, allerdings bildet dann das extrudierte PE einen wesentlich früheren und breiteren Peak aus und zeigt auch im weiteren Verlauf weniger Ähnlichkeit mit dem nichtabgebauten PE Proben. Obwohl die T_{Onset} Werte sich ähneln und offensichtlich bei beiden Proben Abbau stattfindet, zeigt die

TGA, dass es durchaus Unterschiede gibt. Es finden andere Reaktionen statt, die jedoch alle zu einem Abbau führen.

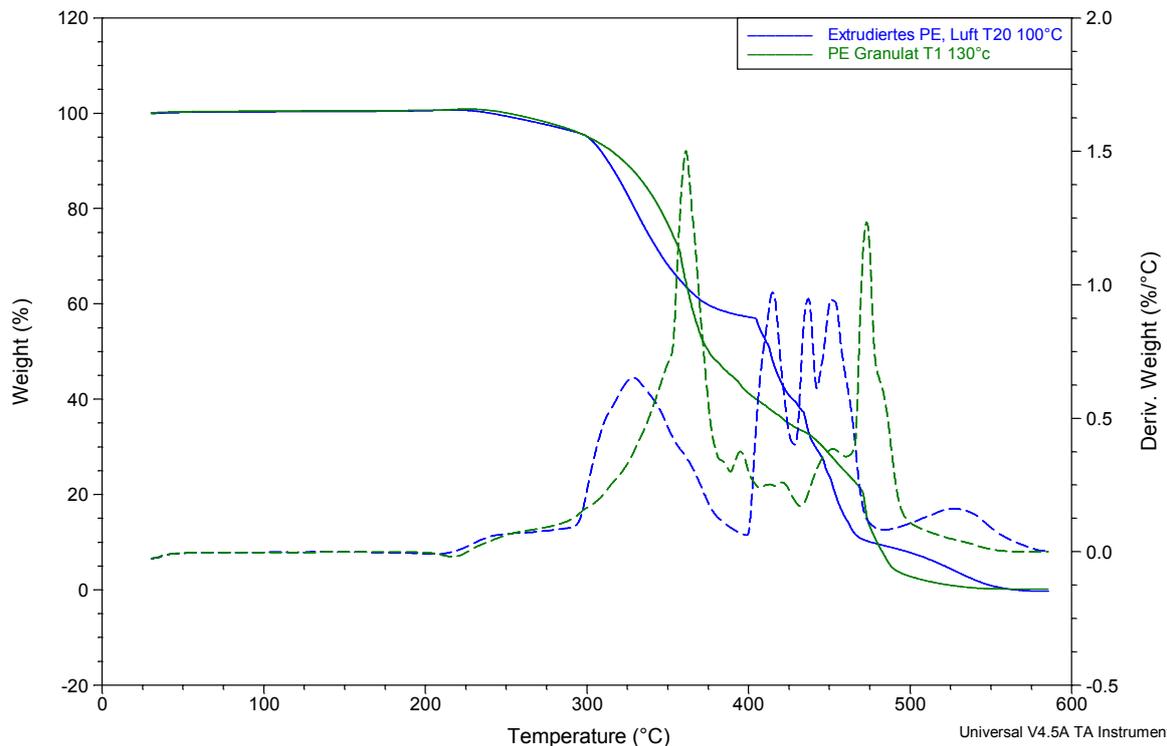


Abbildung 4.45 TG-Kurven und DTG Kurven des PE Granulats nach 1 bei 130 °C und in Luft extrudiertem PE nach 20 Tagen bei 100 °C

4.3.5 Zugversuch

Wie zu erwarten war, nimmt bei allen Proben der E-Modul zu. Dies ist auf die Nachkristallisation zurück zu führen. Zwischen den stabilisierten Proben und dem extrudierten PE ist keim ein Unterschied zu vermerken, weder beim E-Modul noch bei der Bruchdehnung. Einzig die Probe I20 (0,05 wt%) weist ein wenig geringere Werte bei der Zugspannung und der Bruchdehnung auf. Beim Nachgebrauchskunststoff nimmt die Dehnung deutlich ab. Wie zu erwarten war, sind die Werte des in Luft extrudierten PE sehr gering. Der sehr hohe E-Modul ist mit einer hohen Kristallinität zu begründen. Die Probe ist derart spröde, dass eine der vier Proben der Reihe bereits beim Einspanversuch zerbricht. Die anderen drei Proben zeigen eine quasi nicht existente Dehnung. Die Werte sind in Tabelle 4.39 und Abbildung 4.46 angeführt.

Tabelle 4.39 Zugversuch Ergebnisse nach 20 Tagen bei 100 °C

Bezeichnung	Ofenzeit in Tagen	E-Modul [MPa]	Zugspannung [MPa]	Bruchdehnung [%]
Extrudiertes PE	0	1612,86	27,42	887,85
Extrudiertes PE	20	1867,37	29,08	736,62
Extrudiertes PE, Luft	20	2394,18	-	1,30
Nachgebrauchskunststoff	20	1377,91	29,07	185,38
I20 - 0,05 wt% Irganox 1010	20	1835,76	29,40	583,00
I21 - 0,07 wt% Irganox 1010	20	1916,43	29,65	748,87
I22 - 0,1 wt% Irganox 1010	20	1844,28	29,41	699,24
I23 - 0,13 wt% Irganox 1010	20	1827,25	28,81	731,70

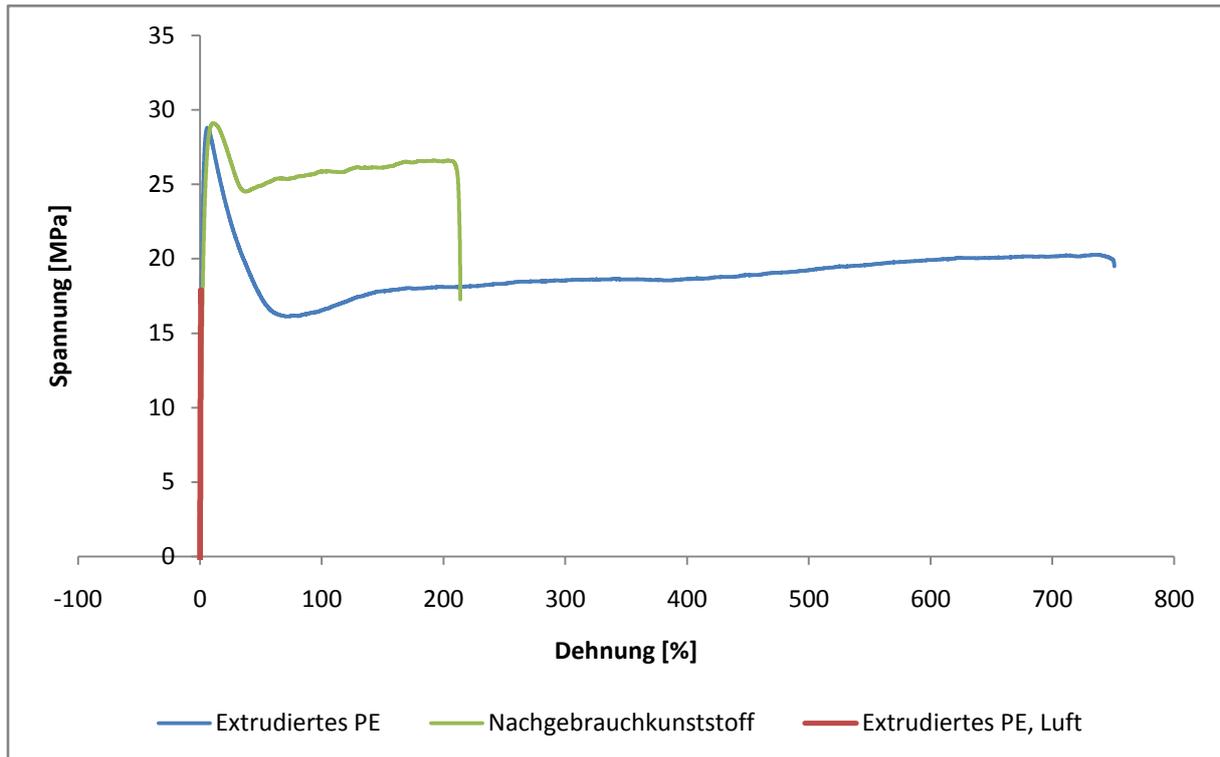


Abbildung 4.46 Spannungs-/Dehnungskurven des extrudierten PE, des Nachgebrauchskunststoff und des in Luft extrudiertes PE nach 20 Tagen bei 100 °C

4.3.6 Lebensdauervorhersage

Es wird eine lineare Abhängigkeit des den in den OIT-Messungen sichtbargemachten Stabilisatorverlust von der Zeit untersucht. Für die mit stabilisierten Irganox 1010 Proben lässt sich sowohl bei 80 °C wie auch bei 100 °C eine Linearität entdecken. Bei 120 °C ergibt sich zwangsläufig eine lineare Beziehung, da es nur zwei Werte gibt. Für die Proben, welche mit Irganox B 225 stabilisiert sind, zeigt sich bei 100 °C ebenfalls eine lineare Abhängigkeit. Da es jedoch nur Werte bei einer Temperatur gibt, kann keine Lebensdauervorhersage erstellt werden. Für die Proben ohne zusätzlichen Stabilisator sind die OIT Werte sehr gering, liegen sehr nahe aneinander und haben keinen schönen linearen Verlauf. Die Auftragung in Anlehnung an Arrhenius wird somit nur für Irganox 1010 erstellt.

Um diese Auftragung für die Ofenalterung anhand der OIT Ergebnisse zu erhalten, wird die Auslagerungszeit ermittelt, die nötig ist um bei der jeweiligen Temperatur auf die halben OIT Werte des Anfangszeitpunkt (OIT/2) zu kommen. Die OIT/2 Zeiten sind in Tabelle 4.40 aufgelistet.

Tabelle 4.40 Halbe OIT in min für Irganox 1010 zum Anfangszeitpunkt

	Extrudiertes PE	I20 - 0,05 wt% Irganox 1010	I21 - 0,07 wt% Irganox 1010	I22 - 0,1 wt% Irganox 1010	I23 - 0,13 wt% Irganox 1010
OIT [min]	3,18	4,50	7,82	14,93	24,72
OIT/2 [min]	1,59	2,25	3,91	7,47	12,36

Nun müssen die Auslagerungszeiten ermittelt werden, bei denen diese OIT Zeit erreicht sind. Dafür werden die Geradengleichungen (4-7) bis (4-20) verwendet. Wie man in Tabelle 4.41 sieht, sind die Werte bei 120 °C unabhängig vom Stabilisierungsgrad alle gleich niedrig.

Tabelle 4.41 Auslagerungszeit in Tagen nach der OIT/2 eintritt

	Extrudiertes PE	I20 - 0,05 wt% Irganox 1010	I21 - 0,07 wt% Irganox 1010	I22 - 0,1 wt% Irganox 1010	I23 - 0,13 wt% Irganox 1010
80°C	10,6	25,1	52,9	82,2	120,3
100°C	7,5	14,2	21,0	29,5	46,0
120°C	-	1,7	1,8	1,6	1,8

Diese Werte werden dann über $1/K$ aufgetragen. Die Werte bei 120°C werden nicht für die Bildung der Geraden verwendet, da eine Zustandsänderung statt fand. Wie man in Abbildung 4.47 sieht, wäre beim extrudierten PE bei 60 °C ($3,0 \times 10^{-3}$) bereits nach 15 Tagen der halbe Stabilisator verbraucht. Das ist durchaus realistisch, da von Anfang an wenig Stabilisator enthalten ist. Da PE sehr temperaturstabil ist und die Verarbeitungstemperaturen im Vergleich zu PP niedriger sind, ist mit einer geringeren Grundstabilisierung zu rechnen. Bereits die Zugabe von 0,05 wt% Irganox 1010 bringt eine enorme Steigerung. So ist OIT/2 bei 60 °C erst nach ca. 50 Tagen erreicht.

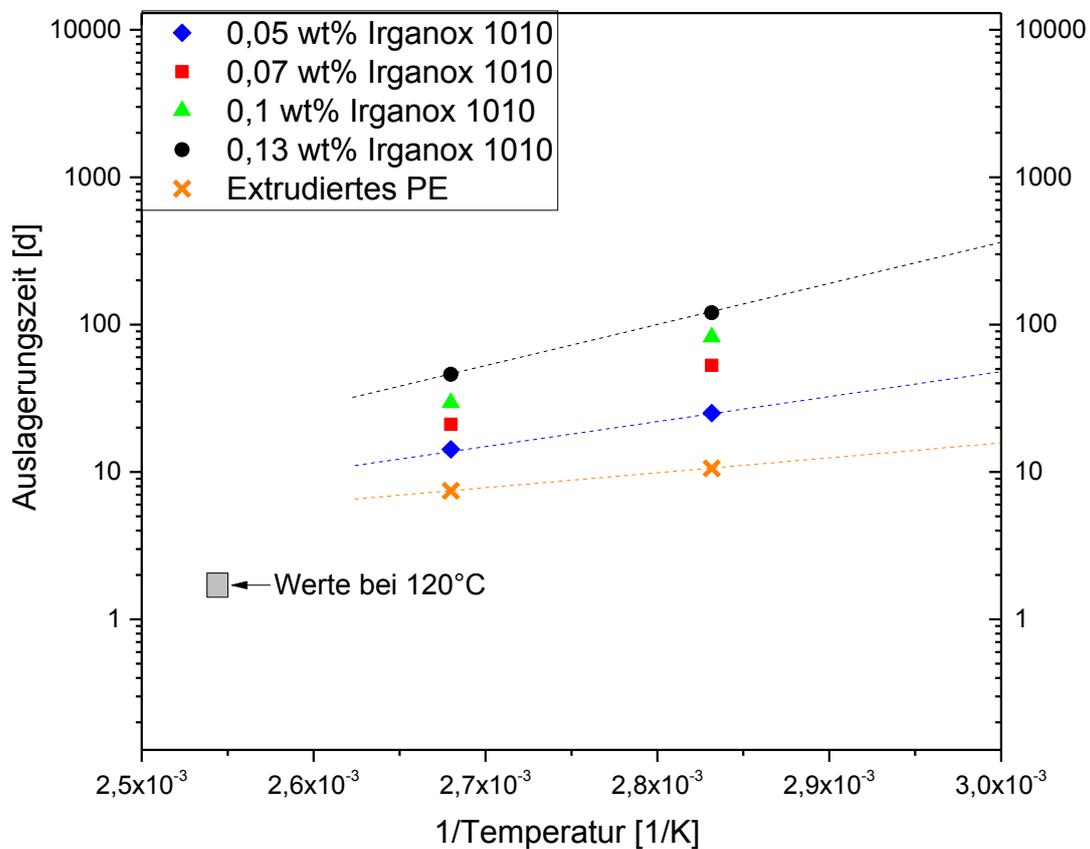


Abbildung 4.47 Arrhenius Auftragung für die OIT

Für den tatsächlichen Abbau kann keine Extrapolation angefertigt werden, da es nur einen Punkt bei 130 °C gibt. In (13) wird von einem Zeitfaktor von 2,5 pro 10°C Temperaturerniedrigung gesprochen. Dieser ist jedoch nur zwischen 120°C und 150°C anwendbar. Wendet man diesen Faktor jetzt für diesen Fall anwendet, kann man ausrechnen wann der Abbau bei 120 °C einsetzen sollte. Mit dieser Methode kommt man auf eine Zeit von 2,5 Tage, siehe Formel (4-21).

$$t_{\text{Abbau } 120^{\circ}\text{C}} = t_{\text{Abbau } 130^{\circ}\text{C}} * 2,5 \quad (4-21)$$

$$2,5 = 1 * 2,5$$

Die Proben waren allerdings 3 Tage im Ofen, und somit länger als die ermittelte Zeit, nach der Abbau eintreten sollte. Dieser Faktor ist hier demnach nicht anwendbar.

5. Diskussion

Beurteilung der Methoden

Die FTIR Spektroskopie ist eine gute Methode um die Stabilisatorzusammensetzung zu bestimmen. Um den Gehalt von phosphorhaltigen Stabilisatoren zu eruieren, ist allerdings einiges zu beachten. Bei zu geringen Probendicken tritt bei den niedrigen Wellenzahlen die Messgröße im Vergleich zum Rauschen in den Hintergrund. Bei PP bzw. dem verwendeten Nachgebrauchskunststoff ist das Identifizieren der Phosphorbanden schwierig, schwierig da sie sich mit werkstoffspezifischen Banden überlagert.

Für Irganox 1010 ist die Bestimmung im Nullzeitpunkt kein Problem. Sobald der Kunststoff allerdings Alterungsfaktoren ausgesetzt ist, ist eine Unterscheidung zwischen aktivem Stabilisator, inaktivem Stabilisator und Carbonyl aus der Oxidation schwierig. Es wird allerdings angenommen, dass der inaktive Stabilisator aufgrund seiner geringen Molmasse mobil ist und sich durch die Auslagerung verflüchtigt. Für eine genauere Bestimmung der Irganox 1010 Stabilisation müsste man die Carbonylbanden durch Kurvenanpassung in die einzelnen Komponenten aufspalten. Dies würde sichtbar machen, wie viel der Stabilisator zum Gesamtpeak beiträgt. Es ist davon auszugehen, dass kein aktiver Stabilisator mehr vorhanden ist, wenn die Bildung der Carbonylbande einsetzt. In der Realität überlagern sich diese Ereignisse jedoch. Aus diesem Grund ist bei den Werten der bei 100 °C gealterten Proben kein eindeutiger Abwärtstrend der Werte zu erkennen.

Die OIT Messung ist wohl für PE die beste Methode um Antioxidantien nachzuweisen. Sie erzeugt reproduzierbare Ergebnisse. Bei Doppelmessungen derselben Probe gibt es nur eine vernachlässigbar kleine Standardabweichung. Die auftretende Schwankung ist der nicht homogenen Stabilisatorverteilung zuzusprechen. Um das nachzuprüfen wurden die für den Zugversuch hergestellten Proben mit einer Stabilisierung von 0,13 wt% Irganox 1010 direkt am Rand und jeweils ca. in der Mitte der Schulter auf beiden Seiten gemessen, siehe Abbildung 5.1. Man sieht, dass die OIT weitgehend in denselben Dimensionen bleibt. Die Werte unter 10 Minuten sind weniger vertrauenswürdig, da hier die Probe wahrscheinlich an einer stabilisatorarmen Stelle entnommen wurde. Die Standardabweichung beträgt 1,7 min. Die Werte nehmen zu, je weiter die Entnahmestelle vom Anguss entfernt ist. Eine Möglichkeit für die inhomogene Durchmischung ist der Spritzgussvorgang. Dabei wird der Stabilisator weit in die Probeform hinein gespritzt und sammelt sich vermehrt an der dem Anguss gegenüberliegenden Seite.



Abbildung 5.1 Probenentnahmestellen für 0,13 wt% Irganox 1010

Tabelle 5.1 Verteilung der OIT in min über einen Probenkörper

0,13% Irganox	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4
Position 1	18,65	16,29	16,44	20,41
Position 2	18,64	19,95	9,54	20,68
Position 3	21,45	21,15	19,70	19,11
Position 4	21,41	8,67	19,57	22,19

Die TGA Ergebnissen, gemessen in Luftatmosphäre, waren durch große Schwankungen gekennzeichnet. Doppelmessungen ergeben teilweise sehr verschiedene Werte. Die durchschnittliche Standardabweichung bei der TGA beträgt über 10°C. Die Probe Einwaage betrug 5 mg, gemäß (14) sind allerdings mindestens 10 mg empfehlenswert.

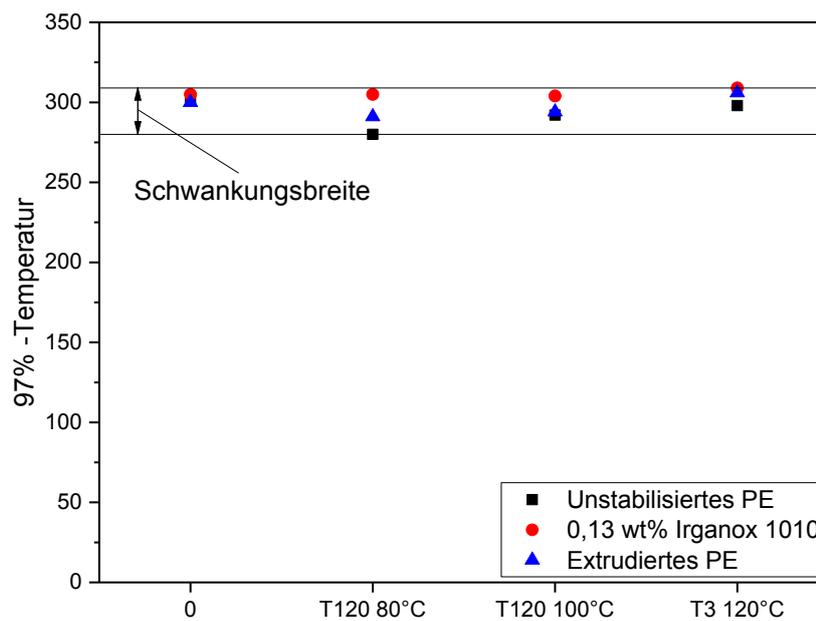


Abbildung 5.2 TGA Ergebnisse

In Abbildung 5.2 ist ersichtlich, dass alle Auslagerungstemperaturen nicht zum Abbau führen. Auch beim unstabilisierten PE erkennt man keine Spuren einer Degradation. Es wird hier sehr deutlich, dass PE sehr temperaturbeständig ist. Daher ist wie in der Literatur beschrieben nur eine geringe Dosierung an Stabilisierung notwendig.

Der 20 °C- Unterschied der T_{Onset} bei 3% Massenverlust Temperatur für die Proben, die bei 130 °C ausgelagert waren, und die Probe, die in Luft extrudiert wurde, ist signifikant. Hier sieht man in der TGA, dass ein Abbau stattfindet. Ob es sich hier um Kettenspaltung oder -verzweigung handelt, kann ohne weitere Untersuchungen nicht gesagt werden.

Um eindeutige Aussagen über den Stabilisierungsgrad oder den Alterungsfortschritt anhand der Zugversuchsdaten zu tätigen, sind wesentlich mehr Werte nötig. Es wird in dieser Arbeit nur ein Set an Proben bei einer Ofentemperatur zu einem Auslagerungszeitpunkt gemessen. In (13) wird beschrieben, dass bei phenolischen Antioxidantien sich die mechanischen Eigenschaften sprunghaft verschlechtern. Das heißt, es gibt keine graduelle Abnahme der Eigenschaftskennwerte. Damit ist die Methode zur Bestimmung des Stabilisatorgehalts und der Alterung ungeeignet.

Die Arrhenius Auftragung ist für den thermooxidativen Abbau nicht optimal, da die Reaktion sehr komplex ist. Allerdings wurde in dieser Versuchsreihe sowieso kein Abbau aufgezeichnet. Daher wird

die Arrhenius Auftragung nicht auf den Abbau angewendet, sondern nur auf den Stabilisatorverbrauch. Dazu wird der Zeitpunkt betrachtet in dem sich die OIT halbiert hat. Aus der Extrapolation zu 60 °C ergeben sich unerwartet niedrige Werte. PE ist jedoch gut gegen thermischen Abbau beständig. Daher ist nicht so viel Stabilisator notwendig wie beispielsweise für Polypropylen. Wenn eine geringere Anfangskonzentration vorliegt, ist es naheliegend, dass die Werte so gering sind. Außerdem ist hier die geringe Dicke der hergestellten Proben (2 mm) zu erwähnen.

Der Schwarzenberg Faktor trifft hier ebenfalls nicht eindeutig zu. Dabei ist aber zu beachten, dass es sich um verschiedene Proben mit verschiedenem Stabilisierungsgrad handelt. Außerdem sind wegen der technischen Gebrechen während der Auslagerung alle Ergebnisse der Ofenalterung bei 120 °C fragwürdig.

Die niedrigen Temperaturen der Ofenalterung sind gut gewählt. 120 °C sind allerdings zu hoch, da die Proben geschmolzen sind. Die Gesamtauslagerungszeit war für alle Temperaturen zu kurz. Die Proben bei 80 °C sollen mindestens 5000 h, also 208 Tage, im Ofen verbleiben. Bei 120 °C soll sich erst nach 4 Tagen Abbau zeigen, die Proben waren allerdings nur 3 Tage ausgelagert. Es ist nicht klar, ob die Proben nach 100 h also 4 Tagen abgebaut hätten. Die 130 °C sind ebenfalls zu hoch gewählt, weil die Mindestzeit von 4 Tagen nicht erreicht wurde. Generell sind die Messabstände zu überdenken. Bei hohen Temperaturen sollte öfter, am besten täglich gemessen werden. Bei den niedrigeren Temperaturen ergibt es Sinn die Messabstände umzudrehen. Gegen Ende des Versuchs kann man die Messungen verdichten um beispielsweise die Carbonylbildung besser zu dokumentieren.

PE und Nachgebrauchskunststoff im Vergleich

Der Nachgebrauchskunststoff versprödet sowohl bei 100 °C wie auch bei 80 °C als erstes. Das kann am PP-Anteil liegen. Wahrscheinlicher ist aber, dass das Material bereits vorgeschädigt ist, da es sich um ein Regranulat handelt. Aus Messungen im Zuge des Projektes ist bekannt, dass der PE- Anteil bereits vernetzt ist.

Leider kann man im Nachgebrauchskunststoff im FTIR keine ausgeprägte Carbonylbande beobachten. Zu dem Zeitpunkt, zu dem man wahrscheinlich die Carbonylbande sehen könnte, ist der Kunststoff immer zu spröde um Mikrotomschnitte anzufertigen.

Bei der OIT fällt kein signifikanter Unterschied zwischen dem Nachgebrauchskunststoff und dem extrudierten PE auf. Ihre OIT gleicht der des unstabilierten PE. Daraus lässt sich schließen, dass beide Werkstoffe ihre Stabilisierung bereits während der Verarbeitung größtenteils verbraucht haben.

Der Nachgebrauchskunststoff zeigt bei 100 °C und bei 120 °C Spuren von Degradation. Im Vergleich dazu sieht man bei PE erst bei 130 °C einen möglichen Abbau. Eine mögliche Ursache ist einerseits die Vorschädigung. Andererseits ist PE temperaturbeständiger als PP, da die tertiären C-Atome des PP sehr anfällig für Kettenspaltung sind.

Auch im Zugversuch zeigt PE deutlich besser Werte, da der Nachgebrauchskunststoff eine Mischung aus PP und PE ist. Da diese zwei Kunststoffe unverträglich sind, weist eine Mischung der beiden schlechtere mechanische Eigenschaften auf als die einzelnen Komponenten. Sowohl beim E-Modul wie bei der Bruchdehnung erreicht das extrudierte PE höhere Werte. Das extrudierte PE (im Vergleich mit den üblichen Werten für Polyethylen) zeigt überdurchschnittliche Werte. Auch der Nachgebrauchskunststoff erreicht trotz der bekannten Vorschädigung verhältnismäßig hohe Werte.

Stabilisatoren

Da die höchste OIT für Irganox 1010 im Anfangszeitpunkt bei nur 25 min liegt, könnte man versuchen in einer weiteren Versuchsreihe die Konzentration noch ein wenig zu erhöhen. Jedoch nicht höher als 0,2 wt% Irganox 1010, da dann die OIT bei 220 °C über 60 min liegt.

Die OIT für PE Granulat liegt nach 4 Tagen bei 130°C immer noch höher als die OIT des extrudierten und des unstabilisierten PE im Anfangszeitpunkt. Das heißt, dass das Granulat anscheinend doch einen signifikanten Stabilisierungsgrad hat, der beim extrudierten PE während der Verarbeitung aufgebraucht wird und beim unstabilisierten PE ausgewaschen wird. Schon eine geringe Zugabe von Irganox 1010 erhöht die OIT enorm.

Sowohl für in der FTIR Spektroskopie wie auch bei den OIT Messungen kann zum Nullzeitpunkt eine Ausgleichsgerade für Irganox 1010 erstellt werden. Für Irgafos 168 ergibt sich aus den FTIR Spektren ebenfalls eine Ausgleichsgerade. Einzig für die OIT Ergebnisse von Irganox B 225 kann keine lineare Beziehung gefunden werden. Die Kalibrierkurve zeigt exponentielles Verhalten.

Mit zunehmender Auslagerungszeit nehmen alle OIT Werte (Irganox 1010 und Irganox B 225) linear ab. Für die FTIR-Ergebnisse ergibt sich diese lineare Beziehung nur für den Irgafos 168- Anteil. Für die Auswertung von Irganox 1010 kann kein eindeutiger Trend ausgemacht werden.

Die Proben, die mit Irganox 1010 stabilisiert sind, vergilben wesentlich schneller als jene mit Irganox B 225. Die Verfärbung tritt auf, obwohl im Datenblatt von Irganox 1010 angeführt ist, dass der Kunststoff nicht verfärbt wird. Dieses Verhalten ist typisch für phenolische Antioxidantien. Durch die Zugabe von Irgafos 168, einem Stabilisator auf Phosphit-Basis, wird dieser unerwünschte Nebeneffekt weitgehend unterbunden.

Im Zugversuch verschlechtert die Zugabe von Irganox 1010 die Werte geringfügig. Nach 20 Tagen im Ofen bei 100°C ist kein Unterschied mehr zwischen den stabilisierten Proben und dem extrudierten PE zu erkennen.

Mittels FTIR Spektroskopie lässt sich der verbleibende Stabilisatorgehalt in den gealterten Proben bestimmen. Wie man in Abbildung 5.3 erkennen kann nimmt der Gehalt in allen Proben bei 80 °C in gleichem Maß ab. Dadurch ergibt sich eine Parallelverschiebung der Kalibriergerade. Wenn sich jedoch Carbonylgruppen bilden, trifft das nicht mehr zu. Die Gerade hat eine andere Steigung, da sich die Bande des Irganox 1010 mit der des Carbonyls aus der Oxidation überlagert und sich so ein größerer Peak ergibt.

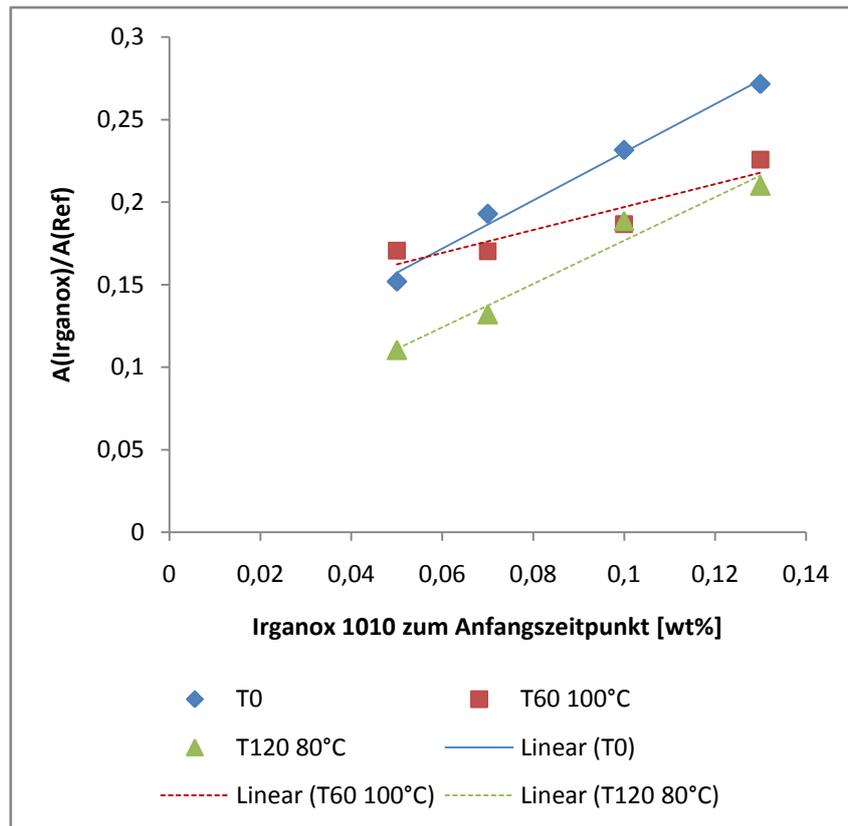


Abbildung 5.3 Verschiebung der Kalibriergeraden für Irganox 1010

Ein ähnlicher Effekt ist auch bei den mit Irganox B 255 stabilisierten Proben zu erkennen. Dieser wird am Beispiel der Probe F27 (0,25 wt%) untersucht, siehe Tabelle 5.2. Der Irgafos-Gehalt nimmt stark ab. Die Werte halbieren sich im Vergleich zum Anfang. Die Werte für Irganox 1010 hingegen verringern sich nur um ca. 15 %. Das kann entweder daran liegen, dass der phosphithaltige Stabilisator bei höheren Temperaturen besser wirkt und den phenolischen Stabilisator schützt, wie es bei der Verarbeitung der Fall ist. Oder aber es liegt an einer Überlagerung der Banden durch Carbonyl aus der Oxidation oder inaktivem Stabilisator, der sich noch nicht verflüchtigt hat. Da die OIT allerdings nach 120 Tagen immer noch bei fast 14 min liegt, ist anzunehmen, dass die Carbonylbildung durch Oxidation noch nicht eingesetzt hat, da diese durch den Stabilisator gehemmt wird. Für die OIT scheint der Irgafos 168-Anteil ausschlaggebend zu sein. Die OIT der Probe 27 hat sich mehr als halbiert. Dieses Verhalten zeigt nur die Irgafos 168- Bande und nicht die Irganox 1010-Bande.

Tabelle 5.2 FTIR und OIT Ergebnisse der Probe F27 (0,25 wt% Irganox B 255) bei 100°C

Ofenzeit in Tagen bei 100 °C	A(Irganox)/A(Ref)	A(Irgafos)/A(Ref)	OIT [min]
0	0,28	0,22	43,4
10	0,26	0,21	40,25
20	0,27	0,19	36,76
30	0,26	0,19	33,24
60	0,26	0,17	26,8
90	0,23	0,14	17,58
120	0,24	0,11	13,88

Auch bei der Probe F24 (0,1 wt% Irganox B 225) sieht man, dass die OIT in direktem Zusammenhang mit der Irgafos-Bande steht. Sobald man in der FTIR Spektroskopie im Bereich der Irgafos-Bande keinen Peak mehr detektieren kann, fällt die OIT unter 0,5 min, also den Bereich, in dem kein Stabilisator mehr vorhanden ist. Der Irganox 1010 Peak beinhaltet zu diesem Zeitpunkt wahrscheinlich bereits Carbonyl aus der Oxidation.

Tabelle 5.3 FTIR und OIT Ergebnisse der Probe F24 (0,1 wt% Irganox B 225) bei 100°C

Ofenzeit in Tagen bei 100 °C	A(Irganox)/A(Ref)	A(Irgafos)/A(Ref)	OIT [min]
0	0,14	0,04	3,18
10	0,13	0,04	2,77
20	0,16	0,06	2,24
30	0,13	0,06	1,63
60	0,15	0,02	0,66
90	0,17	0,00	0,49
120	0,14	0,00	0,43

6. Schlussfolgerung

Ziel dieser Arbeit war es den Abbau von Polyethylen unter Einfluss verschiedener Stabilisatoren zu untersuchen.

PE zeigt eine gute Beständigkeit gegen thermooxidativen Abbau. Selbst nach 120 Tagen bei 100°C zeigt sich noch kein Abbau, obwohl bei dieser Temperatur nur eine kurzzeitige Anwendung empfohlen wird. Nur in zwei extremen Fällen kann überhaupt ein Abbau detektiert werden. Schon eine geringe Zugabe an Antioxidantien verstärkt diese Beständigkeit enorm. Vor allem wird die Bildung von Carbonyl, bei dem es sich um ein Nebenprodukt der Oxidationsreaktion handelt, sehr lange verhindert.

Polyethylen hat ein sehr komplexes Abbauverhalten mit überlagerter Kettenspaltung und -verzweigung. Mit den in dieser Arbeit verwendeten Methoden konnten die Abbaumechanismen nicht genau charakterisiert werden.

Mit der FTIR Spektroskopie lassen sich die Banden der Stabilisation sehr gut beobachten. Für Irganox 1010 und den Irgafos 168 - Anteil des Irganox B 225 können lineare Kalibrierkurven erstellt werden. Mit fortschreitender Auslagerungszeit nimmt der gemessene Stabilisatorgehalt linear ab. Jedoch überlagert sich mit zunehmender Oxidation die Bande des Carbonyl mit der Bande des Irganox 1010.

Die OIT-Messung ist die beste Methode um Stabilisatoren in Polyethylen nach zuweisen. Sowohl mit Irganox 1010 als auch mit Irganox B 225 können Kalibrierkurven erstellt werden. Mit zunehmender Auslagerungszeit nimmt die OIT für beide Stabilisatoren linear ab.

Bei Irgafos 168 ist eine synergistische Wirkung mit dem primären Stabilisator zu beobachten. Die Verfärbung der Proben setzt erst wesentlich später ein. Es scheint, als ob bei längerer Auslagerung der Irgafos 168- Anteil ausschlaggebend für die OIT ist.

Die TGA ist vorläufig schwierig zu interpretieren. Um ihre Ergebnisse zu verifizieren, müssen Zusatzversuche, beispielsweise rheologische Messungen, durchgeführt werden.

Der Zugversuch liefert keine Aussage über den Stabilisierungsgrad. Es zeigt sich auch nach Auslagerung keinen eindeutigen Unterschied zwischen den Konzentrationen. Erst bei längeren Auslagerungszeiten mit deutlichen Abbauerscheinungen sind Unterschiede mittels Zugversuche zu erwarten.

Die niedrigen Temperaturen der Ofenalterung sind gut gewählt. 120 °C und 130 °C sind allerdings zu hoch für Polyethylen. Die Auslagerungszeiten sind für alle Temperaturen zu kurz angenommen.

Der Nachgebrauchskunststoff konnte sehr gut charakterisiert werden. In der TGA und dem Zugversuch sind die Werte des Nachgebrauchskunststoffs deutlich geringer als die des Polyethylens. Das ist einerseits weil der Nachgebrauchskunststoff ein Regranulat aus PE und PP ist und andererseits weil er bereits vorgeschädigt ist. Aus diesen Gründen zeigt er auch bereits bei 100 °C und 120 °C Spuren von Abbau. Nur bei der OIT Messung sind seine Werte gleich bzw. besser als PE.

Für den Abbau kann keine Beziehung in Anlehnung an Arrhenius aufgestellt werden, da sich beim gewählten Alterungszeitraum kein Abbau gezeigt hat. Für den Stabilisatorverlust, der durch die OIT sichtbar gemacht werden kann, ergibt eine Extrapolation zu 60 °C realistische Werte.

7. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1 Polymerisation von Polyethylen (3)	1
Abbildung 1.2 Vernetzung a) schwach vernetzt b) stark vernetzt (2)	2
Abbildung 1.3 a) Amorphe und b) teilkristalline Ketten (2)	3
Abbildung 2.1 Arrhenius Auftragung	16
Abbildung 3.1 FTIR Spektroskopie (22)	18
Abbildung 3.2 FTIR Spektrum in Absorption von Polyethylen	19
Abbildung 3.3 DSC Kurven	21
Abbildung 3.4 Auswertung der isotherme OIT mit dem Tangentenverfahren und dem Offset-Verfahren	23
Abbildung 3.5 TG-Kurve (voll) und DTG-Kurve (strichliert) des extrudierten PE in Stickstoff	25
Abbildung 3.6 Typische Spannungs-/Dehnungskurven	26
Abbildung 3.7 Probenkörper für den Zugversuch	27
Abbildung 3.8 Strukturformel Irganox 1010 (35)	28
Abbildung 3.9 Strukturformel Tinuvin 770 (37)	29
Abbildung 3.10 Strukturformel Irgafos 168 (39)	30
Abbildung 3.11 Miniextruder Haake MiniLab 2	31
Abbildung 3.12 PE Pulver wird beim Stempelvorgang ausgeblasen	32
Abbildung 4.1 FTIR Spektren von Nachgebrauchskunststoff und extrudiertem PE im Vergleich	35
Abbildung 4.2 FTIR Spektren von unstabilisiertem PE und extrudiertem PE im Vergleich	36
Abbildung 4.3 OIT Kurve von extrudiertem PE bei 200°C und 220°C	37
Abbildung 4.4 Dynamische OIT von unstabilisiertem PE	38
Abbildung 4.5 TG-Kurven und DTG-Kurven von PE, PP und Nachgebrauchskunststoff in Stickstoff	39
Abbildung 4.6 TG-Kurven und DTG-Kurven von PE und Nachgebrauchskunststoff in Luft	40
Abbildung 4.7 Spannungs-/ Dehnungsdiagramm von extrudiertem PE und Nachgebrauchskunststoff	41
Abbildung 4.8 FTIR Ergebnisse und Ausgleichsgerade in Abhängigkeit von Tinuvin 770	42
Abbildung 4.9 Integration der Referenzbande von PE und von Irganox 1010	43
Abbildung 4.10 FTIR Ergebnisse in Abhängigkeit von Irganox 1010 von aus Granulat hergestellten Proben	43
Abbildung 4.11 FTIR Ausgleichsgerade in Abhängigkeit von Irganox 1010	44
Abbildung 4.12 FTIR Ergebnisse in Abhängigkeit von Irganox B 225 von aus Granulat hergestellten Proben	45
Abbildung 4.13 FTIR Spektren der Probe F27 (0,25 wt % Irganox B 225) in 120 µm und 400 µm im Vergleich	45
Abbildung 4.14 FTIR Spektren von Extrudiertes PE und Probe F27 (0,25 wt % Irganox B 225) im Vergleich	46
Abbildung 4.15 FTIR Ergebnisse in Abhängigkeit von Irganox B 225 von aus Pulver hergestellten Proben	47
Abbildung 4.16 Kalibriergerade für Irgafos 168	48
Abbildung 4.17 OIT in Abhängigkeit von Irganox 1010 bei 220°C	49
Abbildung 4.18 OIT in Abhängigkeit von Irganox B 225 bei 220 °C	50
Abbildung 4.19 4.20 TG-Kurven und DTG-Kurven in Abhängigkeit von Irganox 1010 in Luft	51
Abbildung 4.21 TG-Kurven und DTG-Kurven in Abhängigkeit von Irganox B 225 in Luft	52
Abbildung 4.22 Veränderungen bei 80°C a) nach 30 Tagen b) nach 60 Tagen c) nach 90 Tagen d) nach 120 Tagen	53
Abbildung 4.23 Irganox 1010 100°C nach a) 10 Tagen b) 20 Tagen c) 30 Tagen d) 60 Tagen e) 90 Tagen f) 120 Tagen Irganox B 225 nach g) 60 Tagen h) 120 Tagen	55
Abbildung 4.24 Proben aus dem 120°C Ofen a) nach 3Tagen b) unstabilisiertes PE nach 3 Tagen c) Nachgebrauchskunststoff nach 13 Tagen	56
Abbildung 4.25 Proben bei 130°C a) nach 1 Tag b) nach 4 Tage	56
Abbildung 4.26 FTIR Ergebnisse in Abhängigkeit von Irganox 1010 und der Auslagerung bei 80 °C	57
Abbildung 4.27 FTIR Ergebnisse in Abhängigkeit von Irganox 1010 und der Auslagerung bei 100 °C	59
Abbildung 4.28 FTIR Spektren der Probe I20 nach 10 Tagen bei 100 °C an Stelle der gelben und weißen Flecken	59

Abbildung 4.29 FTIR Spektren der Probe I20 zum Ausgangszeitpunkt und nach 90 Tagen bei 100 °C	60
Abbildung 4.30 FTIR Ergebnisse in Abhängigkeit des Irganox-Anteil im Irganox B 225 und der Auslagerung bei 100 °C	60
Abbildung 4.31 FTIR Ergebnisse in Abhängigkeit des Irgafos-Anteil im Irganox B 225 und der Auslagerung bei 100 °C	61
Abbildung 4.32 FTIR Spektren der Probe F27 zum Ausgangszeitpunkt und nach 120 Tagen bei 100 °C	61
Abbildung 4.33 FTIR Spektren des unstabilisiertes PE im Ausgangszeitpunkt und nach 3 Tagen bei 120°C	62
Abbildung 4.34 FTIR Spektren der Probe I20 zum Ausgangszeitpunkt und nach 3 Tagen bei 120°C	63
Abbildung 4.35 FTIR Spektren der Probe I23 zum Ausgangszeitpunkt und nach 3 Tagen bei 120°C	63
Abbildung 4.36 FTIR Spektrum von PE Granulat nach 1 Tag bei 130°C	64
Abbildung 4.37 OIT bei 220 °C in Abhängigkeit des Irganox 1010 Gehalt und der Auslagerung bei 80 °C	65
Abbildung 4.38 OIT bei 220 °C in Abhängigkeit des Irganox 1010 Gehalt und der Auslagerung bei 100 °C	67
Abbildung 4.39 OIT bei 220 °C in Abhängigkeit des Irganox B 225 Gehalt und der Auslagerung bei 100 °C	68
Abbildung 4.40 Aufheizvorgang des Nachgebrauchskunststoff im Ausgangszeitpunkt und nach 13 Tagen bei 120 °C	69
Abbildung 4.41 TG-Kurven und DTG Kurven von extrudiertem und unstabilisierten PE im Ausgangszustand und in Luft extrudiertem PE nach 20 Tagen bei 100 °C	72
Abbildung 4.42 TG-Kurven und DTG Kurven des Nachgebrauchskunststoffs im Ausgangszustand, nach 10 und nach 20 Tagen bei 120 °C	73
Abbildung 4.43 TG-Kurven und DTG Kurven des PE Granulats nach 1, 2, 3 und 4 Tagen bei 130 °C	74
Abbildung 4.44 TG-Kurven und DTG Kurven des PE Granulats nach 1 bei 130 °C und extrudiertem und unstabilisiertem PE im Ausgangszeitpunkt	74
Abbildung 4.45 TG-Kurven und DTG Kurven des PE Granulats nach 1 bei 130 °C und in Luft extrudiertem PE nach 20 Tagen bei 100 °C	75
Abbildung 4.46 Spannungs-/Dehnungskurven des extrudierten PE, des Nachgebrauchskunststoff und des in Luft extrudiertes PE nach 20 Tagen bei 100 °C	76
Abbildung 4.47 Arrhenius Auftragung für die OIT	77
Abbildung 5.1 Probenentahmestellen für 0,13 wt% Irganox 1010	78
Abbildung 5.2 TGA Ergebnisse	79
Abbildung 5.3 Verschiebung der Kalibriergeraden für Irganox 1010	82

8. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1 Verzweigung von Ketten (2).....	3
Tabelle 1.2 Eigenschaften von PE-HD und PP (2–4)	5
Tabelle 3.1 Werkstoffspezifische Banden für PE (6, 19)	18
Tabelle 3.2 Zur Auswertung verwendete Banden in (23, 24)	19
Tabelle 3.3 Typische Banden bei der Oxidation (4)	20
Tabelle 3.4 Maße des Probenkörpers für den Zugversuch	27
Tabelle 3.5 Irganox 1010 (35)	28
Tabelle 3.6 Tinuvin 770 (37)	29
Tabelle 3.7 Irgafos 168 (39)	30
Tabelle 3.8 Eigenschaften von PE CG9620 (40)	30
Tabelle 3.9 Daten des Nachgebrauchskunststoffs	31
Tabelle 3.10 Technische Daten des Miniextruder (20)	31
Tabelle 3.11 Technische Daten der Schneidmühle (20)	32
Tabelle 3.12 Technische Daten der Spritzgussmaschine(20).....	32
Tabelle 3.13 Technische Daten der Heizpresse (20)	33
Tabelle 3.14 Proben ohne Stabilisatorzusatz	33
Tabelle 3.15 Proben mit variierender Stabilisatorkonzentration aus Granulat.....	34
Tabelle 3.16 Proben mit variierender Stabilisatorkonzentration aus gemahlenem Pulver	34
Tabelle 3.17 Proben bei verschiedenen Ofenalterungstemperaturen.....	34
Tabelle 4.1 OIT von von PE und Nachgebrauchskunststoff bei 220°C.....	37
Tabelle 4.2 OIT von PE und Nachgebrauchskunststoff bei 200°C.....	37
Tabelle 4.3 TGA T_{Onset} bei 3% Massenverlust von PE und Nachgebrauchskunststoff in Stickstoff und Luft	38
Tabelle 4.4 Zugversuchsergebnisse von extrudiertem PE und Nachgebrauchskunststoff.....	40
Tabelle 4.5 FTIR Ergebnisse in Abhängigkeit von Tinuvin 770.....	42
Tabelle 4.6 FTIR Ergebnisse in Abhängigkeit von Irganox 1010 von aus Granulat hergestellten Proben	43
Tabelle 4.7 FTIR Ergebnisse in Abhängigkeit von Irganox 1010 von aus Pulver hergestellten Proben.....	44
Tabelle 4.8 FTIR Ergebnisse in Abhängigkeit von Irganox B 225 von aus Granulat hergestellten Proben	45
Tabelle 4.9 FTIR Ergebnisse in Abhängigkeit von Irganox B 225 von aus Pulver hergestellten Proben	46
Tabelle 4.10 Anteil von Irganox 1010 und Irgafos 168 in Irganox B 225.....	47
Tabelle 4.11 Vergleich OIT mit und ohne Tiegelerdeckel.....	48
Tabelle 4.12 OIT bei unterschiedlichen Prüftemperaturen.....	49
Tabelle 4.13 OIT in Abhängigkeit von Irganox 1010 bei 220°C	49
Tabelle 4.14 OIT in Abhängigkeit von Irganox B 225 bei 220 °C	50
Tabelle 4.15 TGA T_{Onset} bei 3% Massenverlust in Abhängigkeit von Irganox 1010 in Stickstoff und Luft	51
Tabelle 4.16 TGA T_{Onset} bei 3% Massenverlust in Abhängigkeit von Irganox B 225 in Stickstoff und Luft	52
Tabelle 4.17 Zugversuch Ergebnisse von extrudiertem PE und der Probe I23.....	52
Tabelle 4.18 A(Carbonyl)/A(Ref) von PE und Nachgebrauchskunststoff in Abhängigkeit der Auslagerung bei 80 °C	57
Tabelle 4.19 A(Irganox)/A(Ref) in Abhängigkeit der Auslagerung bei 80 °C.....	57
Tabelle 4.20 A(Carbonyl)/A(Ref) von PE und Nachgebrauchskunststoff in Abhängigkeit der Auslagerung bei 100 °C.....	58
Tabelle 4.21 A(Irganox)/A(Ref) in Abhängigkeit der Auslagerung bei 100 °C.....	58
Tabelle 4.22 A(Irganox 1010)/A(Ref) in Abhängigkeit der Auslagerung bei 100 °C	60
Tabelle 4.23 A(Irgafos 168)/A(Ref) in Abhängigkeit der Auslagerung bei 100 °C.....	61
Tabelle 4.24 A(Carbonyl)/A(Ref) von PE und Nachgebrauchskunststoff in Abhängigkeit der Auslagerung bei 120 °C.....	62

<i>Tabelle 4.25 A(Irganox)/A(Ref) in Abhängigkeit der Auslagerung bei 120 °C</i>	62
<i>Tabelle 4.26 OIT in min bei 200 °C für von PE und Nachgebrauchskunststoff in Abhängigkeit der Auslagerung bei 80 °C</i>	64
<i>Tabelle 4.27 OIT in min bei 220 °C in Abhängigkeit des Irganox 1010 Gehalt und der Auslagerung bei 80 °C</i>	65
<i>Tabelle 4.28 OIT in min bei 200 °C für von PE und Nachgebrauchskunststoff in Abhängigkeit der Auslagerung bei 100 °C</i>	66
<i>Tabelle 4.29 OIT in min bei 220 °C in Abhängigkeit des Irganox 1010 Gehalt und der Auslagerung bei 100 °C</i> ...	66
<i>Tabelle 4.30 OIT in min bei 220 °C in Abhängigkeit des Irganox B 225 Gehalt und der Auslagerung bei 100 °C</i> ..	68
<i>Tabelle 4.31 OIT in min bei 200 °C für von PE und Nachgebrauchskunststoff in Abhängigkeit der Auslagerung bei 120 °C</i>	68
<i>Tabelle 4.32 OIT in min bei 220 °C in Abhängigkeit des Irganox 1010 Gehalt und der Auslagerung bei 120 °C</i> ...	69
<i>Tabelle 4.33 OIT in min bei 200 °C für PE Granulat in Abhängigkeit der Auslagerung bei 130 °C</i>	70
<i>Tabelle 4.34 TGA T_{Onset} bei 3% Massenverlust in Abhängigkeit der Auslagerung bei 80 °C</i>	70
<i>Tabelle 4.35 TGA T_{Onset} bei 3% Massenverlust in Abhängigkeit der Auslagerung bei 80 °C</i>	71
<i>Tabelle 4.36 TGA T_{Onset} bei 3% Massenverlust in Abhängigkeit des Irganox B 225 Gehalt und der Auslagerung bei 80 °C</i>	71
<i>Tabelle 4.37 TGA T_{Onset} bei 3% Massenverlust in Abhängigkeit der Auslagerung bei 120 °C</i>	72
<i>Tabelle 4.38 TGA T_{Onset} bei 3% Massenverlust in Abhängigkeit der Auslagerung bei 130 °C</i>	73
<i>Tabelle 4.39 Zugversuch Ergebnisse nach 20 Tagen bei 100 °C</i>	75
<i>Tabelle 4.40 Halbe OIT in min für Irganox 1010 zum Anfangszeitpunkt</i>	76
<i>Tabelle 4.41 Auslagerungszeit in Tagen nach der OIT/2 eintritt</i>	77
<i>Tabelle 5.1 Verteilung der OIT in min über einen Probenkörper</i>	79
<i>Tabelle 5.2 FTIR und OIT Ergebnisse der Probe F27 (0,25 wt% Irganox B 255) bei 100°C</i>	82
<i>Tabelle 5.3 FTIR und OIT Ergebnisse der Probe F24 (0,1 wt% Irganox B 225) bei 100°C</i>	83

9. Literaturverzeichnis

1. MENGES, Georg, HABERSTROH, Edmund, MICHAELI, Walter und SCHMACHTENBERG, Ernst. *Menges Werkstoffkunde Kunststoffe*. 6. Auflage. München : Hanser, 2011.
2. EHRENSTEIN, Gottfried Wilhelm. *Polymer Werkstoffe : Struktur - Eigenschaften - Anwendung*. 3. Auflage. München : Hanser, 2011.
3. DOMININGHAUS, Hans. *Domininghaus - Kunststoffe : Eigenschaften Und Anwendungen. : VDI-Buch*. 7. Auflage. Berlin Heidelberg : Springer, 2008.
4. EHRENSTEIN, Gottfried Wilhelm und PONGRATZ, Sonja. *Beständigkeit von Kunststoffen - Band 1*. 1. Auflage. München : Hanser, 2007.
5. BONNET, Martin. *Kunststofftechnik; Grundlagen, Verarbeitung, Werkstoffauswahl und Fallbeispiele*. 2. Auflage. Wiesbaden : Springer, 2014.
6. DIN - DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. *DIN EN ISO 11357-3 Kunststoffe – Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) – Teil 3: Bestimmung der Schmelz- und Kristallisationstemperatur und der Schmelz- und Kristallisationsenthalpie*. 2013.
7. EYERER, Peter, HIRTH, Thomas und ELSNER, Peter (Hrsg.). *Polymer engineering : Technologien und Praxis*. Berlin [u.a.] : Springer, 2008.
8. RUVOLO-FILHO, Adhemar und ALONSO PELOZZI, Tadeu Luiz. Correlation Between Onset Oxidation Temperature (OOT) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) for Monitoring the Restabilization of Recycled Low-density Polyethylene (LDPE). *B2 - Polimeros-Ciencia E Tecnologia*. 2013. Vol. 23, no. 5, p. 614–618.
9. ARA ALTSTOFF RECYCLING AUSTRIA. Sammlung und Verwertung. [online]. [Accessed 24 Mai 2016]. Available from: <http://www.ara.at/d/ueber-uns/sammlung-und-verwertung.html>
10. BOREALIS AG. *Polyolefins - Recovery and disposal of Polyolefins*. 2015.
11. DIN - DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. *DIN 50035 Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien – Polymere Werkstoffe*. 2012.
12. BRIEL, Horst. *Chemie der Werkstoffe*. 2. Auflage. Wiesbaden : Teubner Verlag, 2008.
13. KREBS, Christian [Hrsg.] und AVONDET, Marc-André. *Langzeitverhalten von Thermoplasten; Alterungsverhalten und Chemikalienbeständigkeit*. München ; Wien : Hanser, 1999.
14. EHRENSTEIN, Gottfried Wilhelm, RIEDEL, Gabriela und TRAWIEL, Pia. *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*. 2. Auflage. München : Hanser, 1998.
15. KRISTON, Ildikó, ORBÁN-MESTER, Ágnes, NAGY, Gábor, STANIEK, Peter, FÖLDES, Enikő und PUKÁNSZKY, Béla. Melt stabilisation of Phillips type polyethylene, Part I: The role of phenolic and phosphorous antioxidants. *Polymer Degradation and Stability*. 2009. Vol. 94, no. 4, p. 719–729.
16. GIJSMAN, Pieter. Review on the thermo-oxidative degradation of polymers during processing and in service. *e-Polymers*. 2008. Vol. 8, no. 1, p. 727–760.
17. PINHEIRO, Luís Antonio, CHINELATTO, Marcelo Aparecido und CANEVAROLO, Sebastião Vicente. The role of chain scission and chain branching in high density polyethylene during thermo-mechanical degradation. *Polymer Degradation and Stability*. 2004. Vol. 86, no. 3, p. 445–453.

18. ALBERTSSON, Ann-Christine [Hrsg.]. *Long-term properties of polyolefins*. Berlin [u.a.] : Springer, 2004.
19. OBLAK, Pavel, GONZALEZ-GUTIERREZ, Joamin, ZUPANČIČ, Barbara, AULOVA, Alexandra und EMRI, Igor. Processability and mechanical properties of extensively recycled high density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*. 2015. Vol. 114, p. 133–145.
20. TU WIEN INSTITUT FÜR WERKSTOFFWISSENSCHAFT UND WERKSTOFFTECHNOLOGIE. Ausstattung. [online]. [Accessed 16 Mai 2016]. Available from: <http://www.tuwien.ac.at/ausstattung>
21. FRICK, Achim und STERN, Claudia. *Praktische Kunststoffprüfung*. 1. Auflage. München : Hanser, 2011.
22. GRELLMANN, Wolfgang und SEIDLER, Sabine. *Kunststoffprüfung*. 2. Auflage. München : Hanser, 2011.
23. COLLINS, Wayne, SEELENBINDER, John und HIGGINS, Frank. *Determination of Irganox 1010 in polyethylene by infrared spectroscopy*. 2012.
24. COLLINS, Wayne, SEELENBINDER, John und HIGGINS, Frank. *Determination of Irganox 1010 in polypropylene by infrared spectroscopy*. 2012.
25. YANG, Rui, LIU, Ying, YU, Jian und WANG, Kunhua. Thermal oxidation products and kinetics of polyethylene composites. *Polymer Degradation and Stability*. 2006. Vol. 91, no. 8, p. 1651–1657.
26. DIN - DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. *DIN EN ISO 11357-1 Kunststoffe – Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) – Teil 1: Allgemeine Grundlagen*. 2010.
27. DIN - DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. *DIN EN ISO 11357-6 Kunststoffe – Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) – Teil 6: Bestimmung der Oxidations-Induktionszeit (isothermische OIT) und Oxidations-Induktionstemperatur*. 2013.
28. DJOUANI, Fatma, RICHAUD, Emmanuel, FAYOLLE, Bruno und VERDU, Jacques. Modelling of thermal oxidation of phosphite stabilized polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*. Juli 2011. Vol. 96, no. 7, p. 1349–1360.
29. KRISTON, Ildikó, ORBÁN-MESTER, Ágnes, NAGY, Gábor, STANIEK, Peter, FÖLDES, Enikő und PUKÁNSZKY, Béla. Melt stabilisation of Phillips type polyethylene, Part II: Correlation between additive consumption and polymer properties. *Polymer Degradation and Stability*. 2009. Vol. 94, no. 4, p. 1448–1456.
30. DIN - DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. *DIN EN ISO 11358-1 Kunststoffe – Thermogravimetrie (TG) von Polymeren – Teil 1: Allgemeine Grundsätze*. 2014.
31. SINFRÔNIO, Francisco Sávio Mendes, SANTOS, Jose Carlos Oliveira, PEREIRA, Luiz Gustavo, SOUZA, Antonio Gouveia, CONCEIÇÃO, Marta, FERNANDES JR., Valter José und FONSECA, Viviane. Kinetic of thermal degradation of low-density and high-density polyethylene by non-isothermal thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Jänner 2005. Vol. 79, no. 2, p. 393–399.
32. PETERSON, Jeffery, VYAZOVKIN, Sergey und WIGHT, Charles. Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene). *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2001. Vol. 202, p. 775–784.
33. WEON, Jong-Il. Effects of thermal ageing on mechanical and thermal behaviors of linear low density polyethylene pipe. *Polymer Degradation and Stability*. 2010. Vol. 95, no. 1, p. 14–20.
34. DIN - DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. *DIN EN ISO 527-2 Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften – Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen*. 2012.

35. BASF THE CHEMICAL COMPANY. *Technical Information - Irganox® 1010*. 2010.
36. REINGRUBER, Eva und BUCHBERGER, Wolfgang. Analysis of polyolefin stabilizers and their degradation products. *Journal of Separation Science*. 2010. Vol. 33, no. 22, p. 3463–3475.
37. BASF THE CHEMICAL COMPANY. *Technical Information - Tinuvin® 770*. 2010.
38. BASF THE CHEMICAL COMPANY. *Technical Information - Irganox® B 225*. 2010.
39. BASF THE CHEMICAL COMPANY. *Technical Information - Irgafos® 168*. 2009.
40. BOREALIS AG. *Polyethylen CG9620*. 2015.