

Masterarbeit

# Alterungsverhalten von Polyolefinmaterialien für Wärmespeicher

von

**Angelika Hagauer**

eingereicht an der

**Montanuniversität Leoben**

erstellt am

**Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe**



Betreuung: ao.Univ.-Prof.Dr.mont. Gernot M. Wallner

Begutachtung: Univ.-Prof. Dr.mont. Gerald Pinter

Leoben, November 2010

# Masterarbeit

für Frau Angelika HAGAUER, BSc

Thema: ***Alterungsverhalten von Polyolefinmaterialien für Wärmespeicher***

Aufgabenstellung:

Polyolefine werden zunehmend für die thermische Energieversorgung von Gebäuden eingesetzt. Besonderen Stellenwert haben Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) insbesondere für Fuß- und Wandheizungssysteme erlangt. Im Bereich der Wasserwärmespeicher werden Polyolefine derzeit vornehmlich als Wärmedämmmaterialien (geschäumtes PP) und für Anschlussstücke und Fittings verwendet. Aktuelle Entwicklungsarbeiten zielen auf die Entwicklung von Vollkunststofflösungen für Wasserwärmespeicher ab. Speichergehäuse aus Polypropylen wurden insbesondere bei drucklosen Speichern technisch umgesetzt und am Markt etabliert. Für derartige Anwendungen kommen Polyolefintypen mit maximalen Dauergebrauchstemperaturen von 80°C zum Einsatz. Bei Kombination von thermischen Energieversorgungssystemen mit solarthermischen Anlagen (Kollektoren) wird eine Erhöhung der Wärmeträgertemperatur im Speicher auf 90 bis 95°C angestrebt, um einen möglichst hohen solaren Deckungsgrad zu erreichen und eine gute Effizienz des solarthermischen Systems zu gewährleisten. Dies macht die Weiterentwicklung von Polyolefinen in Richtung höherer Dauergebrauchstemperaturen erforderlich.

Im Rahmen der Masterarbeit sollen neuartige Polyolefin-Compounds für Wasserwärmespeicher mit systematischer Variation der Stabilisierung im Bezug auf deren Alterungsverhalten untersucht werden. Das Alterungsverhalten soll unter praxisrelevanten Bedingungen auf Probekörperebene erfolgen. Zur Charakterisierung der Probekörper sollen thermoanalytische und mechanische Methoden eingesetzt werden und relevante Alterungsindikatoren abgeleitet und beschrieben werden. Die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten sind umfassend darzustellen und zu diskutieren.

Leoben, 29.11.2010

(Univ.-Prof. Dr.mont. Gerald Pinter)

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Angelika Hagauer

Leoben, November 2010

## **DANKSAGUNG**

Dem Vorstand des Institutes für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Pinter danke ich für die Möglichkeit der Durchführung dieser Masterarbeit am Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe und für die Durchsicht der Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gernot Wallner für die wissenschaftliche und sehr kollegiale Betreuung. Seine Anregungen und sein persönliches Engagement haben maßgeblich zum Gelingen dieser Masterarbeit beigetragen.

Bedanken möchte ich mich auch ganz herzlich bei Hr. Jürgen Föttinger, Hr. Dipl.-Ing. Peter Guttmann und Hr. Alexander Lovas vom Polymer Competence Center Leoben und dem Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe der Montanuniversität Leoben für die Unterstützung bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten.

Mein weiterer Dank gilt Hr. Dr.mont. Markus Haager (AGRU) für die Bereitstellung der Materialien und die Extrusion der Platten und Hr. Dipl.Ing. Karl Schnetzinger (APC) für die Herstellung der Compounds.

Die vorliegende Arbeit wurde an der Polymer Competence Center Leoben GmbH (Leoben, A) und am Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe der Montanuniversität Leoben (Leoben, A) im Rahmen des IEA SHC Task 39 (International Energy Agency - Solar Heating and Cooling Programme) erstellt und mit Mitteln des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie gefördert.

Zu guter Letzt möchte ich mich von ganzem Herzen bei meiner Familie bedanken. Meinen Eltern danke ich für die außergewöhnliche Liebe und selbstlosen Unterstützung in den letzten 26 Jahren. Ganz besonders danke Ich Ihnen für das Gefühl, immer ein zu Hause zu haben.

Viele Menschen treten in dein Leben, doch  
nur wenige hinterlassen Spuren.  
(Autor unbekannt)

Diese Arbeit ist meiner Oma Pauline Hagauer († 2009) gewidmet.

Sie hat mir durch ihre Lebensweise gezeigt, dass es immer Sinn macht für seine Ziele zu kämpfen.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>GRUNDLAGEN .....</b>	<b>3</b>
2.1	POLYOLEFINE .....	3
2.1.1	<i>Polyethylen mit hoher Dichte.....</i>	5
2.1.2	<i>β- modifiziertes Polypropylen.....</i>	5
2.2	STABILISATOREN .....	7
2.2.1	<i>Primäre Antioxidantien.....</i>	7
2.2.2	<i>Sekundäre Antioxidantien .....</i>	8
2.2.3	<i>Synergismus von Antioxidantien.....</i>	9
2.3	ALTERUNGSVERHALTEN.....	10
2.3.1	<i>Einfluss von Wasser.....</i>	12
2.3.2	<i>Einfluss von Licht und Wärme.....</i>	13
2.4	CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN FÜR ALTERUNGSVORGÄNGE.....	16
2.4.1	<i>Differentialthermoanalyse.....</i>	17
2.4.2	<i>Mechanische Charakterisierung.....</i>	19
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLES .....</b>	<b>21</b>
3.1	COMPOUNDHERSTELLUNG.....	21
3.2	PLATTENHERSTELLUNG .....	22
3.3	PROBEKÖRPERHERSTELLUNG.....	22
3.4	AUSLAGERUNG IN LUFT.....	23
3.5	AUSLAGERUNG IN WASSER.....	25
3.6	CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN.....	28
3.6.1	<i>Differentialthermoanalyse.....</i>	28
3.6.2	<i>Einachsiger Zugversuch .....</i>	29
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>31</b>
4.1	ALTERUNGSVERHALTEN AN LUFT .....	31
4.1.1	<i>Visuelle Charakterisierung.....</i>	31
4.1.2	<i>Differentialthermoanalyse.....</i>	34
4.1.3	<i>Einfluss der Alterung auf die mechanischen Kennwerte.....</i>	49
4.2	AUSLAGERUNG IN WASSER.....	55
4.2.1	<i>Visuelle Charakterisierung.....</i>	55
4.2.2	<i>Differentialthermoanalyse.....</i>	56
4.2.3	<i>Einfluss der Alterung auf die mechanischen Kennwerte.....</i>	69

---

4.2.4	<i>Gegenüberstellung der Oxiadtionstemperaturen und der Bruchdehnungen nach 135°C-Lagerung</i> .....	75
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b> .....	<b>77</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>79</b>

## TABELLENVERZEICHNIS

<b>Tabelle 1:</b> Beispiele für kommerziell bedeutsame Polyolefine (Gahleitner, 2007).....	3
<b>Tabelle 2:</b> Einfluss von physikalischer und chemischer Alterung auf DSC Kurven.....	18
<b>Tabelle 3:</b> Übersicht über die verwendeten Stabilisatormischungen.....	21
<b>Tabelle 4:</b> Temperaturen und Zeiten für Luftauslagerungen. ....	24
<b>Tabelle 5:</b> Temperaturen und Zeiten für Wasserauslagerungen .....	25
<b>Tabelle 6:</b> Parameter der DTA-Messungen.....	28
<b>Tabelle 7:</b> Parameter für den Zugversuch.....	30
<b>Tabelle 8:</b> Anzahl der versprödeten Prüfkörper nach 6-monatiger Lagerung in Luft bei 135°C. ....	33
<b>Tabelle 9:</b> Schmelzpeaktemperaturen (Peak 1 bei niedrigeren und Peak 2 bei höheren Temperaturen) der untersuchten Compounds P00 bis P12 für die Referenzproben und nach Luftlagerung bei 115°C für 4,5 und 6 Monate.....	35
<b>Tabelle 10:</b> Oxidationstempertauren der untersuchten Compounds P00 bis P12 für die Nullprobenproben und nach Luftlagerung bei 115°C für 4,5 und 6 Monate.....	37
<b>Tabelle 11:</b> Schmelzpeaktemperatur der untersuchten Compounds P00 bis P12 für die Nullproben und nach Luftlagerung bei 125°C für 4,5 und 6 Monate. ....	39
<b>Tabelle 12:</b> Oxidationstemperaturen der untersuchten Compounds P00 bis P12 für die Nullproben und nach Luftlagerung bei 125°C für 4,5 und 6 Monate. ....	41
<b>Tabelle 13:</b> Schmelzpeaktemperatur der untersuchten Compounds P00 bis P12 für die Nullproben und nach Luftlagerung bei 135°C für 4,5 und 6 Monate. ....	42
<b>Tabelle 14:</b> Oxidationstemperaturen der untersuchten Compounds P00 bis P12 für die Nullproben und nach Luftlagerung bei 135°C für 1,5, 4,5 und 6 Monate .....	44
<b>Tabelle 15:</b> Bruchdehnungs- und Bruchspannungsmittelwerte bei 115°C für unterschiedliche Auslagerungszeiten. ....	50
<b>Tabelle 16:</b> Bruchdehnungs- und Bruchspannungsmittelwerte bei 125°C für unterschiedliche Auslagerungszeiten. ....	51
<b>Tabelle 17:</b> Bruchdehnungs- und Bruchspannungsmittelwerte bei 135°C für unterschiedliche Auslagerungszeiten. ....	53
<b>Tabelle 18:</b> Schmelzpeaktemperatur der untersuchten Compounds P00, P03, P04, P08 und P11 für die Nullproben und nach Wasserlagerung bei 115°C für 4,5 und 6 Monate.....	57
<b>Tabelle 19:</b> Oxidationstempertauren der untersuchten Compounds P00, P03, P04, P08 und P11 für die Nullproben und nach Wasserlagerung bei 115°C für 4,5 und 6 Monate.....	59

---

<b>Tabelle 20:</b> Schmelzpeaktemperatur der untersuchten Compounds P00, P03, P04, P08 und P11 für die Nullproben und nach Wasserlagerung bei 125°C für 4,5 und 6 Monate.....	59
<b>Tabelle 21:</b> Oxidationstempertauren der untersuchten Compounds P00, P03, P04, P08 und P11 für die Nullproben und nach Wasserlagerung bei 125°C für 4,5 und 6 Monate.....	60
<b>Tabelle 22:</b> Schmelzpeaktemperatur der untersuchten Compounds P00, P03, P04, P08 und P11 für die Nullproben und nach Wasserlagerung bei 135°C für 1,5 und 6 Monate.....	62
<b>Tabelle 23:</b> Oxidationstempertauren der untersuchten Compounds P00, P03, P04, P08 und P11 für die Nullproben und nach Wasserlagerung bei 135°C für 1,5 und 6 Monate.....	63
<b>Tabelle 24:</b> Bruchdehnungs- und Bruchspannungsmittelwerte bei 115°C in Wasser für unterschiedliche Auslagerungszeiten.....	70
<b>Tabelle 25:</b> Bruchdehnungs- und Bruchspannungsmittelwerte bei 125°C in Wasser für unterschiedliche Auslagerungszeiten.....	71
<b>Tabelle 26:</b> Bruchdehnungs- und Bruchspannungsmittelwerte bei 135°C in Wasser für unterschiedliche Auslagerungszeiten.....	72

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

<b>Abb. 2.1:</b> Isotaktisches Polypropylen. ....	6
<b>Abb. 2.2:</b> Reaktionsschema der primären Antioxidantien am Beispiel eines phenolischen Antioxidants.	8
<b>Abb. 2.3:</b> Reaktionsmechanismus der sekundären Antioxidantien am Beispiel eines .....	9
<b>Abb. 2.4:</b> Reaktionsmechanismus der sekundären Antioxidantien am Beispiel .....	9
<b>Abb. 2.5:</b> Zeitstand-Innendruckverhalten von Rohren mit unterschiedlichen Regionen.....	10
<b>Abb. 2.6:</b> Mechanismus der hydrolytischen Kettenspaltung. ....	13
<b>Abb. 2.7:</b> Radikalische Kettenspaltung durch Alkoxyradikale (Weigl, 1999). ....	14
<b>Abb. 2.8:</b> Schematische Skizze einer DTA-Kurve mit Angaben zu den Übergängen (Ehrenstein et al., 1998).....	17
<b>Abb. 2.9:</b> Darstellung einer DTA Messzelle (Ehrenstein et al., 1998).....	18
<b>Abb. 2.10:</b> Spannungs – Dehnungsdiagramm von Duromeren, Thermoplasten und Thermoelasten im spröden Zustand (links) und Spannungs – Dehnungsdiagramm von Thermoplasten im zähen Zustand (rechts) (Hellerich, 1996). ....	20
<b>Abb. 3.1:</b> Schematischer Aufbau eines Plattenextruders (1 Extruder, 2 Breitschlitz .....	22
<b>Abb. 3.2:</b> Gestanzte Typ 5a-Zugprüfkörper gemäß ISO 527. ....	23
<b>Abb. 3.3:</b> Platte mit herausgestanzten Proben. ....	23
<b>Abb. 3.4:</b> Luftauslagerung im Wärmeschrank.....	24
<b>Abb. 3.5:</b> Großer Einlagerungsbehälter ohne Deckel (links) und mit Deckel (rechts). ....	25
<b>Abb. 3.6:</b> Kleiner Einlagerungsbehälter offen (links) und geschlossen (rechts). ....	26
<b>Abb. 3.7:</b> Prüfkörper vor Auslagerung mit Klammern.....	27
<b>Abb. 3.8:</b> Wasserauslagerung im Wärmeschrank.....	27
<b>Abb. 4.1:</b> Eindruck der Befestigungsklammer.....	32
<b>Abb. 4.2:</b> Verformte Prüfkörper (Compound P08 nach 6 Monaten in Luft bei 125°C). ....	32
<b>Abb. 4.3:</b> Verfärbung der Prüfkörper (Compound P06 nach 6-monatiger Lagerung in Luft bei 135°C).	33
<b>Abb. 4.4:</b> Zerbrochener Prüfkörper (Compound P00 nach 6-monatiger Lagerung in Luft bei 135°C).	34
<b>Abb. 4.5:</b> DTA Kurven (1. Aufheizen) der bei 115°C für 4,5 Monate gelagerten Polyolefin Compounds P00 bis P12.....	35
<b>Abb. 4.6:</b> DTA-Kurven Oxidationsbereich der bei 115°C für 4,5 Monate in Luft gelagerten Polyolefincompounds P00, P03, P04, P08, P11. ....	36

<b>Abb. 4.7:</b> DTA-Kurven mit Oxidationsbereich der bei 115°C für 6 Monate in Luft gelagerten Polyolefincompounds P00, P03, P04, P08, P11. ....	37
<b>Abb. 4.8:</b> DTA Kurven (1.Aufheizen) der bei 125°C für 6 Monate gelagerten Polyolefin Compounds P00, P03, P04, P08, P11. ....	40
<b>Abb. 4.9:</b> DTA-Kurven mit Oxidationsbereich der bei 125°C für 6 Monate in Luft gelagerten Polyolefincompounds P00, P03, P04, P08, P11. ....	40
<b>Abb. 4.10:</b> DTA Kurven (1.Aufheizen) der bei 135°C für 1,5 Monate gelagerten Polyolefin Compounds P00, P03, P04, P08, P11. ....	42
<b>Abb. 4.11:</b> DTA-Kurven mit Oxidationsbereich der bei 135°C für 1,5 Monate in Luft gelagerten Polyolefincompounds P00, P03, P04, P08, P11. ....	43
<b>Abb. 4.12:</b> DTA-Kurven mit Oxidationsbereich der bei 135°C für 6 Monate in Luft gelagerten Polyolefincompounds P00, P03, P04, P08, P11. ....	43
<b>Abb. 4.13:</b> DTA-Kurven (2.Aufheizen) der Referenzmischung P00 nach 4,5-monatiger Luftlagerung für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen. ....	45
<b>Abb. 4.14:</b> DTA-Kurven (2.Aufheizen) der Referenzmischung P03 nach 4,5-monatiger Luftlagerung für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen. ....	45
<b>Abb. 4.15:</b> DTA-Kurven (2.Aufheizen) der Referenzmischung P04 nach 4,5-monatiger Luftlagerung für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen. ....	46
<b>Abb. 4.16:</b> DTA-Kurven (2.Aufheizen) der Referenzmischung P08 nach 4,5-monatiger Luftlagerung für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen. ....	46
<b>Abb. 4.17:</b> DTA-Kurven (2.Aufheizen) der Referenzmischung P11 nach 4,5-monatiger Luftlagerung für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen. ....	47
<b>Abb. 4.18:</b> Oxidationstemperatur der Proben P00, P03, P04, P08, P11 als Funktion der Auslagerungszeit an Luft bei 115°C. ....	47
<b>Abb. 4.19:</b> Oxidationstemperatur der Proben P00, P03, P04, P08, P11 als Funktion der Auslagerungszeit an Luft bei 125°C. ....	48
<b>Abb. 4.20:</b> Oxidationstemperatur der Proben P00, P03, P04, P08, P11 als Funktion der Auslagerungszeit an Luft bei 135°C. ....	48
<b>Abb. 4.21:</b> Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Proben P00, P03, P04, P08 und P11 bei 115°C für 4,5 Monate. ....	49
<b>Abb. 4.22:</b> Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Proben P00, P03, P04, P08 und P11 bei 125°C für 4,5 Monate. ....	51
<b>Abb. 4.23:</b> Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Proben P00, P03, P04, P08 und P11 bei 135°C für 4,5 Monate. ....	52

<b>Abb. 4.24:</b> Bruchdehnung als Funktion der Auslagerungszeit bei 115°C für die Proben P00, P03, P04, P08 und P11. ....	54
<b>Abb. 4.25:</b> Bruchdehnung als Funktion der Auslagerungszeit bei 125°C für die Proben P00, P03, P04, P08 und P11. ....	54
<b>Abb. 4.26:</b> Bruchdehnung als Funktion der Auslagerungszeit bei 135°C für die Proben P00, P03, P04, P08 und P11. ....	55
<b>Abb. 4.27:</b> In Wasser ausgelagerter Prüfkörper P03 nach 6 Monaten bei 135°C.....	56
<b>Abb. 4.28:</b> DTA Kurven (1.Aufheizen) der bei 115°C für 6 Monate in Wasser gelagerten Polyolefin Compounds P00, P03, P04, P08, P11.....	57
<b>Abb. 4.29:</b> DTA-Kurven mit Oxidationsbereich der bei 115°C für 4,5 Monate in Wasser gelagerten Polyolefincompounds P00, P03, P04, P08, P11. ....	58
<b>Abb. 4.30:</b> DTA-Kurven mit Oxidationsbereich der bei 115°C für 6 Monate in Wasser gelagerten Polyolefincompounds P00, P03, P04, P08, P11. ....	58
<b>Abb. 4.31:</b> DTA Kurven (1.Aufheizen) der bei 125°C für 4,5 Monate in Wasser gelagerten Polyolefin Compounds P00, P03, P04, P08, P11.....	60
<b>Abb. 4.32:</b> DTA-Kurven mit Oxidationsbereich der bei 125°C für 6 Monate in Wasser gelagerten Polyolefincompounds P00, P03, P04, P08, P11. ....	61
<b>Abb. 4.33:</b> DTA Kurven (1.Aufheizen) der bei 135°C für 1,5 Monate in Wasser gelagerten Polyolefin Compounds P00, P03, P04, P08, P11.....	62
<b>Abb. 4.34:</b> DTA-Kurve mit Oxidationsbereich der bei 135°C für 6 Monate in Wasser gelagerten Polyolefincompounds P00, P03, P04, P08, P11. ....	64
<b>Abb. 4.35:</b> DTA-Kurven (2.Aufheizen) der Referenzmischung P00 nach 6-monatiger Wasserlagerung für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen. ....	65
<b>Abb. 4.36:</b> DTA-Kurven (2.Aufheizen) der Referenzmischung P03 nach 6-monatiger Wasserlagerung für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen. ....	65
<b>Abb. 4.37:</b> DTA-Kurven (2.Aufheizen) der Referenzmischung P04 nach 6-monatiger Wasserlagerung für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen. ....	66
<b>Abb. 4.38:</b> DTA-Kurven (2.Aufheizen) der Referenzmischung P08 nach 6-monatiger Wasserlagerung für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen. ....	66
<b>Abb. 4.39:</b> DTA-Kurven (2.Aufheizen) der Referenzmischung P11 nach 6-monatiger Wasserlagerung für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen. ....	67
<b>Abb. 4.40:</b> Oxidationstemperaturen der Proben P00, P03, P04, P08, P11 als Funktion der Auslagerungszeit in Wasser bei 115°C. ....	68

<b>Abb. 4.41:</b> Oxidationstemperaturen der Proben P00, P03, P04, P08, P11 als Funktion der Auslagerungszeit in Wasser bei 125°C. ....	68
<b>Abb. 4.42:</b> Oxidationstemperaturen der Proben P00, P03, P04, P08, P11 als Funktion der Auslagerungszeit in Wasser bei 135°C. ....	69
<b>Abb. 4.43:</b> Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Proben P00, P03, P04, P08 und P11 nach 115°C Wasserlagerung für 6 Monate. ....	70
<b>Abb. 4.44:</b> Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Proben P00, P03, P04, P08 und P11 nach 125°C Wasserlagerung für 6 Monate. ....	71
<b>Abb. 4.45:</b> Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Proben P00, P03, P04, P08 und P11 nach 135°C Wasserlagerung für 6 Monate. ....	72
<b>Abb. 4.46:</b> Bruchdehnung als Funktion Auslagerungszeit bei 115°C in Wasser für die Proben P00, P03, P04, P08 und P11. ....	73
<b>Abb. 4.47:</b> Bruchdehnung als Funktion Auslagerungszeit bei 125°C in Wasser für die Proben P00, P03, P04, P08 und P11. ....	74
<b>Abb. 4.48:</b> Bruchdehnung als Funktion Auslagerungszeit bei 135°C in Wasser für die Proben P00, P03, P04, P08 und P11. ....	74
<b>Abb. 4.49:</b> Bruchdehnung über die Oxidationstemperatur bei 135°C und 6 Monate in Luft. ....	75
<b>Abb. 4.50:</b> Bruchdehnung über die Oxidationstemperatur bei 135°C und 6 Monate in Wasser. ....	76

## KURZFASSUNG

In der vorliegenden Masterarbeit wurden 13 ausgewählte Polyolefinrezepturen auf ihr Anwendungspotenzial für Warmwasserspeicher und ihr Alterungsverhalten untersucht. Die mit teilweise alternativen Stabilisatorsystemen modifizierten Compounds wurden zu Plattenware extrudiert und auf Prüfkörperebene in Luft und Wasser über den Zeitraum von 1,5, 4,5 oder 6 Monaten bei erhöhten Temperaturen von 115°C, 125°C und 135°C ausgelagert. Nach Ende des Auslagerungszeitraums wurden die Prüfkörper mittels visueller, thermoanalytischer und mechanischer Methoden charakterisiert. Bei der Differentialthermoanalyse (DTA) wurden die Schmelztemperatur, die Schmelzpeakverschiebung und die Oxidationstemperatur als Alterungsindikatoren ausgewertet und analysiert. Beim einachsigen Zugversuch an ungekerbten Schulterstab wurden die Bruchdehnung und die Bruchspannung detailliert betrachtet.

Der Vergleich der Oxidationstemperaturen, zeigte eine vom Stabilisatorsystem abhängige, unterschiedliche chemische Alterung in den Medien Luft und Wasser. Bei der Auslagerung in Luft ergab sich für die Mischungen P00, P03 und P04 eine höhere Empfindlichkeit gegenüber chemischer Alterung als für die Rezepturen P08 und P11. Im Gegensatz dazu wurde nach Wasserlagerung der stärkste Abfall der Oxidationstemperatur für die Mischungen P00 und P11 erhalten. Beim einachsigen Zugversuch kam es bei allen Proben und Alterungsbedingungen zu einem geringfügigen Abfall der Bruchfestigkeit, was insbesondere auf physikalische Alterung zurückzuführen sein dürfte. Eine signifikante Versprödung, gekennzeichnet durch einen Abfall der Bruchdehnung um mehr als 50% war für die Proben P00, P03, P04 nach 6-monatiger Auslagerung in Luft bei 135°C und bei den Mischungen P00 und P11 nach 6-monatiger Auslagerung in Wasser bei 135°C feststellbar. Ein Vergleich der Bruchdehnungswerte mit dem Abfall der Oxidationstemperatur ergab einen kritischen Oxidationstemperaturwert von 230°C bei Umgebungsmedium Luft und von 210°C, bei Umgebungsmedium Wasser. Von den untersuchten Rezepturen kristallisierte sich insbesondere das Compound P08 mit gutem Alterungsverhalten an Luft und in Wasser heraus.

## ABSTRACT

Based on a commercially available polyolefin grade (designation: P00) with a long-term (25 years) service time of 80°C twelve formulations (P01 to P12) were prepared by systematic variation of four different stabilizers, which exhibit a lower tendency for migration and loss of stabilizer at elevated temperatures. The compounds were extruded to 2 mm thick sheets. Tensile test specimen were cut along extrusion direction and exposed in hot water and in hot air at elevated temperatures of 115, 125 and 135°C. After exposition for up to 6 months the specimens were characterized by thermoanalytical and mechanical methods (Differential Thermal Analysis (DTA), tensile testing). From the DTA traces and the stress/strain-curves aging sensitive values (oxidation temperature ( $T_{Ox}$ ) and strain-at-break ( $\epsilon_B$ )) were deduced and evaluated.

For all investigated grades no significant embrittlement (significant drop in strain-at-break) was found after exposition in hot water or in hot air at 115 and 125°C. In contrast, the oxidation temperature was reduced slightly depending on the polyolefin grade and the aging condition. Hence, it can be concluded that after exposition in water or air at 115 and 125°C chemical changes took place. However, for all polyolefin grades the end of induction period was not reached.

After exposition at 135°C for 6 months some of the polyolefin grades were significantly embrittled associated with a drop in oxidation temperature below critical values of 210°C for hot air exposition and 230°C for hot water exposition. From the differences in the critical oxidation temperatures it can be concluded that the aging mechanisms in hot water and hot air are different. The investigations clearly revealed that some compounds (e.g., P03, P04) are more sensitive for chemical degradation in air environment, while others (e.g., P11) hot water at 135°C is more critical. Solely, for the compound P08 a significantly improved aging behaviour (no embrittlement after 6 months in water or air at 135°C) was deduced compared to the reference compound P00.

## 1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Polyolefine (PO) sind mit wenigen Ausnahmen teilkristalline Thermoplaste. Ihre einfache Herstellbarkeit aus den Hauptprodukten des Steam Crackers und die universelle Verarbeitbarkeit mit üblichen Verarbeitungsverfahren führten dazu, dass sich Polyolefine zur mengenmäßig bedeutendsten Kunststoffklasse entwickelten. Polyolefine werden in allen Bereichen eingesetzt (Verpackung, Bau, Automobil, Elektro) (Gahleitner, 2007; Hellerich, 1996).

Als interessanter Einsatzbereich mit hohen Entwicklungspotenzialen etablieren sich unterschiedliche Solartechnologien. Die Vorteile der Kunststoffe liegen im breiten Eigenschaftsspektrum, dass durch gezielte Modifikation einstellbar ist. Weitere Vorteile stellen das geringe Gewicht und die große Design-Freiheit dar. Ein nicht zu vernachlässigender Faktor ist auch die Kosteneffizienz, die sich insbesondere durch die einfache und hochflexible Verarbeitbarkeit ergibt. Polymere wurden bis dato im Bereich der Solarthermie vor allem als Schwimmbadkollektorsysteme, transparente Isolation, Rohre, Dichtungsmaterialien, Wärmedämmung von Speichern und Rahmen für Sonnenkollektoren eingesetzt. Als weiterer Schritt in Richtung vermehrtem Einsatz der Polymere, sind Bestrebungen zum Ersatz von Kupfer und Aluminium als Absorbermaterial in Sonnenkollektoren festzustellen. Bei letzterer Anwendung ist besonderes Augenmerk auf die relativ hohen Einsatztemperaturen, bis zu 200°C, zu legen (Kahlen, 2009; Wallner et al., 2006; Wallner, 2005). Eine weitere Einsatzmöglichkeit von Polymeren in solarthermischen Systemen stellen die Wärmespeicher dar. Derzeit werden polymere Werkstoffe vornehmlich als Isolationsmaterial in Form von Schäumen eingesetzt. Allerdings gibt es bereits Produkte, bei denen der Warmwasserbehälter selbst aus Kunststoffhalbzeug aus Polypropylen (PP) oder Ethylen-Propylen-Dien-Copolymer (EPDM) hergestellt ist. Der Einsatz von Polyolefinen bietet den Vorteil, dass Speicher teilweise direkt vor Ort aufgebaut werden können, indem konfektionierte Platten vor Ort verschweißt werden. Durch die großen Speichervolumina derartiger modularer Pufferspeicher, bietet sich auch die Möglichkeit einer saisonalen Speicherung an. Die angepeilten maximalen Langzeiteinsatztemperaturen liegen bei bis zu 95°C. Diese im Vergleich zu üblichen Heißwasserrohranwendungen

erhöhte Gebrauchstemperatur und das Umgebungsmedium Wasser stellen eine besondere Anforderung an das Material dar (FSave, 2010,).

Da die Dauergebrauchstemperatur von kostengünstigen Polymeren für Rohranwendungen in der Regel auf 80°C begrenzt ist, ist eine weitere Optimierung von Polyolefincompounds für erhöhte Dauergebrauchstemperaturen bis zu 95°C erforderlich. Für Halbzeuge mit verbesserten Dauergebrauchstemperaturen sind besonders Polyethylen mit hoher Dichte (PE-HD) und  $\beta$ -Polypropylen von Bedeutung.

Im Rahmen der Task 39 wurde ein Kooperationsprojekt mit den Firmenpartnern AGRU (Bad Hall, A) und APC (Gai, A) und den wissenschaftlichen Partnern Polymer Competence Center Leoben GmbH (PCCL), Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe der Montanuniversität Leoben (MUL-IWPK) und dem Institut für Polymerwerkstoffe und Prüfung der Johannes Kepler Universität Linz (JKU-IPMT) durchgeführt. Ausgehend von einer Referenzformulierung wurde eine systematische Variation der Stabilisierung vorgenommen, wobei derzeit nicht eingesetzte Antioxidantien berücksichtigt wurden. Insgesamt wurden 13 Formulierungen hergestellt und zu Plattenhalbzeugen extrudiert. Die Hauptziele der gegenständlichen Arbeit liegen in der systematischen Charakterisierung des Alterungsverhaltens der hergestellten Polyolefincompounds unter praxisrelevanten Einsatzbedingungen. Dazu sollen beschleunigte Auslagerungsversuche bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden. Die Charakterisierung des Alterungsverhaltens soll sowohl mit analytischen als auch technologischen Methoden erfolgen.

## 2 GRUNDLAGEN

### 2.1 Polyolefine

Als Polyolefine werden polymere Werkstoffe auf Basis von  $\alpha$ - Olefinen, also endständige ungesättigte Alkene, bezeichnet. Alkene sind Kohlenwasserstoffe, die mindestens eine Kohlenstoff (C) Doppelbindung aufweisen. Die Hauptkette besteht aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Die Seitengruppen sind wiederum reine C-Ketten, von der Methylgruppe bei Polypropylen bis hin zu den langen Seitenketten bei Hochdruck- Polyethylenen. Dies ist der Grund für das unpolare und chemisch inerte Verhalten, eine der wichtigsten gemeinsamen Eigenschaften von Polyolefinen.

Polyolefine sind bis auf wenige Ausnahmen teilkristalline Thermoplasten, wobei jedoch spezielle Copolymere auch in amorpher Form vorkommen. Die technisch wichtigsten Polyolefine sind in Tabelle 1 aufgelistet (Gahleitner, 2006; Lederer, 2004; Hellerich, 1996; Domininghaus, 1998).

**Tabelle 1:** Beispiele für kommerziell bedeutsame Polyolefine (Gahleitner, 2007).

<b>Polymer (Abkürzung)</b>
Hochdruck-Polyethylen (PE-LD)
Niederdruck-Polyethylen (PE-HD)
Polypropylen, isotaktisch (PP,iPP)
Poly-1-Buten (PB-1)
Polyisobutylen (PIB)
Poly-4-methylpenten-1 (P4MP1)

Die Eigenschaften der Polyolefine werden durch drei Parameter bestimmt: Kettenstruktur (Stereostruktur und Seitengruppen), Kettentopologie (Verzweigungen) und Molekulargewichtsverteilung (mittleres Molekulargewicht, Verteilungsbreite und Form). Durch die Variation dieser Parameter lässt sich eine große Anzahl von breitgefächerten Anwendungsmöglichkeiten realisieren. Der Anwendungstemperaturbereich liegt meist zwischen Glas- und Schmelzpunkt (Gahleitner, 2006; Domininghaus, 1998).

Bei Polyethylen bestimmen besonders zwei Faktoren die Anwendung sehr stark mit, zum einem die hohe Kristallinität und der, im Vergleich mit Polypropylen, niedrigere

Schmelzpunkt. Polyethylen mit hoher Dichte (PEHD) und Polyethylen mit mittlerer Dichte (PEMD) werden beispielsweise für die Herstellung von Druckrohren im Gas- und Wasserbereich verwendet.

Polyethylen-Typen mit niedrigem Melt Flow Index (MFI) finden Anwendung für hochfeste Fasern und Großhohlkörpern. Polyethylen mit höheren MFI Werten werden für Hohlkörper wie Flaschen verwendet. Auch die PE-Spritzgussarten weisen höhere MFI-Werte auf.

Wie bei Polyethylen ist auch bei Polypropylen die Fließfähigkeit (bzw. das mittlere Molekulargewicht) ein wesentliches Anwendungskriterium. Zusätzlich dazu werden die Einsatzbereiche von der Phasenstruktur und der Zusammensetzung der mehrphasigen PP-Systeme mitbestimmt. Typen mit hohen Molekulargewichten werden wiederum für die Rohrindustrie verwendet, wobei zwei Modifikationen, Random-Copolymer für Warmwasser- und Bodenheizungsinstallationen und das  $\beta$ -modifizierte PP für Industrieanwendungen, eine wichtige Rolle spielen. Ein großer Anteil von PP wird für die Hohlkörperproduktion im Verpackungssektor verwendet. Auch für die Folienproduktion wird PP herangezogen, wobei die Eigenschaften des Endproduktes sehr stark von den Verarbeitungsparametern abhängen. Der mengenmäßig größte Anteil und vielfältigste Anwendungsbereich stellt der Spritzgussbereich dar, wobei die Produktpalette von einfachen Produkten bis hin zu sehr komplizierten Teilen mit sehr speziellen Eigenschaften reicht (Gahleitener, 2007; Keim, 2006).

Um das bereits sehr breite Anwendungsspektrum der Polyolefine noch mehr zu erweitern, werden Mischungen von verschiedenen, bedingt mischbaren Polymeren hergestellt. Derartige Polymerblends liefern ein noch breiteres Feld an Eigenschaften. Allerdings ist beim Mischen von Polymeren Vorsicht geboten, denn im Gegensatz zu anderen Materialien tritt bei Polymeren meist Phasenseparation auf. Diese bestehen aus einer kontinuierlichen Phase (Matrix) und einer diskontinuierlichen (dispersen) Phase, die in mehr oder weniger regelmäßigen Partikeln in die Matrix eingelagert ist. Der Vorteil von Blends liegt darin, dass mit ihnen Eigenschaften ermöglicht werden, die durch Copolymerisation nicht möglich sind. Von technischem Interesse sind zum einen heterogene Polymerlegierungen, die aus einem steifen, aber spröden Thermoplast als Matrix, und einem weichen, aber zähen Elastomer als disperse Phase bestehen. Zum anderen sind heterogene Polymerblends aus zwei steifen Thermoplasten gebräuchlich. Die Gebrauchseigenschaften der Blends hän-

gen sehr stark von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der beteiligten Polymere ab (Keim, 2006).

### 2.1.1 Polyethylen mit hoher Dichte

Bei Polyethylen herrscht auf Grund der vielen verschiedenen Herstellungsverfahren eine sehr große Vielfalt an Typen die sich vor allem in den Abständen und Längen ihrer Seitenketten und daraus resultierend in der Dichte und in der Kristallinität unterscheiden.

Polyethylen mit hoher Dichte (PE-HD) wird durch das Niederdruckverfahren, bei dem zwischen zwei Katalysatorsystemen unterschieden wird, hergestellt. Zum einen wird das Ziegler Verfahren, bei dem Titanhalogenide, Titanester und Aluminiumalkyle als Katalysatoren dienen, benutzt, zum anderen das Philips-Verfahren, bei dem mit Chromoxydkatalysatoren gearbeitet wird.

Das Niederdruckverfahren arbeitet bei Verwendung von Ziegler Katalysatoren mit Drücken von 1 bis 50 bar und in einem Temperaturbereich von 20°C bis 150°C. Bei der Anwendung von Philips Katalysatoren kommt es zu Drücken im Bereich bis 40 bar und Temperaturen von 85°C bis 180°C. Verfahrenstechnisch wird mit dem Suspensions-, Lösungs-, Gasphasen- und Masseverfahren mit unterschiedlichen Drücken und Temperaturen gearbeitet. Die Ethylenmoleküle werden mittels der anionischen Polymerisation zu linearen, wenig verzweigten Makromolekülen polymerisiert. Die Tatsache dass PE-HD wenig verzweigt ist, ist der Grund für den höheren Kristallinitätsgrad (60 bis 80%) aus dem wiederum die hohe Dichte im Vergleich zu den anderen Polyethylen-Sorten resultiert. Der Verzweigungsgrad von PE-HD beträgt nur 3 bis 5 Verzweigungen je 1000 C-Atome und wird vor allem über die Zugabe von Comonomeren, z.B. C<sub>4</sub> oder C<sub>8</sub>-Olefinen geregelt (Domininghaus, 1998; Gahleitner, 2006; Vieweg et al., 1969).

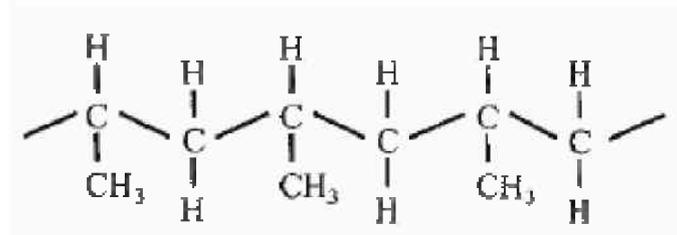
### 2.1.2 $\beta$ - modifiziertes Polypropylen

Auf Grund von sterischen Einflüssen kommt es bei der Propylenpolymerisation mit hoher Wahrscheinlichkeit zu Kopf-Schwanz-Bindungen des Propens. Dabei wird die Methylgruppe (CH<sub>3</sub>- Gruppe) an das zweite C-Atom des Makromoleküls angelagert.

Durch die unterschiedliche Anordnung der Gruppe werden drei stereoisomere Gruppen unterschieden:

- isotaktisches PP (regelmäßige Anordnung der Methylgruppe)
- syndiotaktisches PP (alternierende Anordnung der Methylgruppe)
- ataktisches PP (unregelmäßige Anordnung der Methylgruppe)

Von technischer Bedeutung ist lediglich das isotaktische Polypropylen (s. Abb. 2.1).



**Abb. 2.1:** Isotaktisches Polypropylen.

Die Taktizität der molekularen Ketten beeinflusst sehr stark die Kristallisationsfähigkeit und den Kristallisationsgrad. Der Kristallinitätsgrad von isotaktischem PP beträgt zwischen 30 und 60 % und wird durch den hohen isotaktischen Anteil erreicht (Domininghaus, 1998; Lederer, 2003).

Das isotaktische Polypropylen kann in den kristallinen Bereichen in verschiedenen kristallinen Modifikationen vorliegen, welche sich durch die Ausbildung des Kristallgitters und der Anordnung der molekularen Ketten unterscheiden. Es werden  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Modifikationen so wie mesomorphe Formen unterschieden.

Die  $\beta$ -Modifikation weist im kristallinen Zustand einen niedrigeren Orientierungsgrad im Vergleich zur  $\alpha$ -Modifikation auf, was sich in einer höheren Kristallisationsrate und einem niedrigeren Schmelzpunkt widerspiegelt. Die Bildung der kristallinen Bereiche der  $\beta$ -Modifikation wird durch die Zugabe von Nukleierungsmitteln sowie der Kristallisation bei entsprechenden thermischen Bedingungen und Scherbeanspruchung gefördert. Gegenteilig kann die Ausbildung von Kristalliten mit  $\beta$ -Modifikation auch durch die Zugabe von Nukleierungsmitteln verhindert werden. Das Wachstum von Kristallen mit  $\beta$ -Modifikation findet besonders bei niedrigen Wachstumsraten, hohen Temperaturgradienten und starker Überhitzung der Schmelze statt.

Die Sphärolite der  $\beta$ -Modifikation setzen sich aus radialen Lamellenstapeln zusammen. Diese lamellare Mikrostruktur ähnelt damit sehr stark der bekannten Mikrostruktur der bekannten Homopolymere. Im Polarisationsmikroskop erscheinen die Sphärolite der  $\beta$ -Modifikation wegen ihrer höheren Doppelbrechung heller als die der  $\alpha$ -Modifikation und weisen wegen der höheren linearen Wachstumsrate konkave Rän-

der zu den Sphärolithen der  $\alpha$ -Modifikation auf (Domininghaus, 1998; Karger-Kocsic, 1995).

## 2.2 Stabilisatoren

Die Reaktion mit Sauerstoff führt bei natürlichen und synthetischen Polymeren zur Oxidation. Diese Oxidation kann in jedem Abschnitt des Lebenszyklus eines Polymers in unerwünschter Weise auftreten. Oft führen bereits die benötigten hohen Temperaturen in der Verarbeitung, oder die unsachgemäße Lagerung des Polymers zu ersten Schädigungen. Weiters kommt es beim Gebrauch des Polymers in Wärme, oder durch die UV-Bestrahlung in der Anwendung zu einem oxidativen Abbau. Der oxidative Abbau bewirkt zum einen eine Reduzierung der mechanischen Eigenschaften, wie Schlagzähigkeit, Bruchdehnung, und zum anderen eine Veränderung der optischen Eigenschaften, wie Verfärbung der Oberfläche, Glanz- und Transparenzverlust oder Oberflächenrisse. Die fortschreitende Oxidation führt bis zur Gebrauchsunfähigkeit. Polymere unterscheiden sich sehr stark in ihrer Oxidationsempfindlichkeit. Gewisse Polymere können ohne den Einsatz von Stabilisatoren gar nicht verarbeitet werden (Gächter, 1989; Hellerich, 1996; Zweifel, 1997; Dörner und Lang, 1998 a+b).

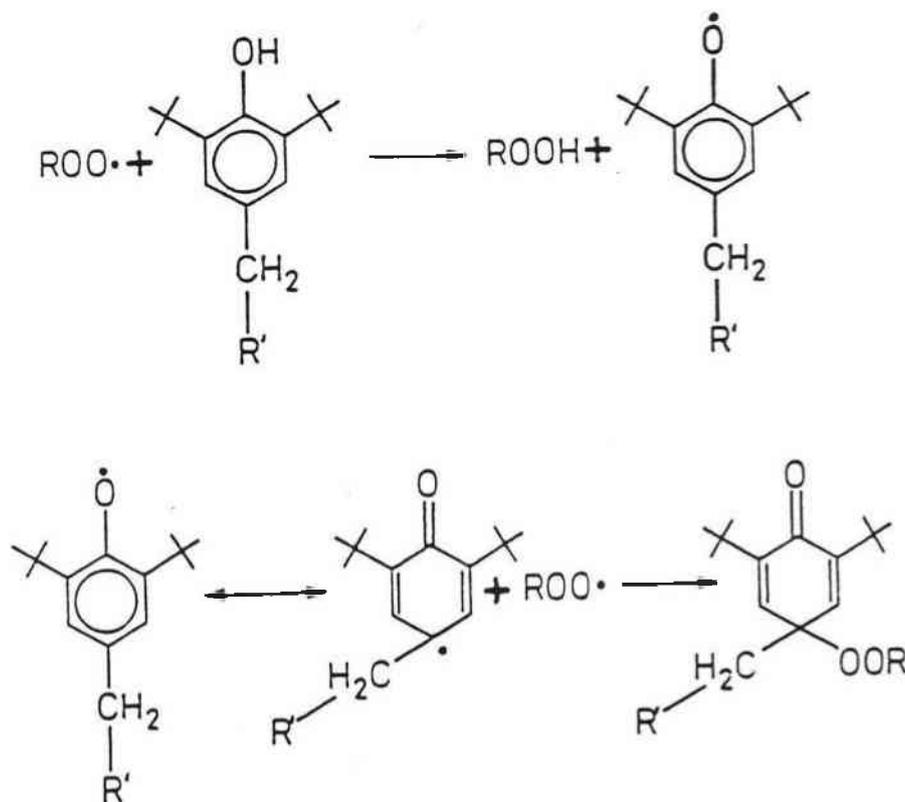
Antioxidantien (AO) werden dazu eingesetzt um den oxidativen Abbau zu verlangsamen oder zu verhindern. Sie sind chemische Verbindungen die dem Polymer in geringen Mengen (1-2% des Gewichts) möglichst frühzeitig, z.B. vor der Trocknung, beigemischt werden (Schretter, 1988; Gächter, 1989; Zweifel, 1997). Die Antioxidantien werden in 2 Gruppen unterteilt:

- Primäre Antioxidantien
- Sekundäre Antioxidantien

### 2.2.1 Primäre Antioxidantien

Die primären Antioxidantien, auch Endgruppenbildner oder kettenabbrechende Antioxidantien genannt, stellen die wichtigste Gruppe der Antioxidantien dar und greifen in die Kettenfortpflanzung ein. Zu ihnen zählen sterisch gehinderte Phenole oder aromatische Amine (Domininghaus, 1998; Gächter, 1989; Schretter, 1988; Lederer, 2003; Lang, 2004).

Die Wirkungsweise der primären Antioxidantien basiert darauf, dass sie mit den für das Kettenwachstum verantwortlichen Radikalen, vor allem Alkylradikale  $P'$  und Peroxidradikale  $POO^{\cdot 2}$ , reagieren und somit das Kettenwachstum verhindern. Die primären Antioxidantien haben die Möglichkeit nach zwei verschiedenen Mechanismen in die Umsetzungen der das Kettenwachstum aufrechterhaltenden Radikale einzugreifen. Zum einen mittels kettenabbrechendem Donormechanismus, welcher typisch für die sterisch gehinderten Phenole (s. Abb. 2.2) und aromatische Amine ist. Zum anderen mittels kettenabbrechenden Akzeptormechanismus, welcher typisch für aromatische Nitro- und Nitroverbindungen ist (Gächter, 1989).



**Abb. 2.2:** Reaktionsschema der primären Antioxidantien am Beispiel eines phenolischen Antioxidants.

### 2.2.2 Sekundäre Antioxidantien

Die zweite Gruppe stellen die sekundären oder auch präventiven, oder Peroxidzer-setzer genannten Antioxidantien dar (z.B. Triester, Phosphite und Thioether). Die Namensgebung erfolgt zum einen daraus, dass sie Hydroperoxidgruppen zerstören, ohne dass dabei Radikale entstehen und zum

anderen daraus, dass sie meistens in Verbindung mit primären Antioxidantien reagieren. Sie wandeln Peroxide und Hydroperoxide in nicht radikalische stabile Verbindungen um und verhindern somit Kettenstart und Kettenverzweigungen (s. Abb. 2.3 und Abb. 2.4). Manchmal wird zusätzlich noch zwischen stöchiometrisch und katalytisch wirkenden Peroxidzersettern unterschieden (Domininghaus, 1998; Gächter, 1989; Schretter, 1988; Scott, 1965; Lederer, 2003; Lang, 2004; Moore, 1996).



**Abb. 2.3:** Reaktionsmechanismus der sekundären Antioxidantien am Beispiel eines Phosphits.



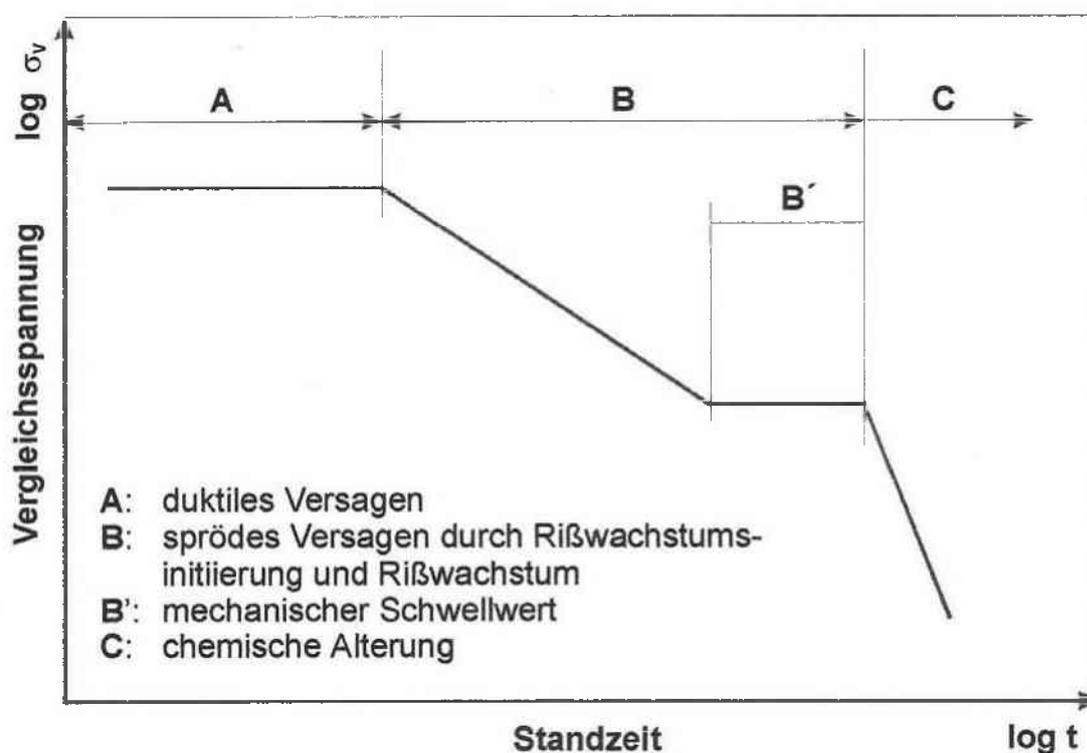
**Abb. 2.4:** Reaktionsmechanismus der sekundären Antioxidantien am Beispiel eines Thioesters.

### 2.2.3 Synergismus von Antioxidantien

Durch eine Kombination von primären und sekundären Antioxidantien kommt es häufig zu synergetischen Effekten, wobei beobachtet wird, dass die Wirkung der Kombination besser ist, als die Wirkung der einzelnen Antioxidantien. Ein Beispiel hierfür ist der gemeinsame Einsatz von phenolischen Antioxidantien mit Phosphiten oder Phosponiten bei der Stabilisierung von Polyolefinen (Pinter, 1999; Gächter, 1989; Schretter, 1988; Moore 1996). Dies beruht auf der Tatsache, dass das Phosphit durch Hydroperoxidzerstörung das primäre Antioxidans schützt (Scott, 1975).

### 2.3 Alterungsverhalten

Unter dem Begriff Alterung wird die Gesamtheit aller im Laufe der Zeit in einem Material irreversibel ablaufenden chemischen und physikalischen Vorgänge verstanden. Die Alterung spielt sich unter natürlichen Umwelteinflüssen ab, die in speziellen Fällen jedoch besondere Merkmale aufweisen können, wie erhöhte Temperatur, Chemikalienangriff und mechanische Belastung. Für Prüzzwecke ist oft eine verstärkte Einwirkung eines Faktors erwünscht um einen Zeitraffung zu ermöglichen. Jedoch lässt sich auch mit Zeitraffung normalerweise keine Extrapolation auf das Langzeitverhalten unter entsprechend geringem Angriff erreichen, außer es handelt sich um relativ überschaubare Vorgänge wie dies beim Zeitstandsverhalten (s. Abb. 2.5) oder der thermischen Alterung der Fall ist (Ehrenstein, 1978).



**Abb. 2.5:** Zeitstand-Innendruckverhalten von Rohren mit unterschiedlichen Regionen des Versagens (Pinter, 1999).

Als Ergebnis des Zeitstand-Innendruckversuchs wird die Vergleichsspannung über die Standzeit doppel-logarithmisch aufgetragen. Bei Polyolefinen können diese Kurven in 3 Bereiche unterteilt werden. Der Verlauf der Bereiche und die Lage hängen sehr stark von den Materialparametern (Polymertyp, Art und Konzentration der Additive), Verarbeitungsbedingungen, Belastungen und Umweltbedingungen ab. Ob von einem Polymer alle drei Kurvenabschnitte oder nur einzelne Bereiche der Kurve

durchlaufen werden, hängt vom Polymer selbst und den Prüfbedingungen ab (Lang et al., 1997; Pinter, 1999; Haager, 2006). Jeder Bereich der Kurve weist ein für sich typisches Versagen auf.

#### **Bereich A:**

Dieser Bereich ist gekennzeichnet durch Zähbrüche mit großer plastischer Verformung die bereits nach kurzen Versagenszeiten auftreten. Dieser Teil der Kurve hängt sehr stark von der Art, der Dichte und der Streckspannung des Polymers sowie von der Prüftemperatur ab. Versagen tritt normalerweise an der kleinsten Wandstärke entlang des Rohrabschnittes oder an eventuell vorhandenen Fehlstellen auf (Pinter, 1999; Haager, 2006).

#### **Bereich B:**

In diesem Bereich wird das Versagen durch die Initiierung und das Wachstum von quasi-spröden Rissen mit geringer plastischer Deformation bestimmt. Dies geschieht bei mittlerer Spannung und mittlerer Standzeit. Über den Ablauf des Versagens gibt es zwei unterschiedliche Meinungen. Die eine Meinung vertritt die Auffassung, dass das Wachstum der quasi-spröden Risse rein auf mechanischen Spannungen beruht. Die andere Meinung, dass das Rißwachstum in diesem Bereich einen mechanisch-chemisch aktiven Prozess darstellt, obwohl global im Polymer oxidativer Abbau nicht nachweisbar ist. Der thermo-oxidative Abbau und Stabilisatorverbrauch beschränken sich möglicherweise auf die unmittelbare Nähe der Rißspitze, wo unter dem Einfluss des hohen Spannungsfeldes die Alterungsmechanismen beschleunigt ablaufen. Als Folge dessen, kann sich der in der Praxis noch nie beobachtete mechanische Schwellenwert  $B'$  nicht ausprägen (Pinter, 1999).

#### **Bereich C:**

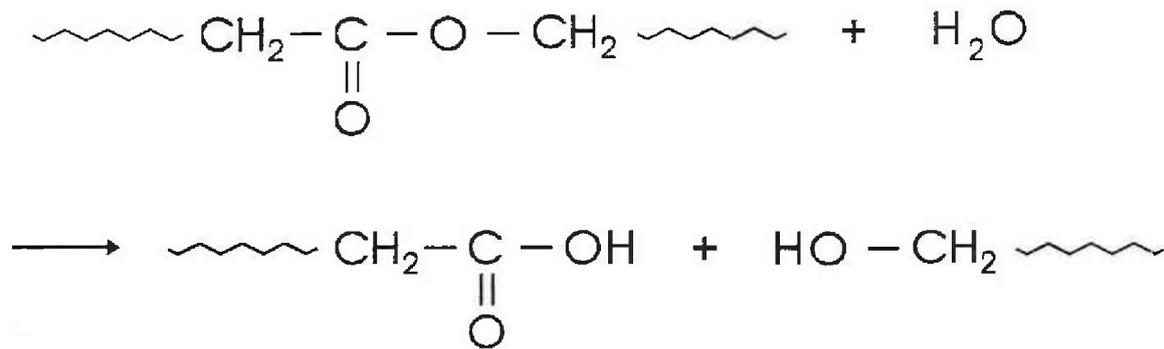
Im Bereich C zeichnet sich nach langen Zeiten eine nahezu Unabhängigkeit von der Vergleichsspannung ab. In diesem Bereich kommt es wegen der globalen thermo-oxidativen Alterung zu einem spröden Versagen. Hier spielt die Verwendung von Stabilisatoren eine große Rolle. Durch den Einsatz von geeigneten Stabilisatoren, kann der Kurvenast zu höheren Standzeiten hin verschoben werden (Pinter, 1999; Haager, 2006).

Allgemein wird zwischen inneren Ursachen, die zu thermodynamisch instabilen Zuständen im Polymer führen und äußeren Ursachen, sprich chemisch und physikalisch Einwirkungen aus der Umgebung auf das Material, unterschieden. Die physikalische Alterung hat Einfluss auf die Morphologie des polymeren Werkstoffes (Nachkristallisation, Kristallstruktur, Orientierungen, Eigenspannungen, freies Volumen). Die chemische Alterung betrifft hingegen die chemische Struktur (Spaltung der Polymerketten, Vernetzung, Oxidation). Eine einfache Unterscheidung von physikalischer und chemischer Alterung ist nicht immer eindeutig möglich. Unmittelbar wird die Alterung meistens durch die Änderung der Farbe, der Oberflächenstruktur und der mechanischen Eigenschaften, wahrgenommen (Ehrenstein, 1976; Leitgeb, 2000).

### 2.3.1 Einfluss von Wasser

Bei der Alterung von Polymeren nimmt Wasser eine wichtige Rolle ein, sei es als Luftfeuchtigkeit, Niederschlag oder auch Umgebungsmedium. Die Wichtigkeit von Wasser ist vor allem durch die Tatsache begründet, dass Wasser sowohl das Polymer selbst als auch seine Zusatzstoffe beeinflussen kann. Die Wirkung von Wasser kann sich sowohl in chemischer, physikalisch-chemischer als auch mechanischer Art äußern.

Die chemische Wirkung von Wasser wirkt sich vor allem bei Polymeren mit hydrolysierbaren Gruppen (z.B. Ester-, Amid- und Nitrogruppen) aus. Bei Polymeren deren Hauptketten über diese Gruppen vernetzt sind, kommt es zu keiner wesentlichen Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften. Hingegen bei Polymeren, deren Hauptketten aus diesen Gruppen bestehen, wie lineare Polymere, kommt es durch ihre Spaltung (s. Abb. 2.6) zu einer deutlichen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Wasser hat dieselbe Wirkung auf Zusatzstoffe und Füllstoffe (Dolezal, 1978; Weigel, 1999; Leitgeb, 2000).



**Abb. 2.6:** Mechanismus der hydrolytischen Kettenspaltung.

Unter chemisch physikalischer Wirkung von Wasser auf Polymere, versteht man die Veränderung der Kristallinität, oder die Auslaugung von Weichmachern, Stabilisatoren, Füll- und Zusatzstoffen. Es gibt Kunststoffe die sehr empfindlich auf die Einwirkung von Wasser reagieren. Andere Kunststoffe, z.B. einige Polyamidtypen, erreichen erst durch Aufnahme von Wasser ihre optimalen mechanischen Eigenschaften. Die mechanische Wirkung tritt bei abwechselnder Trockenheit und Feuchte des Polymers auf. Durch diese Abwechslung kommt es zu abwechselnder Schrumpfung und Quellung, wodurch Risse auftreten können (Dolezal, 1978).

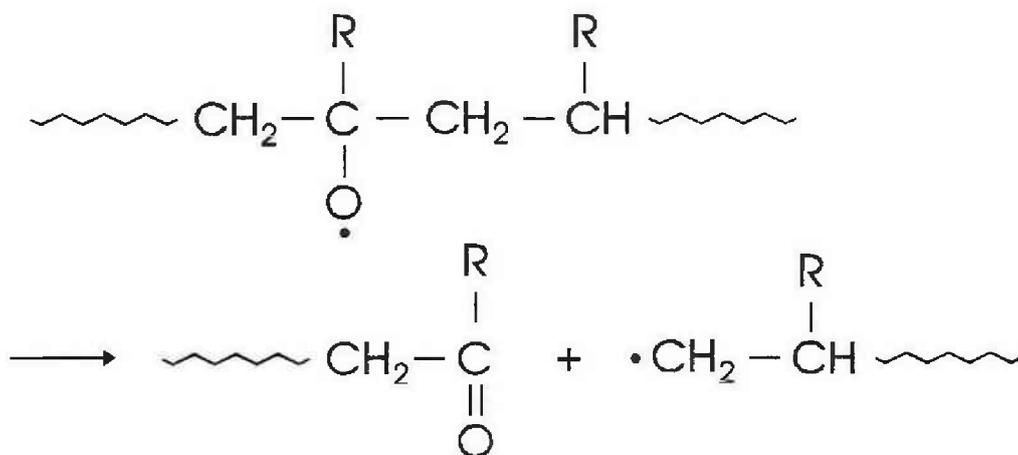
### 2.3.2 Einfluss von Licht und Wärme

Durch die Einwirkung von Licht auf Polymere können chemische Prozesse verursacht werden, die zur irreversiblen Schädigung führen und Veränderung hervorrufen. Aufgrund von Lichteinwirkung kann es bei Polymeren zur Spaltung von Hauptvalenzbindungen und zur Photooxidation kommen. Wegen der absorbierten Teile der Lichtstrahlung, können photochemische Reaktionen ausgelöst werden, die abhängig sind von der chemischen Zusammensetzung des bestrahlten Materials, der Art der Bestrahlung und auch von der Intensität des einwirkenden Lichts. Da die Makromoleküle der Polymere zum Großteil aus C – C, C – H, C – O und C – Cl Bindungen bestehen, sind sie nicht in der Lage Strahlung zu absorbieren, deren Wellenlänge größer als 190 nm ist. Bei Strahlung größerer Wellenlänge (UV/VIS) erfolgt die Absorption an strahlungsunempfindlichen Stellen, sogenannten Chromophoren. Diese Chromophoren können entweder Bestandteile der Molekularstruktur des Polymers sein, z.B. Benzolgruppen in Polystyrol, oder durch interne oder externe Verunreinigungen, die aus dem Herstellungsprozess resultieren, z.B. Hydroperoxide, Kettenverzwei-

gungspunkte, Reste von Katalysatoren oder Additiven. Während des Absorptionsprozesses an den Chromophoren kommt es zur Entstehung von Radikalen, die in einer Folgereaktion unter der Anwesenheit von Sauerstoff, zum photooxidativen Abbau führen (Reaktionsmechanismus für Polyolefine s Gl.2.1 bis Gl. 2.10) (Dolezal, 1978; Rabek, 1996; Weigel, 1999; Leitgeb, 2000)



Die eigentliche Kettenspaltung wird von Alkoxyradikalen ( $\text{PO}\cdot$ ) durchgeführt. Sie trennen die Polymerkette auf und führen dadurch zu einer Bildung von Carbonylgruppen und Alkylradikalen (s. Abb. 2.7).



**Abb. 2.7:** Radikalische Kettenspaltung durch Alkoxyradikale (Weigl, 1999).

Wärme kann auf makromolekulare Stoffe sowohl physikalisch als auch chemisch wirken. Unter der physikalischen Wirkung von Wärme versteht man die Änderung der Morphologie, wobei hier nicht die Molekülstruktur der Polymere verändert wird, sondern die Lage von Makromolekülen oder Teilen davon. Durch die chemische Wirkung von Wärme kommt es zur Zerstörung chemischer Bindungen, welche eine Änderung der Zusammensetzung und der technologischen Eigenschaften mit sich zieht. Durch die gleichzeitige Anwesenheit von Sauerstoff kommt es zu einer höheren Geschwindigkeit der Kettenspaltung durch Oxidation als bei der rein thermisch bedingten Kettenspaltung (thermooxidativer Abbau). Beide dieser Reaktionen führen zu der Spaltung der Polymermoleküle, bei gleichzeitiger Bildung von niedermolekularen Reaktionsprodukten. Durch diese Reaktionen kommt es zu einer Änderung des Aussehens und der physikalischen Eigenschaften, die jedoch nicht zwingend Verschlechterungen sein müssen, denn in einigen Fällen kommt es zu einer Vernetzung der Makromoleküle (Dolezal, 1978; Weigel 1999; Leitgeb, 2000).

Allgemein wird beim thermooxidativen Abbau zwischen dem autooxidativen Abbau, z.B. bei Polyolefinen, und der Schädigung durch Abspaltung chemischer Gruppen, z.B. Chlorwasserstoffspaltung bei den Vinylchlorid-Polymerisaten unterschieden. Die Autooxidation ist bei der Reaktion von polymeren Werkstoffen mit Sauerstoff als der wichtigste Prozess zu bezeichnen. Die Merkmale der Autooxidation sind, dass sie nach einer bestimmten Anlaufzeit sehr stark beschleunigt abläuft, dass sie durch einige Metalle wirksam katalysiert wird und sie sich verhältnismäßig leicht inhibieren lässt. Die Thermooxidation lässt sich, mit Ausnahme der Initiierung, mit dem gleichen Ablauf wie die Photooxidation beschreiben, da der einzige Unterschied darin liegt, mit welcher Geschwindigkeit das lineare Gebiet der Oxidationskurve erreicht wird. Die Durchführung des autooxidativen Abbaus von Polymeren läuft nach folgendem Schema:

- Startphase (Primärradikale werden erzeugt)
- Wachstumsphase (Reaktionsprodukte werden gebildet)
- Verzweigungsphase
- Abbruchphase (Vernichtung der gebildeten Reaktionsprodukte)

Der Einfluss von erhöhten Temperaturen und die Anwesenheit von UV-Strahlung beschleunigen die Oxidationsreaktion sehr stark. Durch die Zugabe von geeigneten Stabilisatoren kann die Beständigkeit von polymeren Werkstoffen gegen photooxida-

tiven und thermooxidativen Abbau deutlich verbessert werden (Leitgeb, 2000; Pinter, 1999; Krebs et al., 1999).

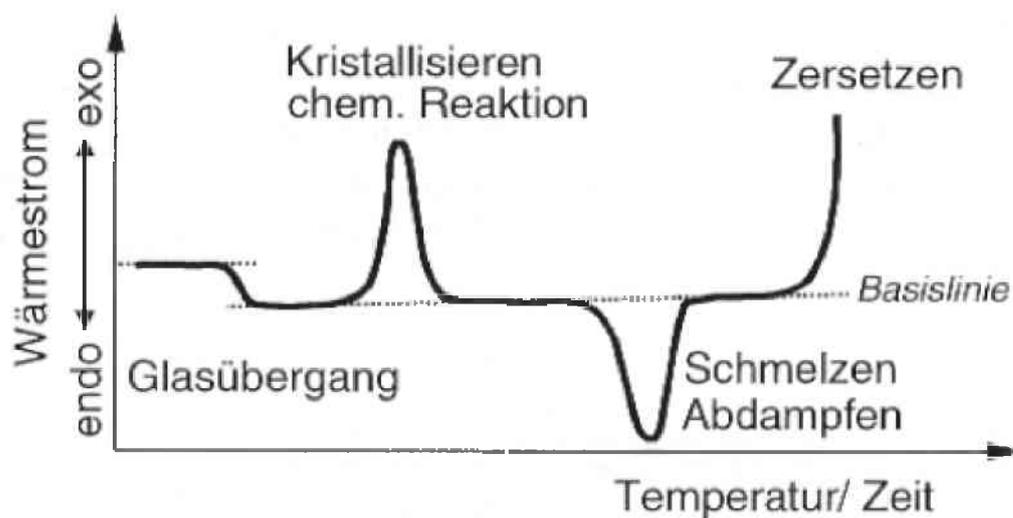
## 2.4 Charakterisierungsmethoden für Alterungsvorgänge

Der Verlauf der Alterung wird aufgrund der Veränderungen beurteilt, die der Werkstoff in Abhängigkeit von der Temperatur, des Mediums und der Auslagerungsdauer erfahren hat. Die zu untersuchenden Eigenschaften sind so zu wählen, dass sie genügend Informationen bieten und dem Ziel der Untersuchungen dienen. Bei der Auswahl der Kriterien zur Beurteilung des Alterungsverlaufs, ist darauf zu achten, dass die Aussagefähigkeit der einzelnen Eigenschaften über den Verlauf der Alterung unterschiedlich sein kann. Für die technologische Beurteilung kann dies eine Beurteilung der visuellen Änderungen und eventuell mechanische Eigenschaftsänderung sein. Andere Methoden müssen jedoch bei der Klärung der bei der Alterung ablaufenden Mechanismen benutzt werden. Im Allgemeinen gilt, dass zur Beurteilung des Alterungsverlaufes von polymeren Werkstoffen die Veränderung ganzer Eigenschaftskomplexe heranzuziehen ist (Weigel, 1999; Leitgeb, 2000).

Für die chemisch-physikalische Charakterisierung gealterter Polymere werden Methoden benutzt, welche die Auswirkungen auf makromolekularer Ebene untersuchen, wie chromatographische (GPC), spektroskopische (IR, NMR) und thermo-analytische (DSC, DTA) Verfahren, wobei die empfindlichsten dieser Verfahren die Alterungsercheinungen bereits vor der Veränderung der makroskopischen Eigenschaften anzeigen können. In vielen Anwendungsfällen von Polymeren ist oftmals der genaue Ablauf des Alterungsmechanismus zweitrangig; das Hauptaugenmerk wird eher auf die im Laufe der Zeit auftretenden makroskopischen Eigenschaftsänderungen, wie die Veränderung des Aussehens (Verfärbung, Glanzverlust), des Gewichts, der Abmessungen oder der mechanischen Eigenschaften gelegt. Die Auswirkungen der alterungsbedingten Veränderung der mechanischen Eigenschaften werden in der Regel im einachsigen Zugversuch ermittelt (Weigel, 1999; Leitgeb, 2000; Kahlen, 2009). Im Folgenden sind die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden Differentialthermoanalyse und Zugversuch beschrieben.

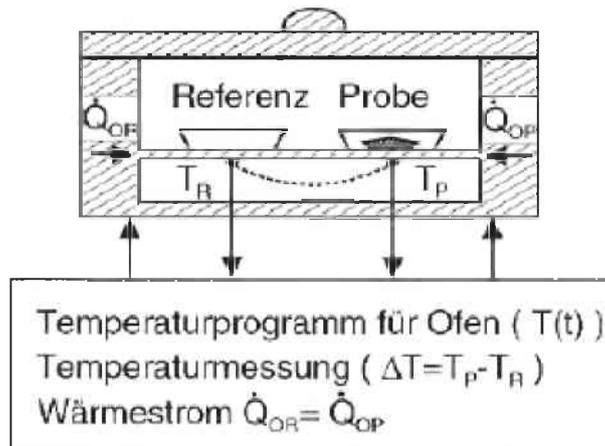
### 2.4.1 Differentialthermoanalyse

Mit Hilfe des Verfahrens der Differentialthermoanalyse (DTA) wird jene Wärmemenge erfasst, die von einer Probe bei einer chemischen oder physikalischen Umwandlung an die Umwelt abgegeben oder aufgenommen wird. Demzufolge ändert sich die innere Energie eines Stoffes, die bei konstantem Druck als Enthalpie  $H$  bezeichnet wird. Abläufe bei denen die Enthalpie erhöht wird, wie Schmelzen, Verdampfen, Glasübergang, werden als endotherm, solche bei denen die Enthalpie jedoch erniedrigt wird, wie Kristallisation, Härtingsverlauf und Zersetzen, als exotherm, bezeichnet (s. Abb. 2.8) (Ehrenstein et al., 1998; Pinter, 2010).



**Abb. 2.8:** Schematische Skizze einer DTA-Kurve mit Angaben zu den Übergängen (Ehrenstein et al., 1998).

Bei der DTA werden Probenbehälter mit Probe und Referenzmaterial parallel mit großer Genauigkeit nach einem genau festgelegten Temperaturverlauf erhitzt (s. Abb. 2.9). Wenn es, durch einen Vorgang in der Probe, zu einer Temperaturdifferenz kommt wird diese aufgezeichnet (Ehrenstein et al., 1998; Weigel, 1999; Pinter, 2010).



**Abb. 2.9:** Darstellung einer DTA Messzelle (Ehrenstein et al., 1998).

Bei der Untersuchung von Alterungsvorgängen in polymeren Werkstoffen ist die Bestimmung von der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ), der Oxidationstemperatur ( $T_{ox}$ ) und die Messung von Oxidationsinduktionszeiten (OIT) interessant.

Auch zur Beurteilung der Wirksamkeit von Stabilisatoren werden DTA- und OIT-Messungen durchgeführt. Die OIT-Zeiten lassen keine direkten Aussagen über die Langzeitwirksamkeit von Stabilisatoren in der Praxis zulassen, da die unterschiedlichen Stabilisatoren sich unterschiedlich auf die OIT-Zeiten auswirken (Ehrenstein et al., 1998).

Bei der DTA kann in den gemessenen Kurven auch zwischen physikalischer und chemischer Alterung unterschieden werden (s. Tabelle 2), wobei dies nicht immer ganz einfach ist, da es oft zu einer Überlagerung der Phänomene kommt.

**Tabelle 2:** Einfluss von physikalischer und chemischer Alterung auf DSC Kurven.

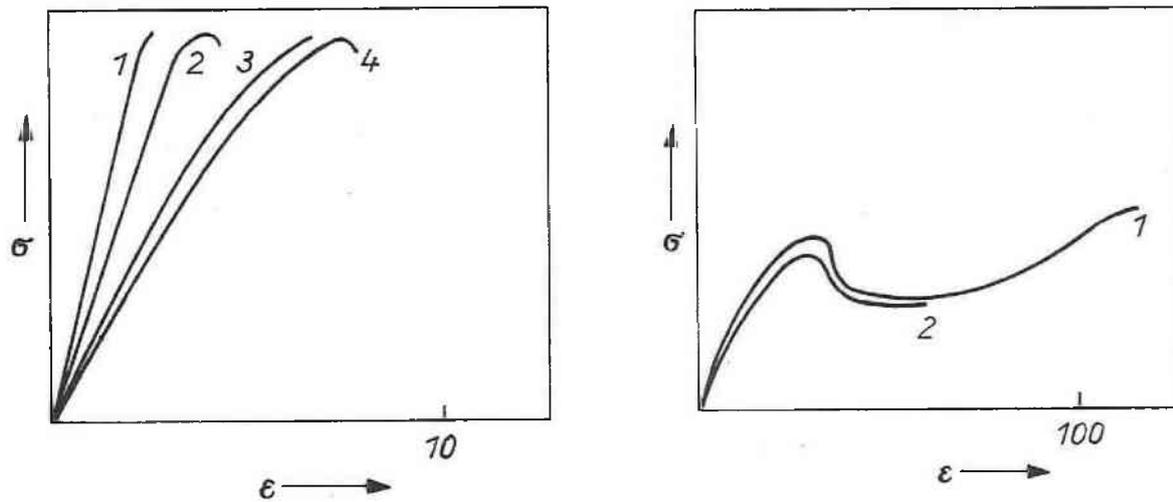
	<b>Physikalische Alterung</b>	<b>Chemische Alterung</b>
<b>1. Aufheizkurve</b>	Erhöhte Peaktemperatur Erhöhte Kristallinität Tempereffekt	Beeinflussung von Peaktemperatur Beeinflussung von Kristallinität
	Evtl. Überlagerung von physikalischer und chemischer Alterung	
<b>Abkühlkurve</b>	Kein Einfluss	Nukleierungseffekt
<b>2. Aufheizkurve</b>	Kein Einfluss	Verringerte Kristallinität Verringerte Peaktemperatur

Physikalische Alterung führt zu Effekten die jenen des Temperns bei hohen Temperaturen entsprechen, z.B. die Ausbildung von Temperpeaks oder die Erhöhung von Peaktemperatur und Schmelztemperatur. Die chemische Alterung kann besonders gut mittels DTA an Polyolefinen beschrieben werden. Bei amorphen Thermoplasten ist die chemische Alterung durch ein Absinken der Glasübergangstemperatur detektierbar. Für andere Polymere z.B. Polyamide ist das Verfahren weniger gut geeignet, weil sich dort die chemische Änderung nicht unbedingt in einer Veränderung der Kristallinität bzw. Peaktemperatur widerspiegelt (Ehrenstein et al., 1998).

#### 2.4.2 Mechanische Charakterisierung

Die Veränderung oder oftmals die Verschlechterung, der mechanischen Eigenschaften ist ein wichtiger Indikator für die Alterung von polymeren Werkstoffen. Alterungsbedingte Veränderungen wirken sich direkt auf die mechanischen Eigenschaften aus. Zur Charakterisierung des Alterungsverhaltens werden meistens die Änderung der Zugfestigkeit, der Bruchdehnung, der Biegefestigkeit oder der Schlagzähigkeit ermittelt. Bei Polymeren mit ausreichend hoher Zähigkeit besitzt die Änderung der Bruchdehnung die größte Aussagekraft, bei solchen mit geringer Bruchdehnung die Änderung der Schlagzähigkeit. Während der Alterung von spröden Materialien ändert sich die Schlagzähigkeit mit ausreichender Empfindlichkeit und gibt somit auch das Maß für die Zerstörung der Oberfläche an. Die Kerbschlagzähigkeit spiegelt hingegen den Alterungsverlauf zumeist weniger genau wider, weil die Gefahr besteht, dass der Einfluss der Kerbe von den Oberflächeneinflüssen überdeckt wird (Dolezal, 1978; Weigel, 1999; Leitgeb 2000; Kahlen, 2009).

Das mechanische Verhalten ist über die Art und Stärke der Reaktion auf einwirkende Kräfte und erzwungene Deformationen definiert und ist von der Temperatur, der Geschwindigkeit und von der Höhe der Belastung abhängig. Das Bruchverhalten des Materials wird als spröde oder zäh gekennzeichnet. Unter einem spröden Bruch versteht man einen verformungslosen oder fast verformungslosen Bruch. Als zäh hingegen wird ein Bruch bezeichnet, bei dem es zu signifikanter plastischer Verformung kommt (s. Abb. 2.10).



**Abb. 2.10:** Spannungs – Dehnungsdiagramm von Duromeren, Thermoplasten und Thermoelasten im spröden Zustand (links) und Spannungs – Dehnungsdiagramm von Thermoplasten im zähen Zustand (rechts) (Hellerich, 1996).

### 3 EXPERIMENTELLES

#### 3.1 Compoundherstellung

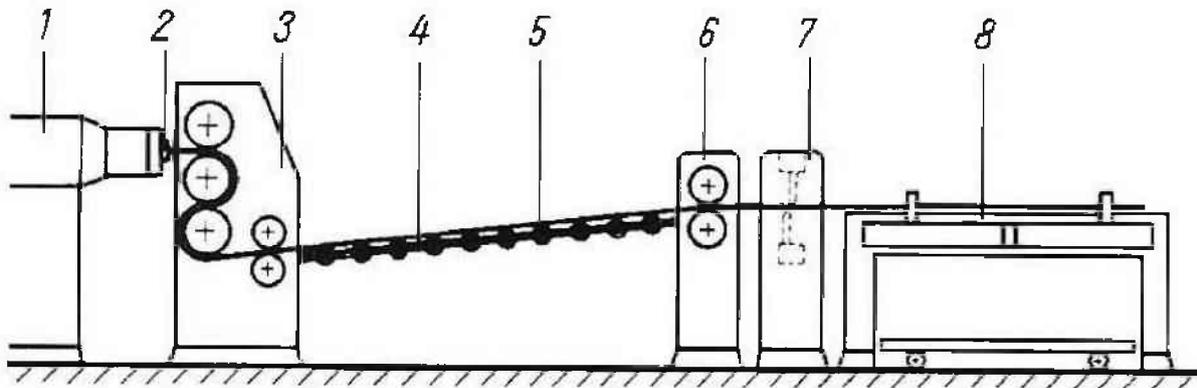
Die Compoundherstellung wurde von der Firma APC (Gai, A) durchgeführt. Die Polyolefinmatrix wurde von der Firma AGRU (Bad Hall, A) zur Verfügung gestellt. Die hergestellten Stabilisatormischungen basierend auf 4 unterschiedlichen Stabilisatoren sind in Tabelle 3 aufgelistet. Von jeder der vier Stabilisatormischungen wurden, drei Compounds mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen der einzelnen Stabilisatoren hergestellt.

**Tabelle 3:** Übersicht über die verwendeten Stabilisatormischungen.

Nummer	Polymermatrix	Abkürzung	Stabilisator/ Mengenangabe [Gew.%]	Stabilisator/ Mengenangabe [Gew.%]
0	Polyolefine	P00	—	—
1	Polyolefine	P01	AO 1/0,2	AO 3/ 0,5
2	Polyolefine	P02	AO 1/0,4	AO 3/1,0
3	Polyolefine	P03	AO 1/0,4	AO 3/0,4
4	Polyolefine	P04	AO 1/0,4	AO 4/0,4
5	Polyolefine	P05	AO 1/0,4	AO 4/1,0
6	Polyolefine	P06	AO 1/0,2	AO 4/0,5
7	Polyolefine	P07	AO 2/0,4	AO 3/1,0
8	Polyolefine	P08	AO 2/0,4	AO 3/0,4
9	Polyolefine	P09	AO 2/0,2	AO 3/0,5
10	Polyolefine	P10	AO 2/0,4	AO 4/1,0
11	Polyolefine	P11	AO 2/0,4	AO 4/0,4
12	Polyolefine	P12	AO 2/0,2	AO 4/0,5

### 3.2 Plattenherstellung

Die Compounds wurden bei der Firma AGRU (Bad Hall, A) auf einen Plattenextruder (s. Abb. 3.1) zu Platten mit einer Dicke von 2 mm und einer Breite von 0,7 m verarbeitet. Die Extrusionsrichtung wurde durch einen Pfeil gekennzeichnet. Nach der Extrusion wurden die Platten in Längen von ca. 1m zugeschnitten und gestapelt.



**Abb. 3.1:** Schematischer Aufbau eines Plattenextruders (1 Extruder, 2 Breitschlitzdüse, 3 Glättwerk, 4 Kühlstrecke, 5 Rollenbahn, 6 Walzenabzug, 7 Trennvorrichtung, 8 Stapelvorgang) (Keim, 2006).

### 3.3 Probekörperherstellung

Die Probekörper wurden mittels eines Handstanzgerätes aus den Platten herausgestanzt. Es wurden Zugprüfkörper des Typs 5 a hergestellt (s. Abb. 3.2). Gemäß der ISO 527 betrug die Gesamtlänge des Prüfkörpers 75 mm, die Messlänge 20 mm, die Schulterbreite 12,5 mm und die Breite des Prüfkörpers im Messbereich 4 mm.

Bei der Herstellung der Prüfkörper wurde darauf geachtet, dass der Abstand der Entnahmestelle zum Rand der Folie mindestens 30 cm betrug, um Einflüsse, bedingt durch die Orientierung des Materials am Rand, zu vermeiden. Die Probekörper wurden in Extrusionsrichtung hergestellt um auch hier den Einfluss der Orientierungsrichtung, auszuschließen. Weiters wurde Sorge getragen, dass der Abstand zwischen den Proben groß genug ist, um mögliche Fehler durch Beschädigung zu vermeiden (s. Abb. 3.3).



**Abb. 3.2:** Gestanzte Typ 5a-Zugprüfkörper gemäß ISO 527.



**Abb. 3.3:** Platte mit herausgestanzten Proben.

### 3.4 Auslagerung in Luft

Für die Auslagerung in Luft wurden die 13 Stabilisatormischungen und ein unstabiliertes Referenzmaterial bei verschiedenen Temperaturen über verschieden lange Zeiten ausgelagert (s. Tabelle 4).

**Tabelle 4:** Temperaturen und Zeiten für Luftauslagerungen.

Temperatur [°C]	Auslagerungsdauer [h]
115	3000
	4000
125	3000
	4000
135	1000
	3000
	4000

Die Auslagerungen wurden in Wärmeschränken (Typ Kendro 6000; Kendro Laborprodukte GmbH; Langenselbold, D) durchgeführt. Dazu wurden die Probekörper mit Klammern, die sonst für die Probenhalterung für Rasterkraftmikroskopie verwendet werden, auf dem im Ofen eingeschobenen Gitter hängend befestigt (s. Abb. 3.4). Um etwaige Einflüsse durch unterschiedliche Temperaturen im Ofen, zu vermeiden wurde ein Einlagerungsplan erstellt und die Proben jeweils nach 30 Tagen (720 h) an einer anderen Stelle eingehängt. Von jeder Stabilisatormischung und von dem un-stabilisierten Referenzmaterial wurden jeweils 6 Proben ausgelagert. Nach der Entnahme der Proben aus dem Wärmeschrank wurden diese bei Raumtemperatur (23°C, 50% r.F.) zumindest 48h konditioniert.

**Abb. 3.4:** Luftauslagerung im Wärmeschrank.

### 3.5 Auslagerung in Wasser

Für die Auslagerung in Wasser wurden nach der gleichen Vorgangsweise wie bei der Auslagerung in Luft vorgegangen. Jedoch wurden die Auslagerungszeiten geringfügig anders gewählt (s. Tabelle 5).

**Tabelle 5:** Temperaturen und Zeiten für Wasserauslagerungen

Temperatur [°C]	Auslagerungsdauer [h]
115	3000
	4000
125	3000
	4000
135	1000
	4000

Es wurden nicht alle 13 Stabilisatorenmischungen in Wasser ausgelagert. Der Grund hierfür war, dass die für die Wasserauslagerung ursprünglich konzipierten und gefertigten Behälter (s. Abb. 3.5) mit einem Gewindedurchmesser von 4,5 Zoll nicht vollständig abgedichtet werden konnten.



**Abb. 3.5:** Großer Einlagerungsbehälter ohne Deckel (links) und mit Deckel (rechts).

Mit unterschiedlichen Dichtmitteln, z.B. um das Gewinde gewickelter Hanf oder hochtemperaturfeste Abdichtmasse, wurde keine völlige Dichtheit des Gewindes erreicht. Bei manchen Abdichtversuchen trat das destillierte Wasser bereits bei Raumtempe-

ratur aus, bei anderen kam es zu einer Verdampfung des Wassers im Ofen. Da mit den großen Einlagerungsbehältern die Durchführung der Auslagerungsversuche unmöglich war, musste auf bestehende kleinere Behälter zurückgegriffen werden (s. Abb. 3.6).



**Abb. 3.6:** Kleiner Einlagerungsbehälter offen (links) und geschlossen (rechts).

Vor dem Einsatz wurden die Einlagerungsbehälter gründlich gereinigt um eine Verschmutzung des Wassers und somit eine mögliche Verfälschung der Ergebnisse durch Einwirkung von Fremdstoffen zu vermeiden. Bei der Reinigung wurden die Behälter mit Nitroverdünnung und einer Drahtbürste geputzt und dann anschließend für 3 Tage bei 250°C im Wärmeschrank gelagert. Danach wurden die Behälter nochmals ausgebürstet und ausgewaschen. Zur Überprüfung der Dichtheit wurden die Behälter mit Wasser befüllt und mehrere Tage im Wärmeschrank bei 150°C gelagert. Die befüllten Behälter wurden vor der Auslagerung und nach der Auslagerung mit einer Analysenwaage (Analysenwaage R200D, Fa. Satorius, Göttingen, D) gewogen. Dabei kam es bei keinem der Behälter zu einer Masseabweichung.

Weil die für die Einlagerungsversuche verwendeten Behälter deutlich kleiner sind, als die eigentlich dafür vorgesehenen und nur 15 Stück zur Verfügung standen, war es nicht möglich alle Compounds auszulagern. Das Referenzmuster und die Formulie-

rungen (P03, P04, P08, P11) mit den unterschiedlichen Stabilisatorsystemen bei gleicher Konzentration wurden für die Untersuchungen ausgewählt.

Die ausgelagerten Prüfkörper wurden ebenso wie die in Luft ausgelagerten Proben, mit Klammern versehen (s. Abb. 3.7). Dies hat zum einen den Grund, dass durch das zusätzliche Gewicht ein Aufschwimmen der Prüfkörper vermieden wurde. Andererseits war so eine senkrechte Positionierung der Prüfkörper ohne Kontakt zueinander gegeben.



**Abb. 3.7:** Prüfkörper vor Auslagerung mit Klammern.

Die Behälter wurden mit 250 ml destilliertem Wasser befüllt und die Proben wurden mit Pinzetten in die befüllten Behälter gegeben. Die Behälter wurden verschraubt und auf den Boden des Wärmeschrankes gestellt (s. Abb. 3.8).



**Abb. 3.8:** Wasserauslagerung im Wärmeschrank.

## 3.6 Charakterisierungsmethoden

### 3.6.1 Differentialthermoanalyse

Die thermoanalytischen Untersuchungen wurden auf einem DTA-Gerät (DSC 821e, Mettler Toledo, Schwerzenbach, CH) durchgeführt, welches mit einer automatischen Probenwechseleinrichtung und mit umfangreicher Auswertesoftware ausgestattet ist. Die für die Messungen verwendeten Proben wurden aus den vorher geprüften Zugprüfkörpern entnommen. Die Entnahmestelle wurde so gewählt, dass sie nicht im Einschnürungsbereich des Zugversuches lag, sondern immer an den eingespannten Enden. Zusätzlich wurde darauf geachtet, dass die Entnahmestelle an jeder Probe an derselben Stelle lag. Die Entnahme erfolgte mit einem scharfen Messer. Die Stücke wurden auf eine Masse von  $5 \pm 0,5$  mg zugeschnitten. Bei der Größe der entnommenen Teile wurde ein Augenmerk darauf gelegt, dass es im Tiegel zu einer möglichst großen Auflagefläche kommt um hier einen Einfluss von unterschiedlich großen Auflageflächen zu vermeiden. Die Plattenstücke wurden in einen 40  $\mu$ l Aluminiumtiegel eingewogen (Analysenwaage R200D, Satorius, Göttingen). Der Tiegeldeckel wurde mit 5 Nadelstichen perforiert und mit einer Handpresse auf dem Tiegel aufgedrückt. Als Referenztiegel diente bei den Messungen ein unperforierter verschlossener 40  $\mu$ l Tiegel. Das für die DTA-Untersuchungen verwendete Programm ist in Tabelle 6 dargestellt.

**Tabelle 6:** Parameter der DTA-Messungen.

<b>Parameter Run 1 (1.Aufheizen)</b>	
Anfangstemperatur [°C]	23
Endtemperatur [°C]	180
Aufheizrate [°C/min]	10
<b>Parameter Run 2 (Abkühlen)</b>	
Anfangstemperatur [°C]	180
Endtemperatur [°C]	23
Abkühlrate [°C/min]	10
<b>Parameter Run 3 (2.Aufheizen)</b>	
Anfangstemperatur [°C]	23
Endtemperatur [°C]	300
Aufheizrate [°C/min]	10

Die Proben wurden zuerst von Raumtemperatur bis auf 180°C mit einer Heizrate von 10°C/min aufgeheizt. Im 2. Run wurden sie von 180°C auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wurden sie nochmals mit der gleichen Aufheizrate auf 300°C aufgeheizt, um eine Oxidation herbeizuführen.

Die Auswertung erfolgte gemäß ISO 11357. Ausgewertet wurden bei den beiden Schmelzpeaks die Anfangstemperatur ( $T_{im}$ ), die Peaktemperatur ( $T_p$ ) und die Endtemperatur ( $T_{fm}$ ). In der Abkühlkurve wurden die Anfangstemperatur ( $T_{ic}$ ), die Peaktemperatur ( $T_p$ ) und wiederum die Endtemperatur ( $T_{fc}$ ) ausgewertet. Im letzten Run wurde die Oxidationstemperatur ( $T_{ox}$ ) als Onsettemperatur an den exothermen Anstieg des DTA-Plots definiert.

### 3.6.2 Einachsiger Zugversuch

Die Zugversuche wurden auf einer Zugprüfmaschine (Universal Zug – Druck Maschine Z010; Fa. Zwick GmbH, Ulm, D) durchgeführt. Die Versuche wurden in Anlehnung an EN ISO 527-2 ausgeführt. Diese Norm behandelt die Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen. Die wichtigsten Daten der durchgeführten Zugversuche sind in Tabelle 7 zusammengefasst. In fast allen Punkten wurde die Norm erfüllt. Nur bei der Anzahl der geprüften Prüfkörper kam es zu Abweichungen.

Da bei manchen Prüfkörpern die Alterung bereits so weit fortgeschritten war, dass sie nicht mehr geprüft werden konnten, wurden bei einigen Compounds nur drei oder vier Prüfkörper vermessen. Die Prüfungsgeschwindigkeit für die Bestimmung des Zugmoduls lag bei 1 mm/min. Nach der Ermittlung des Zugmoduls erfolgte die Erhöhung auf 50 mm/min. Die automatische Auswertung der Kurven erfolgte mit dem Auswerteprogramm gemäß EN ISO 527-1. Ausgewertet wurden die Streckspannung ( $\sigma_y$ ), die Streckdehnung ( $\epsilon_y$ ), die Bruchspannung ( $\sigma_B$ ) und die Bruchdehnung ( $\epsilon_B$ ).

**Tabelle 7:** Parameter für den Zugversuch.

<b>Parameter Zugprüfmaschine</b>	
Fabrikat	Universal Zug-Druck Maschine, Z010, Fa Zwick, Ulm, Deutschland
Prüfgeschwindigkeit [mm/min]	50
Spanneinrichtung	Pneumatische Spannbacken
Einspannplättchen	Spannplättchen mit 0,3 mm Schuppen- raster
Kraftmesseinrichtung	Kraftmessdose 10 kN
Längenänderung	Querhaupt
<b>Parameter Prüfkörper</b>	
Anzahl	5
Typ (nach EN ISO 527-2)	5A (kleiner Schulterstab)
Breite [mm]	12,5
Dicke [mm]	2
Gesamtlänge [mm]	75
Messlänge [mm]	20
Einspannlänge [mm]	50
<b>Parameter Durchführung</b>	
Prüfklima	23°C, 50% r.F.

## 4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zunächst werden die Ergebnisse der Luftalterung und der Wasserlagerung für gewählte Compounds gesondert dargestellt und diskutiert. Danach werden die Ergebnisse der Luft- und Wasserlagerung gegenüber gestellt und eine Betrachtung der einzelnen Stabilisatormischungen hinsichtlich Alterungsbeständigkeit vorgenommen.

### 4.1 Alterungsverhalten an Luft

#### 4.1.1 Visuelle Charakterisierung

Die Probekörper der untersuchten Compounds wurden nach dem Ende der Auslagerungszeiten visuell charakterisiert. Dabei wurden Abweichungen der Prüfkörper von der Ausgangsform, Verfärbungen, sichtbare Oberflächenveränderungen und die teilweise oder vollständige Zerstörung der Prüfkörper beobachtet.

Bei allen Prüfkörpern waren Eindrücke der Befestigungsklammern feststellbar (s. Abb. 4.1). Die Tiefe der Eindrücke war jedoch unterschiedlich und wurde mit ansteigender Temperatur und fortlaufender Dauer der Auslagerung größer. Nach 6-monatiger Lagerung bei 135°C waren sie am deutlichsten zu erkennen. Zwischen den einzelnen Compounds gab es keine gravierenden Unterschiede in der Ausbildung der Abdrücke. Bei nahezu allen Compounds war zudem eine Verformung der Prüfkörper beobachtbar (s. Abb. 4.2). Das Ausmaß der Verformung korrelierte mit der Auslagerungsdauer und mit der Temperatur. Bei manchen Mischungen die über 6 Monaten bei 135°C ausgelagert waren, kam es zu so großen Verformungen, dass Probleme bei der Einspannung der Prüfkörper in die Zugprüfmaschine auftraten. Verfärbungen waren nur bei den Proben die über 4,5 und 6 Monate bei 125°C bzw. 135°C ausgelagert wurden, feststellbar. Die Verfärbungen waren als leicht bräunlich einzustufen und waren im Vergleich zu den Nullproben deutlich feststellbar. Die Verfärbung betraf die ganze Oberfläche des Prüfkörpers (s. Abb. 4.3). Bei den in Tabelle 8 angeführten Compounds kam es zu einer vollständigen Versprödung. Die versprödeten Proben waren braun verfärbt und durch normal zur Extrusionsrichtung verlaufende Risse (s. Abb. 4.4) charakterisiert. Die komplett versprödeten Prüfkörper wurden dabei teilweise zerbrochen und zerbröselten bereits ohne die signifikante Einwirkung externer Kräfte.



**Abb. 4.1:** Eindruck der Befestigungsklammer.



**Abb. 4.2:** Verformte Prüfkörper (Compound P08 nach 6 Monaten in Luft bei 125°C).

**Tabelle 8:** Anzahl der versprödeten Prüfkörper nach 6-monatiger Lagerung in Luft bei 135°C.

135°C/6Monate	
Compound	Anzahl der versprödeten Prüfkörper
P00	2
P01	2
P02	1
P03	2
P04	2
P05	1
P06	1



**Abb. 4.3:** Verfärbung der Prüfkörper (Compound P06 nach 6-monatiger Lagerung in Luft bei 135°C).



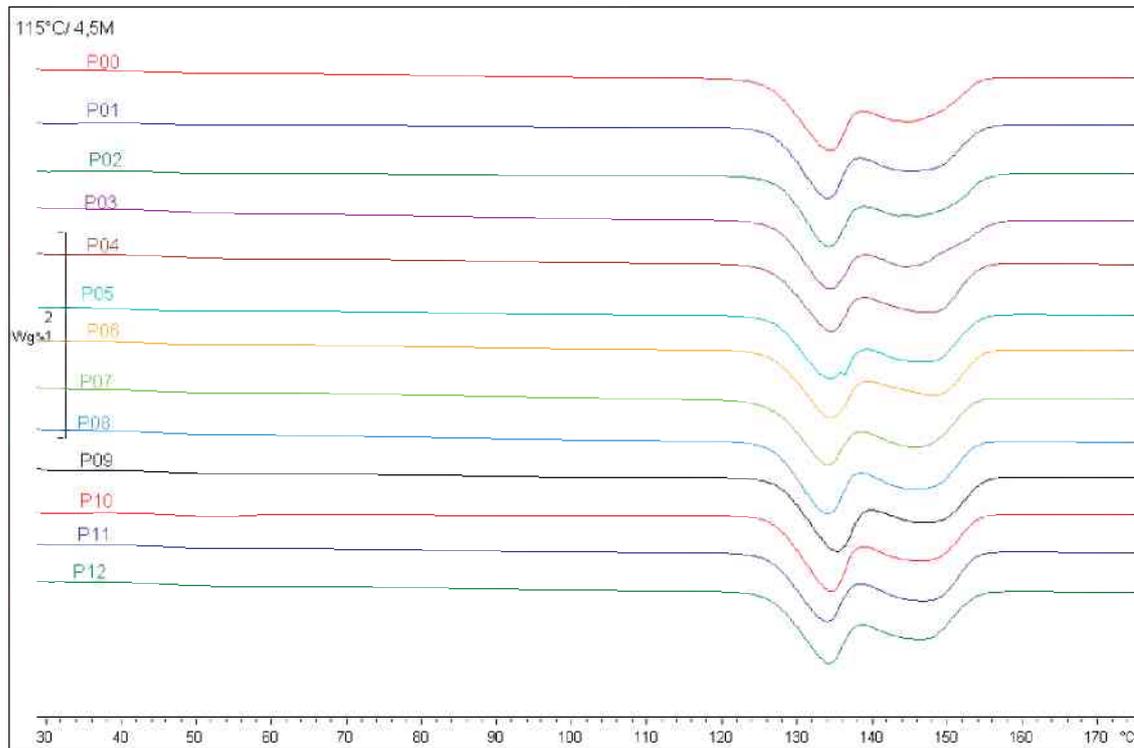
**Abb. 4.4:** Zerbrochener Prüfkörper (Compound P00 nach 6-monatiger Lagerung in Luft bei 135°C).

#### 4.1.2 Differentialthermoanalyse

Die im Zuge der Alterung betrachteten thermoanalytischen Kenngrößen waren die Schmelzpeaktemperatur ( $T_p$ ) und die Oxidationstemperatur ( $T_{ox}$ ). Zudem wurde auf die Veränderung des Doppelpeaks in der ersten Aufheizkurve geachtet. Wie im experimentellen Teil der Arbeit bereits erwähnt, wurden 3 Läufe gefahren. Das Hauptaugenmerk lag bei der Auswertung des ersten Laufes.

##### Auslagerung bei 115°C

Die Auslagerungen bei 115°C wurden über einen Zeitraum von 4,5 und 6 Monaten durchgeführt. Bei der Betrachtung des ersten Laufes fällt auf, dass sowohl bei den über 4,5 Monaten als auch bei den über 6 Monaten ausgelagerten Prüfkörper der Doppelschmelzpeak erhalten bleibt (s. Abb. 4.5). Dieser Doppelpeak ist vermutlich auf ein Blend aus unterschiedlichen Polyolefinen zurückzuführen. Detailliertere Informationen werden von den Firmenpartnern nicht freigegeben. In Tabelle 9 sind die Peaktemperaturen ( $T_p$ ) der Nullproben, sowie 4,5 Monate und 6 Monate in Luft gelagerten Proben gegenübergestellt.



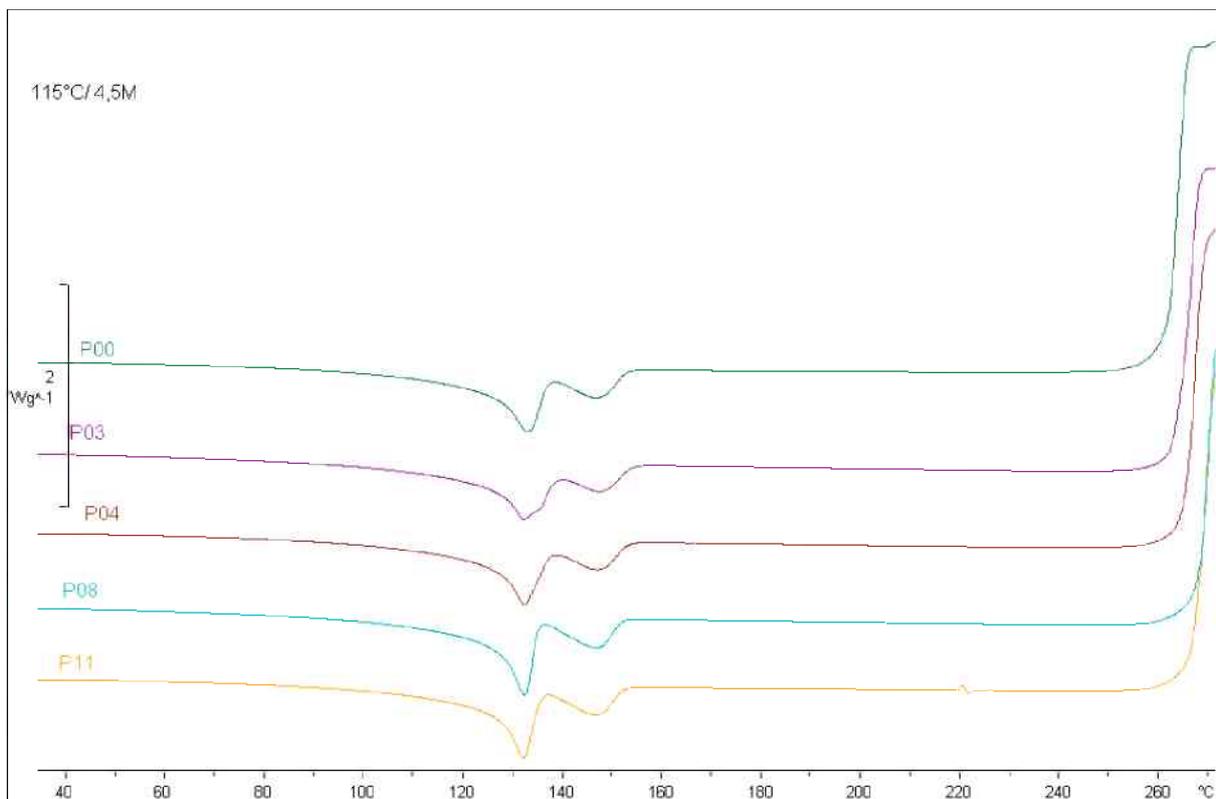
**Abb. 4.5:** DTA Kurven (1. Aufheizen) der bei 115°C für 4,5 Monate gelagerten Polyolefin Compounds P00 bis P12.

**Tabelle 9:** Schmelzpeaktemperaturen (Peak 1 bei niedrigeren und Peak 2 bei höheren Temperaturen) der untersuchten Compounds P00 bis P12 für die Referenzproben und nach Luftlagerung bei 115°C für 4,5 und 6 Monate.

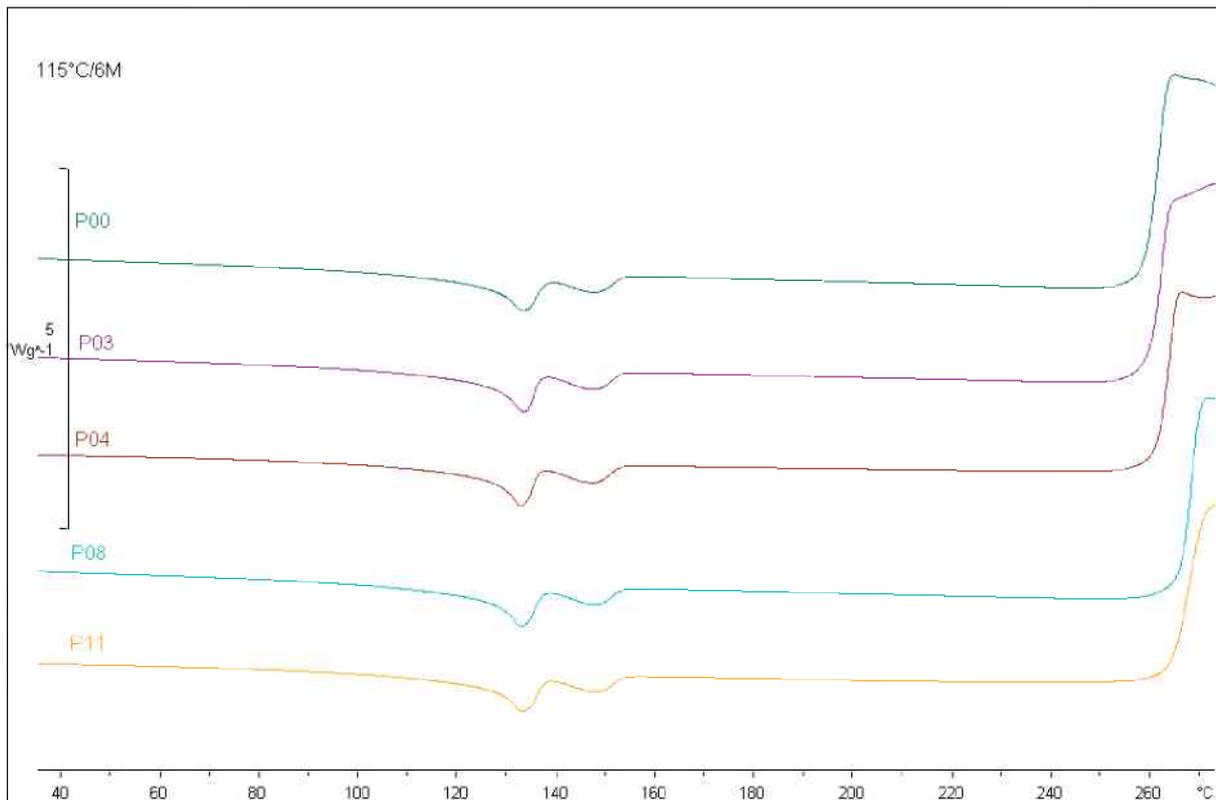
	Nullprobe		4,5 Monate		6 Monate	
	$T_{p1}$ [°C] Peak 1	$T_{p2}$ [°C] Peak 2	$T_{p1}$ [°C] Peak 1	$T_{p2}$ [°C] Peak 2	$T_{p1}$ [°C] Peak 1	$T_{p2}$ [°C] Peak 2
P00	131	148	134	146	134	147
P01	130	147	134	148	134	149
P02	127	147	134	147	134	149
P03	132	147	134	146	136	149
P04	130	147	134	147	133	148
P05	130	147	134	148	134	148
P06	132	148	134	140	134	147
P07	131	147	134	147	134	148
P08	131	147	134	147	135	148
P09	131	147	135	149	134	148
P10	130	147	134	148	143	148
P11	132	148	133	148	135	149
P12	132	148	134	148	135	149

Es kann aus den Werten abgelesen werden, dass insbesondere die Peaktemperatur des Peaks 1 mit ansteigender Auslagerungszeit zunimmt. Die Erhöhung des Peaks beträgt allerdings weniger als 2°C. Die Zunahme der Schmelzpeaktemperatur dürfte insbesondere auf physikalische (morphologische) Veränderung zurückzuführen zu sein. Für die unterschiedlichen Compounds sind keine Unterschiede im Ausmaß der Erhöhung der Peaktemperatur nach Luftauslagerung bei 115°C feststellbar.

In Tabelle 10 sind die Oxidationstemperaturen ( $T_{ox}$ ) der unterschiedlichen Compounds aufgelistet. Bei der Oxidationstemperatur fällt ein Abfall über die Dauer der Auslagerungszeit auf (s. Abb. 4.6 und 4.7).



**Abb. 4.6:** DTA-Kurven Oxidationsbereich der bei 115°C für 4,5 Monate in Luft gelagerten Polyolefincompounds P00, P03, P04, P08, P11.



**Abb. 4.7:** DTA-Kurven mit Oxidationsbereich der bei 115°C für 6 Monate in Luft gelagerten Polyolefincompounds P00, P03, P04, P08, P11.

**Tabelle 10:** Oxidationstemperaturen der untersuchten Compounds P00 bis P12 für die Nullprobenproben und nach Luftlagerung bei 115°C für 4,5 und 6 Monate.

	Nullprobe	4,5 Monate	6 Monate
	T <sub>ox</sub> [°C]	T <sub>ox</sub> [°C]	T <sub>ox</sub> [°C]
P00	267	261	258
P01	276	262	256
P02	282	263	259
P03	282	262	259
P04	282	263	261
P05	283	264	260
P06	277	264	259
P07	276	267	266
P08	277	267	265
P09	273	265	262
P10	275	269	264
P11	275	266	264
P12	273	265	262

Bei der Betrachtung der Oxidationstemperaturen der Nullproben ist auffällig, dass es Unterschiede zwischen den Compounds aufgrund der verwendeten Stabilisatoren gibt. Das unstabilisierte Compound P00 weist dabei als Nullprobe und auch nach der Luftauslagerung über 4,5 und 6 Monate die niedrigste Oxidationstemperatur aller Mischungen auf. Die 3 Compounds die mit den Mischungen AO1 und AO3 stabilisiert wurden weisen zwar als Nullprobe die höchste Oxidationstemperatur aller untersuchten Compounds auf, jedoch sinkt diese im Vergleich mit den anderen Compounds auf deutlich niedrigere Werte ab. Das Compound P01, das mit den gleichen Stabilisatoren wie P02 und P03, aber mit deutlich geringeren Mengenteilen, stabilisiert wurde, weist die niedrigsten Oxidationstemperaturen dieser dreier Gruppen auf. In der Gruppe mit den Compounds P04, P05 und P06, welche mit den Stabilisatoren AO1 und AO4 stabilisiert wurde, bietet sich das gleiche Bild. Das Compound P06 mit dem geringsten Mengenanteil an Stabilisatoren weist die niedrigste Oxidationstemperatur auf. Der Abfall der gemessenen Oxidationstemperatur nach der Luftauslagerung über 6 Monate beträgt beinahe 20°C und ist als signifikant zu bezeichnen. Die Compounds P07, P08 und P09, die mit den Stabilisatoren AO2 und AO3 additiviert wurden, zeigen ebenfalls einen Abfall der Oxidationstemperatur mit ansteigender Auslagerungsdauer, wobei auch hier das Compound P09 mit den geringsten Mengenanteil an Stabilisatoren, die geringsten Temperaturen aufweist. Beim Vergleich der Compounds P10, P11 und P12 zeigt sich einmal mehr, dass das Compound mit den niedrigsten Mengenanteilen an Stabilisatoren, P12, die niedrigsten Werte aufweist. Beim Vergleich aller Compounds fällt auf, dass die Compounds die Anteile von Stabilisator AO1 enthalten, zwar höhere Oxidationstemperaturen der Nullproben aufweisen, jedoch nach der Auslagerung niedrigere Werte aufweisen als die anderen Compounds. Bei mit AO1 stabilisierten Compounds beträgt der Unterschied in der Oxidationstemperatur zwischen der Nullprobe und der über 6 Monate in Luft ausgelagerten Probe 20°C, bei den mit AO2 stabilisierten Proben nur 10°C.

#### Auslagerung bei 125°C

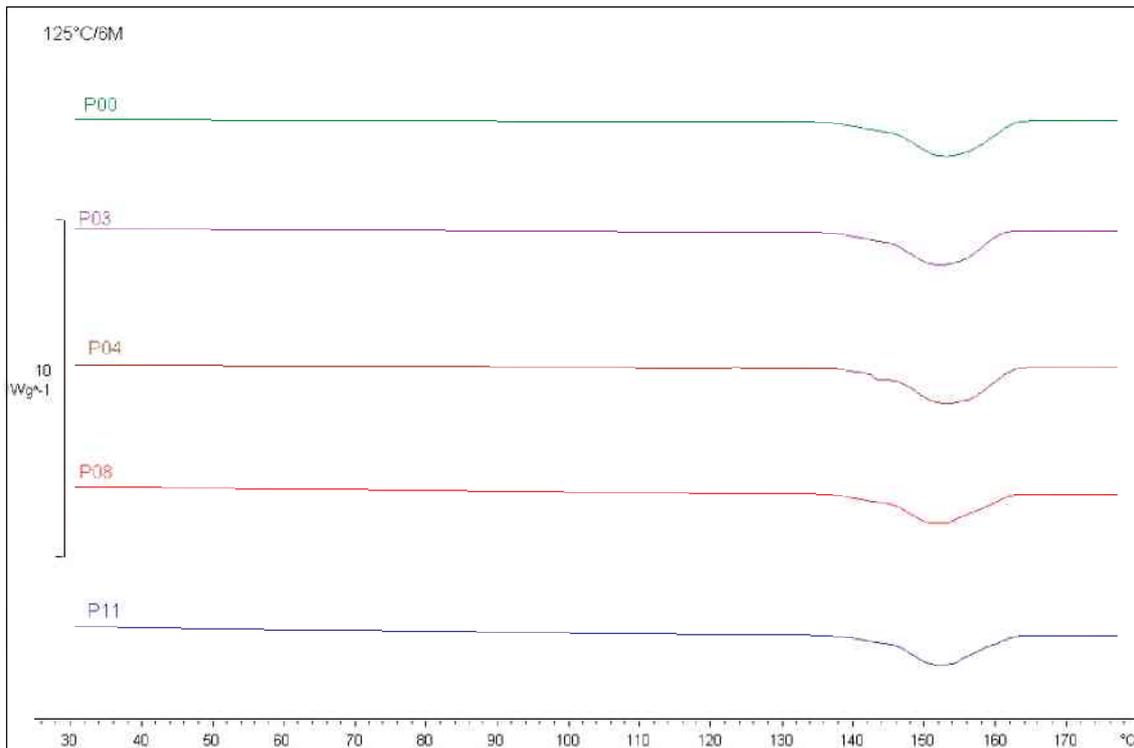
Die Auslagerungszeiten bei 125°C betragen 4,5 und 6 Monate. Bei der Betrachtung der DTA-Kurven fällt auf, dass bei dieser Temperatur der Doppelpeak verschwindet und nur noch ein einzelner Peak detektierbar ist (s. Abb. 4.8). Des Weiteren ist eine Verschiebung des Peaks hin zu höheren Temperaturen erkennbar, wobei der Einfluss der Auslagerungszeit (4,5 vs. 6 Monate) nicht signifikant ist. Demzufolge dürften

bei 125°C ausgeprägte morphologische Veränderungen unabhängig von der Stabilisierung der Compounds vorliegen. In Tabelle 11 sind die Peaktemperaturen ( $T_p$ ) der Nullproben, der Luftlagerungen nach 4,5 Monaten und der Luftlagerungen nach 6 Monaten aufgelistet. Es ist ersichtlich, dass die Verschiebung zu höheren Schmelzpeaktemperaturen vor allem während der ersten 4,5 Monate der Auslagerungszeit vor sich geht. Beim Vergleich der Werte der 4,5 monatigen und der 6 monatigen Auslagerung lässt sich nur ein minimaler Unterschied von maximal 2°C feststellen.

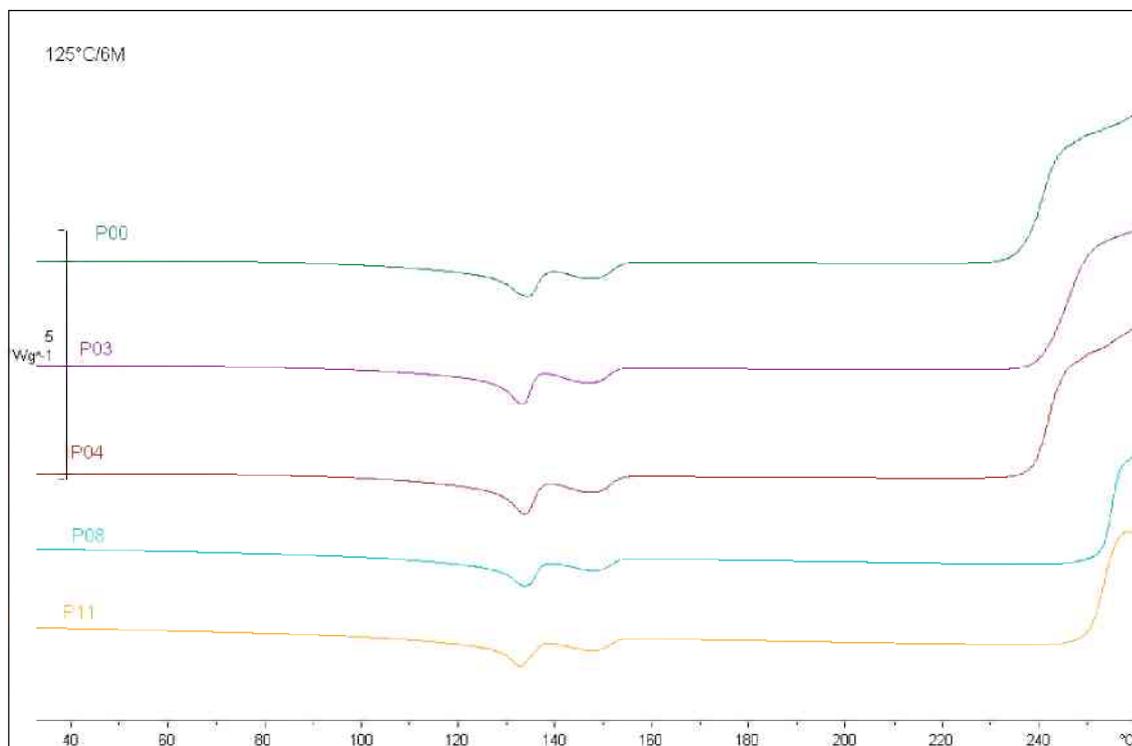
**Tabelle 11:** Schmelzpeaktemperatur der untersuchten Compounds P00 bis P12 für die Nullproben und nach Luftlagerung bei 125°C für 4,5 und 6 Monate.

	Nullprobe		4,5 Monate		6 Monate	
	$T_{p1}$ [°C] Peak 1	$T_{p2}$ [°C] Peak 2	$T_{p1}$ [°C] Peak 1	$T_{p2}$ [°C] Peak 2	$T_{p1}$ [°C] Peak 1	$T_{p2}$ [°C] Peak 2
P00	131	148	-	151	-	153
P01	130	147	-	153	-	153
P02	127	147	-	153	-	152
P03	132	147	-	154	-	152
P04	130	147	-	154	-	153
P05	130	147	-	152	-	154
P06	132	148	-	151	-	152
P07	131	147	-	152	-	155
P08	131	147	-	152	-	152
P09	131	147	-	152	-	154
P10	130	147	-	152	-	153
P11	132	148	-	153	-	152
P12	132	148	-	154	-	151

Die Oxidationstemperaturen reichen von 235°C der Mischung P00 bis zu 251°C bei den Mischungen P08 und P11 bei einer Auslagerungstemperatur von 125°C und einer Dauer von 6 Monaten (s. Abb. 4.9). Bei den in Tabelle 12 angeführten Oxidationstemperaturen ist ein markanter Abfall der Temperatur über die Auslagerungsdauern ersichtlich.



**Abb. 4.8:** DTA Kurven (1.Aufheizen) der bei 125°C für 6 Monate gelagerten Polyolefin Compounds P00, P03, P04, P08, P11.



**Abb. 4.9:** DTA-Kurven mit Oxidationsbereich der bei 125°C für 6 Monate in Luft gelagerten Polyolefincompounds P00, P03, P04, P08, P11.

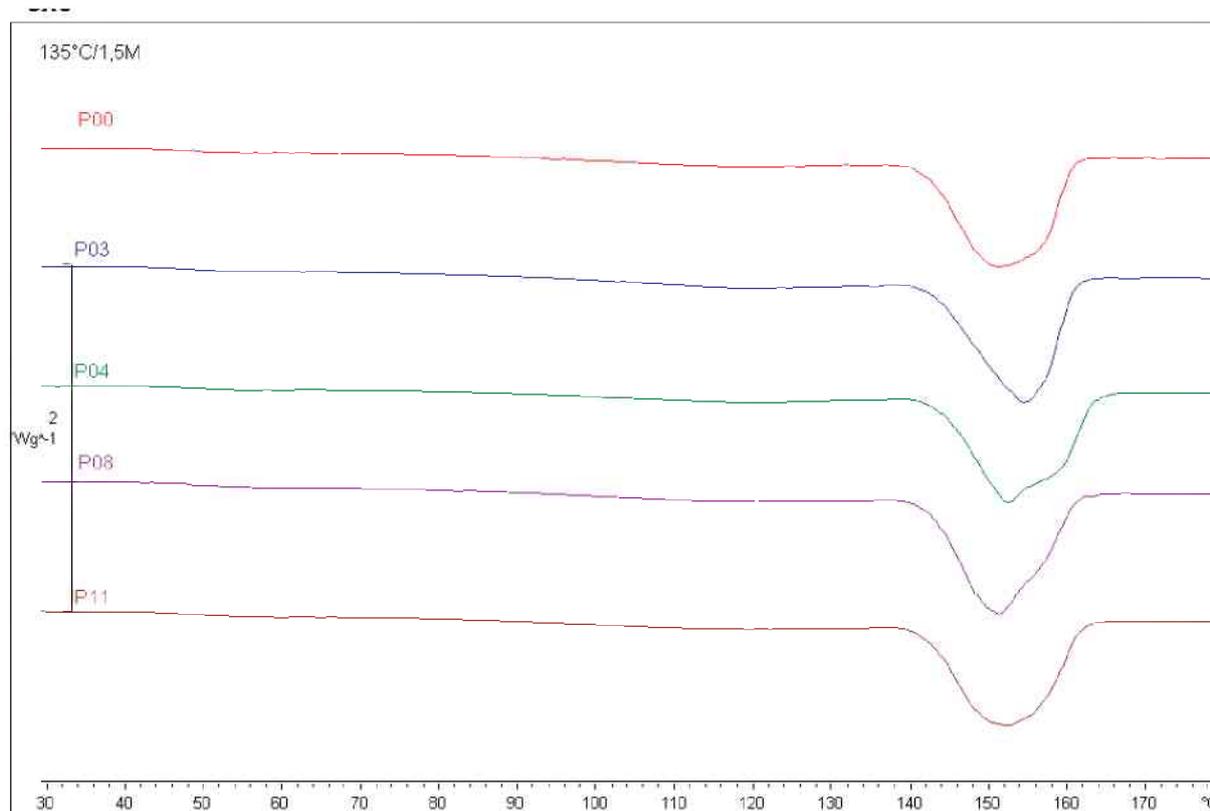
**Tabelle 12:** Oxidationstemperaturen der untersuchten Compounds P00 bis P12 für die Nullproben und nach Luftlagerung bei 125°C für 4,5 und 6 Monate.

	Nullprobe	4,5 Monate	6 Monate
	T <sub>ox</sub> [°C]	T <sub>ox</sub> [°C]	T <sub>ox</sub> [°C]
P00	267	249	235
P01	276	247	239
P02	282	249	239
P03	282	247	240
P04	282	249	239
P05	283	247	240
P06	277	252	243
P07	276	254	250
P08	277	256	251
P09	273	254	248
P10	275	257	251
P11	275	255	249
P12	273	255	250

In Tabelle 12 ist auch ein Unterschied zwischen den unterschiedlichen Stabilisator-mischungen erkennbar. Die Compounds die mit AO1 stabilisiert sind, weisen ebenso wie bei der Luftauslagerung über 115°C den größten Abfall über die Auslagerungs-dauer auf. Die Compounds die mit denselben Stabilisatoren hergestellt wurden, wei-sen ähnliche Werte auf. Anders als bei der Luftauslagerung bei 115°C weisen jedoch hier nicht die Compounds mit den niedrigsten Mengenanteilen Stabilisatoren die niedrigsten Oxidationstemperaturen auf.

#### Auslagerung bei 135°C

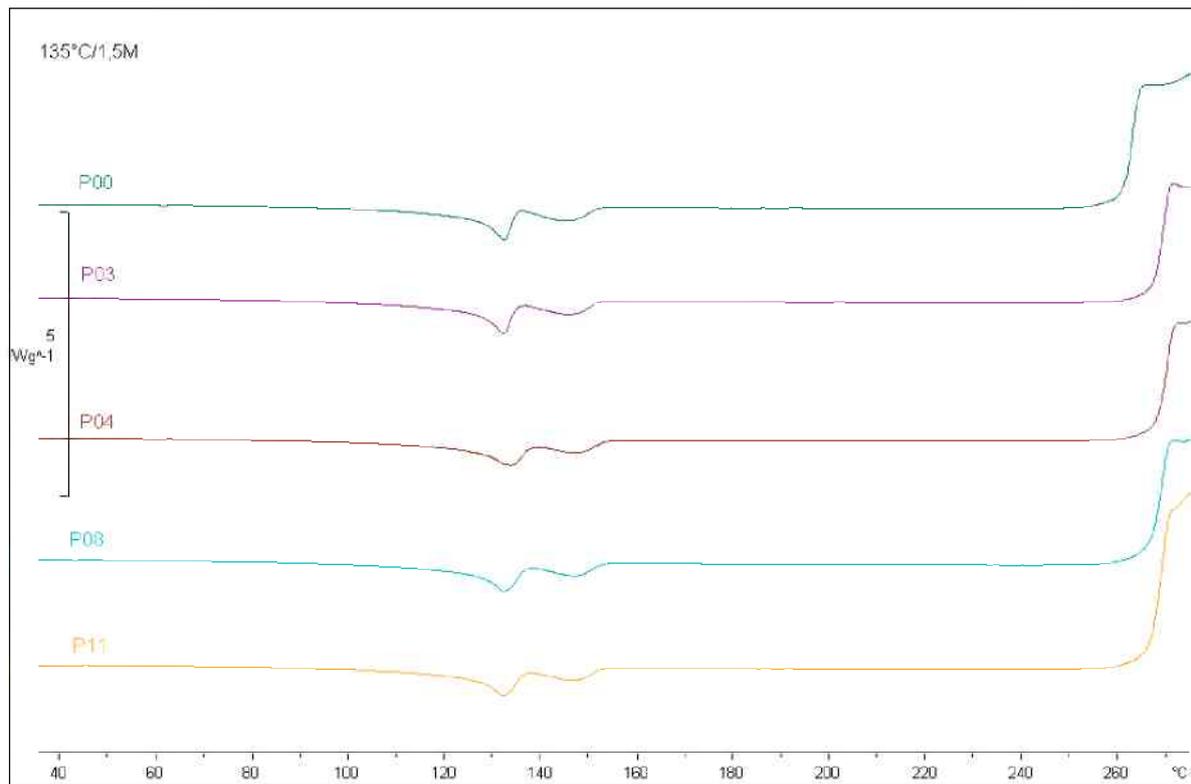
Die Auslagerungszeiten bei 135°C wurden mit 1,5, 4,5 und 6 Monaten gewählt. De DTA-Kurven beim ersten Aufheizen zeigen bereits nach 1,5 Monaten Auslagerungs-zeit wiederum nur noch einen Peak (s. Abb. 4.10 und Tabelle 13). Bei der Betrachtung der Oxidationstemperaturen wurde festgestellt, dass nach einer Einlagerungs-zeit von 1,5 Monaten noch keine Erniedrigung eintritt. Erst bei 4,5 und 6 Monaten kommt es zu einem signifikanten Abfall der Oxidationstemperatur (s. Abb. 4.11, 4.12 und Tabelle 14).



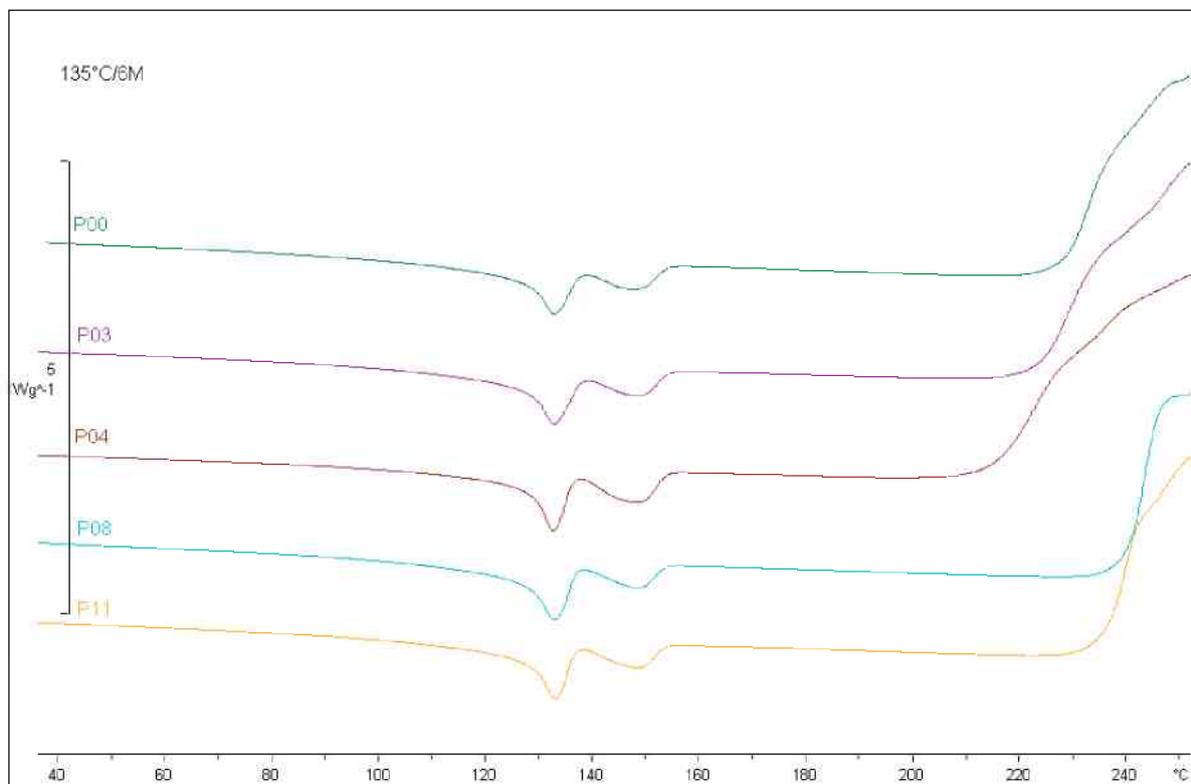
**Abb. 4.10:** DTA Kurven (1.Aufheizen) der bei 135°C für 1,5 Monate gelagerten Polyolefin Compounds P00, P03, P04, P08, P11.

**Tabelle 13:** Schmelzpeaktemperatur der untersuchten Compounds P00 bis P12 für die Nullproben und nach Luftlagerung bei 135°C für 4,5 und 6 Monate.

	Nullprobe	1,5 Monate	4,5 Monate	6 Monate
	$T_{p2}$ [°C]	$T_{p2}$ [°C]	$T_{p2}$ [°C]	$T_{p2}$ [°C]
P00	151	151	152	154
P01	153	153	154	151
P02	153	150	152	155
P03	154	154	154	155
P04	154	152	155	158
P05	152	150	153	156
P06	151	150	155	156
P07	152	154	155	154
P08	152	151	152	154
P09	152	151	157	156
P10	152	151	151	150
P11	153	152	150	156
P12	154	154	155	156



**Abb. 4.11:** DTA-Kurven mit Oxidationsbereich der bei 135°C für 1,5 Monate in Luft gelagerten Polyolefincompounds P00, P03, P04, P08, P11.

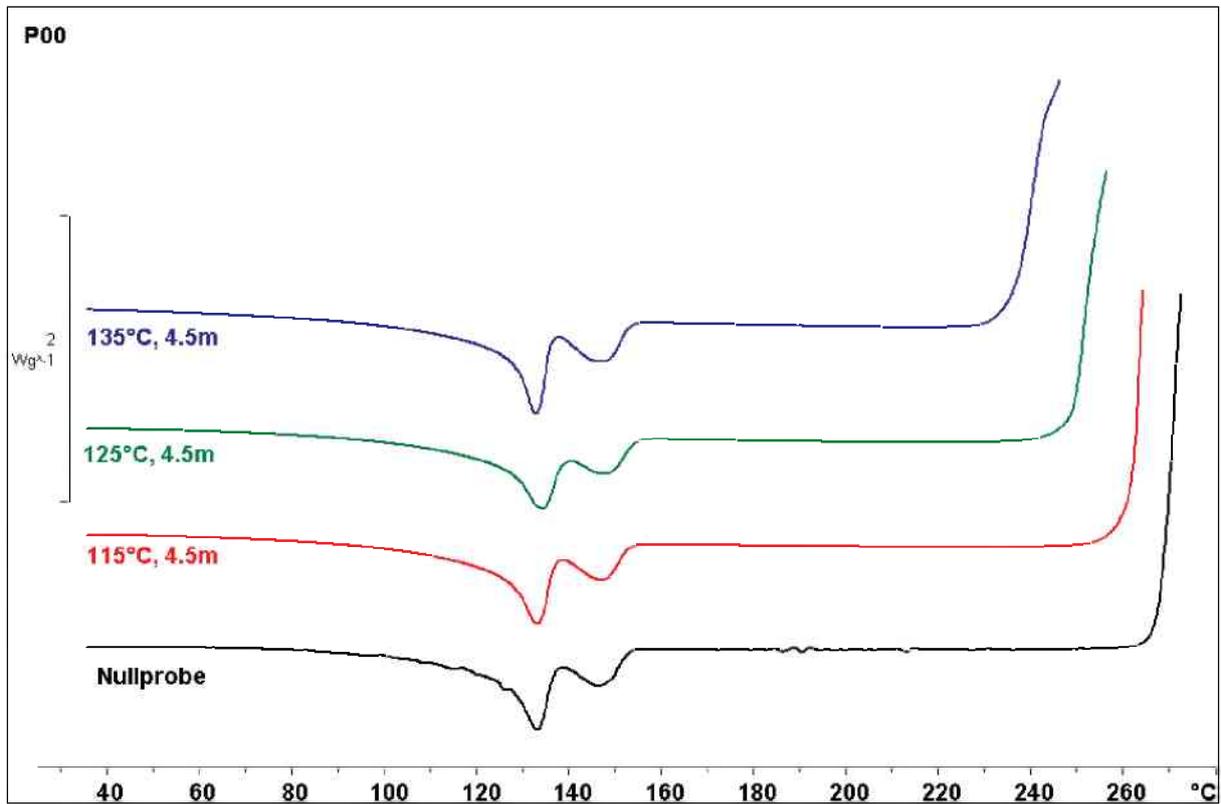


**Abb. 4.12:** DTA-Kurven mit Oxidationsbereich der bei 135°C für 6 Monate in Luft gelagerten Polyolefincompounds P00, P03, P04, P08, P11.

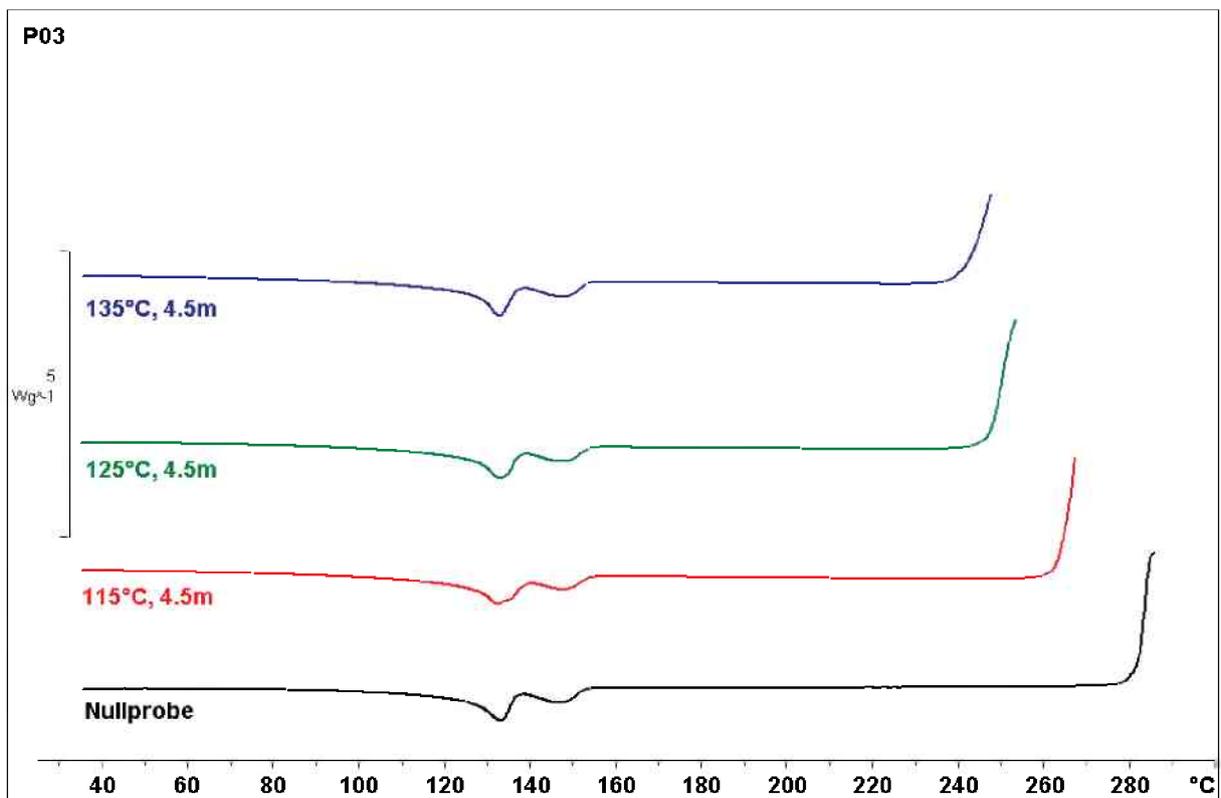
**Tabelle 14:** Oxidationstemperaturen der untersuchten Compounds P00 bis P12 für die Nullproben und nach Luftlagerung bei 135°C für 1,5, 4,5 und 6 Monate

	Nullprobe	1,5 Monate	4,5 Monate	6 Monate
	T <sub>ox</sub> [°C]	T <sub>ox</sub> [°C]	T <sub>ox</sub> [°C]	T <sub>ox</sub> [°C]
P00	267	261	236	228
P01	276	262	241	237
P02	282	269	239	230
P03	282	267	241	223
P04	282	267	240	215
P05	283	270	239	233
P06	277	266	244	233
P07	276	266	246	244
P08	277	266	251	239
P09	273	263	240	235
P10	275	267	255	245
P11	275	266	252	236
P12	273	266	253	230

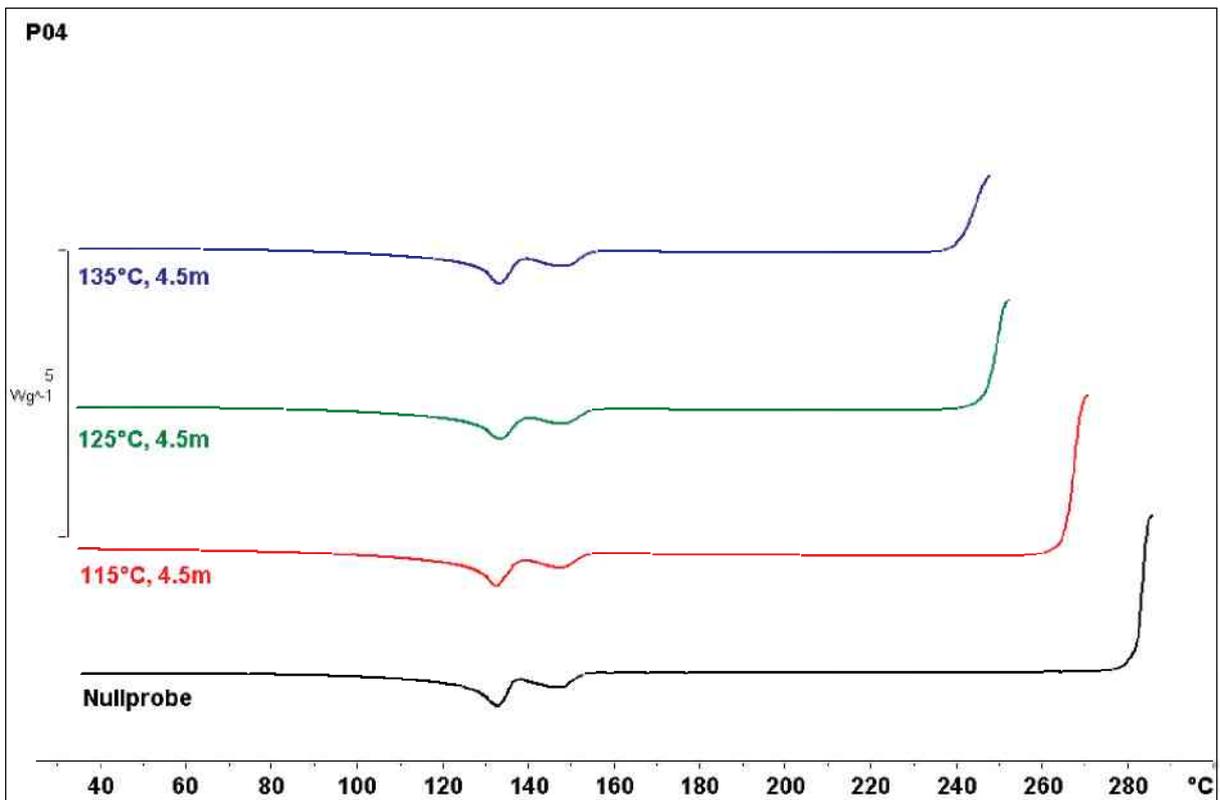
Aus der Betrachtung aller gesammelten Werte der Differentialthermoanalyse lässt sich der Schluss ziehen, dass die Auslagerung an der Luft Einfluss auf die Schmelztempertaur nimmt. Dabei ist besonders deutlich das Verschwinden des Peaks 1 bei niedriger Temperatur von etwa 130°C hervorzuheben. Deutlicher sichtbar wird der Einfluss der Alterung bei der Oxidationstemperatur (s. Abb. 4.13 bis Abb. 4.17). Bei der Auslagerung an 115°C lässt sich beim Vergleich der Oxidationstemperaturen der Stabilisatormischungen kein gravierender Unterschied zwischen den Mischungen feststellen (s. Abb. 4.18). Bei 125°C und 135°C treten insbesondere nach 6 Monaten deutliche Unterschiede der verschiedenen Mischungen auf (s. Abb. 4.19 und 4.20). Bei beiden Temperaturen fällt die Oxidationstemperatur der Mischungen P00, P03 und P04 auf deutlich niedrige Werte als bei den Mischungen P08 und P11. Dies lässt eine höhere Anfälligkeit der 3 Mischungen auf chemische Alterung in Luft vermuten.



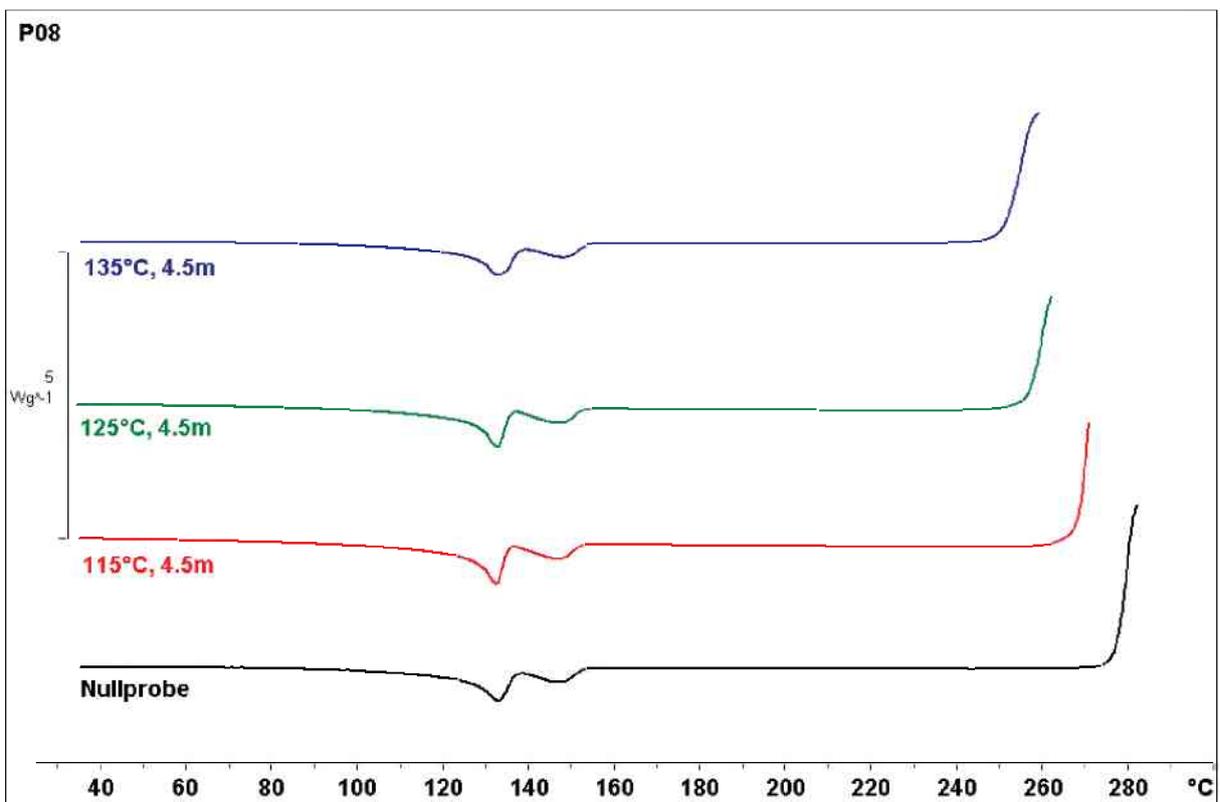
**Abb. 4.13:** DTA-Kurven (2.Aufheizen) der Referenzmischung P00 nach 4,5-monatiger Luftlagerung für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.



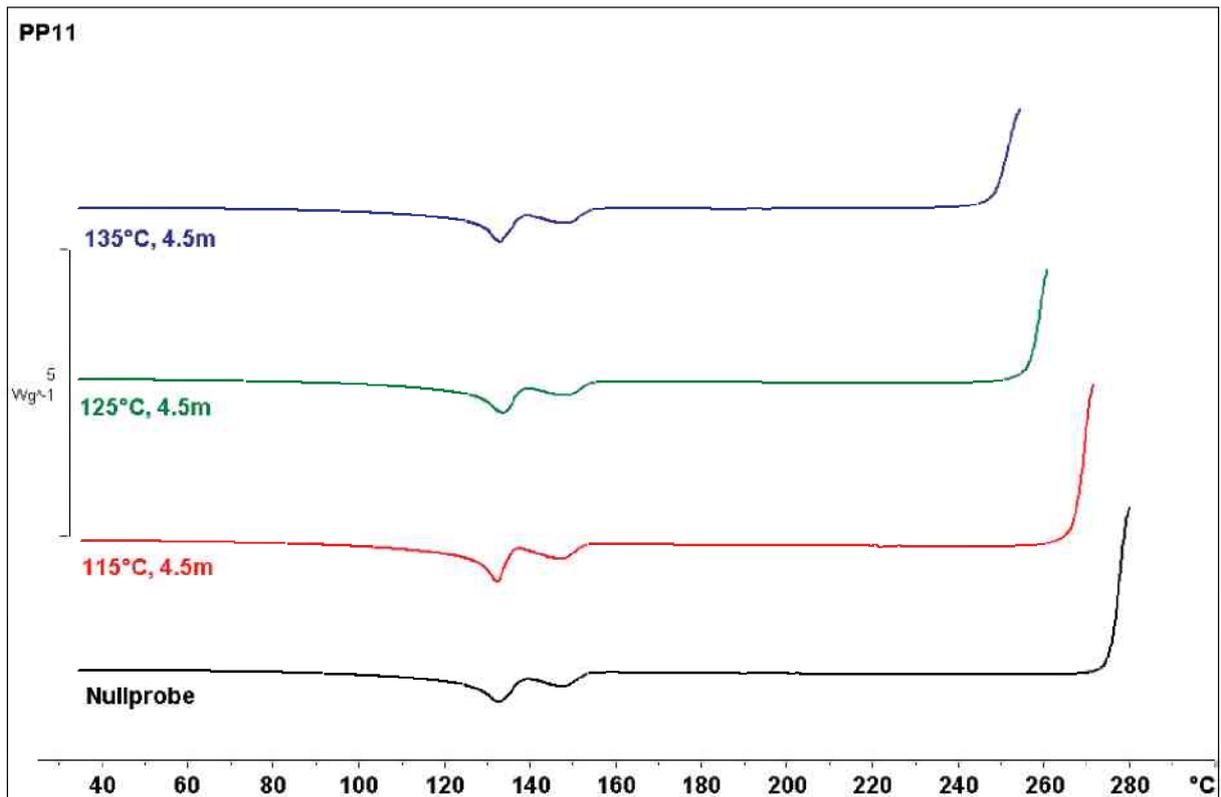
**Abb. 4.14:** DTA-Kurven (2.Aufheizen) der Referenzmischung P03 nach 4,5-monatiger Luftlagerung für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.



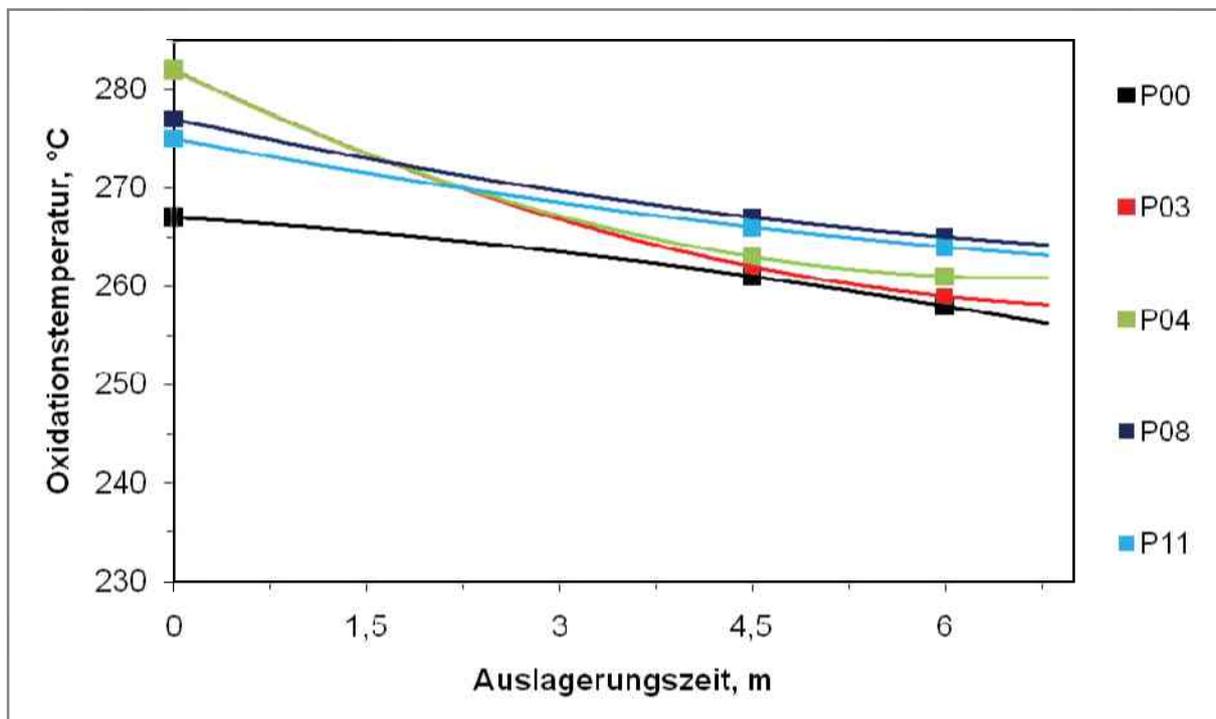
**Abb. 4.15:** DTA-Kurven (2.Aufheizen) der Referenzmischung P04 nach 4,5-monatiger Luftlagerung für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.



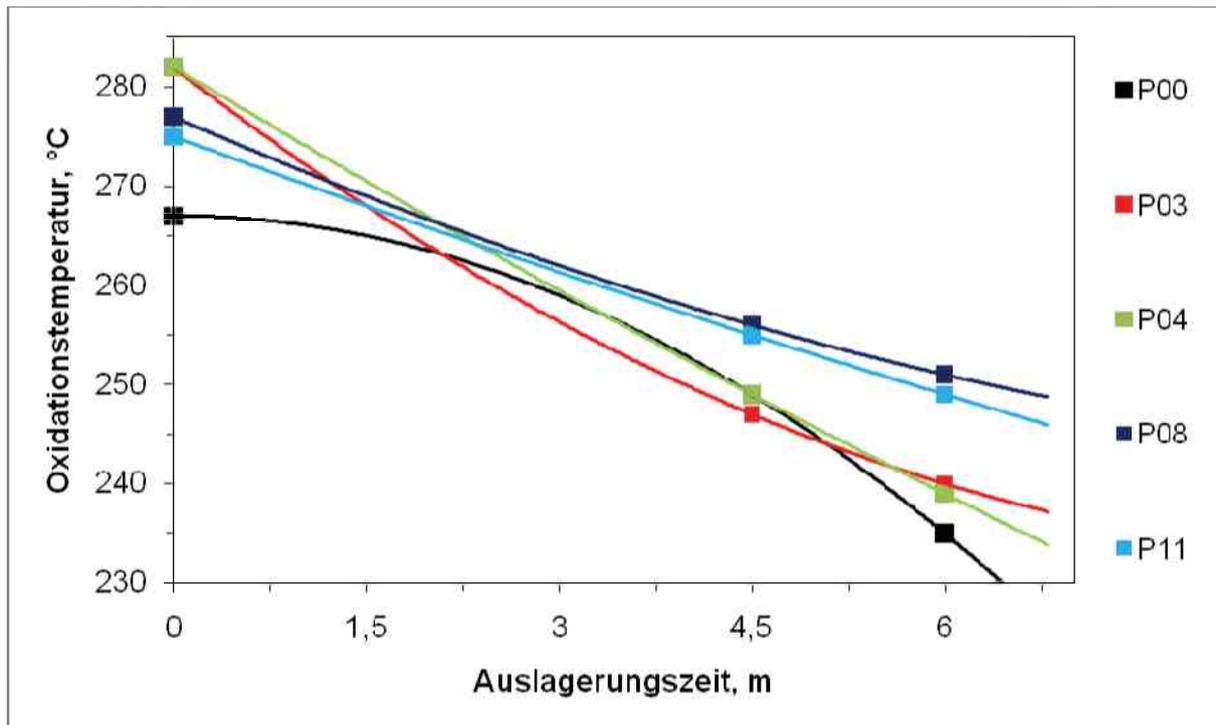
**Abb. 4.16:** DTA-Kurven (2.Aufheizen) der Referenzmischung P08 nach 4,5-monatiger Luftlagerung für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.



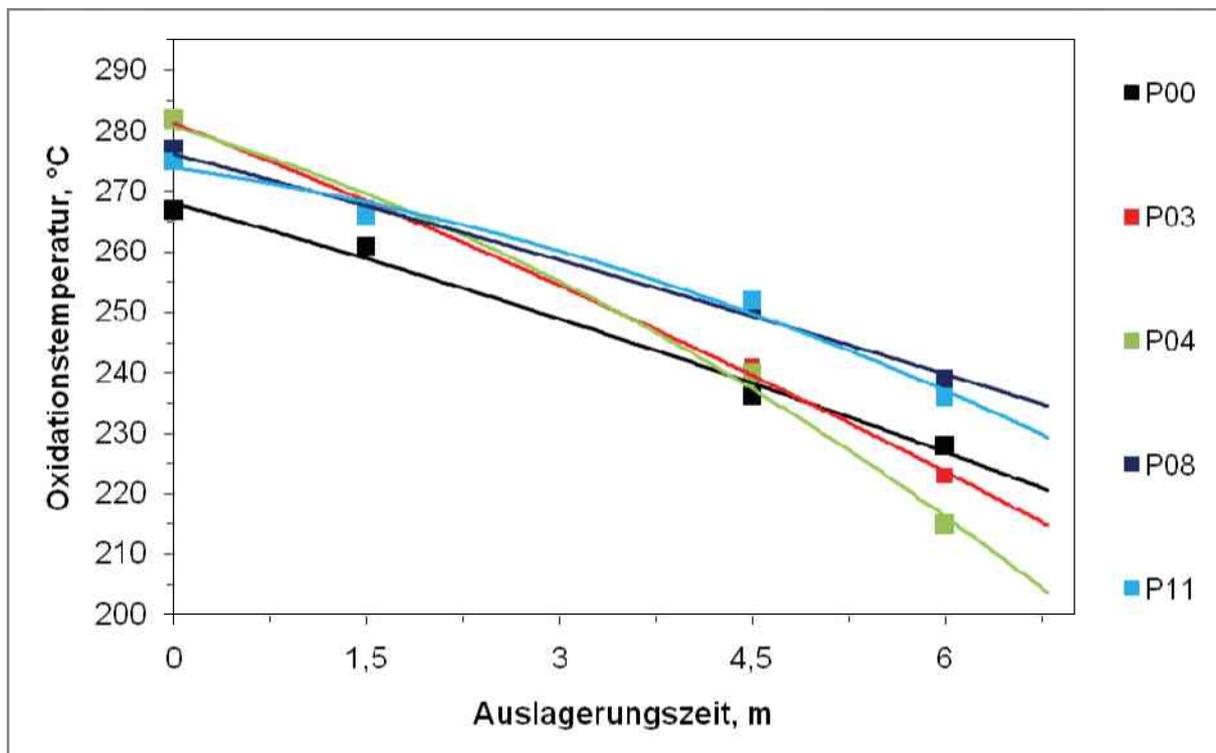
**Abb. 4.17:** DTA-Kurven (2. Aufheizen) der Referenzmischung P11 nach 4,5-monatiger Luftlagerung für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.



**Abb. 4.18:** Oxidationstemperatur der Proben P00, P03, P04, P08, P11 als Funktion der Auslagerungszeit an Luft bei 115°C.



**Abb. 4.19:** Oxidationstemperatur der Proben P00, P03, P04, P08, P11 als Funktion der Auslagerungszeit an Luft bei 125°C.



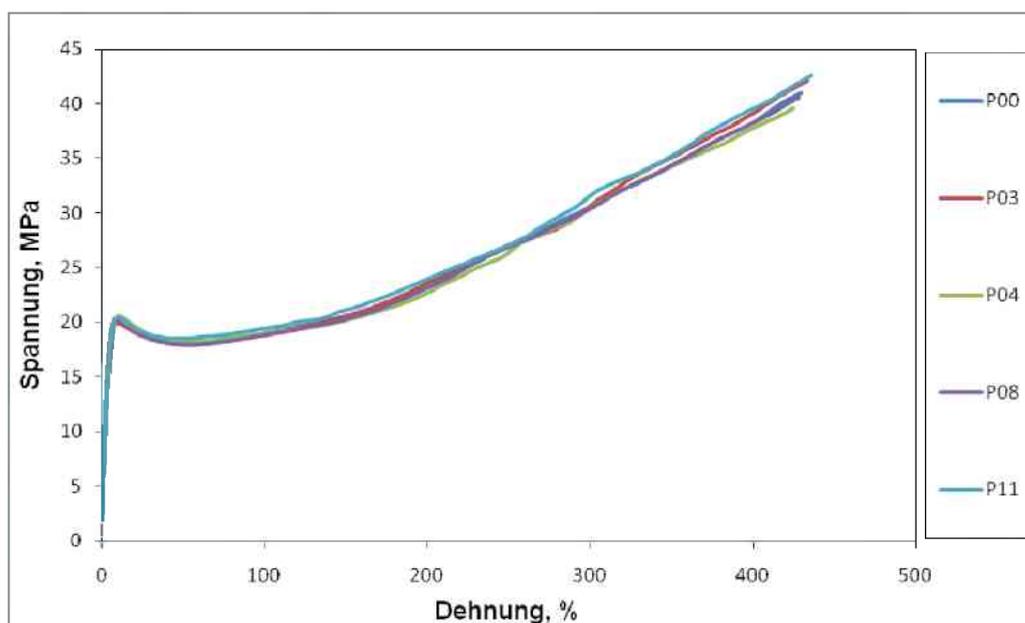
**Abb. 4.20:** Oxidationstemperatur der Proben P00, P03, P04, P08, P11 als Funktion der Auslagerungszeit an Luft bei 135°C.

### 4.1.3 Einfluss der Alterung auf die mechanischen Kennwerte

Bei den Ergebnissen der Zugversuche wurden besonders die Bruchdehnung ( $\epsilon_b$ ) und die Bruchspannung ( $\sigma_b$ ), die als während des Zugversuches maximal auftretende Spannung ( $\sigma_b$ ) definiert ist, für die Betrachtung der chemischen Alterung herangezogen. Dabei werden die gemessenen Werte mit den Werten von ungealterten Proben verglichen. In den Abbildungen 4.21 bis 4.23 sind Spannungs-Dehnungs-Kurven der Formulierungen P00, P03, P04, P08 und P11 nach Luftlagerung bei 115, 125 und 135°C gegenübergestellt. Während bei 115 und 125°C bei 4,5-monatiger Auslagerungszeit keine signifikanten Unterschiede im mechanischen Verhalten der Formulierungen erkennbar waren, ergaben sich bei 135°C tendenzielle Unterschiede. Im Folgenden werden die ultimativen Bruchdehnung und Bruchspannung als Funktion der Auslagerungstemperatur und -zeit diskutiert.

#### Auslagerung bei 115°C

Wie aus der Tabelle 15 ersichtlich kommt es sowohl bei der Bruchdehnung als auch der Bruchspannung zu einem Abfall über die Dauer der Auslagerung. Auffällig ist, dass es zwischen den verschiedenen Stabilisatormischungen, abgesehen von der Mischung P00, kaum zu gravierenden Unterschieden kommt. Weiters kann auch festgestellt werden, dass den Auslagerungen bei 115°C kein Einfluss der Stabilisatorkonzentration festgestellt werden kann.



**Abb. 4.21:** Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Proben P00, P03, P04, P08 und P11 bei 115°C für 4,5 Monate.

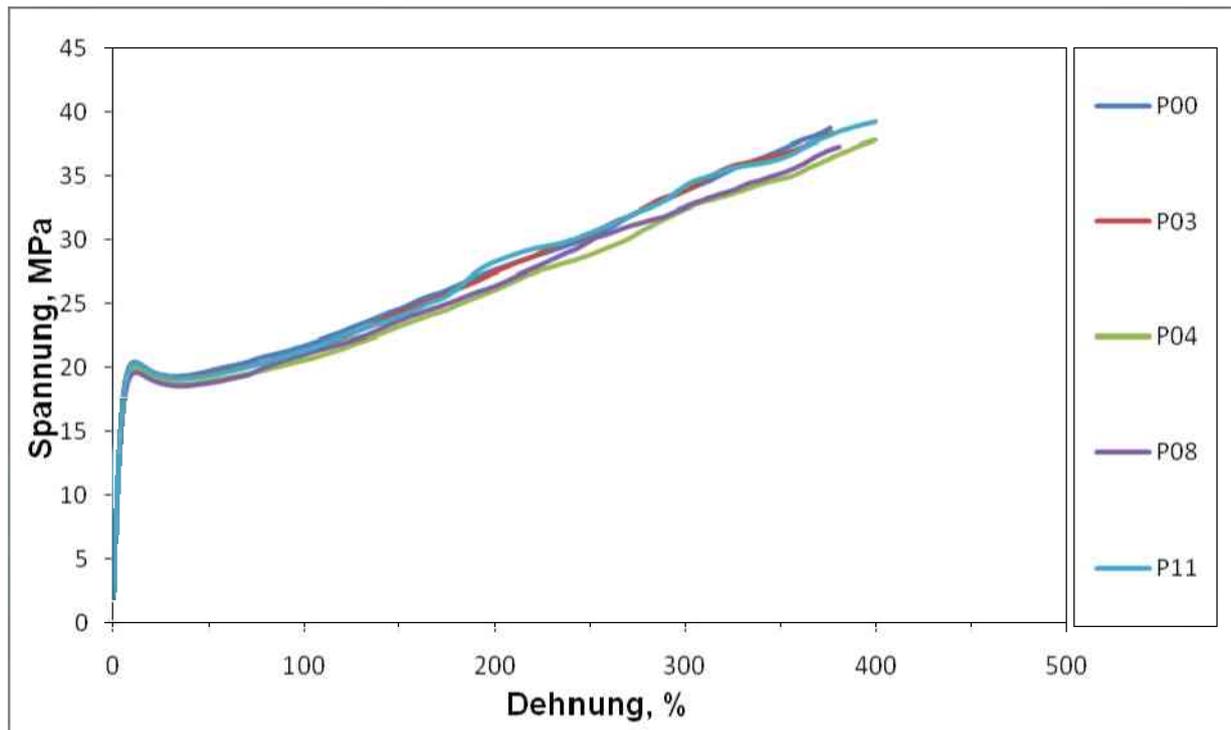
**Tabelle 15:** Bruchdehnungs- und Bruchspannungsmittelwerte bei 115°C für unterschiedliche Auslagerungszeiten.

	Nullprobe		4,5 Monate		6 Monate	
	$\varepsilon_b$ [%]	$\sigma_b$ [MPa]	$\varepsilon_b$ [%]	$\sigma_b$ [MPa]	$\varepsilon_b$ [%]	$\sigma_b$ [MPa]
P00	431	40,3	306	41,1	389	41,1
P01	459	41,8	426	39,5	405	41,7
P02	478	41,2	443	41,3	408	41,4
P03	468	41,3	424	40,3	406	43,1
P04	476	42,1	434	40,9	407	41,8
P05	465	42,3	429	41,4	411	43
P06	469	42	434	41,2	417	42,8
P07	471	40,5	438	39,9	412	41,4
P08	465	42,3	430	41,2	411	43,1
P09	467	40,6	424	40	404	42,8
P10	486	42,8	436	41,8	412	43
P11	466	40,9	423	40,8	413	43,5
P12	475	42,1	430	41,3	412	42,9

Nach der Auslagerungszeit von 6 Monaten stellt sich heraus, dass die Bruchspannung bei fast allen untersuchten Mischungen etwas höher ist als die Bruchspannung der Referenzproben. Da die Unterschiede jedoch gering sind, wurde keine eingehende Diskussion vorgenommen.

#### Auslagerung bei 125°C

Auch nach Auslagerung bei 125°C ergibt sich ein ähnlicher Trend wie bei 115°C. Wie in Tabelle 16 ersichtlich, kommt es zu einer Erniedrigung der Bruchspannung mit zunehmender Auslagerungszeit. Bei der Bruchdehnung ist ebenfalls ein Abfall als Funktion der Zeit feststellbar. Die Unterschiede zwischen den Stabilisatormischungen sind allerdings gering und es kann auch kein Einfluss der Stabilisatorkonzentration beobachtet werden.



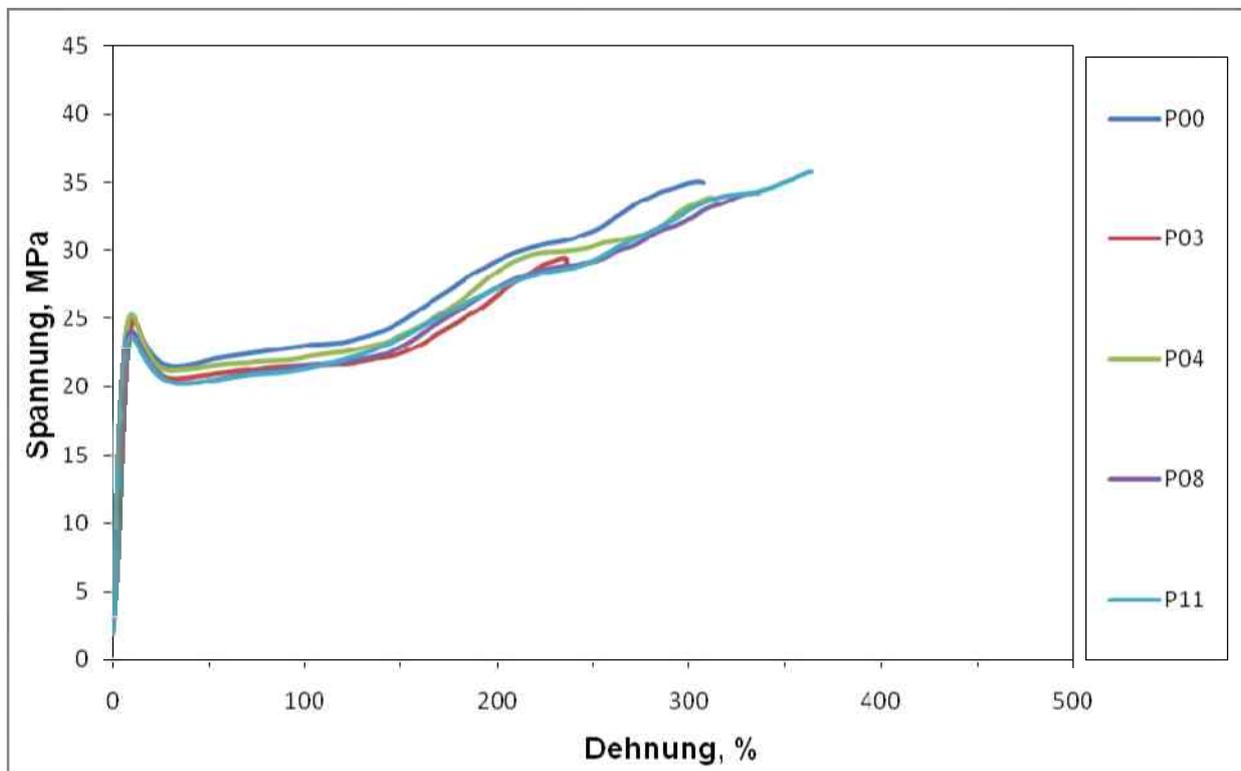
**Abb. 4.22:** Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Proben P00, P03, P04, P08 und P11 bei 125°C für 4,5 Monate.

**Tabelle 16:** Bruchdehnungs- und Bruchspannungsmittelwerte bei 125°C für unterschiedliche Auslagerungszeiten.

	Nullprobe		4,5 Monate		6 Monate	
	$\varepsilon_b$ [%]	$\sigma_b$ [MPa]	$\varepsilon_b$ [%]	$\sigma_b$ [MPa]	$\varepsilon_b$ [%]	$\sigma_b$ [MPa]
P00	431	40,3	376	38,8	338	38,7
P01	459	41,8	377	37,6	346	37,5
P02	478	41,2	401	38,5	358	38,7
P03	468	41,3	390	38,3	353	38,1
P04	476	42,1	391	37,6	360	38,8
P05	465	42,3	385	37,7	343	38,8
P06	469	42	380	37,4	349	37,9
P07	471	40,5	407	38,9	367	39,1
P08	465	42,3	391	38,2	353	39,8
P09	467	40,6	384	38,4	354	38,2
P10	486	42,8	392	38,3	352	39,4
P11	466	40,9	394	38,8	352	39,8
P12	475	42,1	383	38,2	361	40,1

### Auslagerung bei 135°C

Nach Luftauslagerung bei 135°C und der Dauer von 6 Monaten war für einige Formulierungen eine deutliche Versprödung nachweisbar. Bei den Stabilisatormischungen P00, P03 und P04 war die Versprödung so weit fortgeschritten, dass ein paar Prüfkörper bereits vor dem Zugversuch zerbrochen waren und somit nicht mehr charakterisierbar waren. Durch die Versprödung kommt es zu einem großen Abfall der Bruchdehnung. Bei den Werten in der Tabelle 17 handelt es sich um Mittelwerte wobei die vollständig versprödeten Proben mit einer Bruchdehnung von 0% berücksichtigt wurden. Nach 6-monatiger Lagerung bei 135°C war ein deutlicher Abfall der Bruchdehnung beobachtbar, wobei dieser Abfall nicht eindeutig mit der Abnahme in der Bruchspannung korrelierte. Dies ist vermutlich auf Unterschiede im plastischen Deformationsbereich zurückzuführen.

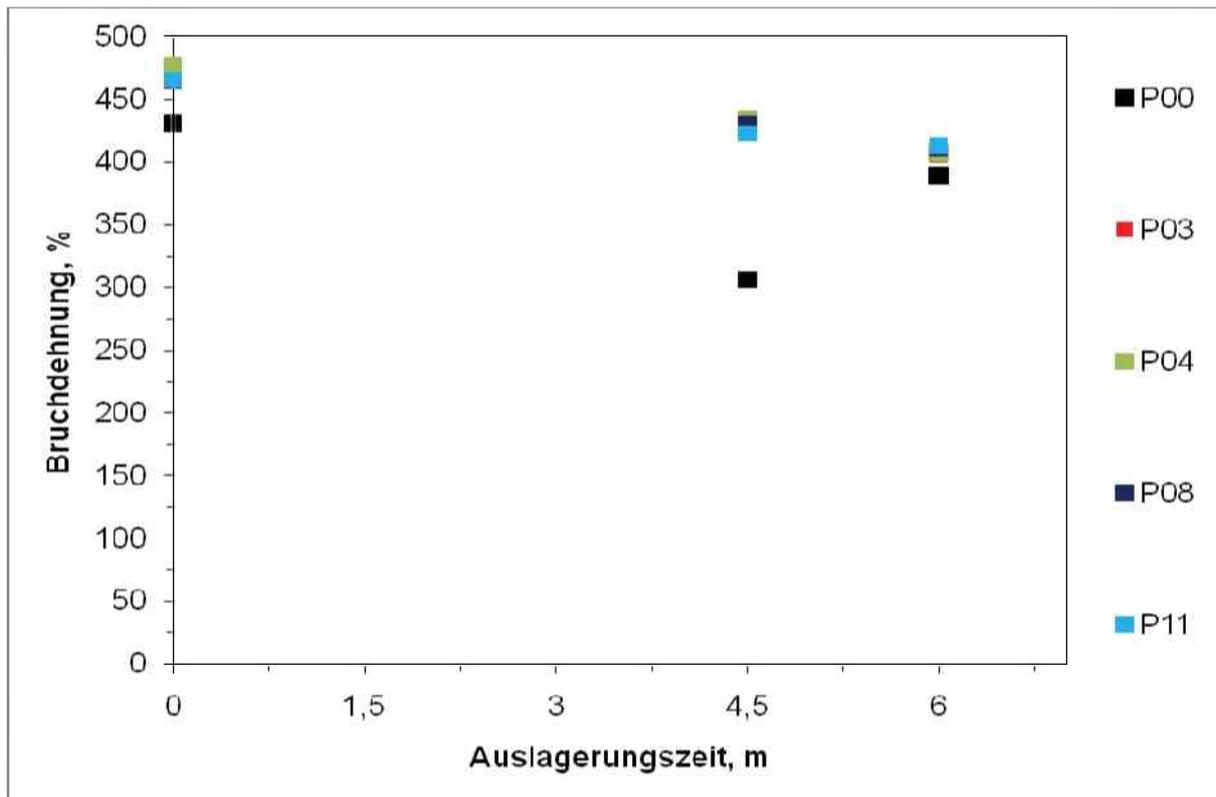


**Abb. 4.23:** Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Proben P00, P03, P04, P08 und P11 bei 135°C für 4,5 Monate.

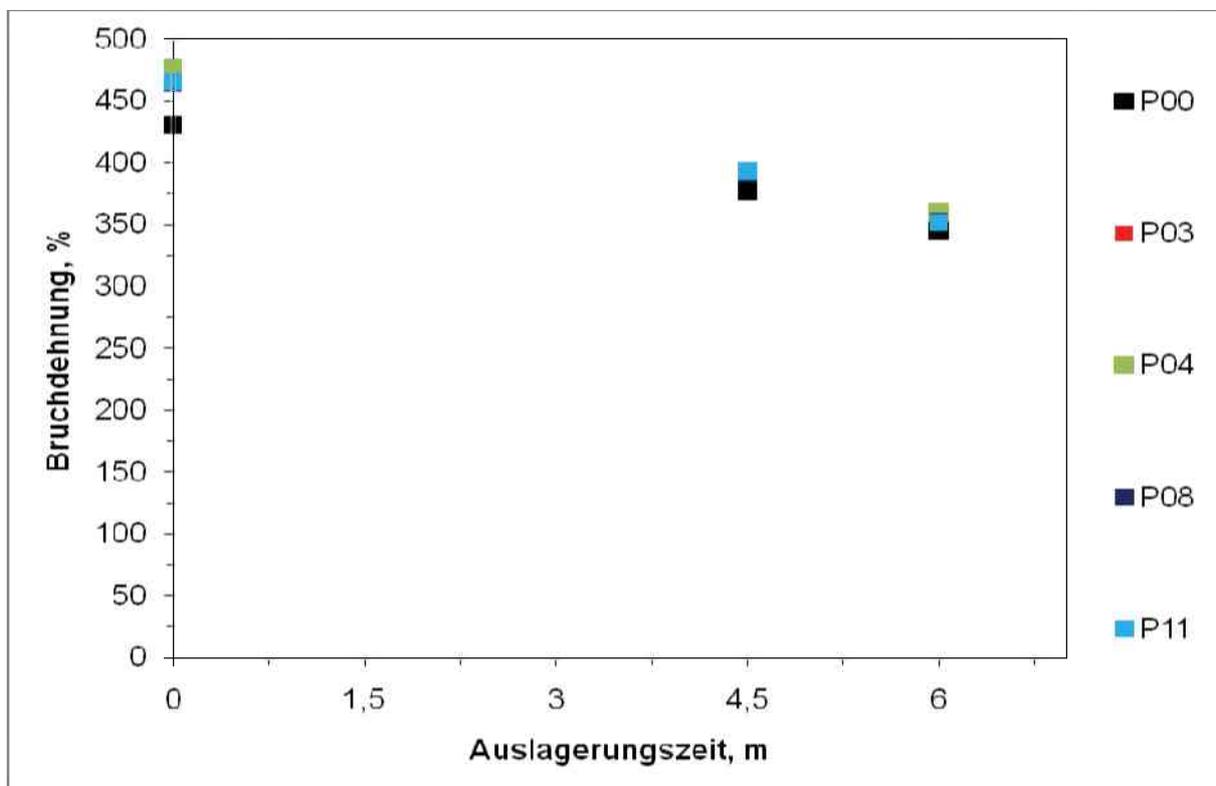
**Tabelle 17:** Bruchdehnungs- und Bruchspannungsmittelwerte bei 135°C für unterschiedliche Auslagerungszeiten.

	Nullprobe		1,5 Monate		4,5 Monate		6 Monate	
	$\varepsilon_b$ [%]	$\sigma_b$ [MPa]						
P00	431	40,3	354	38,7	330	36,7	165	33
P01	459	41,8	378	40,4	349	36,8	323	33,5
P02	478	41,2	385	39,1	358	36,5	290	30,4
P03	468	41,3	364	37,6	330	35	218	35,2
P04	476	42,1	382	39,4	340	34,8	156	29,3
P05	465	42,3	378	38,9	361	36,7	328	33,3
P06	469	42	376	37,2	346	34,9	334	33,6
P07	471	40,5	400	37,3	373	36,7	323	31,9
P08	465	42,3	376	36,8	370	37	306	33,4
P09	467	40,6	392	37,5	378	37,4	304	32,1
P10	486	42,8	376	37,1	389	38,5	343	35,2
P11	466	40,9	375	39,3	384	37,6	329	32,5
P12	475	42,1	380	37,1	369	36,9	334	34,6

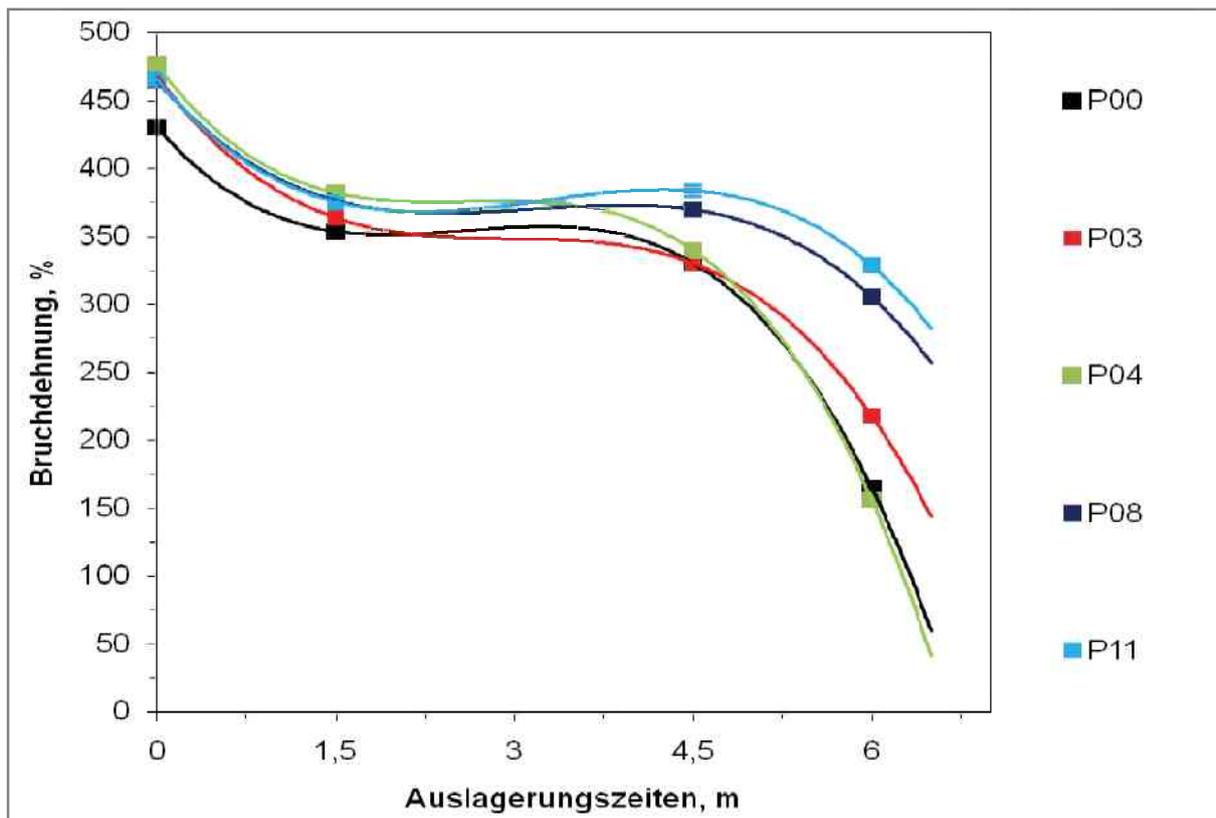
Die Gegenüberstellung der Bruchdehnungswerte verdeutlicht, dass der Einfluss bei 115°C und 125°C Luftlagerung relativ gering ist und sich auf eine geringe Absenkung der Bruchdehnung und Bruchspannung beschränkt. Der Abfall der Bruchspannung dürfte vermutlich ein Anzeichen für physikalische Alterung sein und ist nur geringfügig temperaturabhängig. Größere Effekte sind bei 135°C-Luftauslagerung beobachtbar (s. Abb. 4.26). Insbesondere die Stabilisatormischungen P00, P03 und P04 zeigten eine signifikante Versprödung, wobei einzelne Probekörper nicht mehr eingespannt und geprüft werden konnten.



**Abb. 4.24:** Bruchdehnung als Funktion der Auslagerungszeit bei 115°C für die Proben P00, P03, P04, P08 und P11.



**Abb. 4.25:** Bruchdehnung als Funktion der Auslagerungszeit bei 125°C für die Proben P00, P03, P04, P08 und P11.



**Abb. 4.26:** Bruchdehnung als Funktion der Auslagerungszeit bei 135°C für die Proben P00, P03, P04, P08 und P11.

## 4.2 Auslagerung in Wasser

### 4.2.1 Visuelle Charakterisierung

Gleich wie bei den Auslagerungen in Luft, wurden auch die in Wasser ausgelagerten Prüfkörper nach Beendigung der Exposition visuell charakterisiert. Bei den Prüfkörpern wurden leichte Verformungen, Verfärbungen, Ausblühungen und Verkrustungen an den Oberflächen festgestellt. Die Abdrücke der Befestigungsklammern waren an allen ausgelagerten Prüfkörpern zu finden. Leichte Verformungen traten ebenfalls an allen Stabilisatormischungen auf, wobei die Verformungen nicht sehr schwerwiegend waren und zu keinen Problemen bei der Einspannung für den Zugversuch führten. Am auffälligsten bei den in Wasser ausgelagerten Formulierungen waren die Verkrustungen und Ausblühungen an der Oberfläche (s. Abb. 4.18). Die Ausbildung der gelben Ausblühungen war bei den Formulierungen P03 und P04, nach der Auslagerungsdauer von 6 Monaten bei 135°C, sehr stark. Die Ausblühungen waren über den ganzen Prüfkörper verteilt und konnte bei Berührung gefühlt werden. Grund für das Auftreten dieser Erscheinung dürfte die Migration und der Verlust von spezifischen

Stabilisatoren sein. Bei der Auslagerung in Wasser kam es zu keiner Beschädigung oder Zerstörung der Prüfkörper.



**Abb. 4.27:** In Wasser ausgelagerter Prüfkörper P03 nach 6 Monaten bei 135°C.

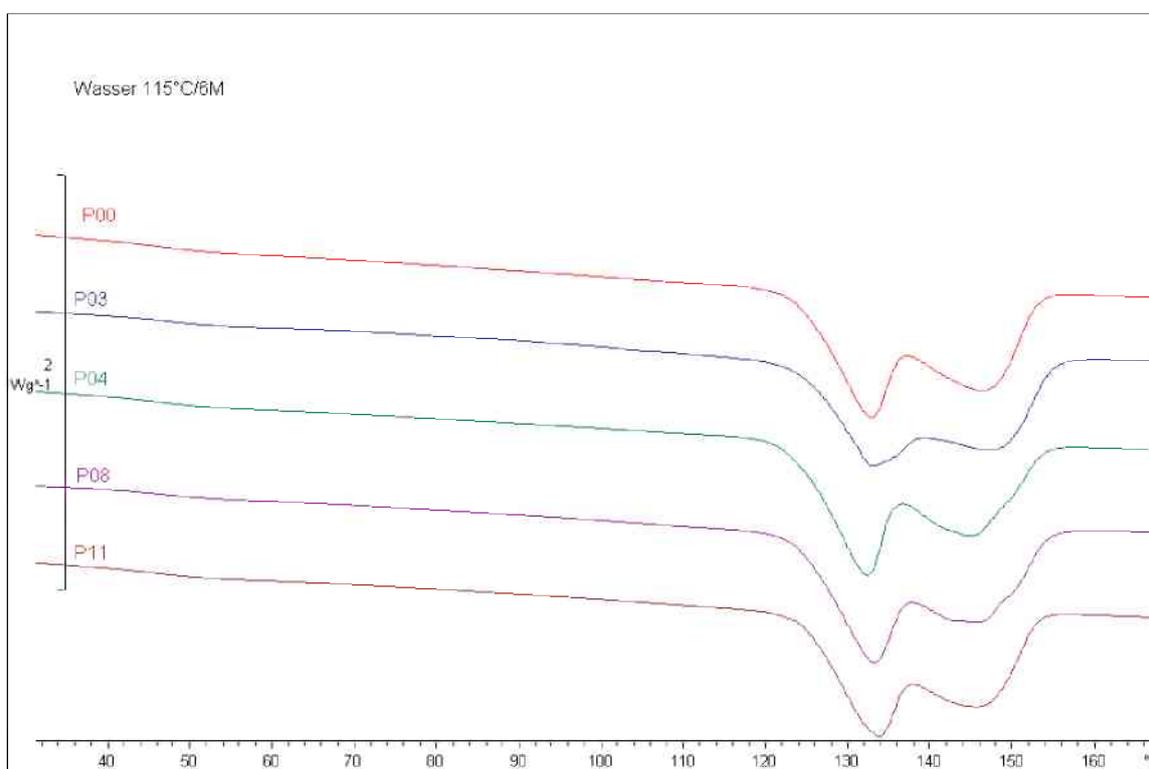
#### 4.2.2 Differentialthermoanalyse

##### Auslagerung bei 115°C

Die Auslagerungszeit bei Wasser wurde mit 4,5 und 6 Monaten ausgewählt. Bei den aufgenommenen Kurven wurden zuerst wieder nur die ersten Läufe betrachtet, um eine etwaige Verschiebung der Peaktemperatur eruieren zu können. Es lässt sich feststellen, dass auch nach den Auslagerung über 6 Monate noch immer Peak 1 und Peak 2 detektierbar sind (s. Abb. 4.28). Bei den Peaktemperaturen lassen sich nur geringfügige Verschiebungen feststellen (s. Tabelle 18). Bei der genaueren Betrachtung der einzelnen Werte fällt auf, dass es keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Compounds gibt und somit der Einfluss der unterschiedlichen Stabilisatoren bei der Wasserauslagerung bei 115°C zu vernachlässigen ist. Auf die Stabilisatorkonzentration können mit diesen Ergebnissen keine Rückschlüsse gemacht werden, weil alle Compounds mit dem gleichen Mengenanteil additiviert wurden.

**Tabelle 18:** Schmelzpeaktemperatur der untersuchten Compounds P00, P03, P04, P08 und P11 für die Nullproben und nach Wasserlagerung bei 115°C für 4,5 und 6 Monate.

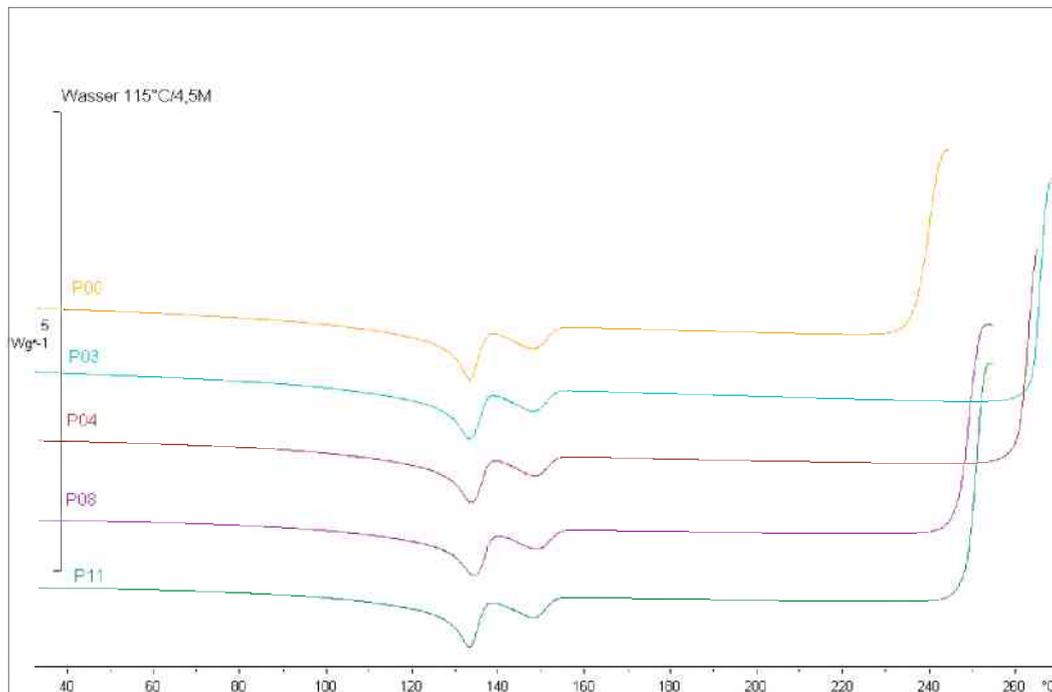
	Nullprobe		4,5 Monate		6 Monate	
	$T_{p1}$ [°C]	$T_{p2}$ [°C]	$T_{p1}$ [°C]	$T_{p2}$ [°C]	$T_{p1}$ [°C]	$T_{p2}$ [°C]
	Peak 1	Peak 2	Peak 1	Peak 2	Peak 1	Peak 2
P00	131	148	134	148	132	147
P03	132	147	134	148	132	148
P04	130	147	133	148	132	145
P08	131	147	133	151	133	147
P11	132	148	134	148	133	147



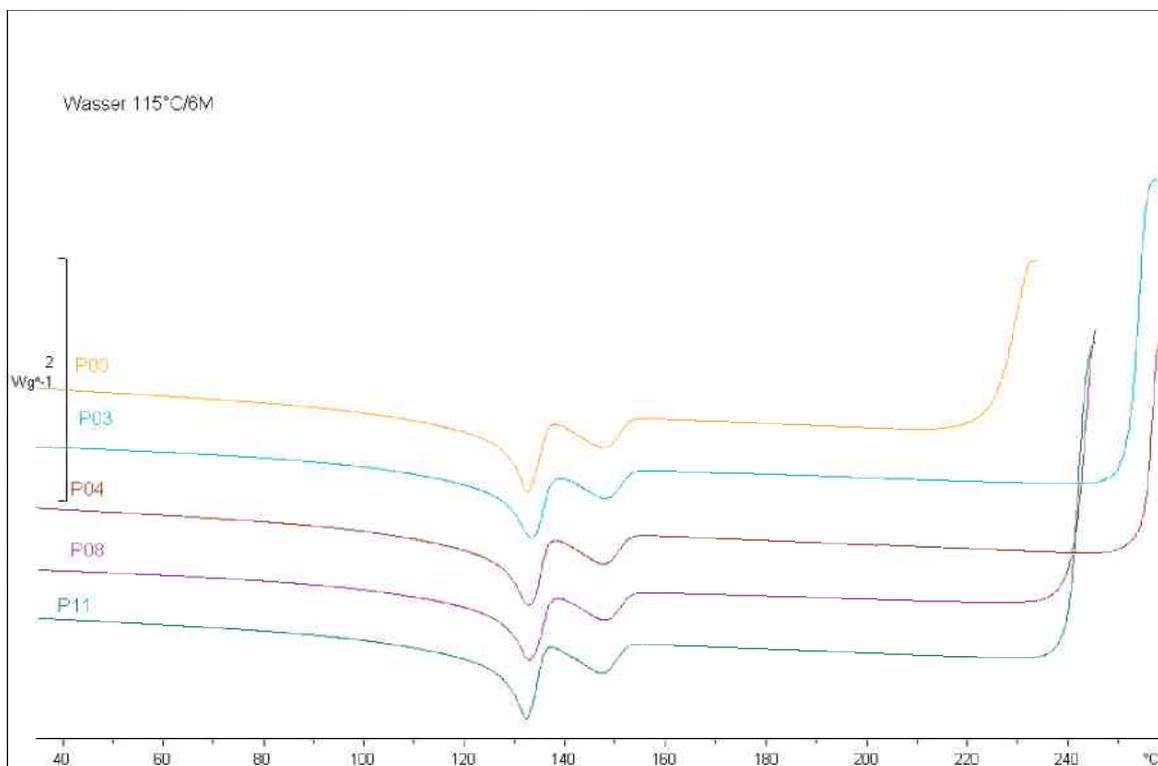
**Abb. 4.28:** DTA Kurven (1. Aufheizen) der bei 115°C für 6 Monate in Wasser gelagerten Polyolefin Compounds P00, P03, P04, P08, P11.

Der Einfluss der Auslagerung auf die Oxidationstemperatur ist vor allem bei P00 sehr beträchtlich (s. Abb. 4.29 und Abb. 4.30). Auch bei allen anderen Stabilisatormischungen ist ein Abfall ersichtlich (s. Tabelle 19). Wobei von den stabilisierten Compounds die Compounds P08 und P11 um 10°C niedrigere Oxidationstemperaturen nach 6 monatiger Wasserauslagerung bei 115°C aufweisen als P03 und P04. Die Compounds P08 und P11 wurden mit AO2 additiviert. Die deutlich niedrigeren Oxida-

tionstemperaturen nach den Wasserauslagerungen könnten auf eine geringere Auslaugstabilität dieses Stabilisators hinweisen.



**Abb. 4.29:** DTA-Kurven mit Oxidationsbereich der bei 115°C für 4,5 Monate in Wasser gelagerten Polyolefincompounds P00, P03, P04, P08, P11.



**Abb. 4.30:** DTA-Kurven mit Oxidationsbereich der bei 115°C für 6 Monate in Wasser gelagerten Polyolefincompounds P00, P03, P04, P08, P11.

**Tabelle 19:** Oxidationstemperaturen der untersuchten Compounds P00, P03, P04, P08 und P11 für die Nullproben und nach Wasserlagerung bei 115°C für 4,5 und 6 Monate.

	Nullprobe	4,5 Monate	6 Monate
	T <sub>ox</sub> [°C]	T <sub>ox</sub> [°C]	T <sub>ox</sub> [°C]
P00	267	235	225
P03	282	264	252
P04	282	260	254
P08	277	246	241
P11	275	248	240

### Auslagerungen bei 125°C

Die Stabilisatormischungen wurden bei 125°C über eine Dauer von 4,5 und 6 Monaten ausgelagert. Wie aus der Tabelle 20 herausgelesen werden kann, kommt es durch die Auslagerungen zu einer Verschiebung der Peaktemperaturen und es wird wiederum nur mehr Peak 2 aufgezeichnet (s. Abb. 4.31) was wiederum für ein Auftreten von physikalischer Alterung spricht. Eine Temperaturverschiebung des Peak 2 konnte ebenso wie ein signifikanter Unterschied in der Peaktemperatur abhängig von den verwendeten Stabilisatoren nicht festgestellt werden.

**Tabelle 20:** Schmelzpeaktemperatur der untersuchten Compounds P00, P03, P04, P08 und P11 für die Nullproben und nach Wasserlagerung bei 125°C für 4,5 und 6 Monate.

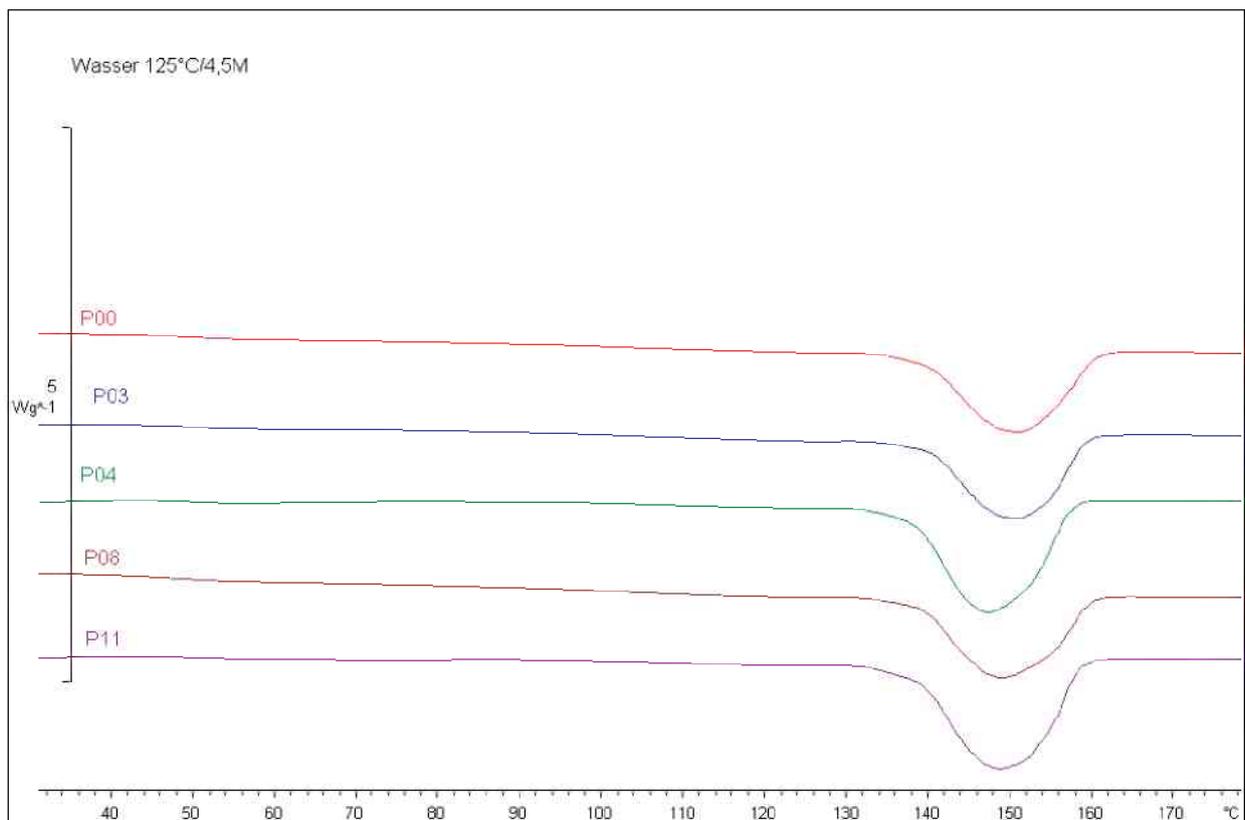
	Nullprobe		4,5 Monate		6 Monate	
	T <sub>p1</sub> [°C]	T <sub>p2</sub> [°C]	T <sub>p1</sub> [°C]	T <sub>p2</sub> [°C]	T <sub>p1</sub> [°C]	T <sub>p2</sub> [°C]
	Peak 1	Peak 2	Peak 1	Peak 2	Peak 1	Peak 2
P00	131	148	-	151	-	148
P03	132	147	-	151	-	149
P04	130	147	-	147	-	149
P08	131	147	-	149	-	148
P11	132	148	-	149	-	150

Bei der Betrachtung der Oxidationstemperaturen ist auffallend, dass es zu einer Absenkung kommt. Wie in Tabelle 21 zu sehen ist die Absenkung der Oxidationstemperatur im Zeitraum zwischen 4,5 und 6 Monaten jedoch nicht allzu groß.

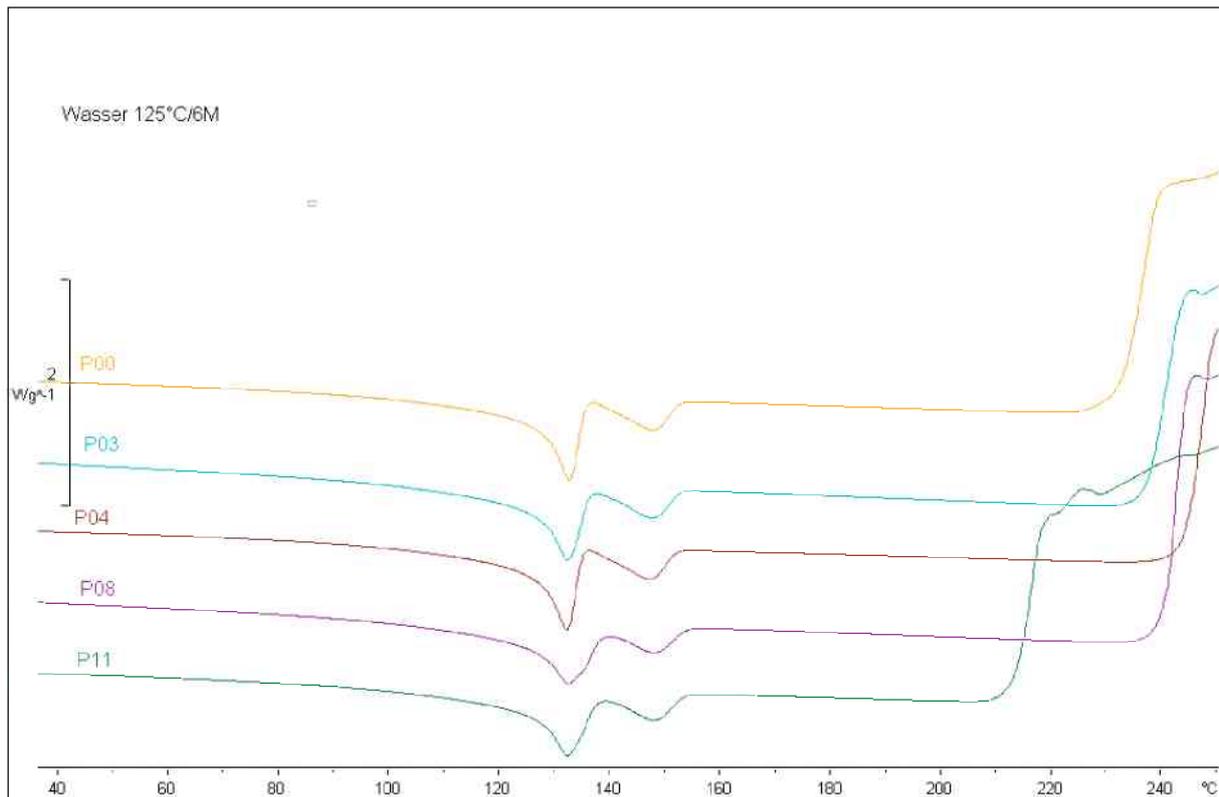
**Tabelle 21:** Oxidationstemperaturen der untersuchten Compounds P00, P03, P04, P08 und P11 für die Nullproben und nach Wasserlagerung bei 125°C für 4,5 und 6 Monate.

	Nullprobe	4,5 Monate	6 Monate
	T <sub>ox</sub> [°C]	T <sub>ox</sub> [°C]	T <sub>ox</sub> [°C]
P00	267	241	232
P03	282	242	237
P04	282	245	243
P08	277	246	240
P11	275	225	213

Auffällig bei der Analyse der Oxidationstemperaturen ist, dass diese bei der Stabilisatormischung P11 tiefer liegt als die der Referenzprobe P00 nach einer Auslagerung von 6 Monaten (s. Abb. 4.32). Bei den Compounds P03, P04 und P08 sind keine Unterschiede in der Oxidationstemperatur weder nach 4,5- noch nach 6-monatiger Wasserauslagerung zu erkennen



**Abb. 4.31:** DTA Kurven (1. Aufheizen) der bei 125°C für 4,5 Monate in Wasser gelagerten Polyolefin Compounds P00, P03, P04, P08, P11.



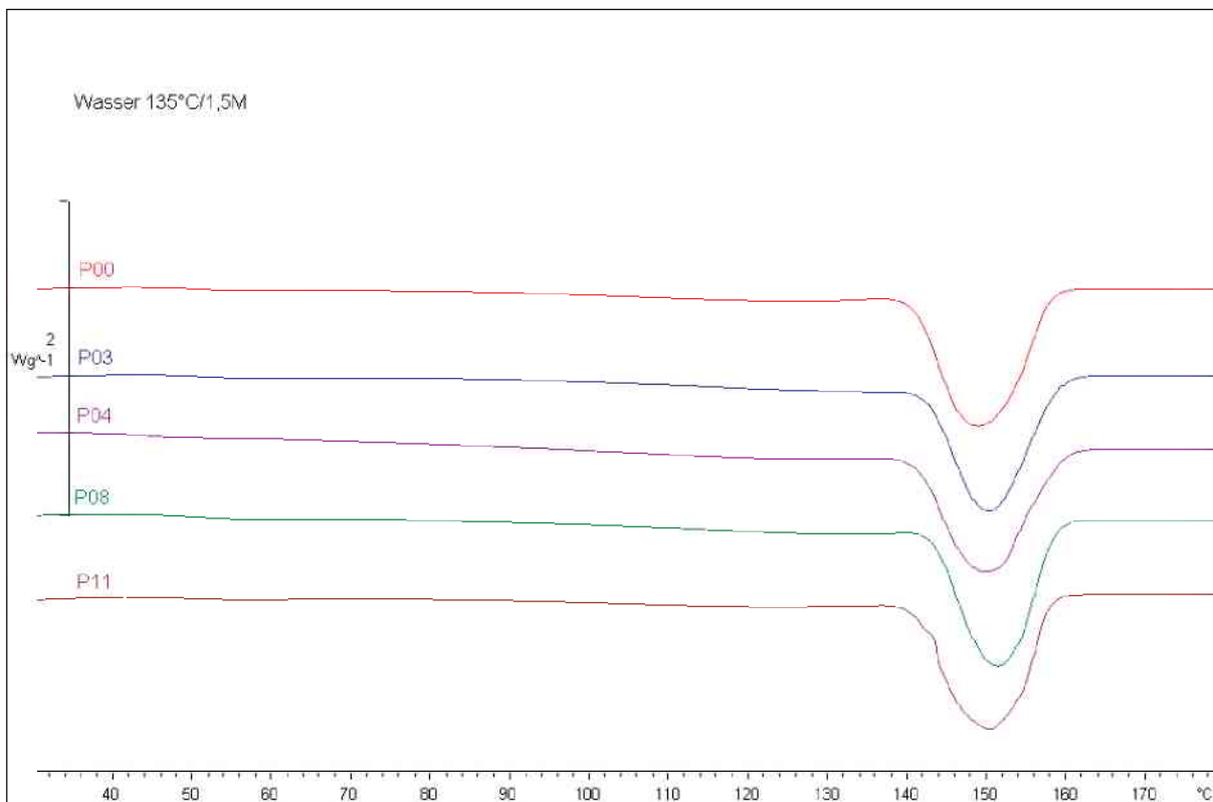
**Abb. 4.32:** DTA-Kurven mit Oxidationsbereich der bei 125°C für 6 Monate in Wasser gelagerten Polyolefincompounds P00, P03, P04, P08, P11.

#### Auslagerung bei 135°C

Der Auslagerungszeitraum bei 135°C wurde mit 1,5 Monaten und 6 Monaten festgelegt. Bei den Schmelzpeaktemperaturen, die in Tabelle 22 angeführt sind, ist auffallend, dass bereits ab der Dauer von 1,5 Monaten nur noch ein Peak vorhanden ist. Ein Anstieg der Peaktemperatur ist vor allem im Zeitraum zwischen 1,5 und 6 Monaten feststellbar. Zudem fällt auf, dass es zwischen den Stabilisatormischungen keine großen Unterschiede bei den Peaktemperaturen gibt (s. Abb. 4.35). Auffallend ist jedoch dass keine Unterschied bei der Oxidationstemperatur zwischen den stabilisierten Compounds und der unstabilisierten Referenzprobe auftreten.

**Tabelle 22:** Schmelzpeaktemperatur der untersuchten Compounds P00, P03, P04, P08 und P11 für die Nullproben und nach Wasserlagerung bei 135°C für 1,5 und 6 Monate.

	Nullprobe		1,5 Monate		6 Monate	
	T <sub>p1</sub> [°C] Peak 1	T <sub>p2</sub> [°C] Peak 2	T <sub>p1</sub> [°C] Peak 1	T <sub>p2</sub> [°C] Peak 2	T <sub>p1</sub> [°C] Peak 1	T <sub>p2</sub> [°C] Peak 2
P00	131	148	-	149	-	153
P03	132	147	-	149	-	153
P04	130	147	-	150	-	151
P08	131	147	-	151	-	152
P11	132	148	-	150	-	152

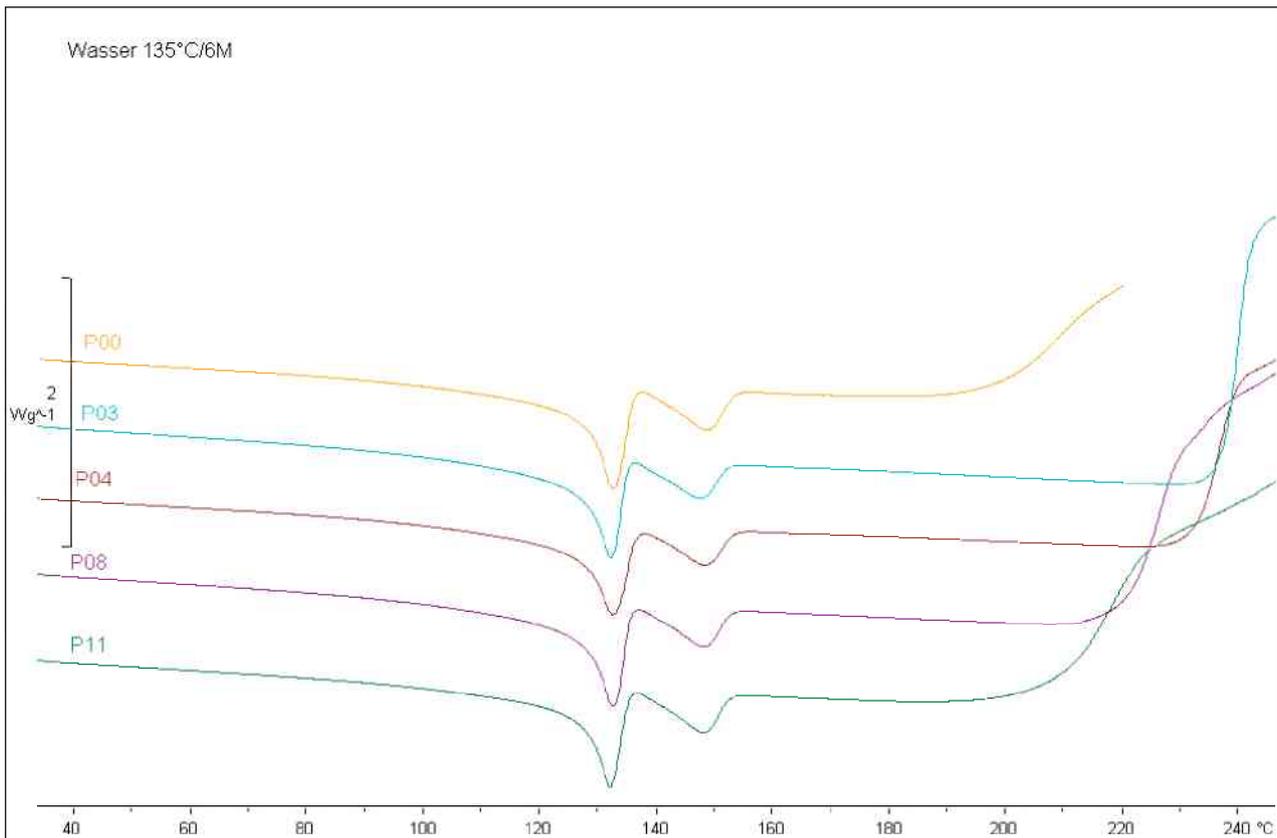


**Abb. 4.33:** DTA Kurven (1. Aufheizen) der bei 135°C für 1,5 Monate in Wasser gelagerten Polyolefin Compounds P00, P03, P04, P08, P11.

Deutlichere Unterschiede als bei den Schmelzetemperaturen gibt es bei den Oxidationstemperaturen (s. Tabelle 23). Auffällig ist hier der starke Abfall der Oxidationstemperatur der Mischung P11 nach der Auslagerung über 6 Monaten (s. Abb. 4.34). Ebenfalls kann beobachtet werden, dass die unstabilisierte Referenzprobe P00, anders als bei den Auslagerungen bei 115°C und 125°C, eine deutlich niedrigere Oxidationstemperatur als die stabilisierten Compounds aufweist. Die beiden Compounds P03 und P04, welche mit den Stabilisator AO1 additiviert wurden, wiesen nach 6-monatiger Wasserauslagerung die höchsten Oxidationstemperaturen auf. Das gleich wie P11 mit AO2 additivierte Compound P08 weist ebenfalls eine deutlich verringerte Oxidationstemperatur auf. Ein signifikanter Abfall der Oxidationstemperatur kann erst nach der Auslagerungsdauer von 6 Monaten festgestellt werden. Bei der Auslagerungsdauer von 1,5 Monaten, kommt es zwar zu einer Absenkung der Oxidationstemperatur, diese ist jedoch nicht signifikant, im Vergleich mit den Werten bei der Auslagerungsdauer von 6 Monaten. Zudem kann festgestellt werden, dass es nach der 1,5-monatigen Wasserauslagerung bei 135°C noch zu keinen Unterschieden zwischen den Stabilisatormischungen kommt und dass auch die unstabilisierte Referenzprobe noch keinen Unterschied zu den stabilisierten Compounds aufweist.

**Tabelle 23:** Oxidationstemperaturen der untersuchten Compounds P00, P03, P04, P08 und P11 für die Nullproben und nach Wasserlagerung bei 135°C für 1,5 und 6 Monate.

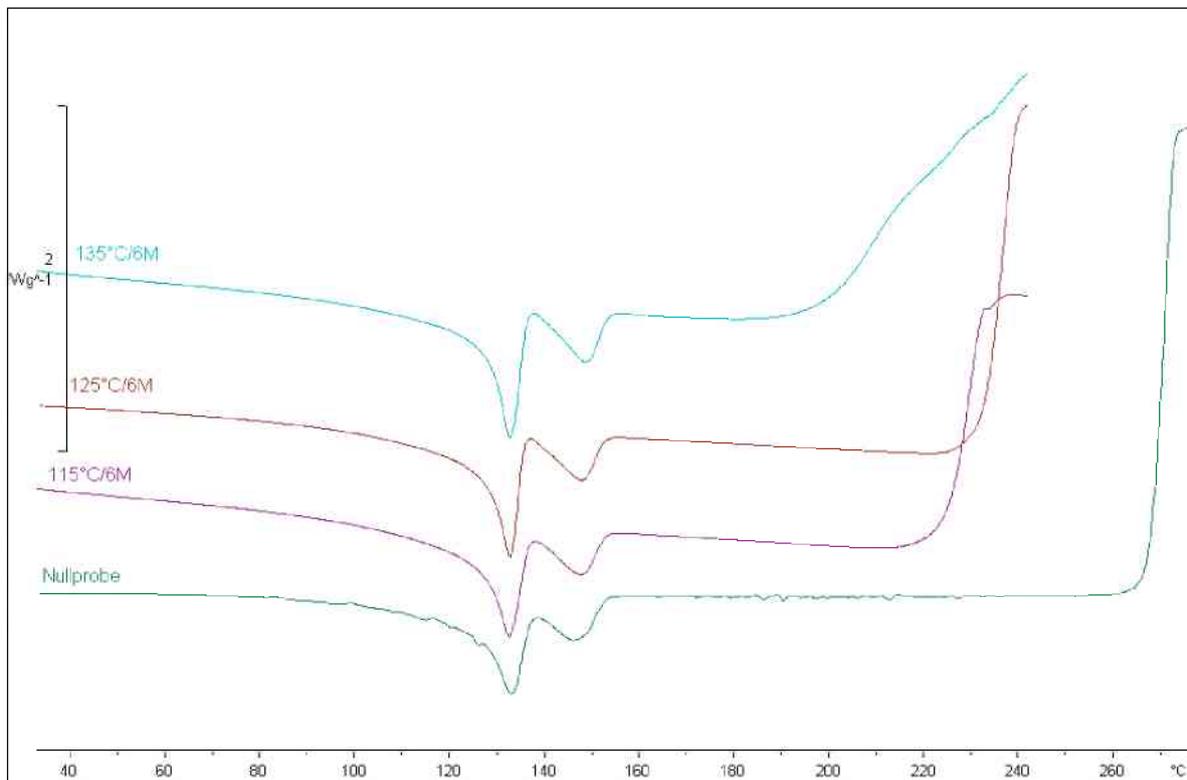
	Nullprobe	1,5 Monate	6 Monate
	T <sub>ox</sub> [°C]	T <sub>ox</sub> [°C]	T <sub>ox</sub> [°C]
P00	267	255	198
P03	282	254	237
P04	282	265	233
P08	277	255	220
P11	275	262	207



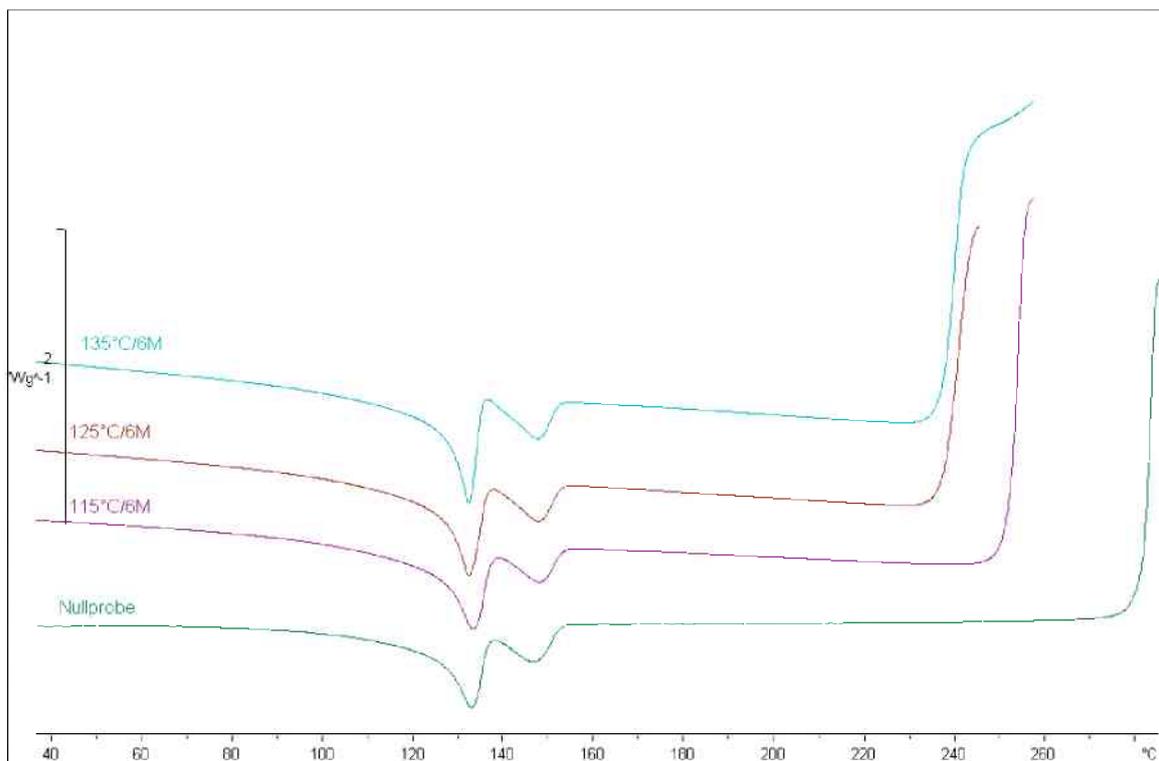
**Abb. 4.34:** DTA-Kurve mit Oxidationsbereich der bei 135°C für 6 Monate in Wasser gelagerten Polyolefincompounds P00, P03, P04, P08, P11.

Aus den gemessenen Werten lässt sich der Schluss ziehen, dass bei der Auslagerung in Wasser und 115°C Auslagerungstemperatur keine signifikante physikalische Alterung eintritt, weil hier nur eine minimale Verschiebung der Schmelztemperatur auftritt und beide Peaks detektiert werden. Bei der Auslagerung bei 125°C und 135°C wird nur mehr Peak 2 aufgezeichnet; allerdings sind auch hier keine signifikanten Unterschiede der Schmelztemperatur zwischen den einzelnen Mischungen feststellbar. Größerer Einfluss der Alterung zeichnet sich bei der Betrachtung der Oxidationstemperaturen ab (s. Abb. 4.35 bis Abb. 4.39).

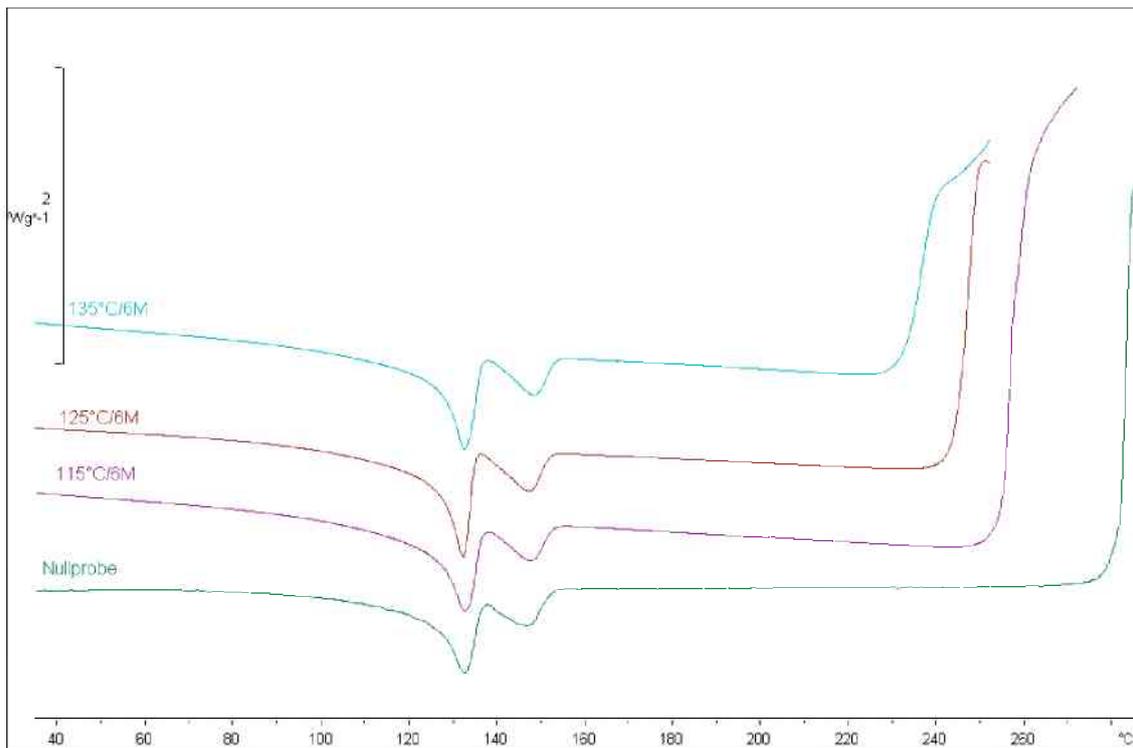
Beim Oxidationstemperaturenvergleich von P00 fällt vor allem die Erniedrigung bei der Wasserauslagerung bei 135°C über 6 Monaten auf und dass die Oxidationstemperatur bei der Auslagerung in 125°C höher ist als jene bei 115°C. Gleich wie bei P00 fällt bei P11 auf, dass ein signifikanter Abfall der Oxidationstemperatur bei der Auslagerung unter den Bedingungen 135°C für 6 Monate eintritt.



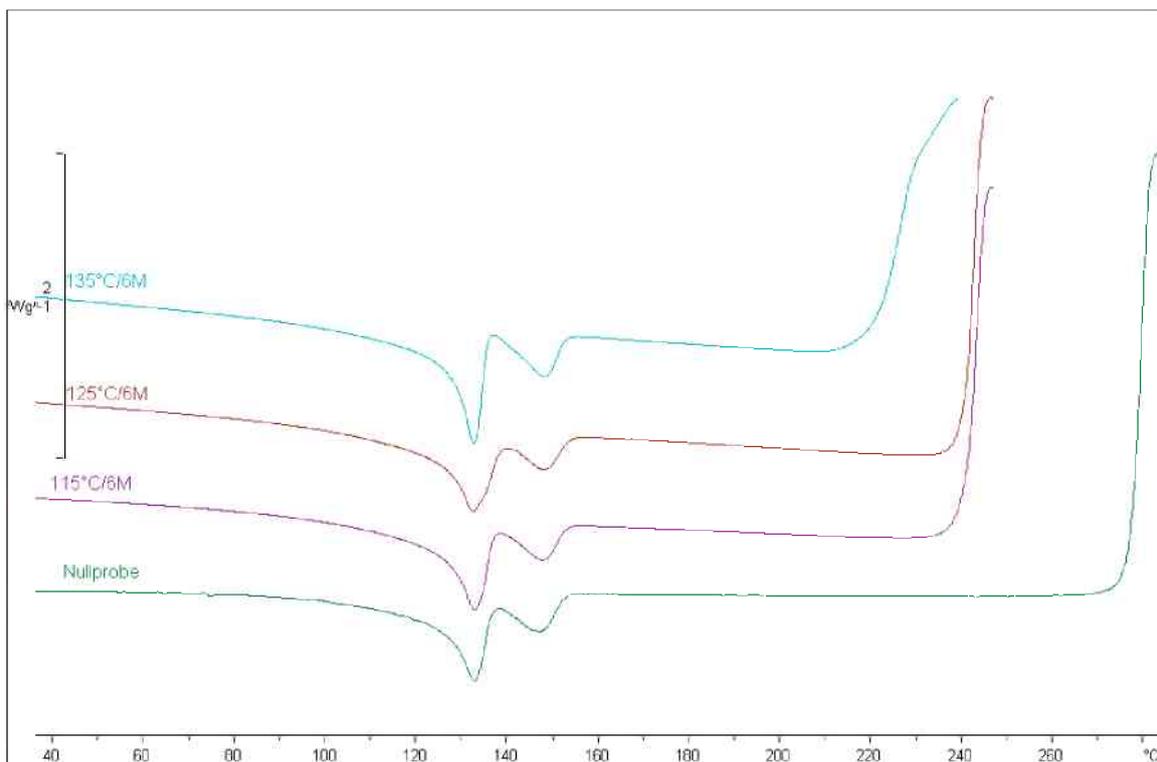
**Abb. 4.35:** DTA-Kurven (2.Aufheizen) der Referenzmischung P00 nach 6-monatiger Wasserlagerung für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.



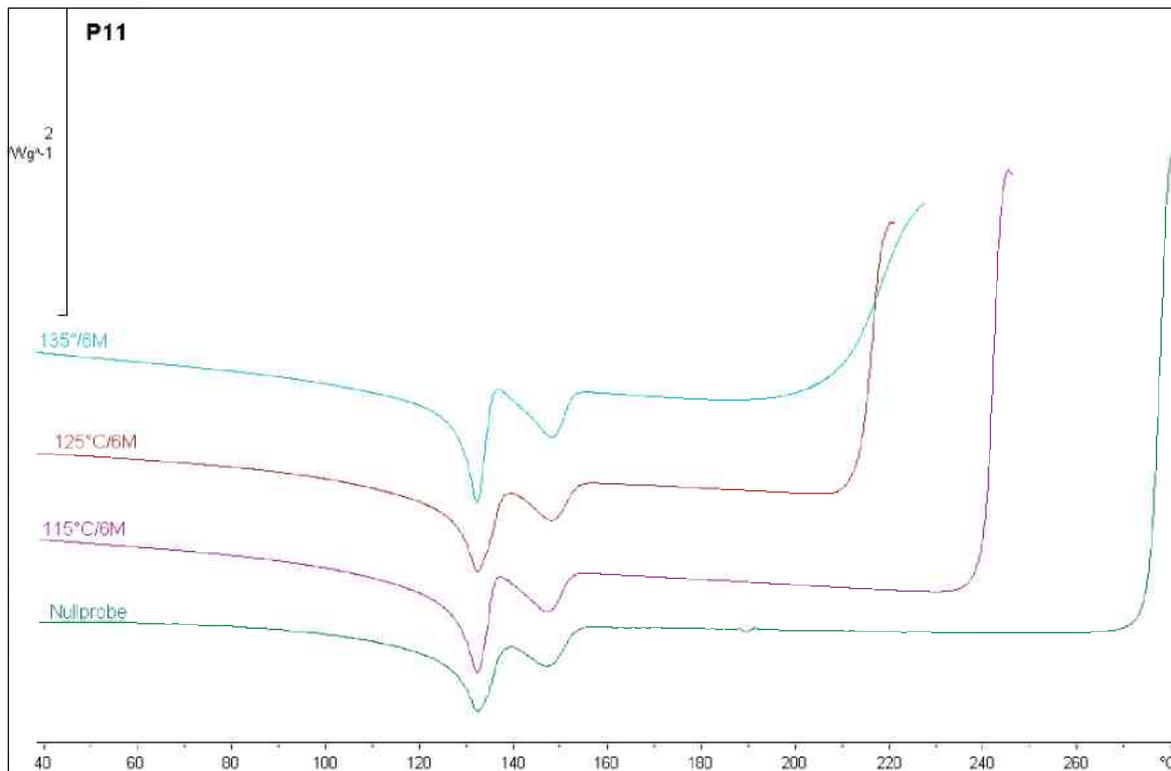
**Abb. 4.36:** DTA-Kurven (2.Aufheizen) der Referenzmischung P03 nach 6-monatiger Wasserlagerung für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.



**Abb. 4.37:** DTA-Kurven (2.Aufheizen) der Referenzmischung P04 nach 6-monatiger Wasserlagerung für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.

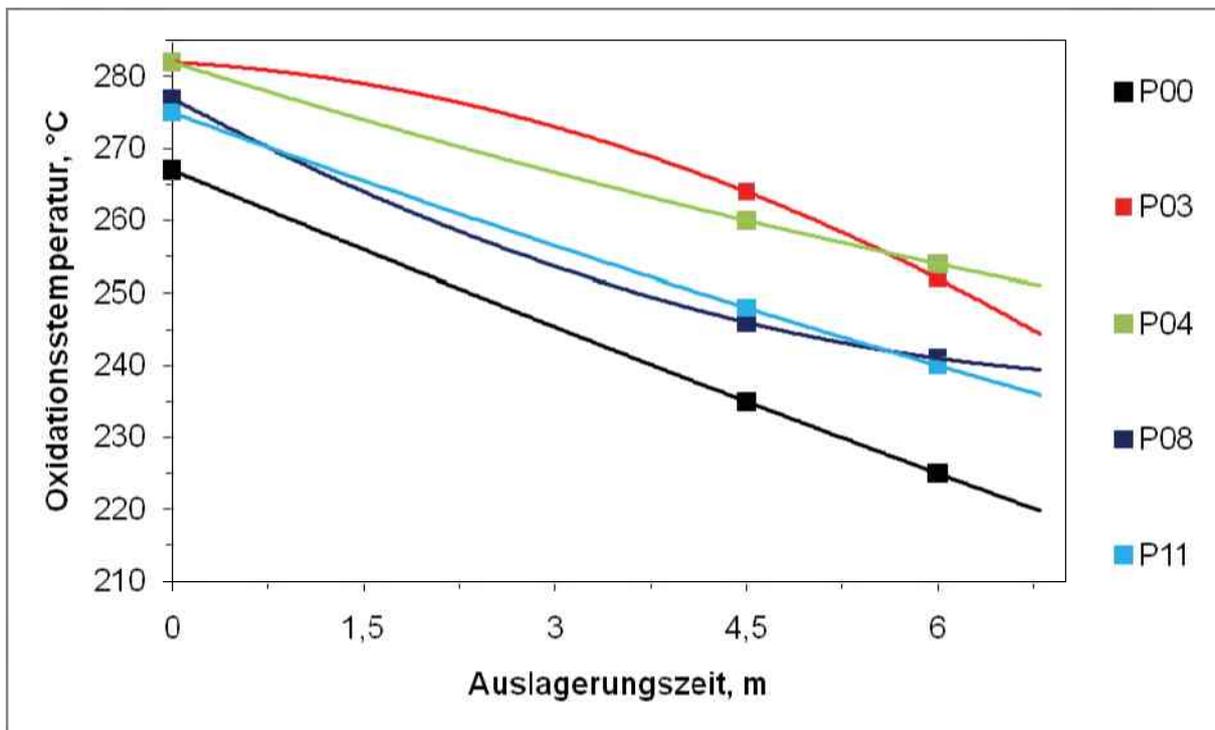


**Abb. 4.38:** DTA-Kurven (2.Aufheizen) der Referenzmischung P08 nach 6-monatiger Wasserlagerung für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.

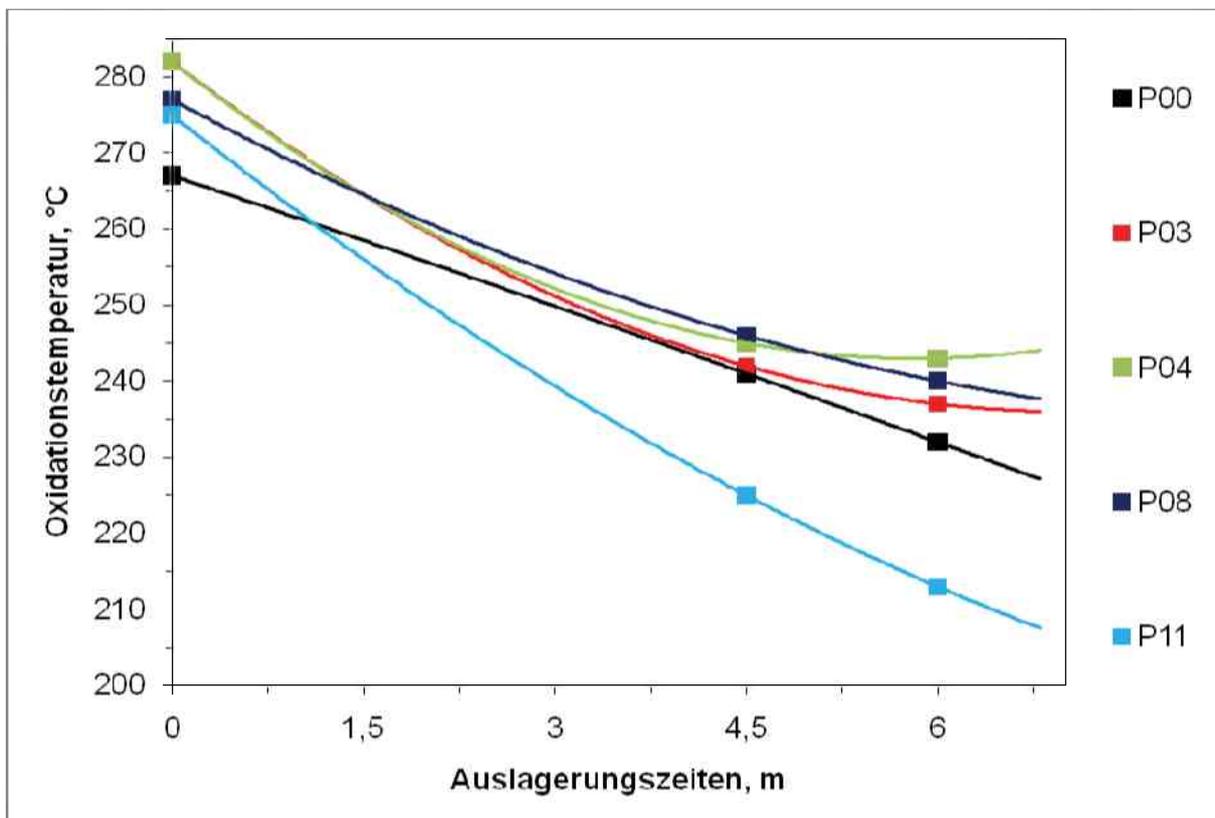


**Abb. 4.39:** DTA-Kurven (2.Aufheizen) der Referenzmischung P11 nach 6-monatiger Wasserlagerung für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.

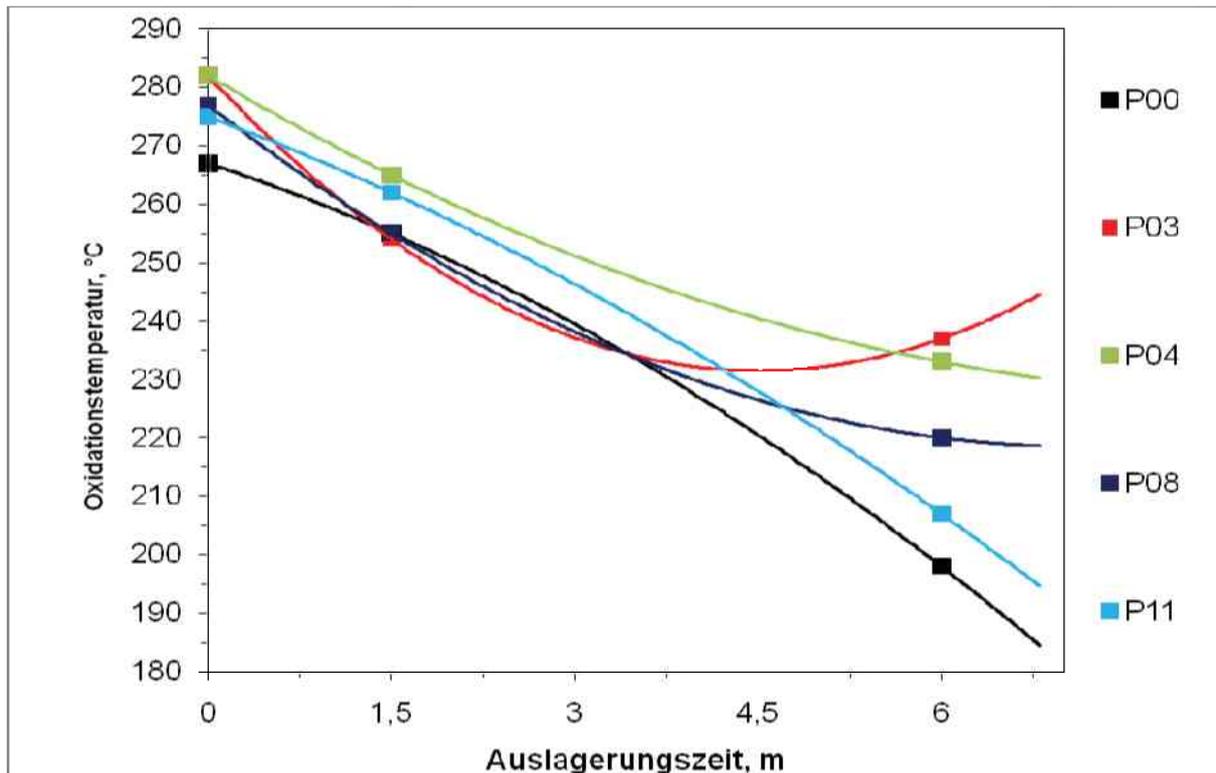
Aus den Diagrammen bei denen die Oxidationstemperatur als Funktion der Auslagerungszeit auftragen ist, lässt sich eine Reihung der einzelnen Stabilisatormischungen auf ihre Alterungsbeständigkeit erstellen (s. Abb. 4.40 bis Abb. 4.42). Bei der Auslagerung bei 115°C kann die Feststellung getätigt werden, dass P00 schlechter beständig ist als P08 und P11. Am besten schneiden bei diesen Bedingungen die Mischungen P03 und P04 ab. Bei 125°C Auslagerungstemperatur fällt auf, dass P11 ein wesentlich schlechteres Alterungsverhalten aufweist als die anderen Mischungen. Unter Wassereinfluss und 135°C zeigen P11 und P00 das empfindlichste Verhalten gegenüber Alterung. Die Mischungen P03 und P04 weisen hier die höchsten Oxidationstemperaturen auf.



**Abb. 4.40:** Oxidationstemperaturen der Proben P00, P03, P04, P08, P11 als Funktion der Auslagerungszeit in Wasser bei 115°C.



**Abb. 4.41:** Oxidationstemperaturen der Proben P00, P03, P04, P08, P11 als Funktion der Auslagerungszeit in Wasser bei 125°C.

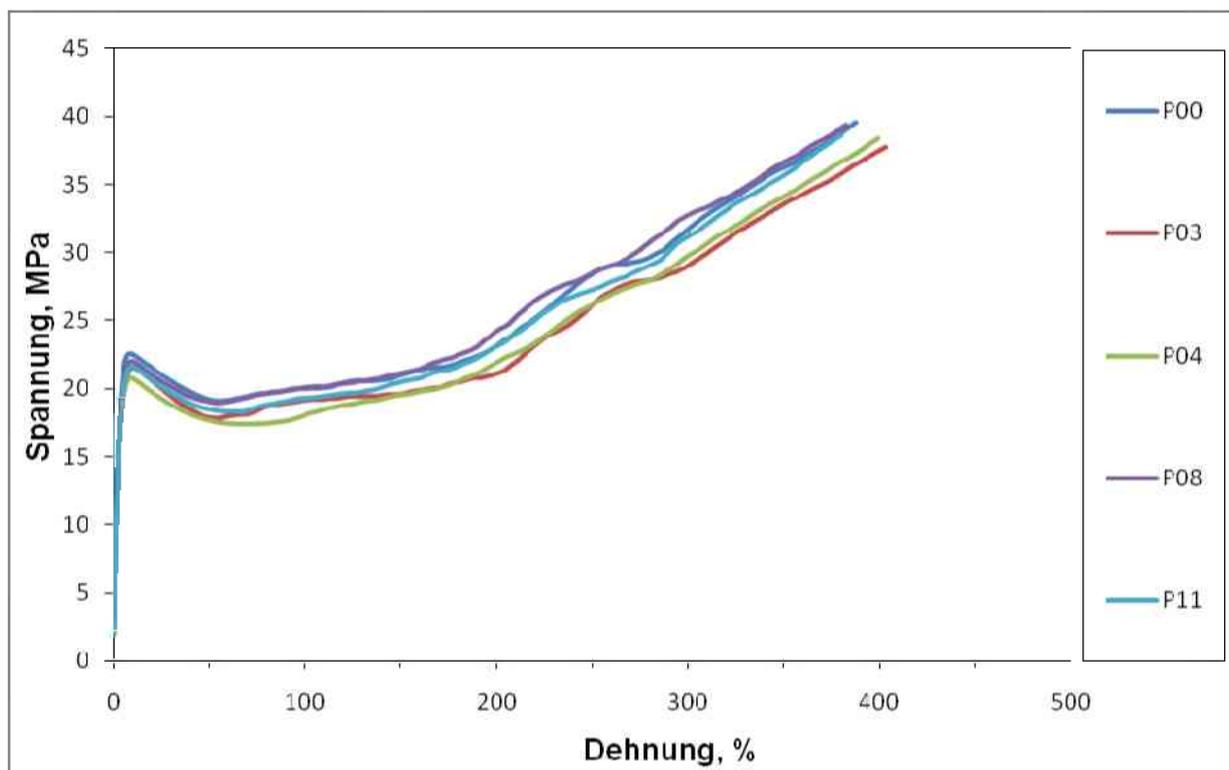


**Abb. 4.42:** Oxidationstemperaturen der Proben P00, P03, P04, P08, P11 als Funktion der Auslagerungszeit in Wasser bei 135°C.

#### 4.2.3 Einfluss der Alterung auf die mechanischen Kennwerte

##### Auslagerung bei 115°C

Bei der Betrachtung der durch den einachsigen Zugversuch, nach Ablauf der Auslagerungszeit bei 115°C gemessenen Werte ist ersichtlich, dass es zu einem Abfall der Bruchspannung und der Bruchdehnung kommt. Die errechneten Mittelwerte sind in Tabelle 24 dargelegt. Es können keine großen Unterschiede zwischen den einzelnen Compounds festgestellt werden (s. Abb. 4.43).



**Abb. 4.43:** Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Proben P00, P03, P04, P08 und P11 nach 115°C Wasserlagerung für 6 Monate.

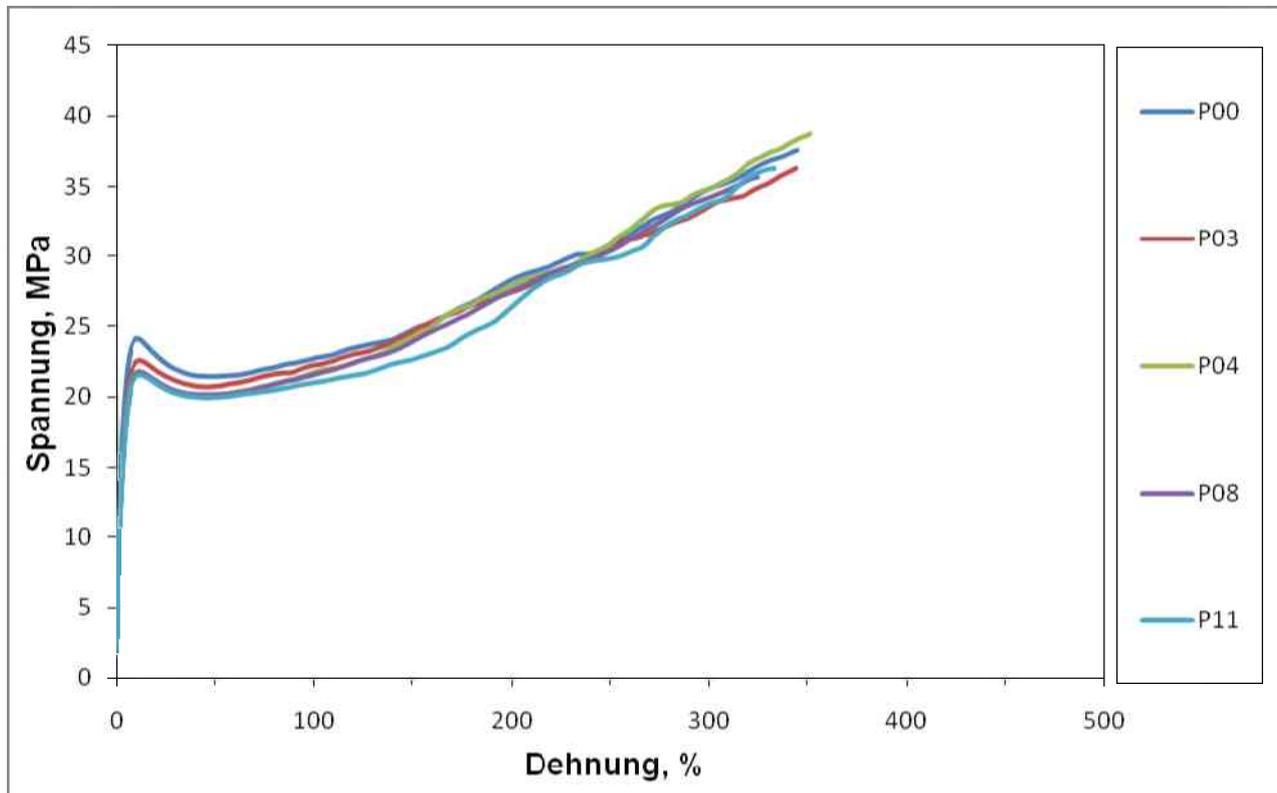
**Tabelle 24:** Bruchdehnungs- und Bruchspannungsmittelwerte bei 115°C in Wasser für unterschiedliche Auslagerungszeiten.

	Nullprobe		4,5 Monate		6 Monate	
	$\varepsilon_b$ [%]	$\sigma_b$ [MPa]	$\varepsilon_b$ [%]	$\sigma_b$ [MPa]	$\varepsilon_b$ [%]	$\sigma_b$ [MPa]
P00	431	40,3	404	43,1	389	39,8
P03	468	41,3	392	39,8	393	38,7
P04	476	42,1	384	40,1	399	38,6
P08	465	42,3	389	40,3	379	38,9
P11	466	40,9	360	38,7	376	37,9

#### Auslagerung bei 125°C

Wie bereits bei den Ergebnissen der Auslagerung bei 115°C, zeigt sich hier auch der Abfall der Bruchspannung und der Bruchdehnung. Der Abfall ist hier etwas deutlicher ausgeprägt, wie aus den Mittelwerten der Tabelle 25 entnommen werden kann. Doch der Abfall ist noch so gering, dass noch nicht von Alterungsvorgängen gesprochen werden kann. Es ergibt sich auch noch kein gravierender Unterschiede zwischen den Compounds (s. Abb. 4.44). Auffällig ist jedoch dass die unstabilierte Referenzprobe P00 die größte Bruchspannung nach der Wasserauslagerung bei 125° für 6 Monate

aufweist. Weiters ist bemerkbar, dass sich die Bruchspannungswerte des Compounds P03 nach der 6-monatigen Auslagerung nur sehr gering von der Bruchdehnung bei 4,5-monatiger Auslagerung unterscheiden, bzw. die gemessenen Werte fast ident sind. Wogegen die Werte der anderen Compounds sich zwischen den Auslagerungstemperaturen um bis zu 3 MPa unterscheiden.



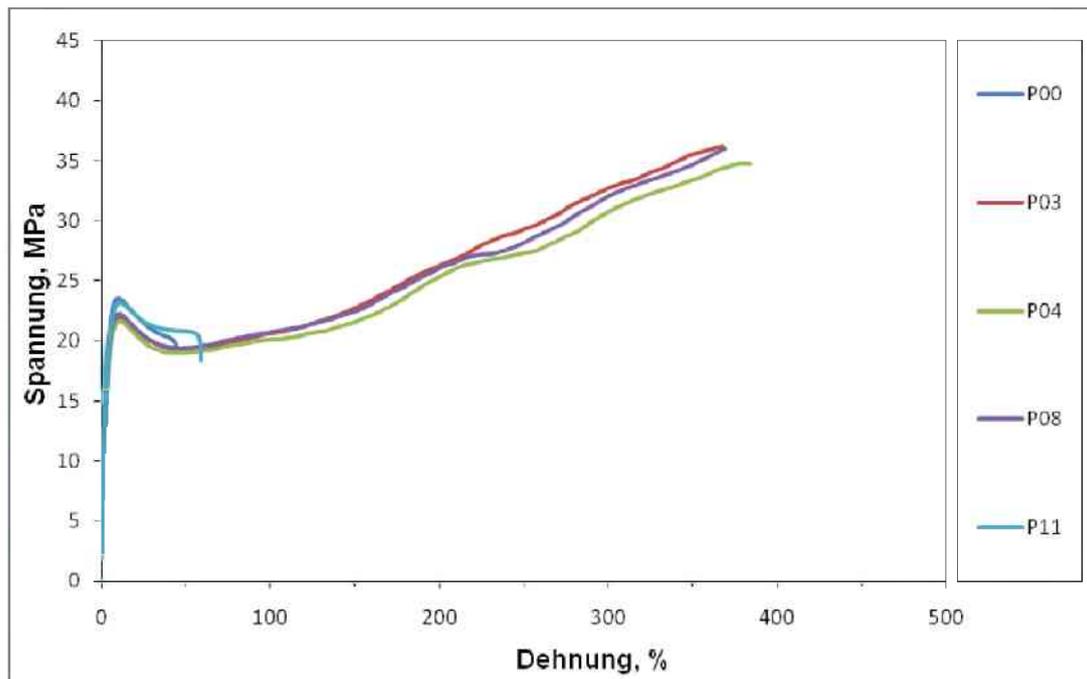
**Abb. 4.44:** Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Proben P00, P03, P04, P08 und P11 nach 125°C Wasserlagerung für 6 Monate.

**Tabelle 25:** Bruchdehnungs- und Bruchspannungsmittelwerte bei 125°C in Wasser für unterschiedliche Auslagerungszeiten.

	Nullprobe		4,5 Monate		6 Monate	
	$\varepsilon_b$ [%]	$\sigma_b$ [MPa]	$\varepsilon_b$ [%]	$\sigma_b$ [MPa]	$\varepsilon_b$ [%]	$\sigma_b$ [MPa]
P00	431	40,3	348	40	354	38,4
P03	468	41,3	333	37,6	357	37,3
P04	476	42,1	351	38,8	332	35,9
P08	465	42,3	364	40,8	334	36,5
P11	466	40,9	362	38,5	343	35,8

Auslagerung bei 135°C

Die Auslagerungszeiten bei der Wasserauslagerung wurden mit 1,5 und 6 Monaten gewählt. Bei den Ergebnissen der Messungen nach der Auslagerungszeit von 1,5 Monaten zeichnete sich, wie bereits zuvor bei den niedrigeren Temperaturen, ein leichter Abfall der Bruchspannung und der Bruchdehnung ab. Bei den Ergebnissen nach der Auslagerungszeit von 6 Monaten, bot sich ein anderes Bild. Wie der Tabelle 26 entnommen werden kann, kam es bei den Compounds P00 und P11 zu einem gravierenden Abfall der Bruchspannung und Bruchdehnung (s. Abb. 4.45). Der Abfall der Bruchdehnung weist für diese auf eine sehr weit fortgeschrittene Alterung hin.



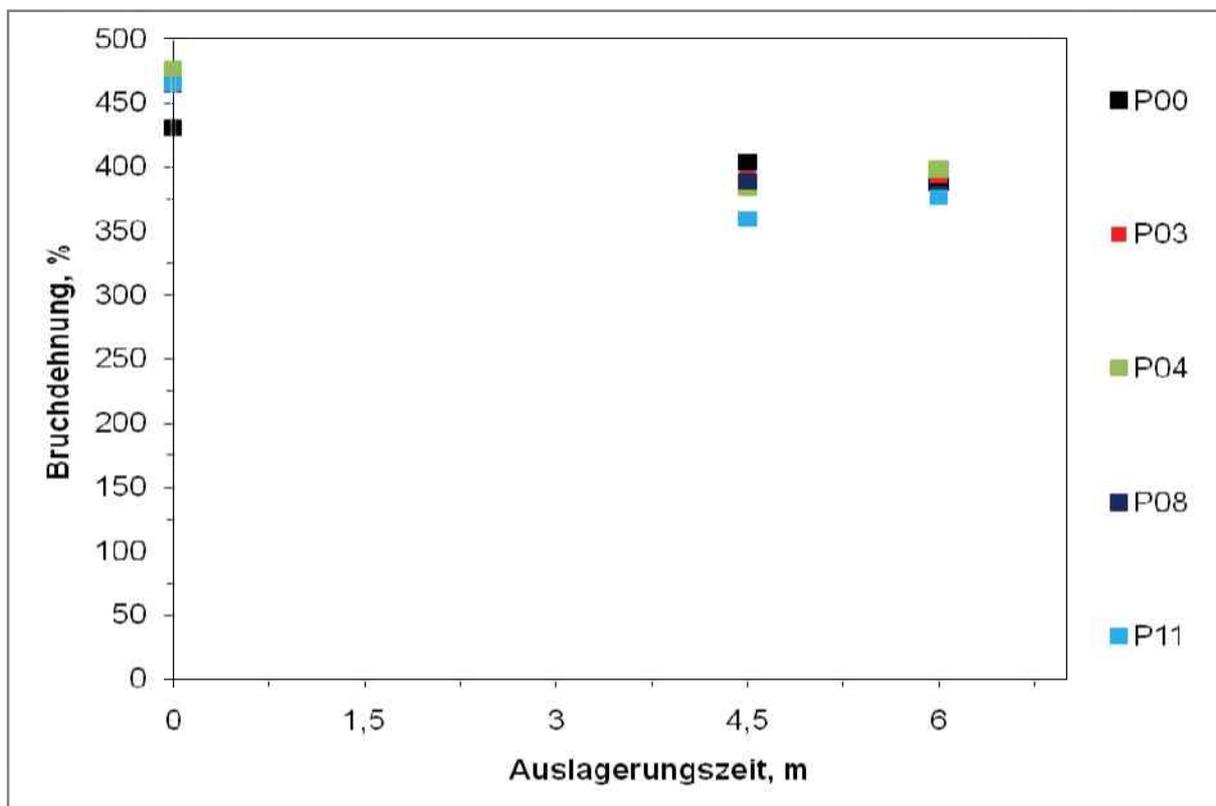
**Abb. 4.45:** Spannungs/Dehnungs-Diagramme der Proben P00, P03, P04, P08 und P11 nach 135°C Wasserlagerung für 6 Monate.

**Tabelle 26:** Bruchdehnungs- und Bruchspannungsmittelwerte bei 135°C in Wasser für unterschiedliche Auslagerungszeiten.

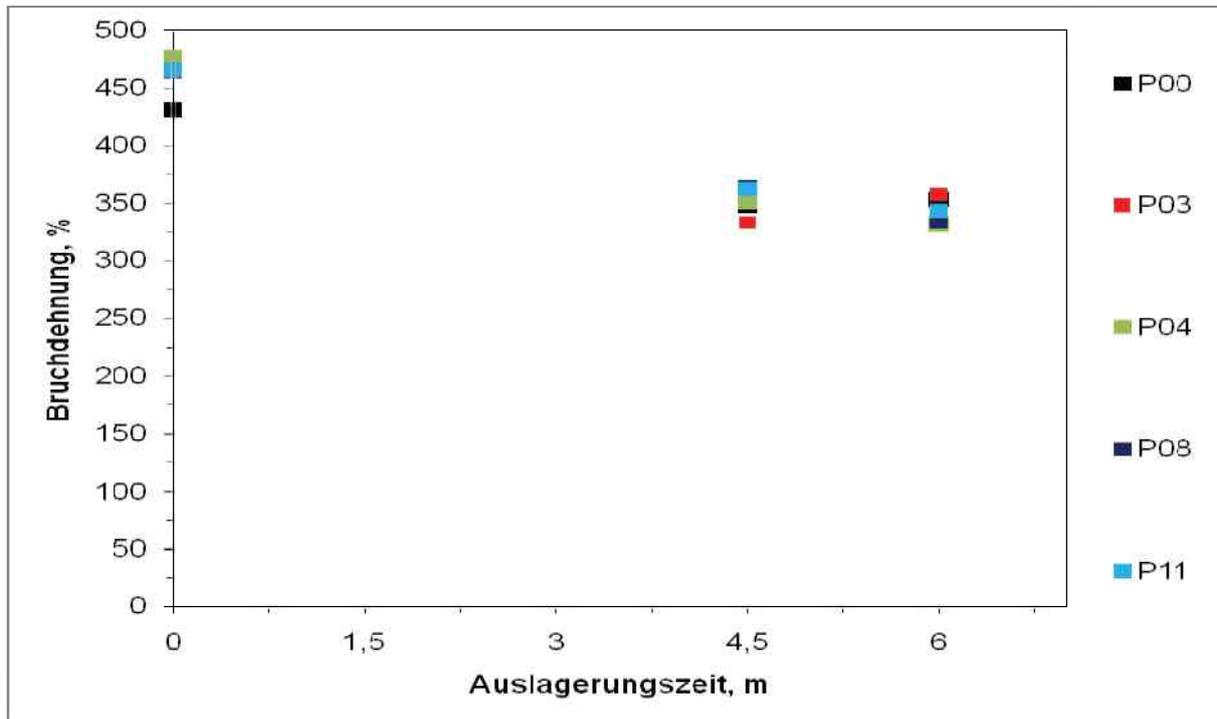
	Nullprobe		1,5 Monate		6 Monate	
	$\varepsilon_b$ [%]	$\sigma_b$ [MPa]	$\varepsilon_b$ [%]	$\sigma_b$ [MPa]	$\varepsilon_b$ [%]	$\sigma_b$ [MPa]
P00	431	40,3	359	39,8	32	16,6
P03	468	41,3	355	38,3	348	34,5
P04	476	42,1	374	39	354	34,4
P08	465	42,3	371	39,2	361	35,5
P11	466	40,9	349	37,8	64	18,8

Auffallend ist wiederum, dass der Abfall erst nach der Auslagerungszeit länger als 1,5 Monaten groß ist. Bei der Betrachtung der gemessenen Werte nach der 1,5-monatigen Auslagerung ist bemerkbar, dass es noch keinen Unterschied zwischen den einzelnen Compounds gibt und auch die unstabilisierte Referenzprobe in etwa die gleiche Bruchdehnung aufzeigt wie die stabilisierten Proben. Nach 6-monatiger Auslagerung kann der signifikante Abfall der Bruchdehnung der Compounds P00 und P11 festgestellt werden, aber auch, dass die anderen Compounds, P03, P04 und P08, nur einen geringen Abfall der Bruchdehnung aufweisen.

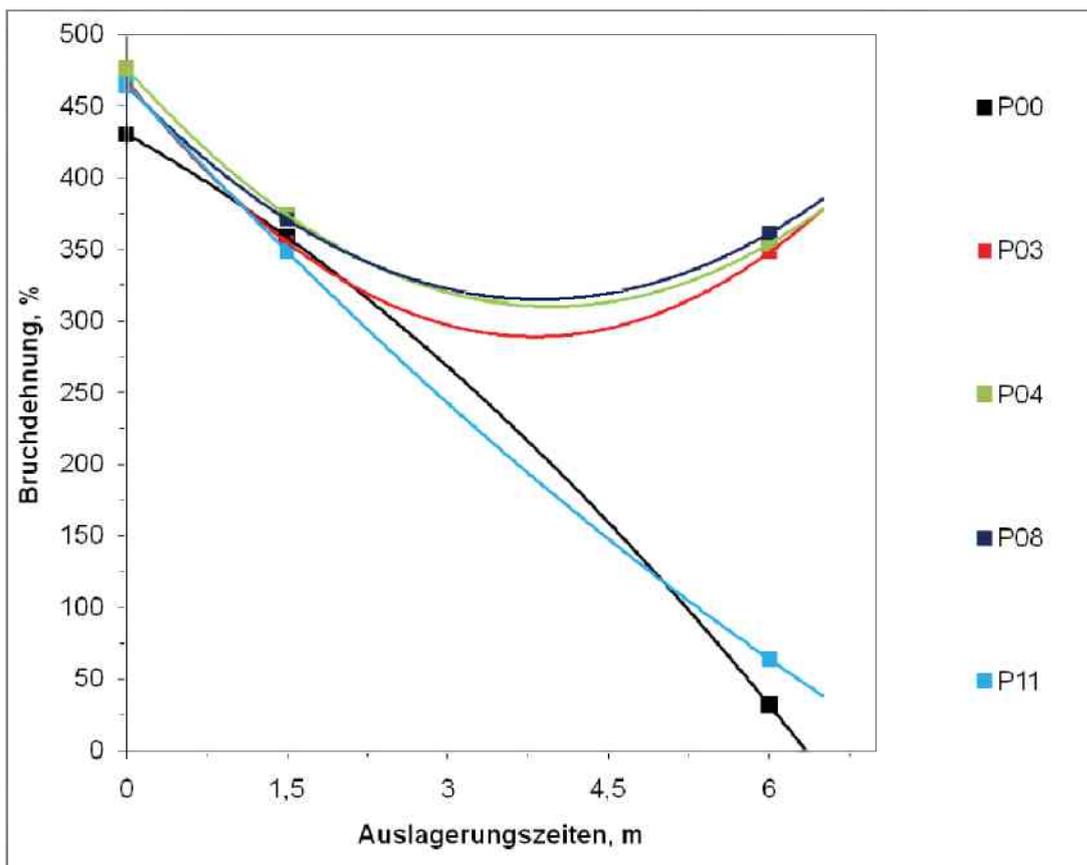
Durch die Gegenüberstellung der Bruchdehnung mit den Auslagerungszeiten zeichnet sich ab, dass bei den Temperaturen 115°C und 125°C noch keine auffälligen Unterschiede zwischen den Compounds auftreten (s. Abb. 4.46 und 4.47). Durch den Auftrag der Bruchdehnung als Funktion der Auslagerungszeit bei 135°C zeichnet sich ein ganz anderes Bild ab. Der stärkere Abfall der Bruchdehnung bei den Compounds P00 und P11 ist deutlich erkennbar (s. Abb. 4.48).



**Abb. 4.46:** Bruchdehnung als Funktion Auslagerungszeit bei 115°C in Wasser für die Proben P00, P03, P04, P08 und P11.



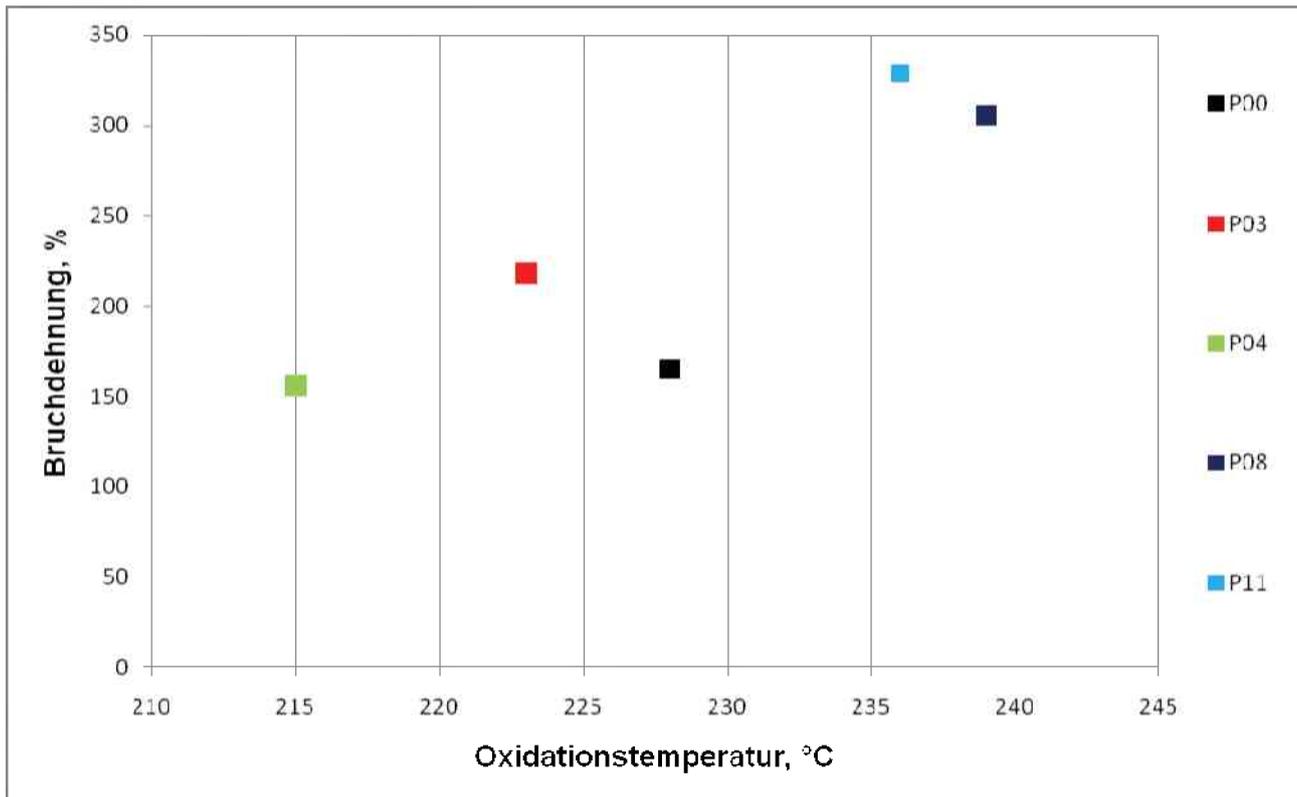
**Abb. 4.47:** Bruchdehnung als Funktion Auslagerungszeit bei 125°C in Wasser für die Proben P00, P03, P04, P08 und P11.



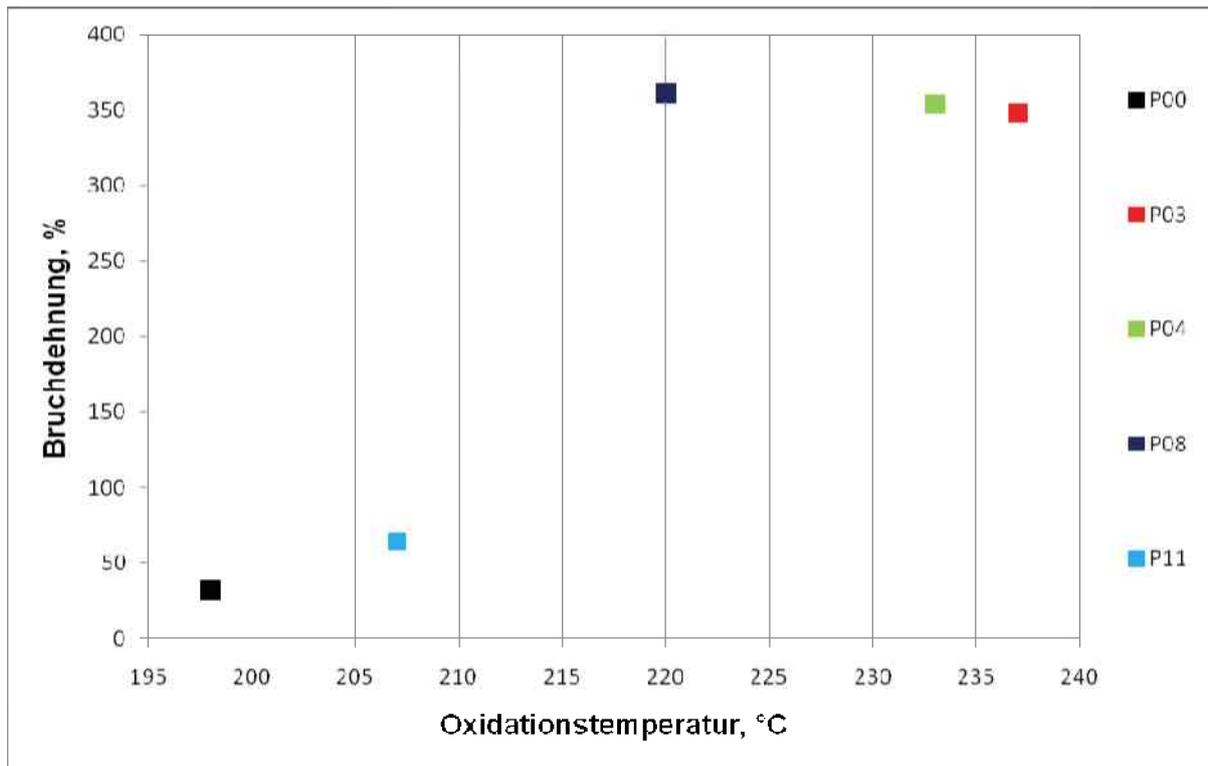
**Abb. 4.48:** Bruchdehnung als Funktion Auslagerungszeit bei 135°C in Wasser für die Proben P00, P03, P04, P08 und P11.

#### 4.2.4 Gegenüberstellung der Oxidationstemperaturen und der Bruchdehnungen nach 135°C-Lagerung

Bei der Endbetrachtung aller Ergebnisse ist auffällig, dass bei den versprödeten Prüfkörpern der Abfall der Bruchdehnung zusammen hängt mit dem Abfall der Oxidationstemperatur (s. Abb. 4.49 und Abb. 4.50). Der Abfall der Bruchdehnung geht einher mit einem Abfall der Oxidationstemperatur bei Luft unter die Grenze von 230°C und bei Wasser von 210°C.



**Abb. 4.49:** Bruchdehnung über die Oxidationstemperatur bei 135°C und 6 Monate in Luft.



**Abb. 4.50:** Bruchdehnung über die Oxidationstemperatur bei 135°C und 6 Monate in Wasser.

Ein zusätzlicher Aspekt bei der Alterung ist die Stabilisatorkonzentration. Das Referenzcompound P00 ist sowohl bei der Auslagerung in Wasser als auch in Luft immer sehr stark von der Alterung betroffen. Die beiden Compounds P03 und P04, welche beide das AO1 enthalten, reagieren sehr stark auf die Alterung in heißer Luft. Was bedeutet dass dieses Antioxidans nur schlecht oder unzureichend gegen die Alterung durch Licht und Wärme schützt. Das Compound P11, das sich aus der Mischung der Antioxidantien AO2 und AO4 zusammensetzt, reagiert, stark auf die Alterung in Wasser. Da auch das Compound P08 das Antioxidans AO2 sogar im gleichen Massenanteil, enthält, dürfte wohl das Antioxidans AO3 für die Anfälligkeit in Wasser ausschlaggebend sein. Grund dafür könnte die geringere Ausspülbeständigkeit dieses Antioxidans sein. Das Compound P08 zeigt sich am beständigsten gegen die Alterung in Luft und in Wasser.

## 5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In der vorliegenden Arbeit wurden 13 Stabilisatormischungen auf ihr Alterungsverhalten untersucht. Dazu wurden Mischungen mit Stabilisatoren, die für Anwendungen im Warmwasserbereich noch nicht in Gebrauch sind, recherchiert, compoundiert und zu Plattenhalbzeugen extrudiert. Um eine beschleunigte Alterung zu erzeugen, wurden die aus den Plattenhalbzeugen gestanzten Typ 5a Zugprüfkörper bei unterschiedlichen Temperaturen in Luft und Wasser über unterschiedlich lange Zeiten ausgelagert. Als Temperaturen wurden 115°C, 125° und 135°C gewählt. Die Auslagerungszeiten wurden variiert. So wurden bei der Luft- und Wasserauslagerung bei 115°C und 125°C die Auslagerungszeiten mit 4,5 und 6 Monaten festgelegt. Bei der Auslagerungstemperatur von 135°C wurden für die Exposition in Luft die Zeiträume mit 1,5, 4,5 und 6 Monaten definiert. Bei der in Wasser durchgeführten Auslagerung betragen die Zeiten 1,5 und 6 Monate. Die gealterten Proben wurden einer umfangreichen Charakterisierung durch visuelle, thermoanalytische (DTA) und mechanische (Zugversuch) Methoden unterzogen und diese Ergebnisse mit ungealterten Nullproben als Referenz verglichen.

Bei der Auslagerung in Luft war sehr deutlich die Veränderung der optischen Eigenschaften zu erkennen, die sich vor allem durch die Verfärbung der Prüfkörper zeigte. Zudem kam es zu Verformungen der Prüfkörper und zu Abdrücken der benutzten Befestigungsklammern. Bei der Auslagerung in Luft bei 135°C über die Dauer von 6 Monaten kam es teilweise zur kompletten Zerstörung der Prüfkörper durch Versprödung.

Bei der thermoanalytischen Charakterisierung wurde der Fokus der Auswertung auf die Schmelztemperatur und die Oxidationstemperatur gelegt. Nach Luftlagerung bei 115°C war für sämtliche Rezepturen eine eher geringe Abnahme der Oxidationstemperatur feststellbar. Bei 125°C und 135°C ergaben sich nach der Auslagerungsdauer von 6 Monaten deutlichere Unterschiede. Die Stabilisatormischungen P00, P03 und P04 verzeichneten einen größeren Abfall der Oxidationstemperatur. Daraus lässt sich folgern, dass diese 3 Compounds eine höhere Sensibilität gegenüber chemischer Alterung in Luft bei 135°C aufweisen.

Die mechanische Charakterisierung im einachsigen Zugversuch, ergab vergleichbare Tendenzen. Für die Compounds P00, P03 und P04 war nach der Auslagerungszeit von 6 Monaten bei 135°C eine deutliche Versprödung feststellbar. Interessanterweise zeigten nur einige von den 5 untersuchten Probekörpern eine vollständige Ver-

sprödung. Bei den übrigen ergab sich ein mit den anderen Compounds vergleichbarer Abfall der Bruchdehnung.

Nach der Auslagerung in Wasser wurden die Prüfkörper ebenfalls einer optischen Charakterisierung unterzogen. Hierbei wurden leichte Verfärbungen der Prüfkörper festgestellt. Auffallend waren jedoch gelbe Verkrustungen an der Oberfläche der Compounds P03 und P04. Zudem wurden auch leichte Verformungen der Prüfkörper festgestellt. Bei der Oxidationstemperatur zeigten sich bereits bei der Auslagerung bei 115°C Unterschiede zwischen den Stabilisatormischungen. Auch bei den Auslagerungen bei den höheren Temperaturen waren teilweise große Unterschiede festzustellen. Als Resümee für die Wasserauslagerung lässt sich ziehen, dass P00 und P11 eine signifikante Abnahme in der Oxidationstemperatur zeigen als die übrigen Compounds. Beim einachsigen Zugversuch wurde wie bei den Luftauslagerungen auch nach Wasserlagerung ein Abfall der Bruchspannung detektiert; dieser war jedoch sehr gering und dürfte auf physikalische Alterung zurück zu führen sein. Ein deutlicher Abfall der Bruchdehnung und somit eine Versprödung trat bei den Mischungen P00 und P11 nach der Exposition in Wasser bei 135°C über 6 Monate auf. Als Hauptergebnis dieser Arbeit kann festgehalten werden, dass das neuartige Compound P08 ein besseres Alterungsverhalten in Heißwasser und Luft aufweisen dürfte.

Zur weiteren Absicherung sollten längere Auslagerungen insbesondere bei den niedrigeren Temperaturen 115°C und 125°C vorgenommen werden. Letztlich wäre eine detailliertere Analyse der Stabilisatorrestgehalte und Abbauprodukte sinnvoll.

## 6 LITERATURVERZEICHNIS

DIN 50035 ( Teil 1 und 2): Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien, Deutsches Institut für Normung, 1989.

ISO 11357: Plastics Differential Scanning Calorimetry (DSC), International Standard, 1997

Domininghaus, H. (1998). „Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften“, Springer

Domininghaus, H. (1969). „Kunststoffe 1 Aufbau und Eigenschaften – Kunststoffsorten – Anwendungen“, VDI Verlag, Düsseldorf.

Dolezal, B. (1978). „Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi“, Hanser, München.

Dörner, G., Lang, R. (1998a). Influence of various stabilizer systems on the aging behaviour of PE-MD-I. Hot-water aging of compression moulded plaques. Polym.Degrad. Stab. 62, 421-430

Dörner, G., Lang, R. (1998b). Influence of various stabilizer systems on the aging behaviour of PE-MD-II. Hot-water aging of compression moulded plaques. Polym.Degrad. Stab. 62, 431-440

Ehrenstein, G., Riedel, G., Trawiel, P. (1998). „Praxis der thermischen Analyse der Kunststoffe“, Hanser, München.

Ehrenstein, G. (1978). „Polymer-Werkstoffe: Struktur und mechanisches Verhalten“, Hanser München.

Ehrenstein, G. (1999). „Polymere-Werkstoffe: Struktur Eigenschaften Anwendungen“, Hanser München

EN ISO 527-1: Bestimmung der Zugeigenschaften Teil2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen, Europäisches Komitee für Normung (1996).

EN ISO 527-1: Bestimmung der Zugeigenschaften Teil1: Allgemeine Grundbegriffe, Europäisches Komitee für Normung (1996).

FSave, (22.09.2010). [www.wp.fsava.de](http://www.wp.fsava.de)

- Gahleitner, M., Paulik, Ch. (Wintersemester 2005/06). „Technologie der Polyolefine“, Vorlesungsskriptum, Montanuniversität Leoben, Österreich.
- Gächter, R., Müller, H. (1989). „Taschenbuch der Kunststoffadditive“, Hanser, München.
- Haager, M. (2006). „Bruchmechanische Methode zur beschleunigten Charakterisierung des langsamen Risswachstums von Polyethylen-Rohrwerkstoffen“, Dissertation, Montanuniversität Leoben, Österreich.
- Hellerich, W. (1996). „Werkstoff-Führer Kunststoffe: Eigenschaften, Prüfungen“, Hanser, München.
- Kahlen, S. (2009). „Aging behavior of polymeric absorber materials for solar thermal collectors“, Dissertation, Montanuniversität Leoben, Österreich.
- Karger-Kocsis, J. (1995). „Polypropylene, structure, blends and composites, Volume 1: Structure and Morphology“; Chapman & Hall, London.
- Keim, W. (2006). „Kunststoffe: Synthese Herstellungsverfahren Apparaturen“, Wiley-Vch, Weinheim.
- Krebs, C., Avondet, M, Leu. K. (1999) „Langzeitverhalten von Thermoplasten“, Hanser. München.
- Lang, R. (Wintersemester 2005). „Physik und Werkstoffkunde der Kunststoffe“, Vorlesungsskriptum, Montanuniversität Leoben, Österreich.
- Lederer, K. (Wintersemester 2003/04). „Chemie 2 und organische Chemie und Kunststoffchemie“, Vorlesungsskriptum, Montanuniversität Leoben, Österreich.
- Leitgeb, R. (2000). „Thermoanalytische und mechanische Charakterisierung künstlich gealterter Kunststofffolien für die transparente Wärmedämmung“, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, Österreich.
- Moore, E. (1996). „Polypropylene Handbook“, Hanser, München.
- Pinter, G. (Sommersemester 2010). „Spezielle Charakterisierungsmethoden in der Kunststofftechnik Methoden der Thermischen Analyse“, Vorlesungsskriptum, Montanuniversität Leoben, Österreich.

- Pinter, G. (1999). „Risswachstumsverhalten von PE-HD unter statischer Belastung“, Dissertation, Montanuniversität Leoben, Österreich.
- Rabek, J. (1996). „Photodegradation of Polymers“, Springer, Berlin Heidelberg.
- Schmiedel, H. (1992). „Handbuch der Kunststoffprüfung“, Hanser, München.
- Schretter, H. (1989). „Wirkung unterschiedlicher Stabilisatorsysteme auf die thermooxidative Langzeitbeständigkeit von isotaktischem Polypropylen“, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, Österreich.
- Scott, G. (1975) „Developments in Polymer Stabilisation of Polymers“, Appl.Sci. Publishers, London.
- Vieweg, R., Schley, A., Schwarz, A. (1969). „Kunststoff Handbuch Band VI Polyolefine“, Carl Hanser, München.
- Wallner, G., Lang, R. (2005). Guest editorial. Sol.Energy 79 (6), 571-572.
- Wallner, G., Lang, P. (2006). Kunststoffe-Neue Möglichkeiten in der Solarthermie. Erneuerbare Energie 2-2006, AEE-Intec, Österreich.
- Weigl, C. (1999). „Charakterisierung des Alterungsverhalten von Kunststofffolien unter dem Einfluss von Temperatur, Feuchtigkeit und Bestrahlung“, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, Österreich.
- Zweifel, Hans (1997). „Stabilization of polymeric materials“, Springer, Berlin, Heidelberg