Die approbierte Originalversion dieser Dissertation ist an der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt (http://www.ub.tuwien.ac.at).

The approved original version of this thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology (http://www.ub.tuwien.ac.at/englweb/).

TU

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN

Dissertation

THERMISCHE ANALYSE VON POLYOXYMETHYLEN (POM) ZUR UNTERSUCHUNG DER AUSWIRKUNGEN DES STOFFLICHEN RECYCLINGS

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften unter der Leitung von

O.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Sabine Seidler

E 308

Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Dipl.-Ing. Mag.rer.nat. Sigrid Lüftl

8535010

1180 Wien, Gersthofer Str. 148/3/2

Wien, am 12. Juli 2005

Kurzfassung

Polyoxymethylene, wegen ihrer chemischen Struktur $[–CH_2–O–]_n$ auch Polyacetale genannt, erfahren durch die Einwirkung von Wärme, Licht und Sauerstoff aus der Umgebung eine Änderung in der Molekülstruktur der Polymerketten, wodurch sich die ursprünglichen mechanischen und chemischen Eigenschaften ändern. Die durch die oben genannten Parameter induzierten Abbauvorgänge in den Makromolekülen werden allgemein unter dem Begriff der Alterung zusammengefaßt. Diese Abbauvorgänge können prinzipiell in allen Abschnitten eines Produktlebenszyklus stattfinden. Von verschiedenen Autoren wurden zunächst in den 30er Jahren und später vor allem von 1960 an bis Anfang der 70er Jahre die im Werkstoff selbst ablaufenden Abbaumechanismen untersucht.

Es ist bisher relativ wenig über die durch natürliche und künstliche Alterung hervorgerufenen Eigenschaftsänderungen von POM (Polyoxymethylen) bekannt. In der Literatur sind kaum Ergebnisse, die an handelsüblichen Homo- und Copolymer Standardtypen ermittelt wurden, zu finden. Ähnliches gilt auch für Literatur, die sich mit dem Alterungsverhalten von mit mehrfach verarbeitetem POM vermischter Neuware, verhält. Im Rahmen der gegenwärtigen Dissertation galt es die Einflußfaktoren im Bereich der Verarbeitung, die zum Abbau von POM führen, zu erfassen.

Es wurden zwei kommerziell vertriebene Produkte untersucht, dabei handelt es sich um ein Copolymer (Ultraform® W2320 003) und ein Homopolymer (Delrin® 900 P). Aus dem naturfarbenen Granulat wurden zunächst Normprüfstäbe durch Spritzguß hergestellt. Ein Teil der Schulterstäbe wurde nach diesem Verarbeitungsschritt beiseite gelegt, während der Rest geschreddert und als 100 % Rezyklat wiederverspritzt wurde. Dieser Vorgang wurde in weiterer Folge so oft wiederholt bis am Ende Schulterstäbe vom 1. bis zum 7. Verarbeitungsdurchgang für eine mechanische und thermische Analyse der Werkstoffeigenschaften zur Verfügung standen.

Zusätzlich zu den genannten Schulterstäben wurde ein Lautsprechergitter aus einem eingefärbten Copolymer hergestellt. Das Lautsprechergitter wurde in 2 Ausführungen produziert: Einmal aus reiner Neuware und einmal aus Neuware, der ein Masseanteil von 20 % zuvor zerkleinerter Lautsprechergitter zugemischt wurde.

Für die Erfassung der Werkstoffeigenschaften vor und nach einer zeitraffenden Alterung wurden folgende Methoden eingesetzt:

- Masseänderung nach Ofenauslagerung bei 140 °C
- Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)
  - > Bestimmung der Schmelz- und Kristallisationspeaktemperatur
  - > Bestimmung des kristallinen Anteils
- Oxydative Induktionszeit Bestimmung (OIt)
  - > Bestimmung der Effizienz des Stabilisatorsystems in Sauerstoffatmosphäre bei hohen Temperaturen
- Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektrometrie (TGA-MS)
  - > Bestimmung des Zersetzungsverhaltens in Abhängigkeit von der Prüfatmosphäre
  - > Verfolgung der bei der Zersetzung frei werdenden Abbauprodukte
  - > Ermittlung der Aktivierungsenergie
- Simultane Thermische Analyse (STA)
  - > Ermittlung des Wärmestromes während der Zersetzung

Aus den Ergebnissen leiten sich folgenden Erkenntnisse ab:

- Die Mehrfachverarbeitung wirkt sich in erster Linie auf die thermischen Eigenschaften bei dem Homopolymer infolge eines größeren Stabilisatorverbrauches bei der Verarbeitung aus, während beim Copolymer - unabhängig von der Farbe - kein Einfluß erkennbar ist.
- Nach einer längeren thermooxydativen Alterung sind beim Homopolymer keine Unterschiede mehr im Abbauverhalten zwischen einfach und mehrfach verarbeiteten Proben festzustellen.
- Die Einfärbung des Copolymers mit einem Farbmasterbatch auf PE-Basis bewirkt eine zusätzliche Stabilisierung sowohl gegen thermo- als auch gegen photooxydativen Abbau, allerdings nicht in dem Ausmaß wie es mit einem entsprechenden Additiv der Fall wäre.
- Die thermischen Analyse zeigt, sowohl vor als auch nach einer künstlichen Alterung, keine Unterschiede im Verhalten von Proben aus eingefärbten Lautsprechergittern mit 20 % Rezyklat und jenen ohne Rezyklat.

INHALT

1 Einleitung und Aufgabenstellung ... 1

2 Stand der Literatur zu Polyoxymethylen (POM) ... 3
2.1 Die Entwicklung von POM ... 3
2.2 Abbaureaktionen von POM ... 4
2.3 Die Struktur von POM und die damit verbundenen physikalisch-chemischen Eigenschaften ... 9

3 Einflußfaktoren auf das Abbauverhalten von Thermoplasten ... 14
3.1 Strukturveränderungen bei der Verarbeitung und im Einsatz ... 14
3.2 Struktur und Eigenschaften von Thermoplasten im Hinblick auf eine Mehrfachverarbeitung ... 15
3.2.1 Rheologisches Verhalten ... 15
3.2.2 Gebrauchseigenschaften ... 16
3.3 Photochemische Abbauprozesse (UV-Degradation) und Wetterbeständigkeit ... 17

4 Abbaumechanismen von POM ... 18
4.1 Thermooxydativer Abbau ... 18
4.2 Photooxydativer Abbau ... 19

5 Werkstoff und Methode ... 21
5.1 POM ... 21
5.2 Spritzguß – Mehrfachverarbeitung ... 22
5.2.1 Spritzgußbedingungen Homopolymer lt. Du Pont ... 22
5.2.2 Spritzgußbedingungen Copolymer lt. BASF ... 23
5.2.3 Spritzgußbedingungen für die Prüfkörper ... 23
5.3 Künstliche Alterung ... 23
5.4 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) ... 24
5.5 Oxydative Induktionszeit (OIt) ... 25
5.6 Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektrometrie (TGA/MS) ... 26
5.6.1 Stufenweise isotherme Methode ... 29
5.6.2 Simultane Thermische Analyse (STA) ... 29
5.7 Ermittlung der Aktivierungsenergie ... 30

6 Ergebnisse ... 32
6.1 Visuelle Beurteilung der Proben nach der künstlichen Alterung ... 32
6.1.1 Thermooxydative Alterung ... 32
6.1.2 Photooxydative Alterung ... 34
6.2 Masseänderung nach der Lagerung im Wärmeschrank bei 140 °C ... 35
6.3 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) ... 36
6.4 Oxidative Induktionszeit (OIt) – statisch ... 40
6.5 Thermogravimetrische Analyse (TGA) ... 42
6.5.1 Einfluß der Einwaage auf die Anfangspunkttemperatur T_{A3} ... 43
6.5.2 Einfluß der Heizrate auf die TGA ... 44
A) Stickstoffatmosphäre ... 44
A.a) Homopolymer ... 44
A.b) Copolymer ... 47

A.c) Eingefärbtes Copolymer ohne und mit 20 % Rezyklat ... 50
A.d) Einfluß der thermooxydativen Alterung auf das Abbauverhalten unter Stickstoff ... 52
A.e) Einfluß der photooxydativen Alterung auf das Abbauverhalten unter Stickstoff ... 54
B) Luftatmosphäre ... 58
B.a) Homopolymer ... 58
B.b) Copolymer ... 60
B.c) Eingefärbtes Copolymer ohne und mit 20 % Rezyklat ... 63
B.d) Einfluß der thermooxydativen Alterung auf das Abbauverhalten in Luft ... 65

6.5.3 Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektrometrie (TGA/MS) ... 68
A) Stickstoffatmosphäre ... 68
A.a) Paraformaldehyd ... 68
A.b) Homopolymer ... 68
A.c) Copolymer ... 72
A.d) Eingefärbtes Copolymer ohne und mit 20 % Rezyklat ... 76
B) Luftatmosphäre ... 78
B.a) Paraformaldehyd ... 78
B.b) Homopolymer ... 78
B.c) Copolymer ... 80
B.d) Eingefärbtes Copolymer ohne und mit 20 % Rezyklat ... 82

C) Luftatmosphäre - Stufenweise isotherme Methode ... 84

D) Simultane Thermische Analyse (STA) ... 86
D.a) Stickstoffatmosphäre ... 86
Homopolymer ... 86
Copolymer ... 87
Eingefärbtes Copolymer ohne und mit 20 % Rezyklat ... 89
D.b) Luftatmosphäre ... 90
Homopolymer ... 90
Copolymer ... 91
Eingefärbtes Copolymer ohne und mit 20 % Rezyklat ... 92

6.6 Aktivierungsenergie ... 94

7 Diskussion ... 98
7.1 Einfluß der Mehrfachverarbeitung ... 98
7.1.1 DSC ... 98
7.1.2 DSC-OIt ... 98
7.1.3 TGA ... 99
A) Homopolymer ... 100
B) Copolymer ... 104

7.2 Einfluß der Einfärbung und des Rezyklatzusatzes ... 106
7.2.1 DSC ... 106
7.2.2 TGA ... 106

7.3 Thermooxydative Alterung ... 107
7.3.1 DSC ... 109
7.3.2 DSC-OIt ... 110
7.3.3 TGA ... 110
A) Homopolymer ... 110

B) Copolymer ... 112
B.a) Schulterstab ... 112
B.b) Lautsprechergitter ... 113
C) Aktivierungsenergie in Abhängigkeit vom Werkstoffzustand ... 114

7.4 Photooxydative Alterung ... 116
7.4.1 DSC ... 116
7.4.2 TGA ... 117
A) Homopolymer ... 117
B) Copolymer ... 118

8 Zusammenfassung ... 120

9 Summary ... 127

10 Compte rendu ... 133

11 Literatur ... 141

12 Danksagung ... 149

13 Wissenschaftlicher Lebenslauf ... 150

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Zylindertemperaturprofil als Funktion der Verweilzeit 22
Abbildung 2: Prinzipskizze zur TGA/MS-Kopplung 27
Abbildung 3: Beispiel Massenspektrum Ameisensäure 28
Abbildung 4: TG-Kurven bei verschiedenen Heizraten in Luft 31
Abbildung 5: Arrhenius-Diagramm zur Ermittlung der Aktivierungsenergie 31
Abbildung 6: H1 und C1 nach 5 Wochen Lagerung bei 140 °C im Wärmeschrank 33
Abbildung 7: H1 und C1 nach 8 Wochen Lagerung bei 140 °C im Wärmeschrank 33
Abbildung 8: Eingefärbte Lautsprechergitter im Ausgangszustand und nach 8 Wochen bei 140 °C im Wärmeschrank 33
Abbildung 9: Schulterstäbe H1 und C1 – Veränderung der Oberfläche in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis 34
Abbildung 10: Schulterstäbe H1 und C1– Veränderung der Oberfläche (Seitenansicht) nach einer Bestrahlungsdosis von 2a XeME 35
Abbildung 11: Masseverlust in Abhängigkeit von der Dauer der Lagerung im Wärmeschrank bei 140 °C .. 35
Abbildung 12: Darstellung der Peakmaximum-Temperatur der Kristallisations- bzw. Schmelzpeaks in Abhängigkeit von der Probenbehandlung 36
Abbildung 13: DSC Kurven des 1. und 2. Heizlaufes mit einer Heizrate von 10 K/min von H7, H7 1a XeME, C7 und C7 1a XeME 37
Abbildung 14: OIt-Messung an einem POM Homo- und einem Copolymer im Vergleich zu einem PP Homopolymer 40
Abbildung 15: Homopolymer - Einfluß der Lagerung im Wärmeschrank bei 140 °C und der Mehrfachverarbeitung auf die OIt-Werte im Vergleich zur Erstverarbeitung und zum Granulat bei verschiedenen Haltetemperaturen 41
Abbildung 16: Copolymer - Einfluß der Lagerung im Wärmeschrank bei 140 °C und der Mehrfachverarbeitung auf die OIt-Werte im Vergleich zur Erstverarbeitung und zum Granulat bei verschiedenen Haltetemperaturen 41
Abbildung 17: TG-Kurve in Abhängigkeit von der Temperatur (a) bzw. der Zeit (b) 42
Abbildung 18: Abhängigkeit der Anfangspunkttemperatur T_{A3} von der Einwaage 43
Abbildung 19: TG und DTG von H1 und H7 im Originalzustand, unter N_2 45
Abbildung 20: TG und DTG von H1 und H7 nach 2 Wochen bei 140 °C, unter N_2 46
Abbildung 21: TG und DTG von H1 und H7 nach 3 Wochen bei 140 °C, unter N_2 46
Abbildung 22: TG und DTG von H1 und H7 nach 5 Wochen bei 140 °C, unter N_2 46
Abbildung 23: TG und DTG von H1 und H7 nach 8 Wochen bei 140 °C, unter N_2 47
Abbildung 24: TG und DTG von C1 und C7 im Originalzustand, unter N_2 48
Abbildung 25: TG und DTG von C1 und C7 nach 2 Wochen bei 140 °C, unter N_2 48
Abbildung 26: TG und DTG von C1 und C7 nach 3 Wochen bei 140 °C, unter N_2 48
Abbildung 27: TG und DTG von C1 und C7 nach 5 Wochen bei 140 °C, unter N_2 49
Abbildung 28: TG und DTG von C1 und C7 nach 8 Wochen bei 140 °C, unter N_2 49
Abbildung 29: TG und DTG von GR0 und GR20 im Originalzustand, unter N_2 50
Abbildung 30: TG und DTG von GR0 und GR20 nach 3 Wochen bei 140 °C, unter N_2 51
Abbildung 31: TG und DTG von GR0 und GR20 nach 5 Wochen bei 140 °C, unter N_2 51
Abbildung 32: TG und DTG von GR0 und GR20 nach 8 Wochen bei 140 °C, unter N_2 51
Abbildung 33: H1 und H7 – Einfluß der Lagerungsdauer im Wärmeschrank, Heizrate 10 K/min, unter N_2 . 52
Abbildung 34: C1 und C7 – Einfluß der Lagerungsdauer im Wärmeschrank, Heizrate 10 K/min, unter N_2 . 53
Abbildung 35: GR0 und GR20 – Einfluß der Lagerungsdauer im Wärmeschrank, Heizrate 10 K/min, unter N_2 53
Abbildung 36: Auswirkung der Photooxydation auf H7, Heizrate 10 K/min, unter N_2 54
Abbildung 37: Auswirkung der Photooxydation auf C7, Heizrate 10 K/min, unter N_2 55

Abbildung 38: Vergleich der Auswirkung der Photooxydation nach 2aXeME auf H7 und C7, Heizrate 10 K/min, unter N_2 ... 56
Abbildung 39: Auswirkung der Photooxydation auf GR20, Heizrate 10 K/min, unter N_2 ... 57
Abbildung 40: Vergleich der Auswirkung der Photooxydation nach 2aXeME auf C7, GR0 und GR20, Heizrate 10 K/min, unter N_2 ... 57
Abbildung 41: TG und DTG von H1 und H7 im Originalzustand, in Luft ... 59
Abbildung 42: TG und DTG von H1 und H7 nach 2 Wochen bei 140 °C, in Luft ... 59
Abbildung 43: TG und DTG von H1 und H7 nach 3 Wochen bei 140 °C, in Luft ... 59
Abbildung 44: TG und DTG von H1 und H7 nach 5 Wochen bei 140 °C, in Luft ... 60
Abbildung 45: TG und DTG von H1 und H7 nach 8 Wochen 140 °C, in Luft ... 60
Abbildung 46: TG und DTG von C1 und C7 im Originalzustand, in Luft ... 61
Abbildung 47: TG und DTG von C1 und C7 nach 2 Wochen bei 140 °C, in Luft ... 62
Abbildung 48: TG und DTG von C1 und C7 nach 3 Wochen bei 140 °C, in Luft ... 62
Abbildung 49: TG und DTG von C1 und C7 nach 5 Wochen bei 140 °C, in Luft ... 62
Abbildung 50: TG und DTG von C1 und C7 nach 8 Wochen bei 140 °C, in Luft ... 63
Abbildung 51: TG und DTG von GR0 und GR20 im Originalzustand, in Luft ... 64
Abbildung 52: TG und DTG von GR0 und GR20 nach 3 Wochen bei 140 °C, in Luft ... 64
Abbildung 53: TG und DTG von GR0 und GR20 nach 5 Wochen bei 140 °C, in Luft ... 65
Abbildung 54: TG und DTG von GR0 und GR20 nach 8 Wochen bei 140 °C, in Luft ... 65
Abbildung 55: H1 und H7 – Einfluß der Lagerungsdauer im Wärmeschrank, Heizrate 10 K/min, in Luft ... 66
Abbildung 56: C1 und C7 – Einfluß der Lagerungsdauer im Wärmeschrank, Heizrate 10 K/min, in Luft ... 66
Abbildung 57: GR0 und GR20 – Einfluß der Lagerungsdauer im Wärmeschrank, Heizrate 10 K/min, in Luft ... 67
Abbildung 58: TG/MS-Profil von Paraformaldehyd, unter N_2 ... 68
Abbildung 59: TG/MS-Profil von H1 und H7 im Originalzustand, unter N_2 ... 69
Abbildung 60: TG/MS-Profil von H1 und H7 nach 3 Wochen bei 140 °C, unter N_2 ... 70
Abbildung 61: TG/MS-Profil von H1 und H7 nach 5 Wochen bei 140 °C, unter N_2 ... 70
Abbildung 62: TG/MS-Profil von H1 und H7 nach 8 Wochen bei 140 °C, unter N_2 ... 70
Abbildung 63: TG/MS-Profil H7 1aXeME bestrahlte Oberfläche und Rückseite, unter N_2 ... 71
Abbildung 64: TG/MS-Profil H7 2aXeME bestrahlte Oberfläche und Rückseite, unter N_2 ... 72
Abbildung 65: TG/MS-Profil von C1 und C7 im Originalzustand, unter N_2 ... 73
Abbildung 66: TG/MS-Profil von C1 und C7 nach 3 Wochen bei 140 °C, unter N_2 ... 73
Abbildung 67: TG/MS-Profil von C1 und C7 nach 5 Wochen bei 140 °C, unter N_2 ... 73
Abbildung 68: TG/MS-Profil von C1 und C7 nach 8 Wochen bei 140 °C, unter N_2 ... 74
Abbildung 69: TG/MS-Profil von C7 1aXeME bestrahlte Oberfläche, Rückseite, unter N_2 ... 74
Abbildung 70: TG/MS-Profil von C7 2aXeME bestrahlte Oberfläche, Rückseite, unter N_2 ... 75
Abbildung 71: TG/MS-Profil von GR0 und GR20 im Originalzustand, unter N_2 ... 76
Abbildung 72: TG/MS-Profil von GR0 und GR20 nach 8 Wochen bei 140 °C, unter N_2 ... 77
Abbildung 73: TG/MS-Profil von GR0 und GR20 nach 1aXeME, unter N_2 ... 77
Abbildung 74: TG/MS-Profil von GR0 und GR20 nach 2aXeME, unter N_2 ... 77
Abbildung 75: TG/MS-Profil von Paraformaldehyd, in Luft ... 78
Abbildung 76: TG/MS-Profil von H1 und H7 im Originalzustand, in Luft ... 79
Abbildung 77: TG/MS-Profil von H1 und H7 nach 3 Wochen bei 140 °C, in Luft ... 79
Abbildung 78: TG/MS-Profil von H1 und H7 nach 5 Wochen bei 140 °C, in Luft ... 80
Abbildung 79: TG/MS-Profil von H1 und H7 nach 8 Wochen bei 140 °C, in Luft ... 80
Abbildung 80: TG/MS-Profil von C1 und C7 im Originalzustand, in Luft ... 81
Abbildung 81: TG/MS-Profil von C1 und C7 nach 3 Wochen bei 140 °C, in Luft ... 81
Abbildung 82: TG/MS-Profil von C1 und C7 nach 5 Wochen bei 140 °C, in Luft ... 82
Abbildung 83: TG/MS-Profil von C1 und C7 nach 8 Wochen bei 140 °C, in Luft ... 82
Abbildung 84: TG/MS-Profil von GR0 und GR20 im Originalzustand, in Luft ... 83

Abbildung 85: TG/MS-Profil von GR0 und GR20 nach 8 Wochen bei 140 °C, in Luft 83
Abbildung 86: Probenkontrolliertes TG/MS-Profil von H1 Original und nach 5 Wochen bei 140 °C ... 84
Abbildung 87: Probenkontrolliertes TG/MS-Profil von C1 Original und nach 5 Wochen bei 140 °C 85
Abbildung 88: TG/DTA/MS-Profil von H1 und H7 im Originalzustand, unter N_2 86
Abbildung 89: TG/DTA/MS-Profil von H1 und H7 nach 8 Wochen bei 140 °C, unter N_2 87
Abbildung 90: TG/DTA/MS-Profil von H1 und H7 nach 1aXeME, unter N_2 87
Abbildung 91: TG/DTA/MS-Profil von C1 und C7 im Originalzustand, unter N_2 88
Abbildung 92: TG/DTA/MS-Profil von C1 und C7 nach 8 Wochen bei 140 °C, unter N_2 88
Abbildung 93: TG/DTA/MS-Profil von C1 und C7 nach 1aXeME, unter N_2 88
Abbildung 94: TG/DTA/MS-Profil von GR0 und GR20 im Originalzustand, unter N_2 89
Abbildung 95: TG/DTA/MS-Profil von GR0 und GR20 nach 5 Wochen bei 140 °C, unter N_2 89
Abbildung 96: TG/DTA/MS-Profil von H1 und H7 im Originalzustand, in Luft 90
Abbildung 97: TG/DTA/MS-Profil von H1 und H7 nach 8 Wochen bei 140°C, in Luft 90
Abbildung 98: TG/DTA/MS-Profil von H1 und H7 nach 1aXeME, in Luft..... 91
Abbildung 99: TG/DTA/MS-Profil von C1 und C7 im Originalzustand, in Luft 91
Abbildung 100: TG/DTA/MS-Profil von C1 und C7 nach 8 Wochen bei 140 °C, in Luft 92
Abbildung 101: TG/DTA/MS-Profil von C1 und C7 nach 1aXeME, in Luft 92
Abbildung 102: TG/DTA/MS-Profil von GR0 und GR20 im Originalzustand, in Luft..... 93
Abbildung 103: TG/DTA/MS-Profil von GR0 5 und GR20 5 nach 5 Wochen bei 140 °C, in Luft 93
Abbildung 104: Aktivierungsenergie des ungefärbten Materials unter Stickstoff in Abhängigkeit vom Zersetzungsgrad, vom Werkstoff, vom Verarbeitungs- und vom Alterungszustand 95
Abbildung 105: Aktivierungsenergie des ungefärbten Materials in Luft in Abhängigkeit vom Zersetzungsgrad, vom Werkstoff, vom Verarbeitungs- und vom Alterungszustand ... 96
Abbildung 106: Aktivierungsenergie unter Stickstoff und in Luft von GR0 und GR20 in Abhängigkeit vom Zersetzungsgrad und vom Alterungszustand 97

Tabellenverzeichnis

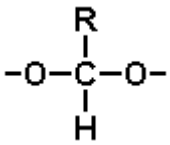
Tabelle 1: Verarbeitungsparameter für den Spritzguß der Teile 23
Tabelle 2: Legende zu den in dieser Dissertation verfolgten Massenzahlen (*m/z*) und deren möglicher Ursprung 28
Tabelle 3: Codierung der untersuchten Proben 32
Tabelle 4: Kristallinitätsgrad in Abhängigkeit vom Material und von der Probenbehandlung 38
Tabelle 5: H1 – T_{A3} unter N_2 in Abhängigkeit von der Heizrate und der Lagerungsdauer bei 140 °C 45
Tabelle 6: H7 – T_{A3} unter N_2 in Abhängigkeit von der Heizrate und der Lagerungsdauer bei 140 °C 45
Tabelle 7: C1 – T_{A3} unter N_2 in Abhängigkeit von der Heizrate und der Lagerungsdauer bei 140 °C 47
Tabelle 8: C7 – T_{A3} unter N_2 in Abhängigkeit von der Heizrate und der Lagerungsdauer bei 140 °C 47
Tabelle 9: GR0 – T_{A3} unter N_2 in Abhängigkeit von der Heizrate und der Lagerungsdauer bei 140 °C 50
Tabelle 10: GR20 – T_{A3} unter N_2 in Abhängigkeit von der Heizrate und der Lagerungsdauer bei 140 °C ... 50
Tabelle 11: H1 – T_{A3} in Luft in Abhängigkeit von der Heizrate und der Lagerungsdauer bei 140 °C 58
Tabelle 12: H7 – T_{A3} in Luft in Abhängigkeit von der Heizrate und der Lagerungsdauer bei 140 °C 58
Tabelle 13: C1 – T_{A3} in Luft in Abhängigkeit von der Heizrate und der Lagerungsdauer bei 140 °C 61
Tabelle 14: C7 – T_{A3} in Luft in Abhängigkeit von der Heizrate und der Lagerungsdauer bei 140 °C 61
Tabelle 15: GR0 – T_{A3} in Luft in Abhängigkeit von der Heizrate und der Lagerungsdauer bei 140 °C 63
Tabelle 16: GR20 – T_{A3} in Luft in Abhängigkeit von der Heizrate und der Lagerungsdauer bei 140 °C 64

Abkürzungsverzeichnis

α	Zersetzungsgrad
β	Heizrate
ρ	Dichte
ρ_a	Dichte eines 100 % amorphen POMs
ρ_k	Dichte eines 100 % kristallinen POMs
*aXeME	Äquivalente Strahlungsdosis für * Jahre in Mitteleuropa im Innenbereich
*Wo140°C	* Wochen bei 140 °C im Wärmeschrank gelagert
Abb.	Abbildung
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer
bzw.	beziehungsweise
C1	Schulterstab aus dem POM-Copolymer nach der 1. Verarbeitung
C7	Schulterstab aus dem POM-Copolymer nach der 7. Verarbeitung
d.h.	das heißt
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (*englisch* Dynamic Scanning Calorimetry)
DTA	Differentielle Thermische Analyse
DTG	1. Ableitung nach der Zeit (Temperatur) der TG-Kurve
Ea	Aktivierungsenergie
et al.	und andere (*latein* et alii)
etc.	und so weiter (*latein* et cetera)
GR0	Eingefärbtes Lautsprechergitter ohne Rezyklatzusatz (Copolymer)
GR20	Eingefärbtes Lautsprechergitter mit 20 % Rezyklatzusatz (Copolymer)
H1	Schulterstab aus dem POM-Homopolymer nach der 1. Verarbeitung
H7	Schulterstab aus dem POM-Homopolymer nach der 7. Verarbeitung
HALS	Hindered Amine Light Stabiliser (UV-Stabilisatoren auf der Basis von sterisch gehinderte Aminen)
HD-PE	Polyethylen hoher Dichte
Kfz	Kraftfahrzeug
lg	dekadischer Logarithmus ($_{10}\log x$)
m/z	Verhältnis der Masse zur Anzahl der Ladungen eines betreffenden Ions
M_n	Zahlenmittel der Molmassenverteilung
MS	Massenspektrometrie
M_w	Gewichtsmittel der Molmassenverteilung
M_v	Viskositätsmittel der Molmassenverteilung
n	Reaktionsordung (Arrhenius-Gleichung) bzw. Anzahl der gemessenen Proben (TGA)
OIt	Oxydative Induktionszeit (*englisch* Oxidation induction time)
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon
PFA	Polyformaldehyd
pK	Der pK-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Dissoziationskonstante einer schwachen Säure.
PAI	Polyamidimid
PET	Polyethylenterephthalat
PP	Polypropylen
POM	Polyoxymethylen
PVC	Polyvinylchlorid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
R	universelle Gaskonstante
s	Standardabweichung
SAN	Styrol-Acrylnitril-Copolymer
STA	Simultane Thermische Analyse
t	Zeit (*englisch* time)
T	Temperatur
TG	Masseverlust in Abhängigkeit von der Temperatur (Zeit)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TGA/MS	Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektrometrie
T_{A3}	Anfangspunktemperatur, bei der 3 % der Probe umgesetzt worden sind
T_g	Glasübergangstemperatur
T_K	Kristallisationstemperatur (*englisch* T_C crystallisation)
T_S	Schmelztemperatur (*englisch* T_m melting)
U	Uneinheitlichkeit der Molmassenverteilung
u.a.	unter anderem
usw.	und so weiter
vergl.	vergleiche
X_c	Kristallinitätsgrad
Z	Präexponentieller Faktor der Arrheniusgleichung
z.B.	zum Beispiel
Ø	Durchmesser

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Acetale sind im Sinne der organischen Chemie Reaktionsprodukte aus Aldehyden und Alkoholen, deren kennzeichnendes Strukturmerkmal die aus der Carbonylgruppe entstandene acetalische Gruppierung darstellt.



Polyacetale umfassen Homo- und Copolymere von Aldehyden und cyclischen Acetalen, deren charakteristischen Bausteine –CHR–O– sich im wesentlichen zu linearen Ketten aus alternierenden Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen zusammenlagern. Technische Bedeutung haben in den letzten Jahrzehnten nur Polymere auf Basis der Monomeren Formaldehyd und Trioxan, dem cyclischen Trimeren des Formaldehyds, erlangt. Langkettige Polymere des Formaldehyds bzw. des Trioxans werden aufgrund ihre wiederkehrenden Oxymethylen-Einheiten $–CH_2–O–$ nach H. Staudinger auch als Polyoxymethylene bezeichnet.

Polyoxymethylen (POM) ist ein Polyformaldehyd, das als technischer Kunststoff wegen seiner guten mechanischen und optischen Eigenschaften beispielsweise in der Elektronik, Elektrotechnik, aber auch im Bereich der Innenausstattung von Kraftfahrzeugen angewendet wird. POM neigt, wenn es nicht ausreichend stabilisiert worden ist, zu einem beschleunigten molekularen Abbau (Depolymerisation), der mit einer Veränderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Werkstoffs einher geht. Um dem vorzubeugen, werden verschiedene Formen der Stabilisierung, die einerseits am Molekül selbst (Grundstabilisierung) und anderseits zusätzlich von „Außen“ wirksam sind, angewendet. Bei den kommerziell vertriebenen Produkten unterscheidet man zwei Arten der Grundstabilisierung: Beim Homopolymer werden die Hydroxyendgruppen, von denen aus im nicht stabilisierten Zustand ein dem Reißverschlußprinzip folgender Abbau einsetzt, durch Acetylierung verestert. Beim Copolymer hingegen werden in die Molekülkette statisch verteilt Bausteine eines Copolymers eingebaut, die eine von den Endgruppen ausgehende Depolymerisation aufhalten können. Neben dieser Grundstabilisierung enthält der Werkstoff je nach Verarbeitung und Anwendungszweck noch zusätzliche Stabilisatoren, die z.B. UV-Strahlung und Oxydation entgegenwirken.

Generell können Abbauvorgänge in allen Phasen des Produktlebenszyklus auftreten, wobei im Rahmen der vorliegenden Arbeit vor allem verarbeitungsbedingte Schädigungen (d.h. durch den Spritzgießprozeß verursacht) und deren Auswirkungen auf das Langzeitverhalten unter Einwirkung von Wärme und UV-Strahlung untersucht werden sollen. Die Notwendigkeit solcher Analysen ergibt sich aus dem Sachverhalt, daß einerseits an Kunststoffe, die im Kraftfahrzeug-Innenbereich eingesetzt werden, hohe Eigenschaftsanforderungen gestellt werden, andererseits aber ein ökonomischer und umweltgerechter Werkstoffeinsatz ein Mindestmaß an innerbetrieblichem Recycling, d.h. Rückführung von bereits verarbeitetem Werkstoff in den Produktionsprozeß, erfordert.

In den vergangenen Jahren wurden das Verarbeitungsverhalten von POM unter Berücksichtigung der Mehrfachverarbeitung sowie das Langzeitverhalten bei thermischer Beanspruchung und Einwirkung energiereicher Strahlung untersucht. Im Vordergrund stand dabei die Erfassung von Abbauprozessen in Abhängigkeit von der chemischen Struktur des POMs (Homo- bzw. Copolymere) und dem Stabilisierungszustand.

Die prinzipiellen Abbaumechanismen, die bei thermischer, thermooxydativer und thermomechanischer Beanspruchung von POM auftreten können, sind allgemein bekannt. Allerdings ist die thermomechanische Beanspruchung während des Spritzgießens formteilspezifisch, sodaß bei einem gegebenem Stabilisierungszustand nur bedingt allgemeingültige Aussagen zum Schädigungsgrad und

den sich daraus ergebenden Auswirkungen auf das Langzeitverhalten möglich sind. Konkret bedeutet dies, daß die Übertragbarkeit von in erster Linie an Prüfkörpern gewonnenen Ergebnissen auf Bauteile aus der Praxis überprüft werden muß.

Das Ziel des Projektes besteht daher in der Erfassung von Einflußfaktoren im Bereich der Verarbeitung, die zum Abbau von Polyoxymethylen (POM) führen. Um diesen Abbau quantitativ zu erfassen, wurden zunächst zwei verschiedene handelsübliche Typen (Homo- und Copolymer) ohne Einfärbung zu Normprüftstäben (Typ 1A nach ISO 527-2) verarbeitet, geschreddert und dann wiederverarbeitet (bis zu einer 7-fachen Verarbeitung aus 100 % sortenreinem Rezyklat). Aus dem Copolymer wurden weiter noch eingefärbte Bauteile (Lautsprechergitter), wie sie in der Praxis verwendet werden, hergestellt. Es wurden zwei Serien von Lautsprechergittern produziert, wobei ein Teil aus 100 % Neumaterial bestand, während ein anderer Teil unter Verwendung von Masseanteils 20 % Rezyklat spritzgegossen wurde. Die Erfassung der Werkstoffeigenschaften vor und nach einer zeitraffenden Alterung erfolgte in erster Linie mit Hilfe der thermischen Analyse.

Eine eindeutige Aussage über die Änderung von Eigenschaften durch den Mehrfach-verarbeitungsprozeß führt zu einer Differenzierung wiederverwendeter Polyoxymethylene. Damit ist die Möglichkeit der Definition einer produktionsnahen Methode gegeben, die die Grenzen der Wiederverwertung aufzeigt, aber auch als Indikator für „schlechte“ oder „unzureichende“ Verarbeitung, d.h. als Qualitätssicherungsinstrument, genutzt werden kann.

2 Stand der Literatur zu Polyoxymethylen (POM)

2.1 Die Entwicklung von POM

Bereits Butlerow war die Herstellung von niedermolekularem Polyoxymethylen im Zuge seiner Experimente mit Jodmethylen möglich, wie sein Bericht von 1859 [1] vermuten läßt. Später gelang Auerbach und Barschall Anfang des 20. Jahrhunderts die Darstellung von Polyoxymethylen durch Polymerisation von wäßrigen Formaldehyd-Lösungen mit Schwefelsäure. Diese Polyoxymethylene unterschieden sich in ihrem Verhalten gegenüber Reagenzien und in ihrer Zersetzlichkeit. So wurde zur damaligen Zeit eine Unterscheidung zwischen α-Polyoxymethylen, welches das Polyoxymethylendihydrat ist, β-Polyoxymethylen, einem Schwefelsäureester des Polyoxymethylenhydrates, und dem γ-Polyoxymethylen, einem Polyoxymethylendimethylether gemacht. Außerdem kannte man noch das δ-Polyoxymethylen, einen Polyoxymethylendimethylether, der durch eine eingetretene Umlagerung einiger Formaldehydmoleküle unter Bildung von C-C-Bindungen gekennzeichnet war. [2, 3].

Obwohl die Arbeitsgruppe um Hermann Staudinger in den 20er des vorigen Jahrhunderts Polyoxymethylen mit einem Polymerisationsgrad von lediglich etwa 50 bis 100 herstellen konnte, war ihr bereits bekannt, daß die Endgruppen eine wichtige Rolle im chemischen Verhalten spielen. Ebenso bekannt war bereits die Möglichkeit der Herstellung von Polyoxymethylendiacetat, dessen Schmelzpunkt bereits in einem Bereich von 150 °C bis 170 °C lag. Weiter wurden zu diesem Zeitpunkt umfangreiche Untersuchungen zur Aufklärung der kristallinen Struktur der damaligen Polyoxymethylene gemacht [2-7].

Aus dieser Zeit stammt auch die Erkenntnis, daß bereits geringe Mengen von Hydroxyionen die katalytische Spaltung von Polyoxymethylendihydrat zu Formaldehyd begünstigen, während Polyoxymethylendimethylether durch Natronlauge nicht abgebaut werden kann [8, 9]. Außerdem konnten Kohlschütter und Sprenger [10] zeigen, daß es möglich ist, hochmolekulares Polyoxymethylen auch aus Trioxymethylen (Trioxan) herzustellen. Bisher war es üblich gewesen, Polyoxymethylen aus Formaldehyd zu synthetisieren.

Das Fehlen geeigneter Lösemittel für Untersuchungen an hochmolekularen Polyoxymethylenen wirkte sich in weiterer Folge hemmend auf die Arbeiten der Gruppe um Hermann Staudinger aus. Auch fehlten um 1930 herum noch die technischen Voraussetzungen der Kunststoffverarbeitung für solche Polymere. Die Arbeiten wurden daher nicht fortgesetzt und erst mehr als 10 Jahre später in den Laboratorien der Du Pont de Nemours in Wilmington aufgegriffen [7, 11-17].

1956 gelang Chemikern von Du Pont de Nemours und Co. die Herstellung eines hochmolekularen und thermisch stabilen Polyformaldehyds, der sich thermoplastisch verarbeiten ließ. Der entscheidende Fortschritt bestand darin, den thermischen Abbaubeginn an den instabilen Hemiacetalendgruppen durch Verestern mit Acetanhydrid zu blockieren. Das Produkt ist seit dieser Zeit unter dem Handelsnamen Delrin® auf dem Markt. Alternativ zu den endgruppenstabilisierten Homopolymeren des Formaldehyds entwickelten die Celanese Corporation in der USA und die Höchst AG in Europa thermisch stabile Copolymere des Trioxans, die geringe Mengen an cyclischen Ethern oder Formalen als Comonomere enthielten. Die Produkte werden unter den Handelsnamen Celcon® bzw. Hostaform® vertrieben. Die am Markt angebotene Produktpalette wurde mittlerweile durch Ultraform® (BASF AG), Tenac® (Asahi), Tarnoform® (Tarnow) und Jupital® (Mitsubishi) erweitert [11-19].

Derzeit entstehen die Homopolymere im Regelfall durch anionische Polymerisation von Formaldehyd. Typischerweise verwendet man Essigsäureanhydridgruppen an den Kettenenden zur thermischen Langzeitstabilisierung. Copolymere werden kationisch aus 1,3,5-Trioxan und vorwiegend einem zyklischen Ether copolymerisiert. Dem folgt eine alkalische Hydrolyse, um die Hydroxyendgruppen zu entfernen. Die dabei als neue Endgruppen frei werdenden, statistisch verteilten

Oxyethylgruppen bewirken die gute Warmwasser- und Alkalienbeständigkeit der Copolymere [7, 20-23].

Die Entwicklung des POM-Sortiments konzentriert sich vor allem auf die Optimierung der bestehenden Einstellungen unter Berücksichtigung erhöhter Anforderungen insbesondere in der Produktsicherheit und im ökologischen Verhalten. Anforderungen kommen vor allem aus der Automobilindustrie und aus der Medizintechnik. Um sie zu erfüllen, wurde als Ergebnis spezieller Entwicklungsarbeiten das mehrstufige Herstellverfahren für Copolymerisate gezielt optimiert und das Produkt mit einem angepaßten Stabilisatorpaket ausgerüstet, das eine höhere Wirksamkeit erreicht. Diese Produkte besitzen ein verbessertes Verarbeitungsverhalten und eine erhöhte thermische Stabilität wie Weber [24] berichtet. Weitere Entwicklungen finden im Bereich der chemischen Zusammensetzung (Copolymere mit einer definierten Sequenzlänge, Blockcopolymere) sowie der Produktion von POM-Blends und von POM mit Unterschieden in der Morphologie statt [25]. Bei Asahi Chemical Industry setzt man zusätzlich noch auf die Entwicklung von vernetzten Polyoxymethylenen, die durch Copolymerisation von tetra- bzw. trifunktionellen Alkoholen erhalten werden, und von Acetalblockcopolymeren, die verschleißfester als die herkömmlichen Produkte sind [21]. Bei DuPont hingegen gibt es mittlerweile neben dem Homopolymer noch ein Copolymer (ST100), welches etwa 20% bis 30 % Polyurethan in einer 50 % bis 60 % kristallinen Matrix enthält. Dieses kommerziell erhältliche Produkt hat eine höhere Zähigkeit und damit eine bessere Ermüdungsbeständigkeit [26].

2.2 Abbaureaktionen von POM

Die Arbeitsgruppe um Hermann Staudinger hat sich neben der Strukturaufklärung auch mit dem thermischen Abbau von homopolymeren Polyoxymethylenen beschäftigt. Quantitative Untersuchungen zeigen, daß im wesentlichen fünf Abbaureaktionen unterschieden werden können [11, 12]:

a) Depolymerisation vom Kettenende her
b) Autooxydative Spaltung
c) Abbau durch Sekundärprodukte der Autooxydation
d) Thermische Degradation
e) Hydrolyse und Acidolyse

Eine Besonderheit bei allen Abbaureaktionen an Polyoxymethylenhomopolymerisaten ist deren Abhängigkeit von der Molmasse. Da jeder Reaktionsschritt, der zu einer Spaltung eines Polyoxymethylenmakromoleküls führt, auch dessen vollständigen Abbau zur Folge hat, steigt die Abbaugeschwindigkeit (bezogen auf die eingesetzte Menge in Gramm) bei allen Reaktionen, die statistisch an irgendeiner Stelle in den Makromolekülen einsetzen, linear mit der Molmasse an. Das gilt auch für die oxydative Spaltung, für die thermische Degradation und für die Acidolyse bzw. Hydrolyse. Bei der Depolymerisation von Kettenende her ist es dagegen umgekehrt; diese setzt an den Halbacetalendgruppen ein und ist demnach von deren Anzahl abhängig. Es wird also die Probe mit der höchsten Molmasse am langsamsten abbauen [7, 11, 27, 28].

Bereits seit den Arbeiten der Arbeitsgruppe um Hermann Staudinger [2, 3, 8, 9, 11] war bekannt, daß Polyoxymethylendiole eine geringe Stabilität besitzen [19, 29-32] und daß durch Acetylierung der Hydroxyendgruppen die thermische Depolymerisation unterhalb von 250 °C verhindert werden kann [7, 29-31, 33]. Allerdings werden Polyoxymethylendiacetate in alkalischen Medien von den leicht verseifbaren Estergruppen her rasch und vollständig depolymerisiert. Jaacks et al. [30] haben daher die Herstellung von Polyoxymethylenen mit Etherendgruppen, die sowohl thermisch als auch gegen Alkali stabil sind [11, 12], untersucht. Bei ihren Versuchen zeigte sich jedoch, daß es zwar möglich war Etherendgruppen zu erhalten, allerdings wurde der Polymerisationsgrad des ursprünglichen Polyoxymethylendiols zum Teil erheblich reduziert. Jaacks et al. [30] schließen aus der starken

Verminderung des Polymerisationsgrades, daß die Veretherung vermutlich mit häufigen Kettenspaltungen verbunden ist.

Neben Kern, Cherdron, Jaacks, Weißermel, etc. in der Bundesrepublik Deutschland beschäftigten sich in den 60er Jahren auch verschiedene sowjetische Wissenschaftler wie Dudina, Jenikolopian, Aliszojew und Karmilowa, um nur einige zu nennen [28, 34-49] mit dem thermischen und thermooxydativen Abbau von Polyformaldehyd (PFA), sowie der Möglichkeit zur Verbesserung der Wärmestabilität. Die Autoren kommen dabei zu ähnlichen Ergebnissen im Hinblick auf die verschiedenen Abbaumechanismen. Zur Verbesserung der Wärmestabilität wird von Aliszojew et al. [34] die Verwendung von Polyamid in Kombination mit Antioxidantien beschrieben.

Studien von Sedlář und Kučera [50] über den thermooxydativen Abbau in Luft von Polyformaldehyd zeigen, daß es dabei in erster Linie zur Bildung von Formaldehyd und Ameisensäure kommt. Als Ausgangsprodukt diente dabei ein durch anionische Polymerisation hergestelltes POM, dessen Hydroxyendgruppen durch Essigsäure acetyliert wurden. Durch Analyse des Depolymerisationsrückstandes wurde festgestellt, daß es während des Abbaus zur Bildung von Hydroxyendgruppen kommt.

In einer weiteren Arbeit beschreiben Jaacks und Kern [51] die kationische Polymerisation von Trioxan mit makromolekularen Verbindungen mit reaktionsfähigen C-O-C-Gruppen wie Polyvinylacetat, Polymethylmethacrylat, Celluloseacetatbutyrat, Polyethylenterephthalat, Poly-1,3-dioxolan und Polyvinylbutyral. Es entstehen dabei thermisch stabile Propf-, Block- oder vernetzte Copolymere. Jaacks hat ferner im Zuge seiner Arbeiten an der kationischen Polymerisation von 1,3,5-Trioxan festgestellt, daß es zur Bildung von Polyoxymethylenen kommt, welche partiell thermisch stabil und alkalibeständig sind, ohne daß eine bisher bekannte stabile Endgruppe nachgewiesen werden konnte [52]. Er zieht daher die Bildung von makrocyclischen Polyoxymethylenen unter den gegebenen Bedingungen in Betracht. Ein entsprechendes Modell, wie es zur Bildung von makrocyclischen Polyoxymethylenen kommt, wird von Wegner et al. [53] beschrieben. Hasegawa et al. [54] weisen in späterer Folge die Existenz solcher cyclischen Polyoxymethylene in Polymeren, die durch kationische Polymerisation von 1,3,5-Trioxan synthetisiert wurden, nach.

Durch neuere und verbesserte Polymerisationsverfahren gelang es schließlich, thermisch stabile Polyoxymethylene zu erhalten. Zum Einen wurde die thermische Stabilisierung durch bereits bekannte Verfahren wie Veresterung oder Veretherung der Halbacetalendgruppen erreicht, zum Anderen durch die Copolymerisation von Trioxan mit oxacyclischen Verbindungen mit mindestens einer C-C-Bindung im Ring [7, 11, 22, 47, 55, 56].

Die thermische Depolymerisation, die von den Halbacetalendgruppen ausgeht, kommt bei den Makromolekülen der Copolymere am ersten Comonomerbaustein, welcher die Folge der Acetalbindungen der Polyoxymethylenblöcke durch eine C-C-Bindung unterbricht, zum Stillstand. Der Teil der Copolymerkette, welcher zwischen den beiden äußersten Comonomerbausteinen steht, ist daher thermisch stabil. Solche Copolymere haben gegenüber den homopolymeren Polyoxymethylenen, auch wenn diese gegen Depolymerisation vom Kettenende her geschützt sind, noch einen weiteren Vorteil: Im Falle einer acidolytischen oder oxydativen Spaltung der Makromoleküle depolymerisieren die Copolymerketten nicht vollständig, sondern wiederum nur bis zu den nächsten Comonomerbausteinen [7, 11, 22, 33, 44, 55-58]. Eifert [59] fand bei seinen Untersuchungen zur thermischen Stabilität von Polyformaldehyd, daß die maximale Verarbeitungstemperatur von Hostaform® C 9010 (Copolymer) um rund 25 °C höher liegt als diejenige von Delrin® 500 (Homopolymer). Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen auch Baudisch und Zimmermann [60] mit deren Untersuchung mit Hilfe eines Derivatographen.

Untersuchungen an Polyoxiden und Polyolefinen [27] zeigten, daß der Einbau von Sauerstoff in eine Kohlenwasserstoffpolymerkette deren thermische Stabilität herabsetzt. Dies wird damit erklärt, daß die C-O-Bindung schwächer ist als die C-C-Bindung, wodurch die thermische Stabilität umso

geringer wird, je höher die Anzahl an Sauerstoffatomen in der Polymerkette ist. Im Gegenzug erhöht sich dafür die Monomerausbeute bei der Pyrolyse.

Bei Studien zur Oxydation von Trioxan fanden Jaacks und Kern [61] heraus, daß als Primärprodukte Formaldehyd, Kohlendioxid und Wasser abgeschieden werden, daß Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Ameisensäure aber erst durch sekundäre Reaktionen des Formaldehyds gebildet werden. Ähnliche Reaktionsprodukte aus der Zersetzung von Polyformaldehyd erhielten auch beispielsweise Alishoev et al. [28], Dudina et al. [38, 39] und Blyumenfeld et al. [43].

Bei der Pyrolyse von Polytrioxan und Copolymeren des Trioxans entsteht hauptsächlich Formaldehyd, welches bei Temperaturen >300 °C in Kohlenmonoxid und Wasserstoff zerfällt. Bei der unkatalysierten Pyrolyse eines Copolymerisates aus Trioxan und Ethlyenoxid bei etwa 900 °C erscheinen im Gaschromatogramm eine Vielzahl von Bruchstücken, die nur schwer entsprechenden chemischen Verbindungen zuzuordnen sind. Durch Zusatz eines Katalysators kann die Pyrolysetemperatur auf 500 °C gesenkt werden, weiter wird das Gaschromatogramm wesentlich einfacher als bei der nicht katalysierten Pyrolyse: Die am Anfang des Chromatogramms der nicht katalysierten Pyrolyse auftretenden Peaks verschwinden weitgehend, und es sind nur noch fünf ausgeprägte Peaks zu erkennen, die 1,3-Dioxolan, Trioxan, 1,3,5-Trioxacycloheptan, Diethylengycolformal und Tetroxan entsprechen [58]. Neuere Pyrolyse GC/MS Untersuchungen an POM [62] zeigen, daß beim thermischen Abbau von POM neben den oben genannten Verbindungen noch rund 50 weitere Substanzen identifiziert werden konnten. Allerdings waren nur Formaldehyd (über 93 %) sowie Aceton und Ameisensäure (je 1 %) als Pyrolyseprodukte bei einer Pyrolysetemperatur von 700 °C von größerer Ausbeute.

Cherdron et al. [63] haben den acidolytischen Abbau von Polyoxymethylenen bei Temperaturen zwischen 150 °C und 160 °C Anfang der 60er Jahre des 19. Jahrhunderts untersucht. In Gegenwart von Säure erfolgte der Abbau von Polyoxymethylendihydraten in Ameisensäuremethylester, Methanol, Wasser, Trioxan und Tetraoxymethylen. Die entstehenden Mengen an Trioxan und Tetraoxymethylen waren dabei von der verwendeten Säure und der Reaktionsdauer abhängig. Weiters zeigte sich, daß die Bildung von Trioxan mit der Wasserstoffionenkonzentration korreliert war, da die Ausbeute mit höheren Säurekonzentrationen zunahm. War hingegen keine Säure anwesend, wie bei der rein thermischen Depolymerisation, entstand auch kein Trioxan. Trioxan selbst kann acidolytisch zu Formaldehyd depolymerisiert werden wie Studien von Giefer et al. [64] bzw. Giefer und Kern [65] gezeigt haben. Als Nebenprodukt der Depolymerisation von Trioxan entsteht Methylformiat. Bei Verwendung eines Trioxans mit Spuren von Wasser und langen Reaktionszeiten wurde außerdem noch Methylal nachgewiesen, das vermutlich aus bei der Reaktion entstehendem Methanol mit überschüssigem Formaldehyd entsteht.

Alle POM, gleichgültig welche Endgruppe sie haben, werden wegen der Acetalstruktur der Polymerkette durch Säuren abgebaut [7, 11, 12, 33, 39, 63, 66]. Bei vollständig veretherten oder veresterten Endgruppen muß dieser Abbau mit einer acidolytischen Kettenspaltung beginnen wie Jaacks und Pennewiss [66] schreiben.

Igarashi et al. [67] fanden bei thermogravimetrischen Untersuchungen in Luft- und in Stickstoffatmosphäre an Polyoxymethlyendihydrat, acetyliertem POM und Delrin® 5000X jeweils 2 Peaks in der 1. Ableitung der thermogravimetrischen Kurve (DTG). Sie schließen daraus, daß die erste Abbaustufe sowohl durch Depolymerisation als auch durch oxydative Zersetzung verursacht wird. In der zweiten Abbaustufe erfolgt der statistisch einsetzende Abbau von stabilen Fragmenten, die sich während er ersten Abbaustufe gebildet haben.

Sobiczewski und Wajnryb [68] haben die Depolymerisation und die Zersetzung von acetylierten und zusätzlich stabilisierten Polyformaldehyden im Vakuum untersucht. Dabei ermittelten sie je nach verwendetem Stabilisierungssystem unterschiedliche Aktivierungsenergien, aus denen sie auf 2 Typen von Zersetzungsreaktionen schlossen: Depolymerisation vom Kettenende her mit einer

Aktivierungsenergie um 42 kJ/mol und thermischer Abbau mit einer Aktivierungsenergie von ca. 125 kJ/mol.

Grassie und Roche [69] konnten mit ihren Versuchen zum thermischen Abbau von POM bestätigen, daß die Anfangsabbaugeschwindigkeit umso kleiner wird, je höher die Molmasse ist. Außerdem kommen die beiden Autoren zu dem Schluß, daß der Gesamtreaktionsmechanismus ähnlich wie beim thermischen Abbau von Polymethylmethacrylat sein dürfte. Die Form der Zeit-Umsatzkurven und der Anstieg in der Dichte des unzersetzten Polyoxymethylens während des Abbaus werden dahingehend interpretiert, daß der Abbau bevorzugt in den amorphen Bereichen des Polymeren abläuft. Die im Bereich von etwa 80 °C bis 100 °C zu beobachtende Schulter in den DTG-Kurven wird von den Autoren dahingehend interpretiert, daß es sich hier um die Umwandlung der orthorhombischen Kristallstruktur in die hexagonale handelt. Weiters wird von den Autoren ein radikalischer Abbau aufgrund der zum Teil mit einem Massenspektrometer identifizierten Nebenprodukte des Abbaues ausgeschlossen.

Rätzsch und Eckhardt [70-72] haben sich mit verschiedenen Abbaureaktionen an POM-Dihydraten und deren Auswirkung auf die Molmassenverteilung beschäftigt. Sie konnten feststellen, daß der Masseverlust des Polymeren während der Umsetzung mit Essigsäureanhydrid aus einer kationischen Depolymerisation stammt.

Michailow und Terlemezjan [73] fanden bei ihren Versuchen zum thermooxydativen Abbau von Formaldehydhomopolymeren aus kationischer Polymerisation von Trioxan in der Schmelze sowie aus anionischer Polymerisation von Formaldehyd in der Gasphase, daß der Übergang bei 160 °C bis 165 °C vom festen in den plastischen Zustand den Abbau in Abwesenheit eines stabilisierenden Zusatzes beschleunigt. Bei Anwesenheit von Stabilisatoren trat ein wesentlicher Abbau nur im geschmolzenen Zustand auf. Auch Opitz et al. [74, 75] fanden bei ihren Arbeiten zur Pyrolyse an verschiedenen POM-Werkstoffen ein mehrstufiges Abbauverhalten. Dabei wird für den Abbau von POM mit halbacetalischen Endgruppen ein Mechanismus über einen Sechsring vorgeschlagen. Für gealtertes POM, welches über einen entsprechenden Gehalt an Hydroperoxiden verfügt, wird ein Abbau über einen radikalischen Mechanismus in Betracht gezogen. Die Bildung "stabiler Fragmente" wird jedoch kritisch beurteilt.

In Arbeiten von Wunderlich und Bopp [18] wurde durch Blockierung der Endgruppen oder durch Copolymerisation stabilisiertes Polyoxymethylen (Delrin® 900 X-Type mit M_n=32.000 g/mol, 81 % kristallin, Schmelztemperatur T_S=177,5 °C bzw. Celcon® M90, Copolymerisat aus Trioxan und Ethylenoxid, M_n=38.000 g/mol, M_w=76.000 g/mol, 75 % kristallin, T_S=166,8 °C) bei verschiedenen Temperaturen unter 500 MPa Druck getempert. Es wurde dabei beobachtet, daß unter hohem Druck die Zersetzung beschleunigt ist. Um eine bessere Kristallstruktur zu erreichen, war Tempern nur unter Atmosphärendruck bei Temperaturen oberhalb von 170 °C möglich.

Mucha schreibt [76] - in Übereinstimmung mit den Erkenntnissen der Arbeiten von Wunderlich und Bopp [18] -, daß der thermooxydative Abbau von POM mit stabilisierten Endgruppen im amorphen Teil durch zufällige Kettenbrüche erfolgt. An diesen Kettenbrüchen setzt anschließend die reißverschlußartige Depolymerisation ein, bis sie auf die kristalline Oberfläche trifft. Sobald alle amorphen Anteile auf diese Art verschwunden sind (~20 % Masseverlust), verringert sich die Abbaurate. Bei seinen Versuchen zeigte sich zudem, daß Silikonöl, welches von der Probenpräparation noch an den Proben haften geblieben war, den Abbauprozeß beschleunigte. Weiters ergaben seine Versuche, daß Proben mit einem geringeren Kristallinitätsgrad und kleineren Sphärolithen schneller abgebaut werden als solche mit einem hohen Kristallinitätsgrad und großen Sphärolithen. Die ursprüngliche Dichte der untersuchten POM-Proben umfaßte einen Bereich von 1,425 g/cm³ bis 1,435 g/cm³ je nach Art der Probenpräparation. Nach der Thermooxydation in Luft erreichten die Dichten 1,45 g/cm³ bis 1,46 g/cm³, wobei der anhand der Dichte berechnete Kristallinitätsgrad von ursprünglich 0,56 bis 0,68 auf 0,77 bis 0,82 bei den abgebauten Proben stieg. Mucha kommt damit zu einem ähnlichen Ergebnis

wie bereits Grassie und Roche [69], allerdings gelangt er zu der Ansicht, daß der thermooxydative Abbau von mit Acetatendgruppen stabilisiertem POM nach einem radikalischen Mechanismus abläuft.

Thermogravimetrische Studien von Mucha [77] an geschmolzenen Polyoxymethylenen mit Acetatendgruppen in verschiedenen Medien wie Luft und Stickstoff zeigten, daß die Gegenwart von Sauerstoff den Abbau durch Kettenspaltung beschleunigt. Es kommt zur Bildung von Ameisensäure, die sich verflüchtigt und damit den Masseverlust bewirkt. Die im Zuge dieser Studien gefundene Aktivierungsenergie für die Zersetzung in Luft und in Stickstoff war nicht sehr verschieden. Ferner war zu beobachten, daß mit zunehmender Zersetzung der zurückbleibende Rest der Probe stabiler war. Dies wird damit erklärt, daß zunächst die schwächeren Bindungen in der ursprünglichen Polymerkette, die durch das Polymerisationsverfahren oder Verunreinigungen bedingt sind, den Abbau beschleunigen.

Die Analyse von aus Polytrioxan bei Temperaturen von 40 °C, 60 °C und 80 °C freigesetzten organischen Verbindungen durch Choczyński et al. [78] ergab Formaldehyd, 1,3-Dioxolan, 1,3,5-Trioxan und 1,3,5-Trioxepan als hauptsächliche Komponenten.

Versuche von Grassie und Roche [79] beschäftigten sich mit dem Abbau durch Photolyse und Photooxydation, welche als Abbaumechanismen bei den kommerziellen Anwendungen von Polyoxymethylenen eine bedeutende Rolle spielen. Sie fanden bei ihren Photolyseversuchen im Vakuum, daß Wasserstoff und Kohlenmonoxid gebildet werden. Aufgrund des von ihnen vermuteten Abbaumechanismus schließen sie die Möglichkeit einer photolytischen Vernetzungsreaktion, wie sie bei Gummi und Polystyrol zu beobachten ist, nicht aus. Bei der Photooxydation zeigte sich im IR-Spektrum nach einer Bestrahlung mit einer Wellenlänge mit 3650 Å ein autokatalytischer Anstieg der Carbonyl-Absorptionsbanden. Bei Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 2537 Å konnte hingegen nach kurzer Zeit ein Gleichgewicht in der Carbonylkonzentration erreicht werden, ferner konnten mit dieser Wellenlänge auch die bei 3650 Å gebildeten Carbonylstrukturen wieder zerstört werden. Nach [80] verläuft die Photooxydation von POM-Copolymeren über Hydroperoxide und führt zur Bildung von Carbonaten, Formiaten und hydroxylierten Verbindungen.

In Hinblick auf das Bewitterungsverhalten von Polyacetal Homo- und Copolymeren fanden Veselý und Kalenda [81], daß der Verlauf der Wetteralterung über 2 Mechanismen abläuft. Am Beginn findet in erster Linie ein photooxydativer Abbau mit der Bildung von C=O-Gruppen statt. Umgekehrt verhält es sich mit der photoinitiierten Depolymerisation, die anfangs langsam und später immer rascher abläuft. Dabei entstehen flüchtige bzw. wasserlösliche Produkte. Bei dem untersuchten Homopolymerisat (Delrin® 500 ND) traten dabei größere Änderungen in der chemischen Struktur auf als bei den Copolymerisaten (Hostaform® C 9010 und C 2510). Anhand des POM-Copolymers Hostaform® C 9020 haben Schmidt und Wolters [82] die Wirksamkeit verschiedener UV-Absorber getestet, dabei zeigte mit einem Masseanteil von 0,5 % Ruß stabilisiertes POM die beste Resistenz gegen UV-Alterung.

Mit Hilfe von GC-MS und FTIR-Untersuchungen konnten Cottin et al. [83] in den zeigen, daß sich beim reinen phootolytischen Abbau von POM in erster Linie H_2CO, CO, HCOOH, CO_2, CH_3OH, CH_3OCHO, $CH_3OCH_2OCH_3$ und Trioxan bilden.

Um den geschilderten Abbaureaktionen entgegen zu wirken, beschreiben Sabel et al. [19], Dudina et al. [41], Krebs et al. [105] sowie Stohler und Berger [109] eine Reihe von Stabilisatorsystemen bzw. anderer möglicher Maßnahmen. Die Stabilisierung richtet sich dabei nach der zukünftige Anwendung des aus POM hergestellten Formteils. Dies bedeutet, daß beispielsweise bei einer Außenanwendung auf die Zugabe eines UV-Stabilisators im Regelfall nicht verzichtet werden kann, während sie im Innenbereich nicht unbedingt erforderlich ist.

2.3 Die Struktur von POM und die damit verbundenen physikalisch-chemischen Eigenschaften

Bereits die Arbeitsgruppe um Hermann Staudinger [2] kam aufgrund der von ihr angestellten röntgenographischen Untersuchungen zu der Erkenntnis: „Sämtliche Polyoxymethylene sind kristallisiert und geben identische Debye-Scherer-Ringe. Danach haben alle diese Produkte trotz ihrer chemischen Unterschiede ein gleiches Bauprinzip und es ist wesentlich, daß die chemischen Unterschiede im Bau dieser festen Körper sich durch eine röntgenographische Untersuchung nicht erkennen lassen. In den festen Polymeren sind also die Formaldehydteilchen in allen Fällen gleich angeordnet; die wenigen für die chemischen Reaktionen wichtigen Gruppen können den Kristallbau nicht beeinflussen. Die hochmolekularen Polyoxymethylenderivate zeigen dabei dieselben Interferenzringe, wie sie bei den niedermolekularen löslichen Produkten auftreten, wir haben also in allen Polyoxymethylenderivaten eine gleichartige Anordnung der Individualgruppen.“

Wie Sauter [4] berichtet, hat Hengstberg aufgrund dessen röntgenographischer Untersuchungen an β–Polyoxymethylen angenommen, daß neun CH_2O-Gruppen in einem dreizähligen Schraubengang aufgefädelt sind. Seiner Erkenntnis nach kristallisiert das β–Polyoxymethylen trigonal. Weiter berichtet er über eigene Studien an Polyoxymethylenglas, das damals als Eupolyoxymethylen beschrieben wurde. Es entsteht durch Polymerisation von flüssigem reinstem Formaldehyd in Sauerstoff bei -80 °C. (Die damals üblichen Methoden der Bestimmung des Polymerisationsgrades versagten jedoch aus den bereits oben erwähnten Gründen). Er gelangt zu dem Schluß, daß Polyoxymethylenglas in einer neuen Modifikation mit einem anderen Molekülgitter vorliegt. Weitergehende Studien [5] ermöglichen Sauter die Entwicklung eines entsprechenden Atommodelles mit einer hexagonalen Basis.

Die oben erwähnten Forschungsergebnisse von Sauter und Hengstberg konnten in weiterer Folge auch an hochmolekularen Polyoxymethylenen neuerer Generation der Du Pont de Nemours durch Hammer et al. [14] bestätigt werden. Die Versuche dieser Autoren beschäftigten sich zudem mit dem Einfluß der Morphologie auf die mechanischen Eigenschaften. Diese - in den 1950er neuen Erkenntnisse - sind mittlerweile zum üblichen Wissenstand geworden:

(1) eine Zunahme der Kristallinität ergibt höhere Moduli, höhere Fließgrenzen und niedrigere Bruchdehnungswerte
(2) kleinere Sphärolithe erhöhen die Duktilität oder die Fähigkeit bei Erhöhung der Verformungsgeschwindigkeit bei der Prüfung die Duktilität beizubehalten
(3) Änderungen der Kristallitgröße auf das Doppelte der ursprünglichen Größe haben einen geringeren Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften.

Versuche, die die physikalischen Eigenschaften der „neuen“ hochmolekularen Polyoxymethylene unter Beweis gestellt haben, wurden von Linton und Goodman [15] durchgeführt. Sie verwendeten ein verestertes POM mit einem mittleren Molekulargewicht von M_n=45.000 g/mol und einer Dichte von rund 1,425 g/cm³ (23 °C). Die verwendeten Probekörper wiesen annähernd einen Kristallinitätsgrad von 75 % auf, der Schmelzprozeß setzte bei rund 125 °C ein und war bei 178 °C bis 179 °C abgeschlossen. Die aufgrund der vorliegenden Ergebnisse geschätzte Glasübergangstemperatur wurde mit einem Bereich von -60 °C bis -40 °C angegeben, wobei detailliertere Studien zu diesem Thema noch in Arbeit waren. Die beiden Autoren kamen zu dem Schluß, daß die von ihnen „untersuchten hochmolekularen Polyoxymethylene die charakteristischen Eigenschaften eines teilkristallinen Stoffes im hoch-molekularen Bereich besitzen. Schmelzpunkt, Steifigkeit und Zugfestigkeit dieser Stoffe übertreffen die des linearen Polyethylens wesentlich. Dafür spricht, daß die maßgebenden Wechselwirkungen zwischen den Ketten durch die Leichtigkeit einer dichten Packung der Ketten begünstigt werden. Hohe Dichte und hohe Kristallinität sind mit diesem Bild in Übereinstimmung.“

Die Morphologie von Einkristallen eines Homopolymeren und vier verschiedener Polyoxymethylen-Ethylenoxid-Copolymere mit Alkylendgruppen wurde in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung durch Garber und Geil [84] untersucht. Das Homopolymer bildete die bekannten regulären hexagonalen Kristallblättchen aus, während mit zunehmender Comonomermenge die Wachstumsflächen weniger regelmäßig wurden und die Zahl der Überwachsungen auf den Lamellenflächen stieg. Dies läßt die Autoren zu dem Schluß kommen, daß die Copolymerketten nicht leicht in den Kristall eingebaut werden können, obwohl alle vier Copolymere im hexagonalen Gitter vom Polyoxymethylentyp kristallisieren. Aufgrund des Auftretens von Moiréfiguren mit steigendem Comonomergehalt in der Polymerkette, wird die Vermutung geäußert, daß die Ethylenoxidbausteine als strukturelle Unregelmäßigkeiten wirken und damit Anlaß zu Gitterfehlstellen geben. DTA-Messungen an den Proben im Ausgangszustand zeigten immer einen Peak vor dem eigentlichen Hauptschmelzpeak. Der erste Peak war jedoch nach dem Abkühlen der Probe und neuerlichem Aufheizen nicht mehr zu sehen. Nach Studien von Jaffe und Wunderlich [85] wird dieser erste Peak durch das Schmelzen von weniger stabilen, dünneren Lamellen verursacht. Beim zweiten Heizlauf wird nur mehr ein Peak beobachtet, da die Probe aus der Schmelze heraus kristallisiert ist und vermutlich mehr Zeit zur Ausbildung stabiler Strukturen, die nicht bei niedrigeren Temperaturen zu schmelzen beginnen, hatte. Beim Homopolymer lag der Schmelzpeak des zweiten Heizlaufes allerdings unterhalb des zweiten Schmelzpeaks des ersten Heizlaufes, sodaß Garber und Geil vermuten, daß es sich hier bereits um die Auswirkungen eines Abbaus durch den „Reißverschlußmechanismus“ handelt. Weiters fanden Garber und Geil [86], daß Polyoxymethyleneinkristalle ein unterschiedliches Verhalten beim Tempern in Abhängigkeit vom Substrat zeigen. So erfolgte der Tempervorgang auf „energiereichen“ Substraten (Glimmer, Aluminium, NaCl) schneller als auf „energiearmen“ wie PET und Glas. Diese Beobachtungen werden als Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und den gefalteten Molekülketten gedeutet. Weiter zeigte sich, daß alkylendgruppenstabilisiertes Polyoxymethylen dickere Kristalle ausbildete als acetatendgruppenstabilisiertes kommerzielles Delrin® 500. Dieser Umstand wird von den Autoren auf die größeren Endgruppen, die sich nicht so einfach durch das Kristallgitter bewegen können, zurückgeführt.

Studien von Inoue [87] an POM-Copolymeren, die aus Trioxan und verschiedenen Comonomeren wie Dioxolan, 1,3-Dioxan, Dioxepan und Epichlorhydrin hergestellt wurden, zeigten eine Erniedrigung des Kristallinitätsgrades. Zudem fand er (für damalige Zeiten relativ neue Zusammenhänge, die allerdings heute zum Wissenstand zählen), daß die Peakfläche unterhalb der mittels DTA erhaltenen Kurven proportional zur Kristallinität der Probekörper war: Mit steigendem Comonomeranteil nahmen sowohl die Temperatur des Schmelzpunktes als auch die Peakfläche ab. Die Differenz zwischen Schmelz- und Kristallisationspunkt war umso größer, je höher der Comonomeranteil war und je mehr benachbarte Kohlenstoffatome im Comonomer enthalten waren.

Torsionsschwingversuche nach DIN 53 445, die von Bohn [88] an einem reinen Polyoxymethylen und Polyoxymethylencopolymerisaten mit einem Ethylenoxydanteil von bis zu 10 mol/kmol durchgeführt worden sind, zeigen eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Inoue in der Hinsicht, daß auch Bohn zu dem Schluß kommt, daß die Copolymerisation den kristallinen Anteil vermindert. Bohn erwartet aufgrund seiner damaligen Kenntnisse eine dilatometrische Einfriertemperatur eines völlig amorphen Polyoxymethylens von ca. -30 °C.

Dröscher et al. [89] konnten anhand von DSC-Untersuchungen an Copolymeren mit unterschiedlichen Comonomeren und durch Variation des Gehaltes zeigen, daß die Erniedrigung der Schmelzwärme mit steigendem Gehalt an Comonomer in erster Linie auf Defekte im Kristallgitter zurückzuführen ist, welche durch das Comonomer verursacht werden.

Von Wilski [90] mit einem adiabatischen Kalorimeter durchgeführte Untersuchungen an Hostaform® C 9020 (Copolymerisat aus Trioxan mit 2 g/kg Ethylenoxid, M_v=58.000 g/mol, $MFI_{(2,16\ kg/190\ °C)}$=9,0 g/10min) in einem Temperaturbereich von -70 °C bis 190 °C ergaben eine

Schmelzwärme von 316,4 J/g bis 334,8 J/g für den Polyoxymethylenkristall. Wilski ging bei seinen Proben von einem aus der Dichte berechneten kristallinen Anteil von 57,2 % aus. Zusätzliche Arbeiten zum Thema kristalliner Anteil des Polyoxymethylens [91], bei denen Wilski neben der oben erwähnten Hostaform-Type noch Hostaform® C 2520 (ebenfalls Copolymerisat aus Trioxan mit 2 g/kg Ethylenoxid, M_v=80.000 g/mol, $MFI_{(2,16\ kg/190\ °C)}$=2,5 g/10 min) und Delrin® 150 sowie Delrin® 550 (beides Homopolymerisate mit Acetylendgruppenstabilisierung) als Proben zur Verfügung standen, wurden mit Hilfe eines Dilatometers in einem Temperaturbereich von -35 °C bis 200 °C durchgeführt. Die aus den erhaltenen Daten berechneten kristallinen Anteile liegen für aus der Schmelze kristallisierte Proben bei 64 % bis 69 % für Delrin® und bei 56 % bis 59 % für Hostaform®.

Suzuki et al. [92] haben sich mit der Wärmekapazität von 2 verschiedenen POM-Typen (Celcon® M 90 mit rund 2,8 g/kg Ethylenoxid und Delrin® 500 X mit Acetatendgruppenstabilisierung) mit einem Molekulargewicht von 40.000 g/mol beschäftigt. Sie ermittelten u.a. bei ihren Studien in Abhängigkeit von der Kühlrate einen Kristallinitätsgrad von 48 % bis 57 % für das Copolymer und von 51 % bis 65 % für das Homopolymer bei einer Heizrate von 10 K/min.

Kaito et al. [93] verwendeten ein POM Homopolymer Tenac® 5010 und ein POM Copolymer Duracon® M 25 für Walzenverstreckungsversuche. Es zeigte sich, daß das verstreckte Homopolymer einen höheren Kristallinitätsgrad hatte als das entsprechend verstreckte Copolymer. Daher war auch der E-Modul des Copolymeren niedriger als derjenige des Homopolymeren bei gleichem Verstreckverhältnis. Weiters war der aus der Schmelzwärme berechnete Kristallinitätsgrad niedriger als derjenige, welcher aus der Dichte berechnet wurde, wobei die Abweichungen umso größer waren, je niedriger die Verstreckung war. Dies wird damit erklärt, daß die Schmelzwärme durch bestimmte Strukturfaktoren wie Kristalldicke und Anzahl der gefalteten Ketten an der Kristalloberfläche beeinflußt wird. Die Sphärolithe mit ursprünglich lamellar angeordneten Kristallen werden durch die Verstreckung in Mikrofibrillen umgewandelt. Die Umwandlung ist bei einem Verstreckverhältnis von 7-8 abgeschlossen. Bei einem Verstreckverhältnis >15 entstehen interfibrilläre Hohlräume, die eine weitere Erhöhung der mechanischen Eigenschaften beschränken.

Bei nach dem Aufschmelzen mit Eiswasser abgeschreckten POM-Proben (Delrin® 150) ist der Kristallinitätsgrad in der Mitte am höchsten, während er zum Rand hin abnimmt. Dies beruht auf der niedrigen Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen, was dazu führt, daß mit zunehmender Distanz von der Oberfläche die Abkühlgeschwindigkeit kleiner wird. Während der Alterung wird der Kristallinitätsgrad des Werkstoffs jedoch wieder erhöht, insbesondere in den äußeren Bereichen wie Siegman und Kenig [94] schreiben. Nach etwa 120 Tagen Alterung bei Raumtemperatur erreichten die Proben ein Gleichgewicht in der Kristallisation, da Messungen nach 150 Tagen ähnliche Werte wie nach 120 Tagen lieferten. Während der Alterung bei Raumtemperatur dieser mit Eiswasser abgeschreckten Proben trat eine sekundäre Kristallisation auf, bei der amorphe Bereiche nachkristallisiertem bzw. Kristalldefekte verringert wurden. Durch diese sekundäre Kristallisation bei niedrigen Temperaturen bilden sich allerdings innere Spannungen aus. So konnten in Bereichen mit größerer Kristallinität auch höhere Spannungen gemessen werden. Die inneren Spannungen werden auf die angespannten Verhakungen der Molekülketten zurückgeführt, deren Mobilität zum Teil durch Fixierung im Kristallgefüge eingeschränkt ist. Während der Alterung kam es zudem zu einer geringfügigen Erhöhung der Zugspannugen im mittleren Bereich wobei die Änderungen in einem Bereich von 5 MN/m² bis 15 MN/m² lagen. Berechnungen von White [95] bezüglich Veränderungen in den Spannungen, die im Zusam-menhang mit der sekundären Kristallisation stehen, ergaben mit etwa 17 MN/m² eine gute Überein-stimmung mit den von Siegmann und Kenig [94] publizierten Daten.

Neben der hexagonalen Form kristallisiert Polyoxymethylen unter den in beispielsweise in [96] angeführten Bedingungen noch in zwei weiteren Formen: Die stabile trigonale Form (t-POM) und die metastabile orthorhombische Form (o-POM). Die trigonale Form besteht aus einer (9/5) oder (29/16) Helix. Sie wird üblicherweise durch den gewöhnlichen Kristallisationsvorgang aus der Schmelze oder

aus der Lösung erhalten. Die orthorhombische Form wurde erstmals durch Polymerisation von Formaldehyd in einer wässrigen Lösung erhalten. Sie kann aber auch als Nebenprodukt einer kationischen Polymerisation von Trioxan erhalten werden. Diese Kristallisationsform besteht aus einer (2/1) Helix mit zwei Molekülketten. Je nach Art der Probenpräparation oder Verarbeitung kann die trigonale Form eine unterschiedliche morphologische Struktur aufweisen. Die beiden Extremfälle sind dabei der aus vollkommen gestreckten Ketten bestehende Kristall und der aus gefalteten Ketten bestehende Kristall. Bei Versuchen durch entsprechenden Druck t-POM in o-POM zu überführen, stellten die Autoren der Studie fest, daß die ursprüngliche Morphologie von der Umwandlung von t-POM zu o-POM nicht verändert wurde.

Berechnungen von Sorensen et al. [97] zur Vorhersage von polymeren Kristallstrukturen und der daraus resultierenden Eigenschaften zeigten eine gute Übereinstimmung mit experimentell gefundenen Werten. Die Gitterenergie der orthorhombischen Form war dabei gegenüber der hexagonalen (die in die Gruppe der trigonalen Formen gestellt wird) etwas bevorzugt, aber die freien Energien der beiden Kristallisationsformen von POM bei Raumtemperatur unterschieden sich nur um 0,7 kJ/mol. Außerdem ergaben die Berechnungen, daß die Helix in der hexagonalen Form im Vergleich zur freien Helix unter Zug steht, während sie sich in der orthorhombischen Form unter Druckbeanspruchung befindet.

Studien über die Temperaturabhängigkeit des E-Moduls der kristallinen Bereiche [98] an verschiedenen POM-Typen (Delrin® 100 und Tenac® 5010) lassen die Autoren zu dem Schluß kommen, daß die bei Raumtemperatur gefundenen Unterschiede im Elastizitätsmodul auf die unterschiedliche Bewegungsmöglichkeit der Molekülketten in den kristallinen Bereichen zurückzuführen sind.

Franbourg und Rietsch [99] fanden bei Arbeiten über den Einfluß der Schmelzetemperatur auf den Kristallisationsprozeß heraus, daß eine höhere Schmelzetemperatur die Kristallisationstemperatur zu niedrigeren Werten hin verschiebt. Ferner entstanden bei einer Temperatur oberhalb der Gleichgewichtsschmelztemperatur (198 °C für POM) wenige große Sphärolithe (Durchmesser >100 µm) und bei einer Schmelzetemperatur unterhalb dieser Gleichgewichtsschmelzetemperatur viele kleine.

Phillips und Manson [100] erarbeiteten ein Modell zur Berechnung der nichtisothermalen Kristallisation mit dreidimensionalem Sphärolithenwachstum von Polymeren und überprüften es anhand von vier verschiedenen teilkristallinen Thermoplasten (POM (Delrin® 100), PEEK, PET und PP) mittels DSC bei unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten. Die Kristallisation aller vier Polymere erfolgte durch dreidimensionales Sphärolithwachstum mit überwiegend heterogener Keimbildung bei niedrigen Abkühlgeschwindigkeiten (≤3 °C/min) und mit überwiegend homogener Keimbildung bei hohen Abkühlgeschwindigkeiten (≥100 °C/min). Bei dazwischen liegenden Abkühlgeschwindigkeiten traten beide Keimbildungsarten auf.

Den Einfluß der Umgebungstemperatur auf die Zugfestigkeit von Polymeren haben u.a. Aya und Nakayama [101] an PE-HD, PVDF, PAI, PEEK und POM (Duracon® M 25) untersucht. Mit steigender Temperatur nimmt die Zugfestigkeit ab, während die Dehnung entsprechend zunimmt. Außerdem streuen die gefundenen Zugfestigkeitswerte von POM bei niedrigen Temperaturen mehr als bei hohen. Die Autoren führen diesen Umstand darauf zurück, daß mit steigender Umgebungstemperatur auf molekularer Ebene der Anteil der Abstoßungskraft verstärkt wird, während der Anteil der Anziehungskraft verringert wird mit dem Resultat, daß die Eigenschaften gleichmäßiger werden. Außerdem wird die Beweglichkeit der Molekülketten erhöht, sodaß Risse und Hohlräume beseitigt werden können, wodurch die Struktur gleichmäßiger wird.

Berechnungen des E-Moduls von Tashiro und Kobayashi [102] im Hinblick auf die Temperaturabhängigkeit korrelierten relativ gut mit Ergebnissen aus der Röntgenstrukturanalyse, d.h. je höher die Temperatur desto größer ist die Bewegung der POM-Kette und desto geringer wird der E-Modul. Der für eine Temperatur von 300 K theoretisch berechnete E-Modul von 96 GPa steht einem

tatsächlich mit der Röntgenstrahlmethode bei Raumtemperatur gemessenen Wert von 75±10 GPa gegenüber.

Aus Arbeiten, die sich mit dem Einfluß der Kristallisationsbedingungen auf die Eigenschaften von POM beschäftigen, schließen Plummer et al. [103], daß bei niedrigen Kristallisationstemperaturen die Verschlaufungen durch die Kristallisation nicht gestört werden. Bei höheren Kristallisationstemperaturen hingegen können sich Verschlaufungen während der Faltung zu Lamellen lösen und so die Anzahl von Molekülbrücken zwischen den amorphen Bereichen erniedrigen.

Das plastische Verhalten von POM unter einachsigem Zug und einfacher Scherung mit einer konstanten Dehnungsgeschwindigkeit bei Temperaturen zwischen T_g und T_S wurden von Dahoun et al. [104] untersucht. Röntgenstrukturuntersuchungen zeigten, daß die einachsige Zugspannung eine Fasertextur parallel zur Zugrichtung bewirkt, während einfache Scherung zu einer nicht symmetrischen Textur führt.

3 Einflußfaktoren auf das Abbauverhalten von Thermoplasten

Die im Bauteil während des Gebrauchs ablaufenden Vorgänge werden auf Grund Ihrer Komplexität mit Alterung bezeichnet [33, 105, 106]. Der Begriff Alterung umfaßt dabei die Gesamtheit aller im Laufe der Zeit irreversibel ablaufenden chemischen und physikalischen Prozesse, wobei zwischen inneren (z.B. Relaxationserscheinungen) und äußeren Alterungsursachen unterschieden wird. Während die physikalische Alterung die Morphologie der Kunststoffe (Nachkristallisation, Kristallstruktur, Orientierung, Eigenspannungen) betrifft, versteht man unter chemischer Alterung Vorgänge, die zu einer irreversiblen Veränderung der chemischen Zusammensetzung oder der Molekülstruktur führen (Korrosion, Nachkondensation, Abbau und Autooxydation).

Alterungserscheinungen an Kunststoffen können durch verschiedene Einflüsse von außen initiiert werden, wobei eine rapide Verschlechterung der Werkstoffeigenschaften bis hin zur direkten chemischen Zersetzung, häufig durch die gleichzeitige Einwirkung mehrerer schädigender Faktoren, eintritt. Insbesondere wenn ein Kunststoff atmosphärischen Bewitterungseinflüssen ausgesetzt ist, läßt sich nicht immer klar entscheiden, ob der größte Anteil des Abbauprozesses auf die Einwirkung von Umwelteinflüssen (z.B. Wärme, UV-Strahlung, Feuchtigkeit, Sauerstoff, Ozon, Schwefeldioxid) oder eine mechanische Belastung des Bauteils zurückzuführen ist.

Generell sind die Alterungserscheinungen zeit- und temperaturabhängig, wobei besonders die Temperatur auf physikalische und chemische Alterung einen unterschiedlichen Einfluß haben kann. Während leichte Temperaturerhöhungen zum Ausheilen physikalischer Defekte (z.B. von Crazes unterhalb einer kritischen Größe) führen können, sind chemische Abbaureaktionen bei höheren Temperaturen immer thermodynamisch begünstigt.

Die Auswirkungen von Alterungsvorgängen sind einerseits phänomenologischer Art, wie dies z.B. bei Verfärbung, Ausbleichen oder der Bildung von Oberflächenrissen der Fall ist, andererseits manifestieren sie sich in meßbaren Veränderungen von mechanischen, elektrischen und optischen Eigenschaften, aber auch in einer Änderung der relativen Molekülmasse, der chemischen Zusammensetzung usw.. Diese quantifizierbaren Größen werden genutzt, um Alterungsvorgänge direkt (insbesondere über die chemischen Quantifizierungsmöglichkeiten) oder indirekt (über die Änderung physikalischer Kenngrößen) nachzuweisen.

3.1 Strukturveränderungen bei der Verarbeitung und im Einsatz

Abbauvorgänge können in allen Phasen der Existenz von Polymeren, d.h. bei der Isolierung, Trocknung und Lagerung der Rohstoffe durch Oxydation, bei der Verarbeitung und bei den Endprodukten durch verschiedene klimatische und technoklimatische Einwirkungen eintreten. Die bei der Verarbeitung von Thermoplasten ablaufenden molekularen Veränderungen werden durch verschiedene Abbaumechanismen verursacht, die in

- thermischen Abbau ⇒ während der Verarbeitung
- mechanischen Abbau ⇒ während der Verarbeitung
- oxydativen Abbau ⇒ während der Verarbeitung UND nach der Verarbeitung
- hydrolytischen Abbau ⇒ während der Verarbeitung UND nach der Verarbeitung
- chemischen Abbau ⇒ während der Verarbeitung UND nach der Verarbeitung

unterschieden werden [107]. Der oxydative und hydrolytische Abbau sind streng genommen Spezialfälle eines chemischen Abbaus, werden in der Literatur jedoch getrennt aufgeführt.

Thermischer Abbau (in der Schmelze)

Beim thermischen Abbau werden chemische Bindungen in den Haupt- und Seitenketten eines Makromoleküls zerstört. Diese Kettenbrüche sind statistisch verteilt. Die Ursache thermisch indu-

zierten Abbaus ist ein Überschreiten der maximalen Bindungsenergie der kovalenten Bindungen zwischen Atomen, indem die Atome mit steigender Temperatur zunehmend in Schwingungen versetzt werden. Thermischer Abbau kann auch zur Vernetzung der Kettenmoleküle führen [107].

Mechanisch verursachter Abbau (in der Schmelze)

Der mechanische Abbau kommt durch die aus der Scher- und Dehnströmung auf die Molekülketten wirkenden Kräfte zustande, welche bevorzugt einen Bruch nahe der Mitte der Molekülketten bewirken. Das führt zu einer anders gearteten Molmassenverteilung als bei einem statistisch verteilten Bruch. Der durch Scherung initiierte Abbau nimmt mit der Zeit exponentiell ab, bis eine Molmasse erreicht wird, die für die vorliegenden Verarbeitungsverhältnisse stabil ist (erstmals von Staudinger nachgewiesen) [107].

Thermisch-oxydativer Abbau (in der Schmelze)

Bei der Verarbeitung ist stets ein gewisser Anteil an Sauerstoff vorhanden, der z.T. in der Schmelze gelöst vorliegt. Sauerstoff wirkt bei erhöhter Temperatur als Biradikal und erzeugt durch oxydative Reaktion mit den Makromolekülen Kettenradikale, die Vernetzungs-, Verzweigungs- und Abbaureaktionen eingehen können [107].

Mechanisch verursachter Abbau beim Zerkleinern/Mahlen (in festem Zustand)

In der Praxis werden für die Zerkleinerung von Thermoplasten überwiegend Schneidmühlen eingesetzt. Untersuchungen der Viskositätszahl und Molmasse zeigen, daß im Vergleich zum Abbau einer Polymerschmelze beim Spritzgießen oder Extrudieren der Einfluß des Mahlens vernachlässigbar ist [107].

3.2 Struktur und Eigenschaften von Thermoplasten im Hinblick auf eine Mehrfachverarbeitung

Hauptursachen für veränderte Gebrauchseigenschaften nach einer Mehrfachverarbeitung bzw. dem Recycling sind in Änderungen der molekularen Struktur und in Änderungen der Morphologie zu sehen, wobei Änderungen der molekularen Struktur sowohl die Verarbeitungseigenschaften (z.B. Fließeigenschaften) beeinflussen, als auch Morphologieänderungen bewirken können. Morphologieänderungen sind jedoch nicht ausschließlich an Änderungen der molekularen Struktur gebunden.

Es zeigt sich, daß die rheologischen Eigenschaften besonders empfindlich auf eine Änderung der molekularen Struktur reagieren, oft bevor eine Verschlechterung mechanischer Kennwerte eintritt. Ein Grund dafür ist, daß für viele Polymere oberhalb einer Molmasse von ca. 105 g/mol keine relevante Änderung mechanischer Eigenschaften festzustellen ist. Andererseits wird in einigen Arbeiten trotz nahezu unveränderter mittlerer Molmasse eine deutliche Verschlechterung von Endeigenschaften beobachtet. Ursachen dafür sind dann nicht in geänderten molekularen Strukturen, sondern beispielsweise in einer geänderten Morphologie zu suchen [106, 107].

3.2.1 Rheologisches Verhalten

Das Fließverhalten von Polymeren wird von ihrer molekularen Struktur bestimmt. Neben dem chemischen Aufbau der Monomereinheit sind die mittlere Molmasse bzw. Länge der Makromoleküle, die Form und Breite der Molmassenverteilung sowie die Art und Anzahl der Kettenverzweigungen wichtige molekulare Einflußgrößen auf das rheologische Verhalten. Es gilt: Je höher die mittlere Molmasse eines Polymers, desto größer ist dessen Schmelzviskosität und desto schlechter letztendlich sein Fließverhalten. Weiter führt eine breite Molmassenverteilung zu einer Verbesserung des Fließverhaltens.

Liegt eine breite Ausgangsmolmassenverteilung vor, kommt es bei einem Abbau durch Scherbeanspruchung bevorzugt zu einer Verringerung der Verteilungsbreite, die mit einer Reduzierung der gewichtsmittleren Molmasse verbunden sein kann, aber nicht muß. Als Maß für die Breite der Molmassenverteilung wird die Uneinheitlichkeit U verwendet.

$$U = M_w/M_n-1 \qquad (1)$$

M_w ... Gewichtsmittel; M_n ... Zahlenmittel

Am Beispiel der Wiederverarbeitung von PE-HD (Polyethylen hoher Dichte) konnte nachgewiesen werden, daß es zu einer Zunahme der Uneinheitlichkeit U kommt, d.h. einer zunehmenden Breite der Molmassenverteilung, die zu einer deutlichen Abnahme der Schmelzeviskosität führt.

Langkettenverzweigungen erhöhen prinzipiell die sogenannte Nullviskosität. Bei höheren Schubspannungen (Schergeschwindigkeiten $d\gamma/dt$) resultiert eine gegenüber linearen Molekülen niedrigere Viskosität (η), d.h. die Strukturviskosität nimmt zu. Auch der Schmelzindex MFR, der eigentlich nur einen Punkt der gesamten Viskositätskurve repräsentiert, korreliert mit der mittleren Molmasse und reagiert demnach qualitativ genauso auf Strukturänderungen wie die Wertepaare (η, $d\gamma/dt$) der Viskositätsfunktion [107].

3.2.2 Gebrauchseigenschaften

Es existiert eine Vielzahl von Einflussgrößen auf die Endeigenschaften von Thermoplasten. Dazu gehören der molekulare Zustand, die Kristallinität, Orientierungen, die Morphologie und Eigenspannungen. Zwischen diesen Merkmalen besteht eine Vielzahl von Wechselwirkungen, die im folgenden allgemein für einen teilkristallinen Thermoplast kurz erklärt werden sollen. Mechanische Eigenschaften orientierungsfreier Bauteile werden unterschiedlich stark durch die Dichte - als Parameter für die Kristallinität - und die molekulare Struktur bestimmt.

Hauptsächlich von M_W abhängig sind:

- (Kerb-)Schlagzähigkeit und
- Bruchfestigkeit und -dehnung

Hauptsächlich von der Kristallinität abhängig sind:

- Härte
- Steifigkeit und
- Zugfestigkeit

Mit abnehmender molekularer Verteilungsbreite steigen:

- Bruchfestigkeit und
- Schlagzähigkeit

Mit zunehmender molekularer Verteilungsbreite sinkt:

- die Neigung zur Spannungsrißkorrosion

Weitgehend unabhängig von molekularer Einheitlichkeit sind:

- Steifigkeit
- Härte und
- Zugfestigkeit

Bei Spritzgießteilen kann der Querschnitt annähernd in eine Randschicht (während der Formfüllphase eingefroren) und eine Kernzone (während Nachdruck- bzw. Kühlphase erstarrt) unterteilt werden, die eine unterschiedliche Morphologie und molekulare Orientierung besitzen. Die Keimbildungsmechanismen in beiden Schichten und damit das Kristallisationsverhalten sind demnach verschieden [106].

Während die Schmelze in der Randschicht unter Scherdeformation einer strömungsinduzierten Keimbildung und einer im Vergleich zur Mitte starken Unterkühlung unterliegt, kann die Schmelze in der Kernschicht nahezu ohne Fließprozess kristallisieren. Die Randschicht ist stark in Fließrichtung orientiert, sie besteht aus einer Außenhaut und der sog. Scherzone.

Die Dicke der Randschicht hängt u.a. auch von der Molmassenverteilung des spritzgegossenen Kunststoffs ab. Untersuchungen an Polypropylen (PP) mit verschiedenen Molmassenverteilungen zeigen z.B. eine größere Randschichtdicke bei einem Plattenbauteil für PP mit einer engen Molmassenverteilung. Daher ist bei einer Mehrfachverarbeitung (falls molekularer Abbau erfolgt) auch ein Einfluß auf das Gefüge zu erwarten. Die Dicke der Randschicht hat einen großen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften. Mit zunehmender Randschichtdicke nehmen z.B. bei PP Schlagzähigkeit und Elastizität ab. Sowohl die Kristallinität als auch die Randschichtdicke werden in hohem Maß von der Scher- und Dehndeformation der Schmelze beim Formgebungsprozeß und damit vom rheologischen Stoffverhalten bestimmt [107].

Eine weitere wichtige Endeigenschaft ist die Einhaltung der Maßgenauigkeit und damit das Schwindungs- und Verzugsverhalten. Teilkristalline Thermoplaste mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb der Einsatztemperatur sind bei der Gebrauchstemperatur kinetisch nicht stabil, da sie einer Nachkristallisation unterliegen. Im Verarbeitungsprozeß orientierte Moleküle relaxieren auch nach der Verarbeitung. Die Folge sind Schwindungsanisotropie und Verzug. Die Relaxationseigenschaften und damit auch Schwindung und Verzug werden vom chemischem Aufbau, der mittleren Molmasse, der Molmassenverteilung und dem Verzweigungsgrad beeinflußt. Für PE-HD und PP können folgende Zusammenhänge nachgewiesen werden [107]: Mit steigender Molmasse vergrößern sich Schwindung, Schwindungsanisotropie und Verzug. Eine Verkleinerung des Verzweigungsgrades und eine Verbreiterung der Molmassenverteilung verringern diese Werte deutlich. Teilkristalline Kunststoffe mit weniger flexiblen Ketten weisen insgesamt weniger Schwindung und Verzug auf. Für PP zeigt sich, dass sich die Viskosität (Schmelzindex) und die mittlere Molmasse bei mehrfacher Verarbeitung durch Spritzgießen ändern. Der Schmelzindex nimmt infolge abnehmender mittlerer Molmasse zu. Die gleichen Auswirkungen wurden nach der Wiederverarbeitung von SAN (Styrol-Acrylnitril-Copolymer) und ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer) gefunden.

3.3 Photochemische Abbauprozesse (UV-Degradation) und Wetterbeständigkeit

Unter Wetter wird die Einwirkung der Strahlung des Himmelslichts (sog. „Globalstrahlung“) plus Luftsauerstoff plus Feuchte verstanden. Da die Zufuhr von Energie durch den kurzwelligen Teil der sichtbaren Strahlung der wesentliche Einflußfaktor ist, spricht man auch kurzgefaßt von UV-Degradation. Dieser lichtinduzierte Polymerabbau durch ultraviolettes oder sichtbares Licht kann nur bei Absorption der Strahlung durch den Kunststoff erfolgen. Somit ist das Vorhandensein von lichtabsorbierenden Gruppen (sog. Chromophoren) in den Makromolekülen oder in den Zusatzstoffen oder Verunreinigungen Grundvoraussetzung für die Initiierung photochemischer Reaktionen [105, 106, 108]. Der photochemische Abbau erfolgt in zwei Schritten: Ein schnellablaufender Primärprozeß bewirkt durch Quanten des sichtbaren Lichts, vorzugsweise im UV-A+B-Bereich, eine Radikalbildung. Der Sekundärprozeß ist eine Rückkehr in den Grundzustand durch Strahlung, durch Photonenanregung oder durch Energieübertragung auf ein Nachbarmolekül, z.B. auf ein Sauerstoffmolekül unter Bildung von hochreaktivem Singulett-Sauerstoff. Daraus ergeben sich prinzipiell folgende Möglichkeiten zur Verbesserung der Wetterbeständigkeit:

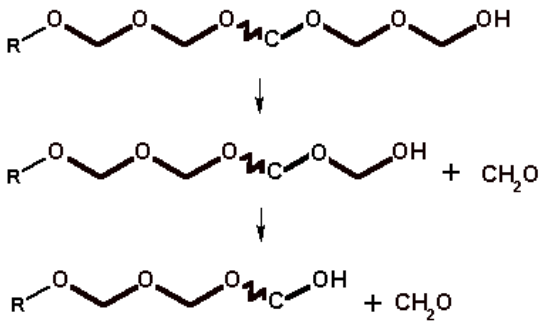
- Änderungen des polymeren Grundgerüsts (z.B. durch Copolymerisation)
- Vermeidung von schädlichen Verunreinigungen und
- Zugabe von Lichtschutzmitteln: UV-Absorber, Quencher, Radikalfänger, Antioxidantien.

4 Abbaumechanismen von Polyoxymethylen (Polyacetal)

4.1 Thermooxydativer Abbau

Die Zersetzung von POM bei höheren Temperaturen kann auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden, wobei im wesentlichen fünf Abbaureaktionen [9, 12, 33] auftreten können:

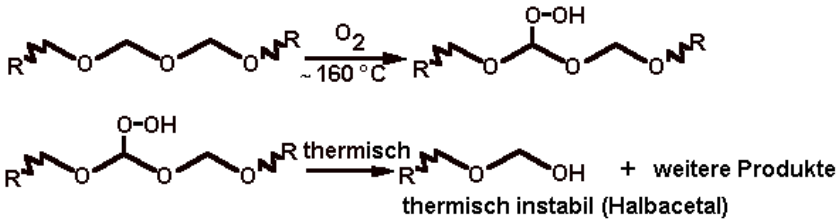
a) Depolymerisation vom Kettenende her. Diese Reaktion setzt an den Hydroxyendgruppen von Polyoxymethylen ein und verläuft nach einer Art „Reißverschlußreaktion“ unter fortwährender Abspaltung von monomerem Formaldehyd.



(2)

Die Abbaugeschwindigkeit verhält sich dabei proportional zur Anzahl der verfügbaren instabilen Kettenenden. Ferner ist sie exponentiell von der Temperatur abhängig. Um diesen Reißverschlußmechanismuns zu unterbinden, werden beim Homopolymer die Hydroxyendgruppen verestert oder verethert. Durch den Einbau eines Copolymers mit benachbarten $-CH_2-CH_2-$ Molekülgruppen in die $-CH_2-O-$Polymerkette wird die Formaldehydabspaltung an der C-C-Bindung gestoppt.

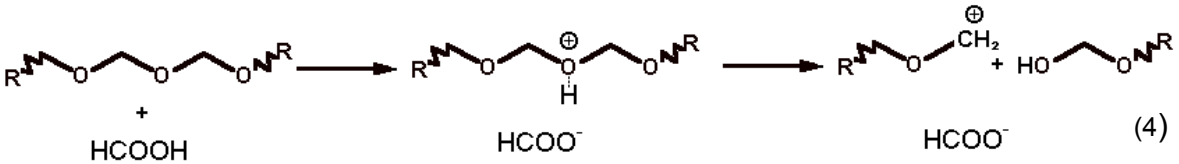
b) Autooxydative Spaltung. Sie beginnt bei Temperaturen etwas unterhalb des Schmelzpunktes der Polyoxymethylene (etwa bei 160 °C) und erfolgt auch bei Polymeren mit thermisch stabilen Endgruppen. Es wird angenommen, daß der Ausgangspunkt dieses Abbaumechanismus in der Bildung von Hydroperoxidgruppen an den Polymerketten in der amorphen Phase liegt. Im Bereich der Hydroperoxidgruppe kommt es zu einer β-Spaltung der Molekülkette. An den so entstandenen Kettenbruchstücken setzt anschließend die Reißverschlußreaktion ein.



(3)

Durch den Zusatz von Antioxidantien auf der Basis von sterisch gehinderten Phenolen, welche als Radikalfänger wirken, erfolgt die Stabilisierung gegen diese Art von Abbaumechanismus.

c) Abbau durch Sekundärprodukte der Autooxydation. Bei der thermischen Zersetzung von Polyoxymethylenen in Anwesenheit von Sauerstoff tritt eine Beschleunigung mit fortschreitender Reaktion ein. Dies läßt sich damit erklären, daß monomerer Formaldehyd durch Sauerstoff teilweise zu Ameisensäure oxidiert wird, die eine zusätzliche acidolytische Spaltung hervorruft und somit den Abbau beschleunigt.



(4)

Gegen diese Art von Abbau werden Verbindungen eingesetzt, die sich dadurch auszeichnen, daß sie in der Lage sind abgespaltenes Formaldehyd chemisch binden, um so seine Oxydation zu Ameisensäure zu verhindern und/oder daß sie als Protonenakzeptor wirken, welcher die Übertragung von Wasserstoffionen auf die Molekülkette unterbindet.

d) Thermische Degradation. Polyoxymethylene mit blockierten Etherendgruppen sind unter Ausschluß von Sauerstoff und von sauer reagierenden Substanzen bis etwa 270 °C stabil. Erst dann beginnt die thermische Aufspaltung der C-O-C-Bindungen der Polyoxymethylenketten, die ebenfalls unter Freiwerden von monomerem Formaldehyd zum vollständigen Abbau der Makromoleküle führt.

e) Hydrolyse und Acidolyse. Als Polyacetale sind Polyoxymethylene mit Etherendgruppen gegen Alkalien recht stabil, sie werden jedoch von Wasserstoffionen abgebaut. So bewirken Substanzen mit einem pK-Wert unter 6 bei 190 °C einen Abbau von etwa 10 % pro Stunde.

Thermooxydativer Abbau tritt ab Temperaturen von etwa 160 °C ein, er ist also bei den üblichen Verarbeitungstemperaturen zu beachten. Bei endgruppenstabilisierten Polymeren führt der thermooxydative Abbau zu einer Spaltung der Molekülkette in zwei Bruchstücke mit jeweils einer thermisch instabilen Endgruppe. An diesen Endgruppen setzt dann der weitere Abbau ein, der unter Abspaltung von Formaldehyd (= Depolymerisation, Umkehrung der Synthese-Reaktion) beim Acetalcopolymer bis zur nächsten Comonomereinheit fortschreitet, beim Acetalhomopolymer die Kette vollständig zerfallen läßt. Aus der Kinetik der Depolymerisation ergibt sich, dass beim Abbau entstehende Neben- oder daraus gebildete Folgeprodukte in die Abbaureaktion eingreifen. Hierfür kommt Ameisensäure als Oxydationsprodukt des Formaldehyds in Frage, sodaß sich dem thermooxydativen Abbau eine acidolytische Spaltung überlagert, die ebenfalls Bruchstücke mit thermisch instabilen Kettenenden zur Folge hat, also die Anzahl der geschädigten Ketten erhöht und so die Depolymerisationsgeschwindigkeit ansteigen läßt [19].

4.2 Photooxydativer Abbau

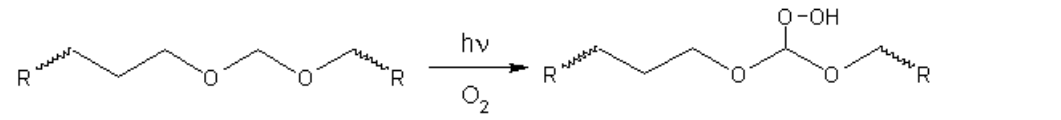
Beim photolytischen Abbau (Bestrahlung von Polyacetalen im Vakuum) entstehen Wasserstoff und Kohlenmonoxid im Molverhältnis 3,5 - 4 zu 1 [19], woraus sich für den Abbaumechanismus im wesentlichen zwei Reaktionsfolgen ableiten lassen (Gl. 5 und Gl. 6).

$$\begin{aligned} &— CH_2O(CH_2O)_n CH_2OCH_2OH \xrightarrow{h\cdot\nu} \\ &— CH_2O(CH_2O)_n CH_2O\overset{H}{C}{=}O + H_2 \xrightarrow{h\cdot\nu} \\ &— CH_2O(CH_2O)_n CH_2O\bullet + CO + 1/2\ H_2 \end{aligned} \tag{5}$$

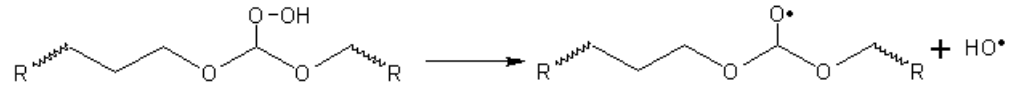
$$\begin{aligned} &— CH_2O(CH_2O)_n CH_2O — \xrightarrow{h\cdot\nu} \\ &— CH_2O(CH_2O)_n \overset{\bullet}{C}HO — + H\bullet \xrightarrow{h\cdot\nu} \\ &\begin{matrix} — CH_2O(CH_2O)_n \overset{H}{C} — O — \\ — CH_2O(CH_2O)_n \underset{H}{C} — O — \end{matrix} + H_2 \end{aligned} \tag{6}$$

Bestrahlung von Polyacetalen in Gegenwart von Luft führt zu definierten Veränderungen des IR-Spektrums im Bereich der (C=O)-, der (OH)- und der (CH_2)-Banden [19, 80]. Aus diesen Befunden abgeleiteten Abbaumechanismen ist gemeinsam, daß die dominierende Reaktion letztlich eine Kettenspaltung ist. Die entstehenden Kettenbruchstücke sind instabil, sie zerfallen unter Abspaltung von Formaldehyd [19]. Nach den Erkenntnissen von Gardette et al. [80] wird der photooxydative Abbau durch die Bildung sekundärer Hydroperoxide (Gl. 7) initiiert. Anschließend erfolgt eine Spaltung

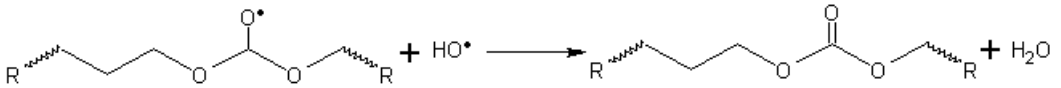
der Polymerkette in zwei Radikale, ein Hydroxyradikal und ein Makroradikal (Gl. 8). Das Alkoxymakroradikal kann durch Reaktion mit dem Hydroxyradikal unter Abspaltung von Wasser in ein Karbonat verwandelt werden (Gl. 9) oder zur Bildung von Formiat und einem neuen Alkoxymakroradikal im Wege einer sogenannten β-Spaltung (Gl. 10) führen. Durch eine Wasserstoffabstraktion aus der Polymerkette durch ein Makroradikal werden Alkohole (Gl. 11) gebildet.



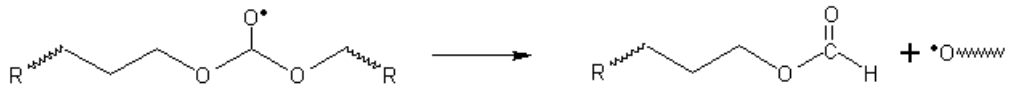
(7)



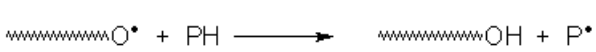
(8)



(9)



(10)



(11)

Polyacetale sind gegen UV-Strahlen empfindlich und daher in nicht lichtstabilisierter Form für den Einsatz im Freien in aller Regel ungeeignet, wobei sich Copolymere günstiger verhalten als Homopolymere [105].

Bei Bewitterung kommt es zunächst zu einem Glanzverlust, später tritt das sogenannte Auskreiden auf, d.h. an der Oberfläche bildet sich eine Schicht abgebauten, niedermolekularen Polyacetals, erkennbar am Anstieg des Schmelzindexes mit zunehmender Bewitterungsdauer. Dieser Vorgang ist mit einem Abfall der Festigkeit, besonders aber der Zähigkeit (Reißdehnung) verbunden. Untersuchungen zeigen, daß nach 5 Jahren die Zugfestigkeit noch ca. 40 %, die Reißdehnung nur noch ca. 10 % der Ausgangswerte beträgt. Der Abfall beider Eigenschaften ist in der Anfangsphase am stärksten [19].

Da der abgebaute Werkstoff die noch nicht bzw. kaum angegriffenen inneren Bereiche vor weiterer Einstrahlung abschirmt, kommt der Abbau mehr oder weniger zum Stillstand, d.h. die Zugfestigkeit fällt kaum noch weiter ab. Auf welchem Niveau sie verharrt, hängt stark von der Wanddicke ab: bei geringer Dicke kann bereits durchgehender Zerfall eingetreten sein, dickwandige Formteile können durchaus noch eine vertretbare Gestaltfreiheit besitzen [106].

Um die Auswirkungen von UV-Strahlung zu verzögern, werden in der Praxis sogenannte UV-Absorber (üblicherweise 2-Hydroxybenzophenone oder 2-Hydroxyphenylbenzotriazole) und sterisch gehinderte Amine (HALS) verwendet. Beide Gruppen unterscheiden sich durch ihre Wirkungsmechanismen. UV-Absorber sind in der Lage, die eingestrahlte Energie abzufangen und diese letztendlich für die Makromolekülketten unschädlich zu machen. Die HALS-Stabilisatoren wirken als Radikalfänger, sie können damit auch als Schutz gegen den thermooxydativen Abbau eingesetzt werden. Im Gegensatz zu den UV-Absorbern gehorchen sie nicht dem Lambert-Beerschen Gesetz. Da UV-Absorber und HALS oft eine synergistische Wirkung aufweisen, werden zur Lichtschutzausrüstung von Polyacetalen häufig Kombinationen beider Stabilisatortypen verwendet [106].

5 Werkstoff und Methode

5.1 POM

Für die Untersuchung des thermischen Abbauverhaltens wurden ein kommerziell vertriebenes Homo- und ein Copolymer mit den angeführten Eigenschaften lt. Produktbroschüre [110, 111] verwendet.

Homopolymer: Delrin® 900 P NC-10 natur von Du Pont

Delrin® Acetalhomopolymere werden durch Polymerisation von Formaldehyd hergestellt. Sie werden für technische Bauteile verwendet. Zu den Eigenschaften von Delrin® gehören:

- hohe Zugfestigkeit, Schlagfestigkeit und Steifigkeit,
- von anderen Kunststoffen unerreichte Ermüdungsfestigkeit,
- ausgezeichnete Beständigkeit gegen Feuchtigkeit, Kraftstoffe, Schmier- und Lösungsmittel und viele andere neutrale Chemikalien,
- ausgezeichnete Maßhaltigkeit,
- gute elektrische Isoliereigenschaften,
- Kriechfestigkeit,
- geringe Reibung und
- breiter Betriebstemperaturbereich bis hin zu sehr niedrigen Temperaturen.

Delrin® Acetalhomopolymere bieten wegen der hochkristallinen Struktur des Homopolymers eindeutig bessere mechanische Eigenschaften als das Copolymer.

Delrin® P wurde entwickelt, um den Verarbeitungsbereich von Acetalen in Maschinen und Werkzeugen, welche außergewöhnlich hohe Anforderungen an die Stabilität des Werkstoffes stellen, zu erweitern. Bei der Spritzgießverarbeitung zeichnet sich Delrin® P durch eine außergewöhnliche thermische Stabilität aus. Additive wurden exakt abgestimmt, um ein optimal ausgewogenes Eigenschaftsprofil zu erzielen.

Delrin® 900 P gehört zu den Standardwerkstoffen, die im Spritzguß verarbeitet werden. Es zeichnet sich durch eine niedrige Viskosität und eine schnelle Verarbeitbarkeit aus. Typische Anwendungsbeispiele sind: Multikavitätswerkzeuge mit sehr dünnen Wandstärken, z.B. Audio/Videosystem, Reißverschlüsse.

Copolymer: Ultraform® W2320 003 von BASF

Ultraform® wird durch Copolymerisation von Trioxan und einem weiteren Monomeren zu linearen Ketten hergestellt, in denen das Comonomere statistisch verteilt fest eingebaut und gegenüber dem Homopolymerisat für eine deutlich höhere Stabilität (Hitze, Chemikalien) verantwortlich ist. Der Kunststoff verfügt über ein teilkristallines Gefüge mit hohem Kristallisationsgrad. Ultraform® zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

- hohe Festigkeit und Steifigkeit,
- gute Federeigenschaften,
- hervorragende chemische Beständigkeit,
- Maßhaltigkeit,
- geringe Wasseraufnahme,
- geringe Kriechneigung und
- hervorragende Gleitreibeigenschaften.

Ultraform® W2320 003 ist eine unverstärkte, sehr leicht fließende und schnell erstarrende Type für verarbeitungstechnisch extreme, mechanisch jedoch geringe Anforderungen. Die Produkttype enthält nicht näher spezifizierte Entformungshilfsmittel.

5.2 Spritzguß – Mehrfachverarbeitung

Aus den genannten Werkstoffen wurden mittels Spritzguß Prüfstäbe des Typs 1A nach ISO 527-2 [112] hergestellt. Ein Teil der Prüfstäbe wurde anschließend zerkleinert und wieder zu Prüfstäben verspritzt (100 % Rezyklat). Auf diese Weise wurde der Werkstoff bis zu insgesamt sieben Mal verarbeitet. Für die Zerkleinerung wurde eine Kleinscheidemühle (*Hellwang M50/80*) mit einem Siebeinsatz (Lochgeometrie mit Ø = 5 mm) eingesetzt.

Aus dem Werkstoff Ultraform® wurde zusätzlich noch ein mit einem Masterbatch (Farbkonzentrat) eingefärbtes Formteil, wie es in der Praxis verwendet wird, hergestellt. Die Einfärbung erfolgte durch Zumischung eines Masseanteils von 3 % Masterbatchgranulat zum naturfarbenen POM-Granulat unmittelbar vor der Verarbeitung. Das Masterbatch mit der Bezeichnung SMG Beige 390201/3 stammte von der Fa. Clariant (Österreich) GmbH. Der Gesamtpigmentgehalt beträgt entsprechend dem Produktdatenblatt 58 %. Das Trägermaterial ist Polyethylen (PE). Bei dem Formteil handelt es sich um ein Lautsprechergitter (Durchmesser ca. 17 cm, Wändstärke des Gittermusters 1,3 mm), das üblicherweise im Kfz-Innenraum eingebaut wird (siehe dazu auch Abbildung 6). Es wurden 2 Sorten von Lautsprechergittern hergestellt: Eine Sorte Lautsprechergitter aus 100 % Neumaterial, wie es üblicherweise von der Kfz-Industrie gefordert wird, und eine Sorte Lautsprechergitter, die einen Masseanteil von 20 % Rezyklat enthielt. Das Rezyklat bestand aus zuvor zerkleinerten Lautsprechergittern der selben Farbe und Werkstoffcharge.

5.2.1 Spritzgußbedingungen Homopolymer lt. Du Pont [113]

Zylindertemperatur: Für Delrin® wird eine Schmelzetemperatur von 215 ± 5 °C empfohlen, da der Schmelzpunkt des Homopolymers bei ca. 177 °C liegt. Für die Einstellung des Zylindertemperaturprofils ist die Verweilzeit des Polymers in der Plastifiziereinheit von Bedeutung. Bei einer kurzen Verweilzeit (< 3 Minuten, kurze Zykluszeit, hoher Schmelzeausstoß) können höhere als normale Zylindereinstellungen erforderlich sein. Bei längeren Verweilzeiten (> 5 Minuten) sind niedrigere Einstellungen möglich. Da es schwierig ist, allgemein gültige Zylindertemperatureinstellungen anzugeben, empfiehlt es sich, mit einem Profil anzufangen (Abb. 1) und entsprechende Anpassungen vorzunehmen.

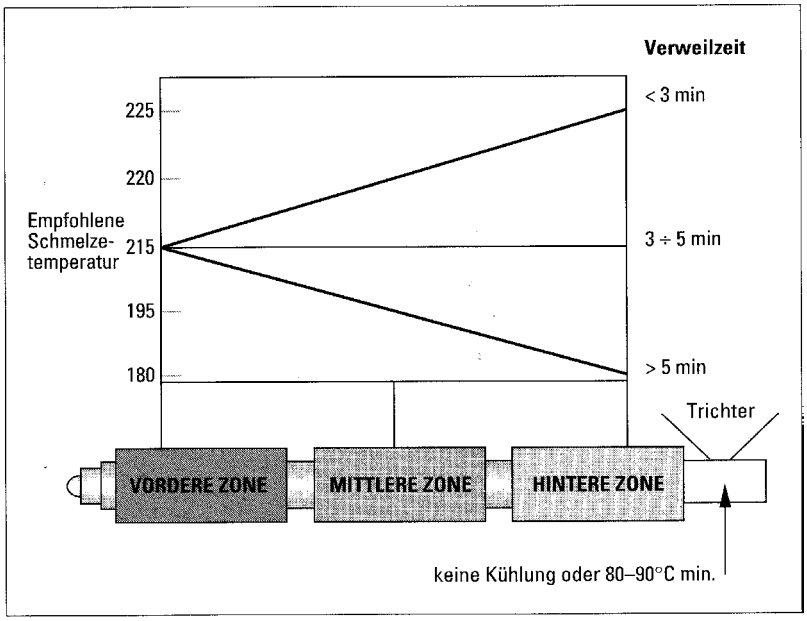


Abbildung 1: Zylindertemperaturprofil als Funktion der Verweilzeit

Düsentemperatur: ≤ 190 °C, um einen Polymerabbau zu verhindern.
Umfanggeschwindigkeit der Schnecke: 0,2 - 0,3 m/s
Staudruck: minimal (0,25 MPa)
Werkzeugtemperatur: 80 - 100 °C
Empfohlene Nachdruckzeit für 4 mm Wandstärke: bis zu 35 - 45 s.
Nachdruck: 75 - 100 MPa
Einspritzzeit: 0,5 - 2,0 s
Fließfrontgeschwindigkeit: 100 - 400 mm/s
Zykluszeit: 40 - 60 s
Vorbehandlung: 80 °C, 2 h; Feuchtegehalt für Verarbeitung < 0,2 %
Eine Rückstromsperre kann verwendet werden, es wird jedoch empfohlen, keine Verschlußdüsen zu verwenden. Heißkanaltechnik ist anwendbar, wobei keine Temperatur 190 °C überschreiten darf.

5.2.2 Spritzgußbedingungen Copolymer lt. BASF [111]

Verarbeitungstemperatur: Massentemperaturen von 180 -220 °C.
Umfanggeschwindigkeit der Schnecke: ≤ 0,3 m/s
Werkzeugtemperatur: 60 - 100 °C
Rückstromsperren, offene Düsen aber auch Verschlußdüsen können verwendet werden, ebenso ist die Heißkanaltechnik anwendbar.

5.2.3 Spritzgußbedingungen für die Prüfkörper

Da beide POM-Sorten leicht fließende Typen mit einem Schmelzindex MFI von 24 g/10 min (Delrin®) bzw. MVR (Melt Volume Rate) von 25 cm³/10 min (Ultraform®) sind und die Verarbeitungsbedingungen lt. Hersteller ähnlich sind, wurden für die Herstellung der Prüfkörper bzw. Lautsprechergitter folgende Bedingungen auf einer Spritzgießmaschine der *Fa. Arburg* gewählt:

Tabelle 1: Verarbeitungsparameter für den Spritzguß der Teile

Verarbeitungstemperaturen:	Düse:	215 °C				
	Zone 1:	190 °C	Zone 2:	180 °C	Zone 3:	180 °C
Schussgewicht	30,8 g					
Dosiervolumen	56 cm^3					
Staudruck	190 bar					
Umschaltpunkt	Umschaltung erfolgte wegabhängig bei 64,5 mm					
Nachdruck	815 bar					
Nachdruckzeit	35 s					
Kühlzeit	12 s					
Werkzeugtemperatur	90 °C					

5.3 Künstliche Alterung

Die thermooxydative Alterung

Die thermooxydative Alterung der Prüfstäbe und Lautsprechergitter erfolgte in einem Trockenschrank (*T 6060, Fa. Heraeus*) bei 140±1,5 °C in Anlehnung an DIN 53 383, bei der die Oxydationsstabilität von Polypropylen geprüft wird [114]. Diese Temperatur entspricht auch den Angaben in [105, 109] für die Prüfung von Stabilisatorsystemen in Polyacetalen. Die Spritzgußteile

wurde bis zu 8 Wochen auf Gitterrosten ausgelagert. Nach 2, 3, 5, 6, 7 und 8 Wochen wurden die Prüfkörper und Gitter auf einer Analysenwaage abgewogen und die Masse notiert.

Die photooxydative Alterung

Die photooxydative Alterung wurde in einem Xenontestgerät (*Suntest XLS+, Fa. Atlas*) bei 50 °C Schwarzstandardtemperatur (entspricht einer Temperatur des Probenraumes von ca. 40 °C) und einer Gesamtstrahlungsdosis von 1709 MJ/m² durchgeführt. Diese Dosis entspricht jener, die in einem Jahr in Mitteleuropa im Innenbereich auftritt. Sie wurde deshalb gewählt, weil die verwendete Werkstofftype in erster Linie zur Verwendung im Innenbereich vorgesehen ist.

5.4 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die dynamische Differenzkalorimetrie engl. Differential Scanning Calorimetry (DSC) ist ein Verfahren zur Erfassung von Wärmemengen, die von einer Probe bei isothermer Arbeitsweise oder bei Aufheizung bzw. Abkühlung pro Zeiteinheit aus der Umgebung aufgenommen oder an diese abgegeben werden. Daraus können Wärmekapazitäten, Schmelzenthalpien, Umwandlungstemperaturen etc. bestimmt werden. Ferner lassen sich Aussagen über Phasenumwandlungen, Kristallisationsvorgänge u.v.a.m. ableiten [115].

Die Auswertung des 1. Heizlaufes einer DSC-Messung liefert qualitative Hinweise über die thermische Vorgeschichte wie z.B. die Verarbeitungsbedingungen. Eine direkte Zuordnung, beispielsweise von Kristallinität und Masse- oder Werkzeugtemperatur, ist jedoch nicht möglich. Über vergleichende Untersuchungen definierter Werkstoffzustände können jedoch Tendenzen angegeben werden. Außerdem ist die Auswertung des ersten Heizlaufes zur Interpretation der physikalischen Alterung geeignet, da die physikalische Alterung zu Effekten führen kann, welche denen des Temperns bei höheren Temperaturen entsprechen. Diese Tempereffekte sind nach dem Ausschalten der thermischen Vorgeschichte im 2. Heizlauf (nach kontrollierter Abkühlung) nicht mehr zu erkennen. Der 2. Heizlauf dient zur Ermittlung von Materialkennwerten. Ferner läßt sich die chemische Alterung mittels DSC an Hand des 2. Heizlaufes durch eine Verschiebung der Schmelztemperatur z.B. gut an Polyolefinen nachweisen [116].

Die DSC-Messungen wurden in einer *MDSC 2920 (Fa. TA Instruments)* durchgeführt. Das Gerät funktioniert auf der Basis der dynamischen Leistungsdifferenzkalorimetrie. Dabei wird die bei Aufheizung, Abkühlung oder bei isothermem Betrieb an der Probe und Referenz auftretende Temperaturdifferenz durch eine zusätzliche Heizung auf annähernd null geregelt. Die dafür notwendige elektrische Heizleistung wird als Funktion der Probentemperatur gemessen und aufgezeichnet [117].

Für die Messungen wurden folgende Bedingungen gewählt: verschlossener Aluminiumprobentiegel, Spülgasstrom der DSC-Zelle 50 ml/min, Spülgas: Stickstoff. Das Temperaturprogramm bestand aus den Sequenzen:

- Äquilibrieren bei 30 °C
- Rampe 10 K/min bis 210 °C (1. Heizlauf)
- Rampe 10 K/min bis 20 °C (definiertes Abkühlen)
- Rampe 10 K/min bis 210 °C (2. Heizlauf)

Die Einwaage betrug ca. 5±1 mg aus dem angußnahen Bereich. Die Probenentnahme erfolgte mit Hilfe eines Skalpells. Während für die massiven Schulterstäbe die Proben im Bereich der Oberfläche bis in eine Tiefe von etwa 2 mm abgeschabt wurden, wurde angesichts der Bauteilgeometrie und der geringen Wandstärken der Lautsprechergitter die Probe jeweils über die Gesamtdicke im Bereich des Lochmusters entnommen.

Für die Ermittlung des Kristallinitätgrades wurde eine theoretische Schmelzenthalpie ΔH_m für 100 % kristallines POM von 326 J/g [91, 92] angenommen. Die Integration der Wärmestromkurve erfolgte in einem definierten Temperaturintervall von 110 °C bis 180 °C für die Copolymere und von 120 C bis 190 °C für das Homopolymer. Nach der UV-Bestrahlung mußte das Temperaturintervall verschoben werden: 90 °C bis 170 °C Copolymer und 100 °C bis 185 °C Homopolymer.

5.5 Oxydative Induktionszeit (OIT)

Der Oxydative Induktionszeit Versuch engl. oxidative induction time (OIT) test wurde von Forschern der früheren Bell Telephone Laboratories als rasche Methode, um die Effizienz von Stabilisatorsystemen für Kabelummantelungen aus Polyolefinen zu testen, entwickelt [118].

Das Messprinzip dieses Versuches beruht darauf, dass sich Oxydationsreaktionen aufgrund der exothermen Reaktion von Kunststoffen mit Sauerstoff mit der DSC beurteilen lassen. Die Probe wird bei erhöhter Temperatur einem oxydierenden Spülgas (Sauerstoff oder Luft) ausgesetzt. Zwei Varianten haben sich bewährt [116]:

- Dynamisches Verfahren: Die Probe wird mit definierter Heizrate von Messbeginn an unter Sauerstoff- oder Luftatmosphäre aufgeheizt. Als Kenngröße wird die Temperatur ermittelt, bei der ein Abweichen der Basislinie infolge der exothermen Oxydationsreaktion deutlich wird.
- Statisches (isothermes) Verfahren: Die Probe wird unter inerter Atmosphäre auf eine bestimmte Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes aufgeheizt und auf dieser Temperatur gehalten. Nach dem Einstellen des Gleichgewichtszustandes wird das Spülgas von inerter auf oxydative Atmosphäre, meist von Stickstoff auf Sauerstoff oder Luft, gewechselt. Als Kenngröße wird die Zeit ermittelt, nach der nach dem Atmosphärenwechsel ein Abweichen der Basislinie erfolgt. Das statische Verfahren ist für die Prüfung von Polyolefinen beispielsweise in ASTM D 3895-02 [119] genormt.

Zur Unterscheidung der beiden Verfahren wird in weiterer Folge die dynamische Methode mit OIT (T=Temperatur) und die statische Methode mit OIt (t=Zeit) unter Berücksichtigung der jeweils ermittelten Kenngröße bezeichnet.

Für die durchgeführten statischen OIt-Messungen wurden folgenden Bedingungen gewählt: offener Aluminiumprobentiegel, Spülgasstrom der DSC-Zelle 50 ml/min, Spülgas: Stickstoff bzw. Sauerstoff. Das Temperaturprogramm bestand unter Berücksichtigung der Anmerkungen in [116] und eigenen Vorversuchen aus den Sequenzen:

- Äquilibrieren bei 140 °C
- Rampe 15 K/min bis 5 °C über die gewählte Haltetemperatur
- Isothermes Halten für 1 min
- Sprung auf die gewählte Haltetemperatur
- Isothermes Halten für 3 min
- Gaswechsel
- Isothermes Halten

Als Haltetemperaturen wurden für das Homopolymer (160 °C), 170 °C, 180 °C, 190 °C, 200 °C, 210 °C, 220 °C und 230 °C gewählt und für das Copolymer 190 °C, 200 °C, 210 °C, 220 °C, 230 °C und 240 °C. Die Einwaage betrug ca. 10±1 mg aus dem angußnahen Bereich. Für die Ermittlung der OIt-Zeit wurde für POM die Lage des endothermen Peakmaximums herangezogen [120], da das übliche Auswertungsverfahren mit der Tangentenmethode [116, 119] keine reproduzierbaren Wert lieferte.

5.6 Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektrometrie (TGA/MS)

Die Thermogravimetrie (TG) von Polymeren ist in EN ISO 11358 [121] genormt. Um Verwechslungen mit der Abkürzung T_g für die Glasübergangstemperatur zu entgehen, wird häufig auch die Abkürzung TGA für die Thermogravimetrische Analyse gebraucht [116].

Die TGA ist jener Zweig der Thermischen Analyse, der sich mit der Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur (dynamisches Verfahren) oder von der Zeit (statisches bzw. isothermes Verfahren) beschäftigt. Es bewirken zwar nicht alle thermisch relevanten Vorgänge eine Veränderung der Probenmasse (z.B. Schmelzen, Kristallisieren, Glasübergang), aber Desorption, Absorption, Sublimation, Verdampfung, Oxydation, Reduktion und Zersetzung können mit Hilfe der TGA erfaßt werden. Die TGA wird zur Charakterisierung des Zersetzungsverhaltens und der thermischen Stabilität von Werkstoffen unter diversen Bedingungen sowie zur Ermittlung der Kinetik von physikalisch-chemischen Prozessen eingesetzt [122–124].

Überlappende Reaktionen bei mehrstufigen Abbauvorgängen sind in der Praxis manchmal schwierig entsprechend aufzulösen, sodaß man zusätzlich zur TG-Kurve (Massenänderung in Abhängigkeit von der Zeit oder Temperatur) noch die differentielle Massenänderung (DTG) als 1. Ableitung der TG-Kurve in die Betrachtungen einbeziehen. Ein Wendepunkt in der TG-Kurve entspricht einem Minimum in der DTG Kurve, während ein Peak in der DTG-Kurve die Lage der maximalen Massenänderung kennzeichnet [116, 122, 123].

Die TGA wurde dynamisch in einer *TGA 2050 (Fa. TA Instruments)* in Luft- und in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Proben wurden mit Heizraten von 2,5 K/min, 5 K/min, 10 K/min 20 K/min und 40 K/min von 150 °C bis 350 °C (Luft) bzw. 500 °C (N_2) in einem Keramiktiegel aufgeheizt. Die eingewogene Probenmenge lag zwischen 10 mg und 15 mg, bei Messungen in Kombination mit dem Massenspektrometer wurden Einwaagen zwischen 15 mg und 20 mg verwendet. Die Probenentnahme erfolgte angußnah bis zu einer Tiefe von 1 mm bis 2 mm von der Oberfläche bei den Schulterstäben und über die gesamte Wandstärke bei den Lautsprechergittern.

Obwohl die TGA bei der Charakterisierung des Zersetzungsverhaltens von Polymeren ein hilfreiches Instrument darstellt, können mit ihr alleine keine Informationen über die bei dem thermischen Abbauvorgang freigesetzten Gase erzielt werden. Die Komplexität thermischer Abbauprozesse und die große Vielzahl an Additiven in Kunststoffen erfordern in der Regel die Kombination von TGA mit anderen analytischen Verfahren. In den letzten Jahren wurde deshalb verstärkt die Kombination von TGA mit Massenspektrometrie (MS) eingesetzt [125–127].

Man spricht in diesem Zusammenhang von der Evolved Gas Analysis (EGA). Es handelt sich dabei um ein Verfahren bei dem die Natur und die Menge an flüchtigen Verbindungen, die von einer Substanz freigesetzt werden, welche einem kontrollierten Temperaturprogramm ausgesetzt ist, in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt werden. Während die EGA sowohl Charakterisierung und Quantifizierung der Zersetzungsgase umfaßt, spricht man eigentlich im Falle einer reinen Charakterisierung von Evolved Gas Detection (EGD). TGA-MS gehört zu letzterer, wenn der MS-Ionenstrom zuvor nicht kalibriert worden ist [127]. Es wird aber in der Literatur nicht immer zwischen EGA und EGD differenziert, sodaß in der Regel meist allgemein von EGA die Rede ist, sobald eine Kopplung zwischen einer TGA und einem weiteren analytischen Verfahren (z. B. MS, GC-MS oder FT-IR) verwendet wird.

Die Kopplung bei TGA/MS hat 2 Bedingungen zu erfüllen, und zwar fungiert sie einerseits als Gaseinlaßsystem für das Massenspektrometer, andererseits muß sie die Druckreduktion zwischen der TGA, die bei Umgebungsdruck betrieben wird und dem MS, welches bei einem geringeren Druck als 10^{-5} mbar arbeitet, gewährleisten [127]. Bei der am Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie verwendeten Kopplung (siehe Abb. 2) handelt es sich um eine in einen

Heizmantel gepackte Quarzkapillare mit 0,5 mm Außendurchmesser, welche an einem Ende in den TGA-Ofen ragt und am anderen Ende mit dem Einlaß des Massenspektrometers verbunden ist. Zwischen dem Ende der Kapillare und der Ionenquelle des MS befindet sich eine Lochblende aus Platin.

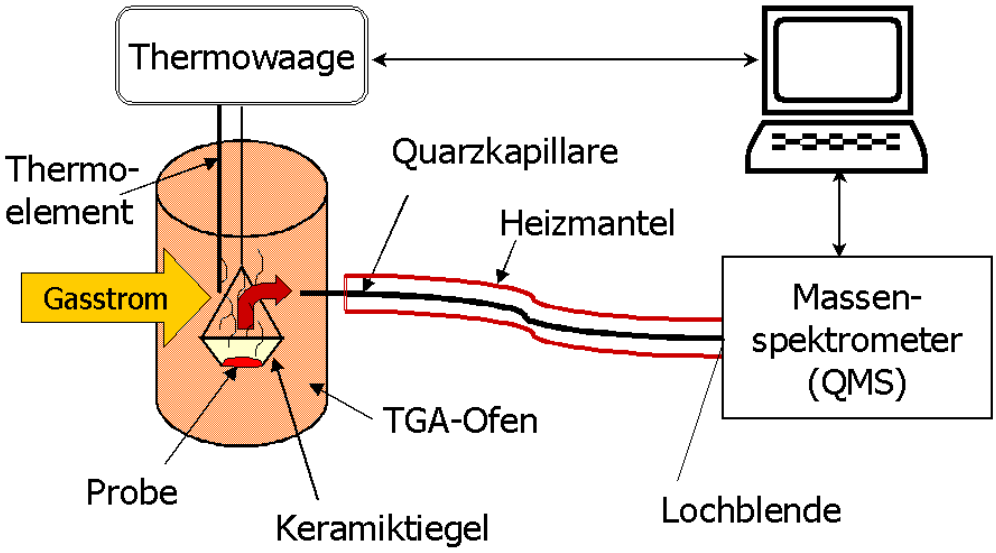


Abbildung 2: Prinzipskizze zur TGA/MS-Kopplung

Mit Hilfe des Massenspektrometers kann die Emission der bei der Zersetzung von POM frei werdenen Abbauprodukte über die Zeit verfolgt werden, wodurch gegebenenfalls Rückschlüsse auf das Abbauverhalten der verschiedenen zur Verfügung stehenden Werkstoffe gezogen werden können. Um eine Probe mit dem Massenspektrometer analysieren zu können, ist es grundsätzlich notwendig, diese in den Dampfzustand zu überführen. Dies wurde dadurch erreicht, daß das POM zumeist mit einer Aufheizrate von 10 K/min von Raumtemperatur bis zur vollständigen Zersetzung im TGA-Ofen erwärmt wurde. Die dabei entstehenden Abbauprodukte wurden anschließend über die oben beschriebene Kopplung in das Massenspektrometer geleitet. Bei dem verwendeten Massenspektrometer handelt es sich um ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) mit Elektronenstoßionisation (EI) der Firma Pfeiffer Vacuum Ges.m.b.H. (*Thermostar*®).

Bei der Analyse von Massenspektren werden die gasförmigen Substanzen im MS mit Hilfe einer Ionenquelle ionisiert und anschließend anhand des Verhältnisses der Masse zur Anzahl der Ladungen des betreffenden Ions (m/z) getrennt. Bei der hier angewendeten Ionisierungsmethode handelt es sich um eine sogenannte „harte“ Ionisierung. Dabei werden die Ionen mit Hilfe eines hochenergetischen Elektronenstrahls erzeugt. Die Elektronen stoßen mit einem Strom von gasförmigen Molekülen der Probe zusammen. Durch diese Kollision werden Elektronen aus dem Molekül herausgeschlagen, sodaß ein positiv geladenes Molekül-Ion entsteht. Neben dem Molekül-Ion entstehen aber auch noch eine Reihe von Fragment-Ionen, die wichtige Hinweise auf Substrukturen im Molekül zulassen [128, 129].

Im Massenspektrum wird auf der Abszisse das Verhältnis Masse zu Ladung (m/z) und auf der Ordinate die relative Intensität aufgetragen. Dem intensitätsstärksten Peak wird dabei die Intensität 100 zugeordnet. Peaks bei Massen, die größer als die jeweilige Molekülmasse sind, sind auf den Einbau von schwereren Isotopen zurückzuführen [129]. In Abbildung 3 ist ein Massenspektrum wie es für Ameisensäure entsteht, als Beispiel angeführt. Neben dem Molekül-Ion Peak bei 2x1 (H) + 1x12 (C) + 2x16 (O) = 46 sind eine Reihe von für dieses Molekül typischen Fragment-Ionen Peaks zu finden. Ebenso sind Isotopenpeaks vorhanden.

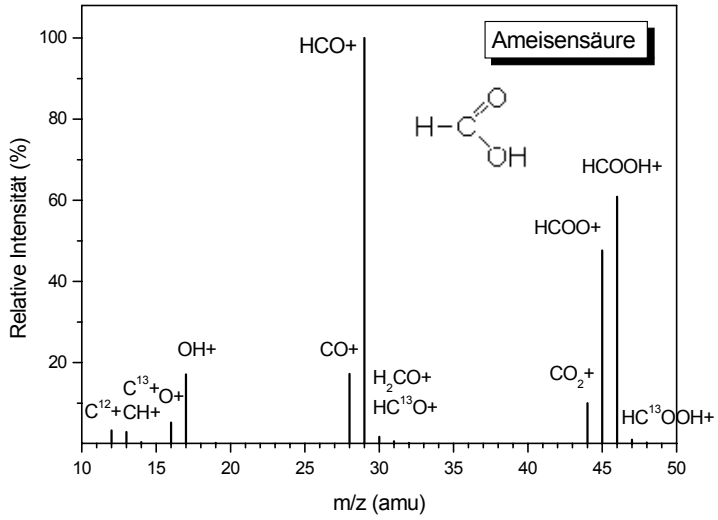


Abbildung 3: Beispiel Massenspektrum Ameisensäure

Bei der Analyse von Gemischen, die aus mehreren Gaskomponenten bestehen, tritt häufig das Problem der Überlagerung von Ionenpeaks verschiedener Herkunft bei bestimmten Massenzahlen auf, was die eindeutige Zuordnung dieser Peaks zu einer bestimmten chemischen Verbindung erschwert. Gerade bei der Analyse von Zersetzungsprodukten aus Polymeren, die neben der eigentlichen Polymerkomponente noch eine ganze Reihe von Additiven wie z.B. Stabilisatoren, Farbzusätze, Füllstoffe, etc. enthalten, ergibt sich dieses Problem.

In der Literatur wurde nach möglichen Abbauprodukten des POMs und dessen Stabilisatoren gesucht. Anschließend wurden aus einer Massenspektrenbibliothek die dazugehörigen Spektren ausgehoben und die charakteristischen Massenzahlen ermittelt. Aus der Fülle an Massenzahlen wurden dann in den weiteren Untersuchungen die in Tabelle 2 zusammengestellten berücksichtigt.

Tabelle 2: Legende zu den in dieser Dissertation verfolgten Massenzahlen (*m/z*) und deren möglicher Ursprung

Peak	Substanz
18	Wasser (100 %)
29	Fragment-Ionpeak: Formaldehyd (100 %), Acetaldehyd (100 %), Ethylenoxid (100 %), Ameisensäure (100 %), Methanol, Methyl- und Ethylformiat, 1,3,5-Trioxan, Dimethoxymethan, 1,2-Dimethoxyethan, 2-Methoxyessigsäure, Additive
30	Formaldehyd
31	Fragment-Ionpeak: Methanol (100 %), 1,3,5-Trioxan (100 %), Methyl- und Ethylformiat (100 %), 1,2-Ethandiolmonoformiat (100 %), Dimethoxymethan, (Essigsäureanhydrid)
43	Fragment-Ionpeak: Essigsäureanhydrid (100 %), Essigsäure (100 %), Acetaldehyd, Ethylformiat, Additive
44	Kohlendioxid (100 %), Ethylenoxid, Acetaldehyd, Fragment-Ionpeak: Harnstoff (Additiv), Ameisensäure, (Methylformiat)
45	Fragment-Ionpeak: Ameisensäure, Essigsäure, Ethylformiat, Dimethoxymethan (100 %), 1,2-Dimethoxyethan (100 %), Methylhydroxyacetat, 2-Methoxyessigsäure
46	Ameisensäure
57	Fragment-Ionpeak: Additive (t-Butyl-Rest)
60	Methylformiat, Essigsäure, (Fragment-Ionpeak Essigsäureanhydrid), Molekül-Ionpeak Harnstoff (Additiv), Fragment-Ionpeak 1,2-Dimethoxyethan, 2-Methoxyessigsäure
61	Fragment-Ionpeak: 1,3,5-Trioxan, (1,2-Dimethoxyethan)
77	Fragment-Ionpeak: Additive (Phenyl-Rest)

Die Aufnahme der jeweiligen Massenspektren erfolgte alle 15 s, 30 s, 60 s bzw. 120 s je nach gewählter TGA-Heizrate (entsprechend einer Rasterung alle 10 °C bzw. alle 5 °C bei 2,5 K/min) unter folgenden Bedingungen:

- Beheizte Transferleitung 120 °C mit Kapillarrohr, Innendurchmesser 0,15 mm und einer Länge von ca. 1 m, Blende mit 0,05 mm Öffnung aus Platin
- Kathodenspannung: 70 V
- Detektor: SEV 1040 V (Channeltron)
- Abtastrate: 0,5 s/amu
- Auflösung: 25 bzw. 35
- Druck: 4–8.10^{-6} mbar

Um den thermischen bzw. thermooxydativen Abbau eines unstabilisierten niedermolekularen Formaldehydpolymers zu ermitteln, wurde ein Paraformaldehyd (zur Synthese) der Fa. Merck/Schuchardt eingesetzt.

5.6.1 Stufenweise isotherme Methode

Um sich überlappende Abbauprozesse besser auflösen zu können, wird in der Literatur [130] auf die sogenannte stufenweise isotherme Methode verwiesen. Dabei wird anstelle einer linearen Heizrate eine Kombination aus Aufheizen und isothermem Halten verwendet. Die Probe wird bis zum Erreichen einer vorgegebenen Zersetzungsgeschwindigkeit aufgeheizt und anschließend so lange bei der entsprechenden Temperatur gehalten bis die Zersetzungsgeschwindigkeit einen unteren Grenzwert unterschritten hat. Danach wird bis zu einer definierten Endtemperatur aufgeheizt, wobei es bis dahin immer wieder zu einem Wechsel zwischen Heizen und isothermem Halten kommen kann. Man spricht bei dieser Methode auch von probenkontrollierter TG, da der Ablauf der Messung innerhalb der festgelegten Grenzen vom Abbauverhalten der Probe gesteuert wird.

Die Bedingungen für die stufenweise isotherme Methode wurden wie folgt festgelegt:

- Einwaage ca. 20 mg
- Keramiktiegel
- Luftatmosphäre 90 ml/min (Druckluft)
- Heizrate von Raumtemperatur bis 150 °C 20 K/min anschließend 5 K/min
- Isothermes Halten, wenn DTG>0,3 %/min
- Heizrate 5 K/min, wenn DTG<0,1 %/min
- Endtemperatur 350 °C

Parallel dazu wurde ein Massenspektrum jede Minute aufgezeichnet.

5.6.2 Simultane Thermische Analyse (STA)

Da DSC-Messungen zum Studium von thermischen Abbauprozessen wenig geeignet sind, wird auf die Möglichkeit der Kombination von TGA, DTG und DTA (Differentielle Thermische Analyse) in Form von STA (Simultane Thermische Analyse) verwiesen [124], um gleichzeitig eine Massenänderung mit der dazugehörigen Wärmeänderung in der Probe aufzuzeichnen.

Am Institut für Ökologische Chemie des GSF-Forschungszentrums Neuherberg (D) konnten solche zusätzlichen Messungen zur Charakterisierung des thermischen und des thermooxydativen Abbauverhaltens von verschiedenen Polyoxymethythylen (POM) Werkstoffen durchgeführt werden. Die Werkstoffproben wurden in einem *Netzsch Simultaneous Thermal Analyzer (STA 429)* Gerät in Luft- und in Stickstoffatmosphäre (Spülgasstrom 150 ml/min) thermisch zersetzt. Die im Rahmen dieses Zersetzungsprozesses entstehenden Gase wurden über eine relativ kurze Koppelungseinheit (Blendensystem bestehend aus 2 übereinander angeordneten Keramikzylindern) an ein oberhalb des

STA-Gerätes angebrachtes Massenspektrometer (*Balzers QMG 420*) weitergeleitet. Die Zersetzung der Proben erfolgte durch kontinuierliches Aufheizen mit einer Geschwindigkeit von 10 K/min bis 500 °C in N_2 bzw. bis 350 °C in synthetischer Luft. Neben der Aufzeichnung der Änderung der Probenmasse in Abhängigkeit von der Temperatur war es mit dem STA 429 auch noch möglich, gleichzeitig eine DTA (Differentielle Thermische Analyse) Kurve aufzunehmen. Mit Hilfe einer derartigen Kurve können Aussagen über thermische Effekte, die entweder durch einen Wärmeentzug oder eine Abgabe während der Zersetzung auftreten, getroffen werden.

Die Probeneinwaage betrug ca. 20 mg bis 24 mg in einem Keramiktiegel. Die Probenentnahme erfolgte auch hier wieder angußnah bis zu eine Tiefe von 1 mm bis 2 mm von der Oberfläche bei den Schulterstäben und über die gesamte Wandstärke bei den Lautsprechergittern. Als Referenztiegel bei den DTA-Messungen wurde ebenfalls ein Keramiktiegel mit rund 25 mg Al_2O_3 als Referenzmaterial verwendet. Für die MS-Messungen wurde ein Spektrum über einen Bereich von 10 amu bis 190 amu mit einer Auflösung von 25 und einer Meßdauer von 10 ms/Kanal alle 10 °C aufgenommen. Die Kathodenspannung betrug 70 V. Die Ionendetektion erfolgte über einen Sekundärelektronen-verstärker.

5.7 Ermittlung der Aktivierungsenergie

Die Parameter der Zersetzungskinetik des Polymeren können aus TGA-Daten ermittelt werden und anschließend für die Berechnung der Lebensdauer unter Betriebsbedingungen herangezogen werden. Üblicherweise wird zunächst aus einer Serie von TGA-Messungen mit unterschiedlichen Heizraten nach der Methode der konstanten Heizrate nach Flynn und Wall [131] die Aktivierungsenergie (Ea) relativ einfach unter den Voraussetzungen, daß ein einstufiger Abbau und eine Reaktion erster Ordnung vorliegen, bestimmt [132, 133]. Als Grundlage dient dabei die Arrhenius Gleichung (1)

$$d\alpha/dt = Z(1-\alpha)^n \cdot e^{-EaR/T} \qquad (12)$$

mit α = Zersetzungsgrad (Masseverlust), t = Zeit (s), Z=präexponentieller Faktor der Arrhenius Gleichung (1/s), n = Reaktionsordnung (dimensionslos), Ea = Aktivierungsenergie (J/mol), R = Gaskonstante (8,314 J/mol.K), T = absolute Temperatur (K).

Flynn und Wall haben Gl.(12) in die folgende Gleichung (13) überführt:

$$Ea = (-R/b) \cdot \underbrace{(d \lg \beta / d\,(1/T))}_{\text{konstant}} \qquad (13)$$

mit b = Konstante (0,457), β = Heizrate (K/min) und T = Temperatur bei einem gegebenen Zersetzungsgrad (K). Die Aktivierungsenergie wird durch Auftragen von lg β in Abhängigkeit von 1/T für einen bestimmten Zersetzungsgrad (im Rahmen dieser Arbeit bei 0,1 %, 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, 6 %, 8 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 %, 97 % und 99 %) aus der Steigung der Regressionsgeraden ermittelt.

Anhand des nachfolgend angeführten Beispiels einer TGA in Luft soll die Bestimmung der Aktivierungsenergie für einen Zersetzungsgrad von 10 % verdeutlicht werden. Es werden dazu zunächst TG-Kurven ein und derselben Probe bei verschiedenen Heizraten benötigt. Für jede dieser Kurven wird die Temperatur ermittelt, bei der ein Masseverlust von 10 % erreicht ist (Abb. 4). Anschließend werden die einzelnen Wertepaare (1/T und lg β) als sogenanntes Arrhenius-Diagramm aufgetragen (Abb. 5). Mit Hilfe der linearen Regression wird die Steigung der Geraden durch die einzelnen Punkte bestimmt (Kann den Punkten mit Hilfe der linearen Regression keine Gerade

angepaßt werden, so darf die Flynn-Wall-Methode nicht verwendet werden). Die Steigung der Regressionsgeraden ($\Delta \lg \beta$)/(Δ1/T) wird anschließend in die Gl. 13 eingesetzt, um die Aktivierungsenergie zu erhalten.

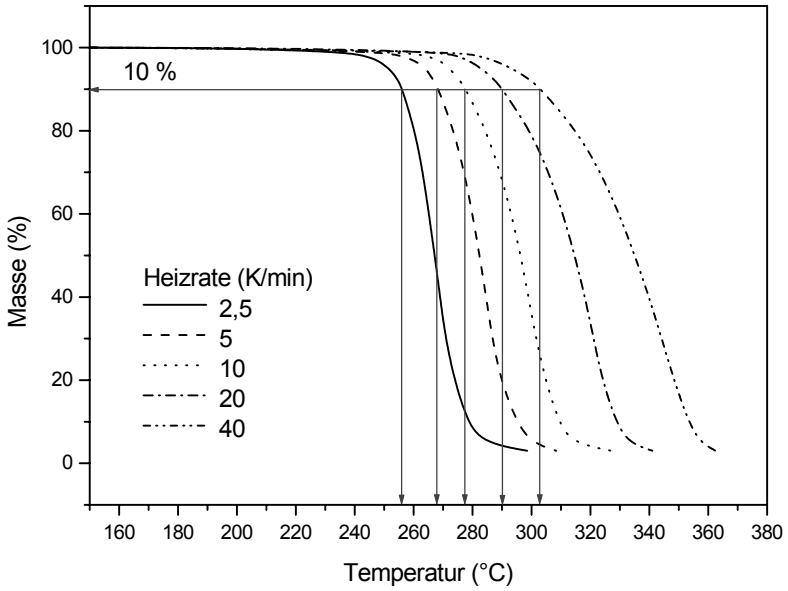


Abbildung 4: TG-Kurven bei verschiedenen Heizraten in Luft

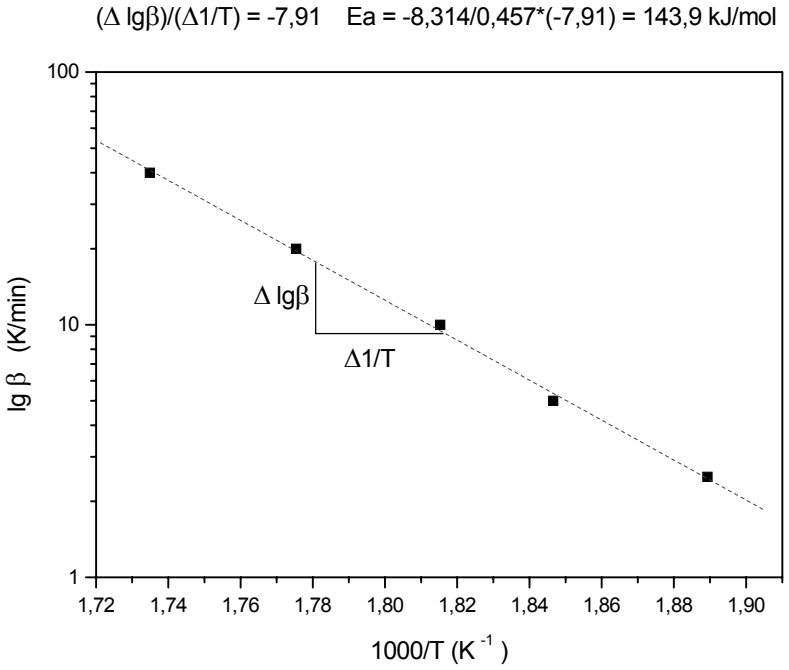


Abbildung 5: Arrhenius-Diagramm zur Ermittlung der Aktivierungsenergie bei einem Zersetzungsgrad α von 10 %

6 Ergebnisse

Zur übersichtlicheren Handhabung in Tabellen und Graphiken wurden die Proben beziehungsweise die Alterungszustände folgendermaßen codiert:

Tabelle 3: Codierung der untersuchten Proben

Probe	Bezeichnung
Schulterstab natur Delrin® 1. Verarbeitung	H1
Schulterstab natur Delrin® 7. Verarbeitung	H7
Schulterstab natur Ultraform® 1. Verarbeitung	C1
Schulterstab natur Ultraform® 7. Verarbeitung	C7
Lautsprechergitter gefärbt Ultraform® ohne Rezyklatzusatz	GR0
Lautsprechergitter gefärbt Ultraform® mit 20 % Rezyklatzusatz	GR20
* Wochen bei 140 °C im Wärmeschrank gelagert	*Wo140°C
Äquivalente Strahlungsdosis für * Jahr(e) in Mitteleuropa im Innenbereich	*a XeME

Bei der visuellen Beurteilung der spritzgegossenen Prüfstäbe nach der 1. und nach der 7. Verarbeitung sind weder Farbunterschiede noch ein Glanzverlust oder eine andere optische Beeinträchtigung der Oberfläche festzustellen. Sowohl bei dem Homopolymer als auch beim Copolymer erhält man nach der 1. bzw. 7. Verarbeitung einen weißlich opaken Prüfstab mit einer glatten und glänzenden Oberfläche. Eine Beeinträchtigung des optischen Erscheinungsbildes durch eine Mehrfachverarbeitung ist nicht gegeben.

An der Oberfläche der Lautsprechergitter (Durchmesser 17 cm) sind keine Farbschlieren oder andere Unregelmäßigkeiten, die auf eine unzureichende Einfärbung schließen lassen, wahrzunehmen. Man erhält damit durch die Zumischung eines Masseanteils von nur 3 % Farbmasterbatch eine durchgehende und gleichmäßige Einfärbung des naturfarbenen Granulats. Anhand der Aufnahmen in der Abbildung 8 zeigt sich, daß mit bloßem Auge nicht zwischen den Lautsprechergittern aus Neumaterial und jenen, denen Mahlgut zugemischt wurden, unterschieden werden kann. Die Verwendung von einem Masseanteil bis zu 20 % eines sortenreinen Rezyklats bewirkt also keine Änderung der optischen Erscheinung im Vergleich mit Neuware.

6.1 Visuelle Beurteilung der Proben nach der künstlichen Alterung

6.1.1 Thermooxydative Alterung

Mit entsprechender Dauer der Lagerung bei 140 °C im Wärmeschrank zeigen die ursprünglich weißen Schulterstäbe eine zunehmende Vergilbung. Bereits nach einer Woche ergibt sich bei den Schulterstäben H7 eine stärkere Vergilbung als bei H1, während bei den Schulterstäben aus dem Copolymer kein Unterschied in der Vergilbung zwischen C1 und C7 festzustellen ist. Zwischen der dritten und vierten Woche entstehen Risse in der Oberfläche der Prüfkörper, die umso ausgeprägter werden je länger der Werkstoff der thermooxydativen Belastung ausgesetzt war. Bei gleicher Auslagerungsdauer ist die Rißbildung beim Homopolymer stärker als beim Copolymer (Abbildungen 6 und 7). Das Homopolymer zeigt nach der achtwöchigen Lagerung bei 140 °C an der Oberfläche eine beginnende Auskreidung (Abb. 7). Die fünf Wochen lang gealterten Schulterstäbe wurden zum gleichen Zeitpunkt fotografiert wie jene nach der acht Wochen dauernden Ofenalterung. Allerdings konnte sich offensichtlich trotz Aufbewahrung in einem verschlossenen Kunststoffbeutel in den Rissen der fünf Wochen gealterten Proben mehr Schmutz ablagern. Die Risse sind daher auf den Fotos besser „kontrastiert“. Deshalb sind die Risse auf den Bildern der fünf Wochen ausgelagerten Proben scheinbar stärker ausgeprägt als auf jenen nach acht Wochen. Tatsächlich ist dies aber nicht der Fall.

Die eingefärbten Lautsprechergitter hingegen sind auch nach einer acht wöchigen Lagerung bei 140 °C optisch von den Originalteilen nicht zu unterscheiden (Abb. 8).

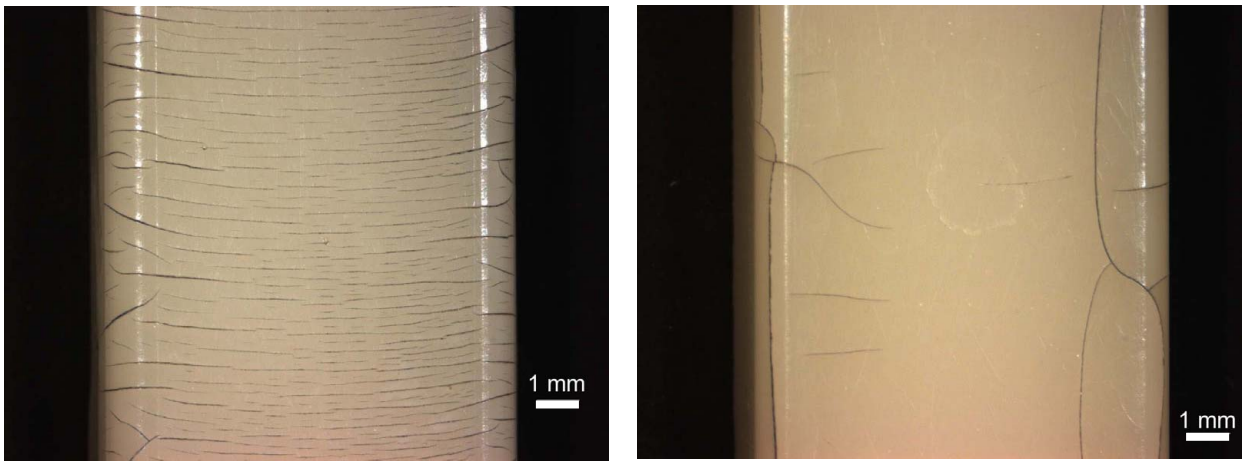


Abbildung 6: H1 (links) und C1 (rechts) nach 5 Wochen Lagerung bei 140 °C im Wärmeschrank.

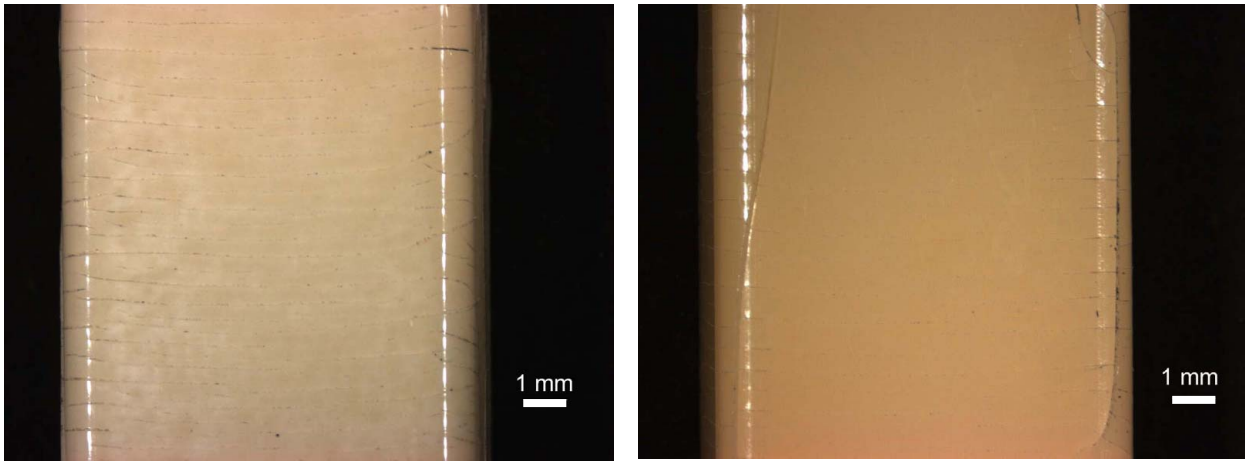


Abbildung 7: H1 (links) und C1 (rechts) nach 8 Wochen Lagerung bei 140 °C im Wärmeschrank

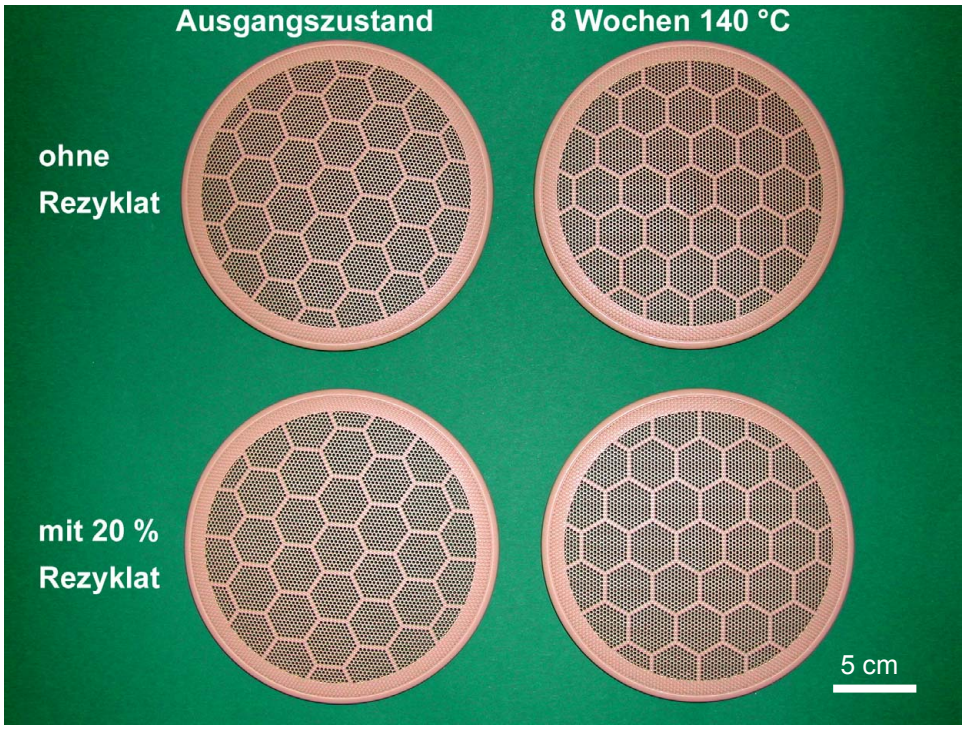


Abbildung 8: Eingefärbte Lautsprechergitter im Ausgangszustand und nach 8 Wochen bei 140 °C im Wärmeschrank.

6.1.2 Photooxydative Alterung

Nach einer UV-Bestrahlung mit einer Dosis, wie sie in Mitteleuropa im Innenbereich in einem Jahr auftritt, kann man beim Homopolymer bereits einen Glanzverlust und die Bildung von Rissen an der Oberfläche erkennen. Es hat sich bereits eine sogenannte ausgekreidete Schicht an der Oberfläche gebildet. Die der Strahlung ausgesetzte Oberfläche des Copolymers ist im Vergleich zum Ausgangszustand nach 1a XeME ebenfalls deutlich matter geworden. Eine Serie von winzigen Rissen wird auch sichtbar, allerdings ist das Ausmaß der Veränderungen an der Oberfläche bei dem Copolymer wesentlich geringer als beim Homopolymer, wie in der Gegenüberstellung in Abbildung 8 zu sehen ist.

Nach dem Strahlungsäquivalent von 2 Jahren zeigen sowohl das Homopolymer als auch das Copolymer eine deutlich ausgekreidete Oberfläche im Bereich der der Strahlung zugewandten Seite. Die der Strahlung abgewandte Seite zeigt keine Auskreidung, wie aus der Abbildung 10 in der Seitenansicht ersichtlich wird. In Abbildung 9 rechts unten beim Copolymer (Pfeil) bzw. in Abbildung 10 ist der Verlauf einer Grenzlinie, bis zu der die durch Strahlung induzierten Oberflächenschädigungen reichen, erkennbar. Es ist bei einem Vergleich der beiden Abbildungen klar zu sehen, daß die Schädigung beim Homopolymer wesentlich weiter fortgeschritten ist als beim Copolymer. Die Risse an der Oberfläche des Homopolymers sind klaffender und die ausgekreidete Schicht reicht bereits deutlich über die Probenmitte hinaus.

Im Hinblick auf die Mehrfachverarbeitung ist es bei beiden POM-Werkstoffen mit freiem Auge nicht möglich, Unterschiede in den Veränderungen an der Oberfläche zwischen einmal verarbeiteten Werkstoff und siebenfach verarbeiteten Werkstoff zu erkennen.

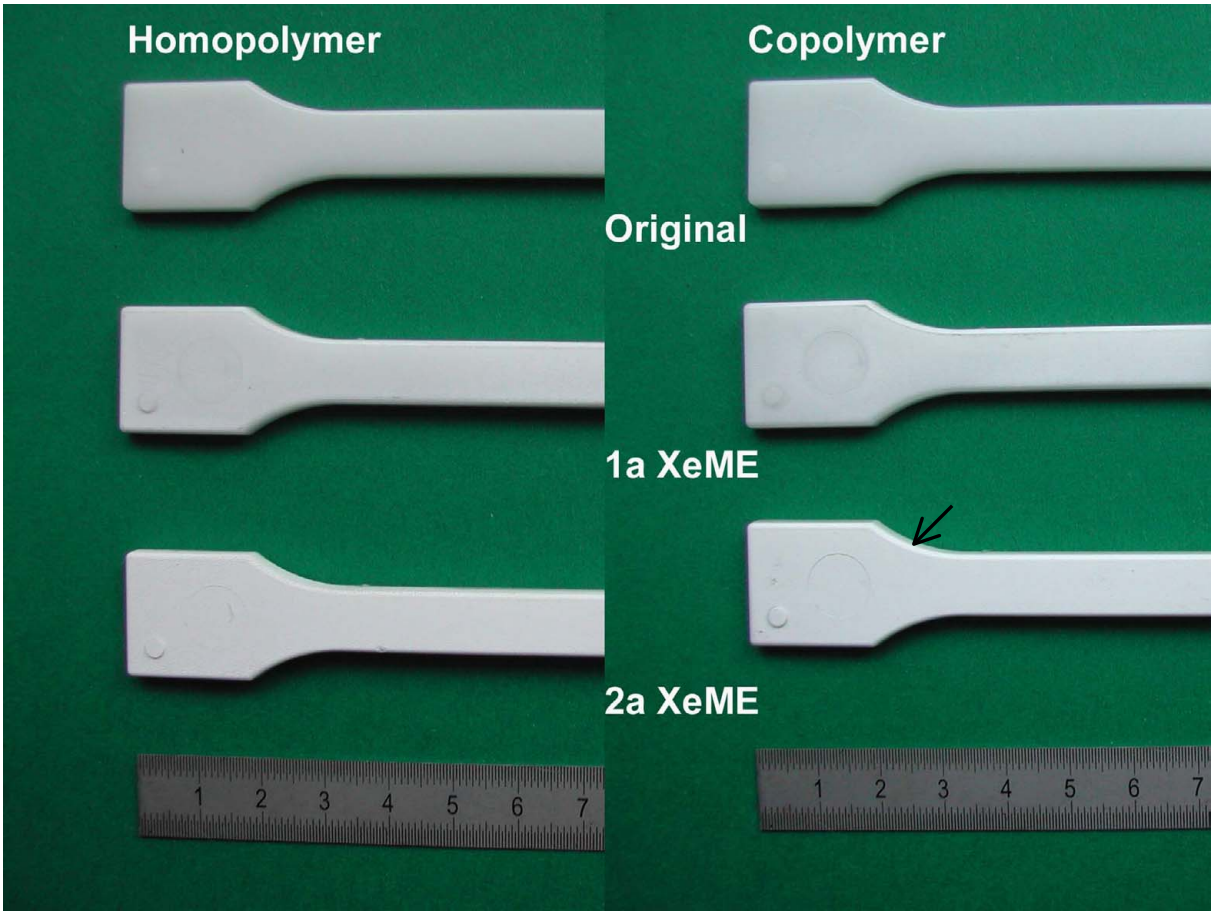


Abbildung 9: Schulterstäbe H1 und C1 – Veränderung der Oberfläche in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis. (Der Pfeil zeigt den Verlauf der Schädigungsfront an der Seitenfläche der Prüfkörper bei C1)

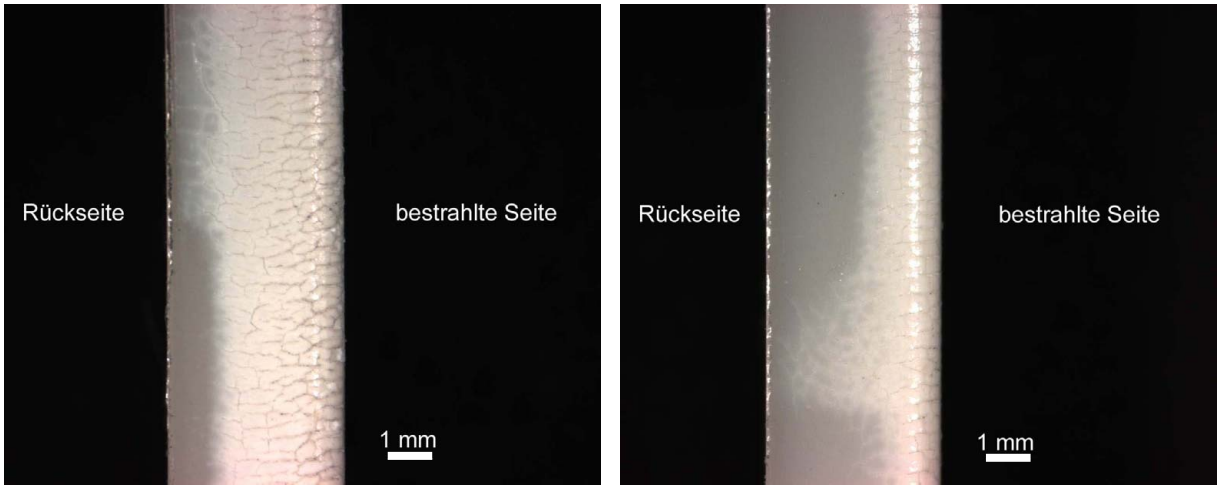


Abbildung 10: Schulterstäbe H1 (links) und C1 (rechts) – Veränderung der Oberfläche (Seitenansicht) nach einer Bestrahlungsdosis von 2a XeME.

Die eingefärbten Lautsprechergitter zeigen nach 1a XeME eine an einzelnen Stellen beginnende Auskreidung in Form von etwas helleren Flecken an der Oberfläche. Nach einer Bestrahlungsdosis von 2a XeME ist die Gitteroberfläche im Vergleich mit dem Originalzustand merklich heller geworden. Mit freiem Auge kann allerdings kein Unterschied in der Farbänderung der Oberfläche zwischen den Gittern aus Neumaterial und jenen mit Rezyklat festgestellt werden

6.2 Masseänderung nach der Lagerung im Wärmeschrank bei 140 °C

Die Masse der Proben nimmt in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer im Wärmeschrank bei 140 °C bei allen untersuchten Proben ab (Abb. 11). Bei den Schulterstäben H1 und H7 kommt es bereits nach der ersten Woche zu einem deutlich unterschiedlichen Masseverlust in Abhängigkeit von der Anzahl der durchlaufenen Verarbeitungsschritte. Weiter wird erkennbar, daß der Masseverlust bei H1 und H7 nach der 5. Woche stärker zunimmt als in der Zeitspanne davor und daß die Schere zwischen H1 und H7 größer wird. Der Masseverlust bei den Proben aus dem Copolymer ist erwartungsgemäß geringer im Vergleich zum Homopolymer, da die thermische Stabilität der Copolymere lt. Literaturangaben [7, 11, 22, 23, 58, 60] höher ist als diejenige der Homopolymere. Die Masseverluste der beiden gefärbten Lautsprechergitter liegen in der Größenordnung der beiden ungefärbten Schulterstäbe C1 und C7.

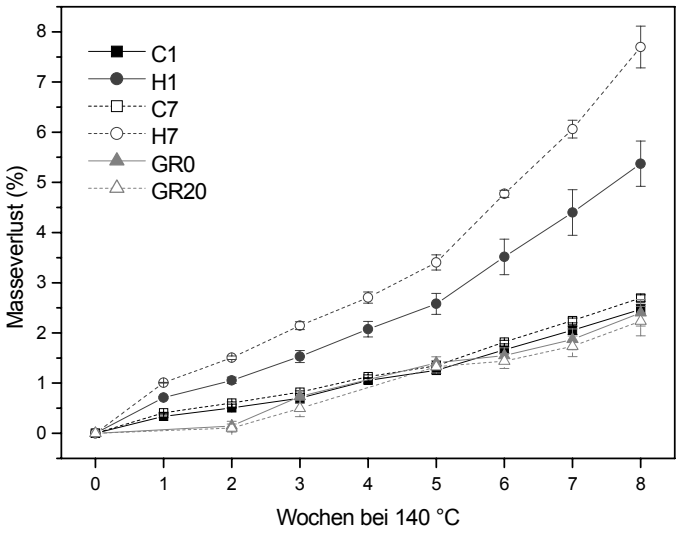


Abbildung 11: Masseverlust in Abhängigkeit von der Dauer der Ofenauslagerung bei 140 °C

6.3 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die DSC zeigt im 1. Heizlauf den Proben-IST-Zustand d.h. thermische und mechanische Vorgeschichte (Verarbeitungseinflüsse, Kristallisations- und Aushärtegrad, Einsatztemperaturen) zusammen mit den materialspezifischen Eigenschaften [116]. Durch die folgende geregelte Kühlung wird eine „neue“ jedoch bekannte Probenvorgeschichte geschaffen, die bei allen gemessenen Proben damit gleich ist. Man erhält somit eine gleiche Ausgangssituation für den folgenden 2. Heizlauf, der nur noch materialspezifische Eigenschaften zeigt.

In Abbildung 12 wird die allgemein bekannte Tatsache, daß Copolymere eine niedrigere Schmelztemperatur (T_S) als Homopolymere aufweisen [19, 23, 60, 87, 89, 91, 92, 111] ersichtlich. Die Temperaturdifferenz beträgt rund 10 °C. Bei den verschiedenen untersuchten POM-Typen ergibt sich lediglich im Originalzustand zwischen dem 1. und dem 2. Heizlauf eine Temperaturverschiebung von etwa 2 °C in der Lage der maximalen Schmelztemperatur. Dieser Unterschied wird durch den Effekt der Ofenauslagerung in weiterer Folge vernachlässigbar gering, der Einfluß der Verarbeitung wirkt sich damit in erster Linie im Ausgangszustand aus.

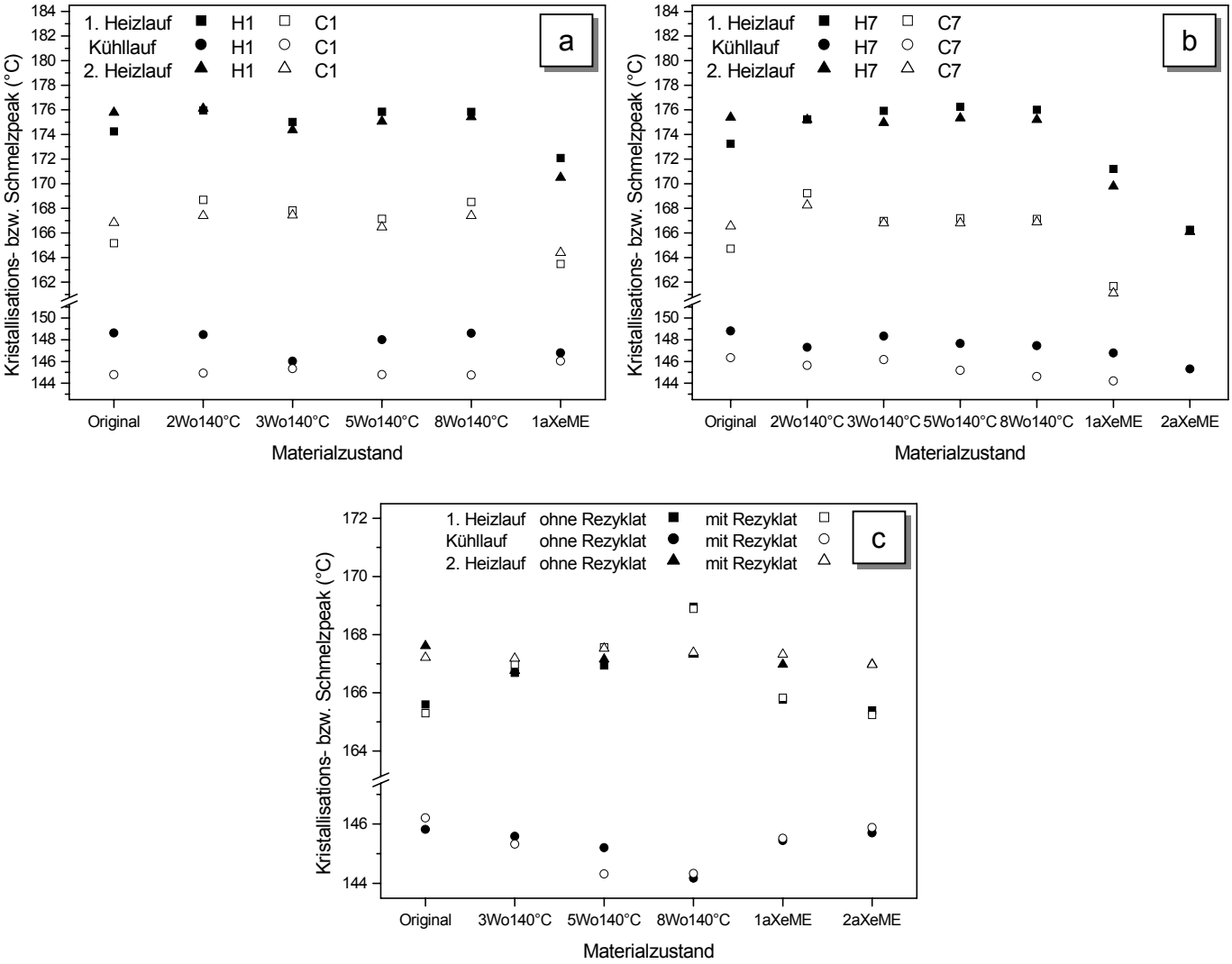


Abbildung 12: Darstellung der Peakmaximum-Temperatur der Kristallisations- bzw. Schmelzpeaks in Abhängigkeit von der Probenbehandlung
(a) Schulterstab naturfarben Homo- bzw. Copolymer nach der 1. Verarbeitung
(b) Schulterstab naturfarben Homo- bzw. Copolymer nach der 7. Verarbeitung
(c) eingefärbtes Lautsprechergitter mit und ohne Rezyklat

Zwischen einfach und mehrfach verarbeitetem Werkstoff ist kein Unterschied in der T_S zu erkennen. Die Lage des Schmelzpeaks wird selbst nach einer achtwöchigen Ofenauslagerung nicht merklich beeinflußt. Eine Verschiebung der T_S zu niedrigeren Temperaturen zeigt sich lediglich beim photooxydativ gealterten Werkstoff (Abb. 12 und 13). Der 1. Heizlauf der siebenfach verarbeiteten und UV-bestrahlten Proben zeigt im Vergleich zum Ausgangszustand einen breiten endothermen Peak, der im Bereich der normalen Schmelztemperatur des Homo- bzw. Copolymers von einem scharfen schmalen Peak überlagert wird (Abb. 13). Im Anschluß an diesen Peak erkennt man vor allem bei H7, daß ein weiterer endothermer Peak folgt. Dieser Peak stammt von der einsetzenden Depolymerisation der durch UV-Strahlung gebildeten Ketten mit instabilen Endgruppen. Im anschließenden Kühllauf und im 2. Heizlauf ist jeweils nur noch ein scharfer schmaler Peak vorhanden. Man erkennt am Ende des Schmelzpeaks des 2. Heizlaufes, daß die Kurve nach dem Erreichen der Basislinie wieder eine Tendenz zur Ausbildung eines endothermen Effektes zeigt. Damit wird klar, daß selbst nach der vorangegangenen Aufheizung über T_S mit Verflüchtigung der thermisch instabilen Ketten durch Depolymerisation noch immer ein thermisch nicht stabiler Rest vorhanden ist.

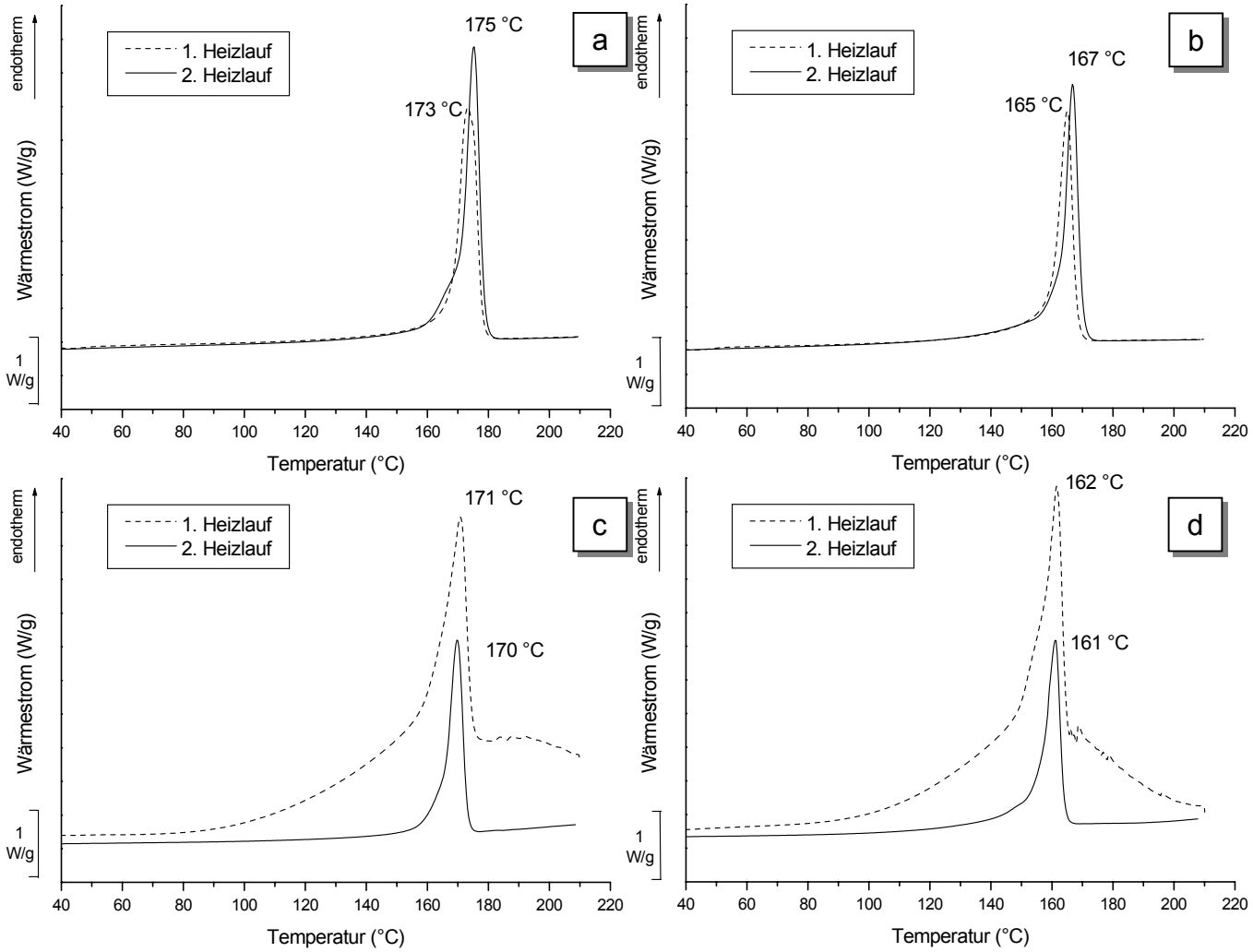


Abbildung 13: DSC Kurven des 1. und 2. Heizlaufes mit einer Heizrate von 10 K/min
(a) Schulterstab naturfarbenes Homopolymer nach der 7. Verarbeitung
(b) Schulterstab naturfarbenes Copolymer nach der 7. Verarbeitung
(c) Schulterstab naturfarbenes Homopolymer nach der 7. Verarbeitung + 1aXeME
(d) Schulterstab naturfarbenes Copolymer nach der 7. Verarbeitung + 1aXeME

Bei den Copolymeren zeigt sich im Gegensatz zu den Homopolymeren eine geringfügige Verschiebung der Kristallisationspeaktemperatur (T_K) durch die Ofenauslagerung. Dieser Effekt ist bei C7 stärker ausgeprägt als bei C1. Während es bei C7 zu einer Verringerung der T_K um etwa 3 °C nach 8 Wochen kommt, ergibt sich für C1 nach der gleichen Ofenlagerungsdauer lediglich eine Verschiebung des Peaks um 1 °C zu niedrigeren Temperaturen.

Der PE-Anteil aus dem Masterbatch macht sich in den DSC-Kurven des eingefärbten Werkstoffs, offensichtlich wegen der relativ geringen Menge, nicht bemerkbar. Bei den eingefärbten Lautsprechergittern ergibt sich zwischen den Proben ohne und mit Rezyklatanteil generell kein Unterschied im Schmelz- bzw. Kristallisationsverhalten. Dies gilt sowohl für den Ausgangszustand als auch für die gealterten Proben. Ähnlich wie bei den naturfarbenen Copolymer-Schulterstäben C7 wird in Abbildung 12c erkennbar, daß sich bei den eingefärbten Lautsprechergittern ebenfalls eine leichte Tendenz zur Abnahme in der Lage von T_K mit zunehmender Dauer der Ofenauslagerung entwickelt. Ferner zeigt sich für GR0 und GR20 zunächst eine Zunahme von T_S von rund 2 °C im 1. Heizlauf nach einer achtwöchigen Ofenauslagerung. Im 2. Heizlauf allerdings sind die Schmelzkurven des Ausgangszustandes und jene nach 8 Wochen bei 140 °C wieder deckungsgleich. Ein Hinweis auf eine chemische Alterung liegt damit nicht vor.

Der Kristallinitätsgrad des Copolymers ist in Folge der statistisch in der Molekülkette eingebauten Copolymere, die eine regelmäßige Anordnung der Moleküle behindern, niedriger als jener der Homopolymere [19, 87–92, 111]. Dies kann auch der Tabelle 4 entnommen werden. Während der 1. Heizlauf generell eine Zunahme der Kristallinität durch die Ofenauslagerung zeigt, ist im 2. Heizlauf eine solche Tendenz nicht mehr auszumachen. Weiter wird ersichtlich, daß sich eine Mehrfachverarbeitung oder der Zusatz von bis zu 20 % Rezyklat nicht auf den Kristallinitätsgrad auswirkt.

Tabelle 4: Kristallinitätsgrad in Abhängigkeit vom Werkstoff und von der Probenbehandlung

	Kristallinitätsgrad 1. Heizlauf (%)						Kristallinitätsgrad Kühllauf (%)						Kristallinitätsgrad 2. Heizlauf (%)					
Werkstoff → Probenzustand ↓	H1	H7	C1	C7	GR0	GR20	H1	H7	C1	C7	GR0	GR20	H1	H7	C1	C7	GR0	GR20
Originalzustand	53	53	47	48	45	45	54	54	47	48	50	46	58	58	51	52	50	50
2Wo 140 °C	61	61	56	54			57	56	51	48			61	61	55	52		
3Wo 140 °C	57	60	50	52	50	50	54	54	47	46	52	46	56	58	51	52	52	51
5Wo 140 °C	62	56	53	53	48	48	56	52	47	48	50	43	60	53	51	52	50	48
8Wo 140 °C	63	61	51	52	47	49	55	54	45	46	48	44	60	58	49	50	48	49
1aXeME	78	76	60	75	41	41	46	38	44	40	52	45	41	31	45	39	52	49
2aXeME		95			47	45		29			52	46		28			52	49

Betrachtet man den Kristallinitätsgrad der UV-gealterten naturfarbenen POM-Typen (H1, H7, C1 und C7), zeigt sich im 1. Heizlauf eine Zunahme des kristallinen Anteils, bedingt durch eine Verbreiterung des Schmelzpeaks. Nach dem Aufschmelzen der Probe, ergibt sich jedoch im anschließenden Kühllauf ein schmaler Peak mit einem niedrigen Kristallinitätsgrad im Vergleich zum Ausgangszustand und zum 1. Heizlauf. Im 2. Heizlauf ist der Schmelzpeak etwas schmäler und das Peakmaximum ist zu niedrigeren Temperaturen verschoben, entsprechend geringer ist auch der

Kristallinitätsgrad im Vergleich zum 1. Heizlauf. Der Kristallinitätsgrad der UV-gealterten naturfarbenen Probe H7 2aXeME zeigt im 1. Heizlauf eine beachtliche Zunahme des kristallinen Anteils, bedingt durch eine deutliche Verbreiterung des Schmelzpeaks. Nach dem Aufschmelzen der Probe ergibt sich jedoch im anschließenden Kühllauf ein relativ schmaler Peak mit einem deutlich niedrigeren Kristallinitätsgrad im Vergleich zum Ausgangszustand und zum 1. Heizlauf. Im 2. Heizlauf ist der Schmelzpeak ebenfalls schmal (Abb. 13c, 13d), der resultierende Kristallinitätsgrad entspricht demjenigen des Kristallisationspeaks.

Aufgrund der in den Produktdatenblättern angeführten Dichte ρ für die beiden POM-Werkstoffe (Homopolymer 1,42 g/cm^3, Copolymer 1,40 g/cm^3) ergibt sich unter Berücksichtigung einer Dichte der amorphen Phase von ρ_a=1,25 g/cm³ und der kristallinen Phase von ρ_k=1,54 g/cm^3 [134] ein Kristallinitätsgrad X_c von rund 63 % für das Homopolymer und von etwa 57 % für das Copolymer nach der Formel:

$$X_c = \frac{(1/\rho_a - 1/\rho)}{(1/\rho_a - 1/\rho_k).} \times 100. \qquad (14)$$

Diese Werte stimmen annähernd mit jenen, die aus der Schmelzenthalpie des 2. Heizlaufes für die beiden Werkstoffe im Originalzustand ermittelt wurden, überein. Vergleicht man den X_c der in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffe mit jenem, den Wilski [91] dilatometrisch an Delrin® 550 mit 69 % und an Hostaform® C 9020 mit 59 % bestimmt hat, so sind die Werte teilweise um gut 10 % niedriger. Dies liegt einerseits an den verschiedenen Werkstoffen, andererseits muß man auch berücksichtigen, daß bei der DSC das Erkennen der Grenzen des Integrationsbereiches zur Ermittlung der Kristallisations- bzw. Schmelzenthalpie nicht immer zweifelsfrei möglich ist. Weiter ist auch noch der Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit auf die Ergebnisse, insbesondere bei Randproben, zu berücksichtigen. Um eine objektive Vergleichsbasis zu haben, wurde für alle Proben ein fixes Temperaturintervall (siehe Abschnitt 5.4) herangezogen. Möglicherweise hat dieses Vorgehen zu den geringeren Werten in der Kristallinität geführt. In jedem Fall bestätigt sich aber die bekannte Tatsache, daß das Homopolymer eine höhere Kristallinität als das Copolymer aufweist. Bei einem Vergleich der Daten des 2. Heizlaufes mit den von Suzuki et al. [92] in deren Arbeit ermittelten Kristallinitätsgrade ergibt sich bereits eine wesentlich bessere Übereinstimmung, da hier sowohl die Prüfbedingungen (Abkühlen mit 10 K/min, anschließendes Aufheizen ebenfalls mit 10 K/min) als auch das angewendete Ermittlungsverfahren ähnlich sind. Es wurde allerdings von Suzuki et al. eine deutlich niedrigere Temperatur als Beginn für die Integration der Schmelzwärme gewählt als dies in der gegenständlichen Dissertation der Fall ist. Daraus resultieren vermutlich neben den unterschiedlichen Werkstoffproben die beim Homopolymer um 4 % und beim Copolymer um etwa 5 % höheren Kristallinitätsgrade gegenüber jenen in dieser Arbeit.

6.4 Oxydative Induktionszeit (OIt) - statisch

Wie der Abbildung 14 entnommen werden kann, zeigt POM unter den gewählten Bedingungen im Gegensatz zu Polyolefinen keinen exothermen Peak als Ergebnis der Reaktion mit Sauerstoff, sondern einen endothermen. Weiter ist zu erkennen, daß der Effekt in der Wärmestromkurve bei den Polyacetalen deutlich geringer ausgeprägt ist als beispielsweise bei einem Polypropylen-Homopolymer.

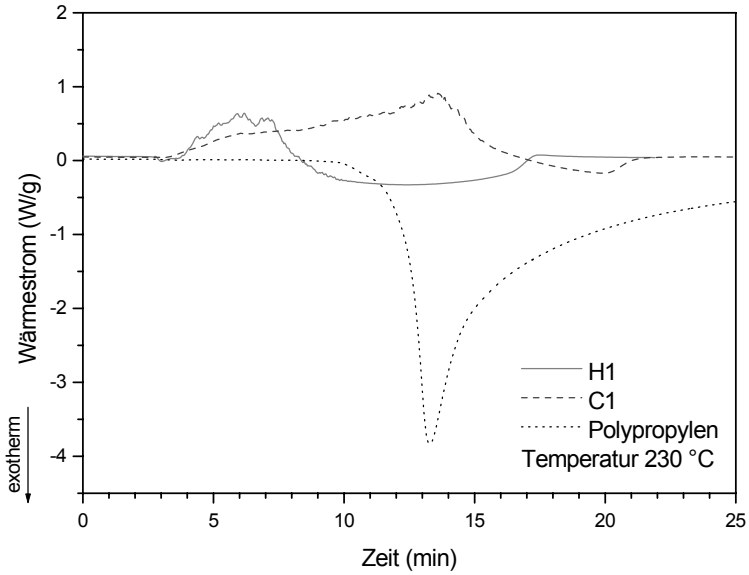


Abbildung 14: OIt-Messung an einem POM Homo- und einem Copolymer im Vergleich zu einem PP Homopolymer.

Die bei den verschiedenen Temperaturen ermittelten OIt-Peakmaxima zeigen einerseits, daß sich die Zeiten bis zum Auftreten des Peakmaximums in Abhängigkeit von der Temperatur exponentiell ändern. Je niedriger die gewählte Temperatur ist, desto länger dauert es, bis der Stabilisator verbraucht ist und in weiterer Folge ein sauerstoffinduzierter Abbau einsetzt. Es wird in den Abbildungen 15 und 16 aber auch deutlich, daß bereits im Zuge der 1. Verarbeitung ein Teil des Stabilisators verbraucht wird, da die Schulterstäbe H1 und C1 im Vergleich zum Granulat kürzere Peakmaximumzeiten aufweisen. Die Mehrfachverarbeitung bewirkt zwar ebenfalls eine Verkürzung der Peakmaximumzeiten, allerdings ist der Unterschied im Vergleich zum Stabilisatorverbrauch bei der 1. Verarbeitung deutlich geringer. Proben, die nach einer fünfwöchigen Lagerung im Wärmeschrank bei 140 °C gemessen wurden, zeigen erwartungsgemäß eine Verkürzung der Peakmaximumzeiten, da ein Teil der vom Produzenten zugegebenen Antioxidantien unter den extremen Bedingungen verbraucht wird. Weiter ist ersichtlich, daß sich die Effizienz des Stabilisatorsystems bei niedrigeren Temperaturen besser beurteilen läßt, da die Unterschiede in den Peakmaximumzeiten deutlicher werden, allerdings erhöht sich die Standardabweichung [120, 135].

Da das Homopolymer von einem anderen Produzenten stammt als das Copolymer, unterscheiden sich beide POM-Typen nicht nur im Aufbau der Molekülketten, sondern auch im verwendeten Stabilisatorpaket. So wird bei einem Vergleich der Peakmaximumzeiten der Proben H7 und C7 im Originalzustand und nach einer fünfwöchigen Lagerung im Wärmeschrank bei 140 °C deutlich, daß das Stabilisatorsystem des Copolymers durch die Wärmebehandlung relativ mehr an Effizienz einbüßt als jenes des Homopolymers.

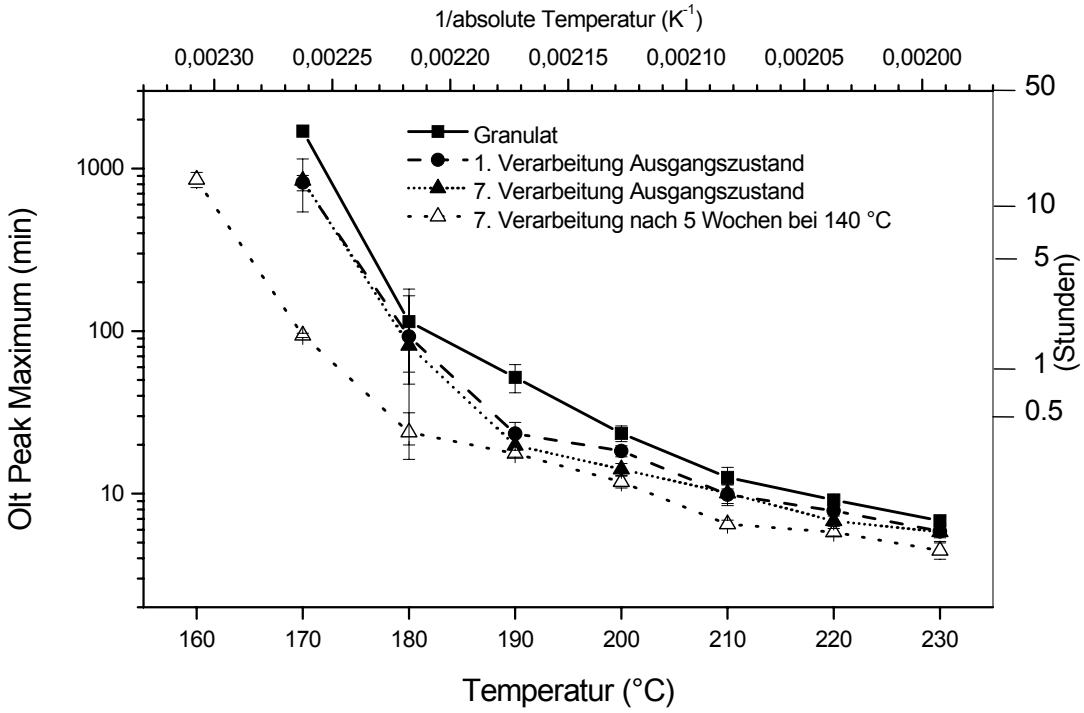


Abbildung 15: Homopolymer - Einfluß der Lagerung im Wärmeschrank bei 140 °C und der Mehrfachverarbeitung auf die OIt-Werte im Vergleich zur Erstverarbeitung und zum Granulat bei verschiedenen Haltetemperaturen

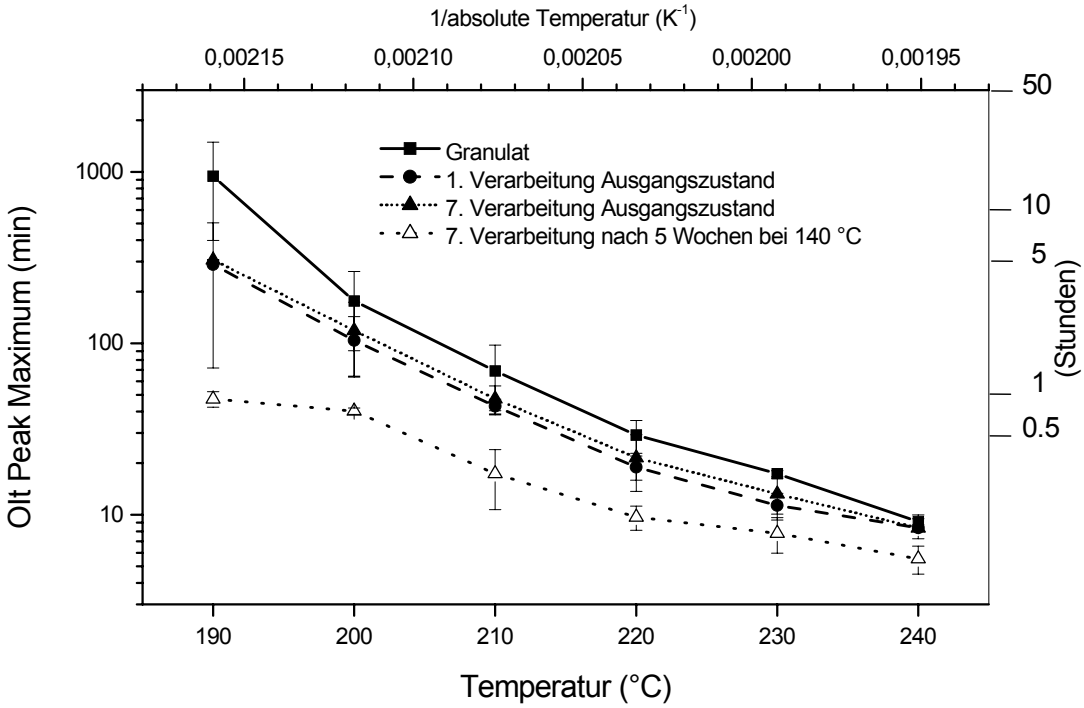


Abbildung 16: Copolymer - Einfluß der Lagerung im Wärmeschrank bei 140 °C und Mehrfachverarbeitung auf die OIt-Werte im Vergleich zur Erstverarbeitung und zum Granulat bei verschiedenen Haltetemperaturen

6.5 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die TG-Kurven (Masseverlust in Abhängigkeit von der Zeit/Temperatur) der untersuchten POM-Werkstoffe zeigen vor allem in Gegenwart von Sauerstoff einen sehr raschen Abbau, der von einer exothermen Reaktion begleitet wird. Die schnelle Erwärmung des in unmittelbarer Nähe der Probe positionierten Thermoelementes bewirkt eine Zurücknahme der Heizleistung des Ofens durch die Gerätesteuerung, sodaß nach dem Ende der exothermen Reaktion der Ofen erst wieder auf die entsprechende SOLL-Temperatur geregelt werden muß. Dadurch ergibt sich der in Abbildung 17 dargestellte Verlauf der TG-Kurve in Abhängigkeit von der Temperatur. Trägt man die TG-Kurve als Funktion der Zeit auf, erhält man eine Kurve, die verdeutlicht, daß der exotherme Effekt nur scheinbar ist. Allerdings zeigt die entsprechende IST-Temperaturkurve in dieser Darstellung deutlich die Abweichung von einer kontinuierlichen Heizrate.

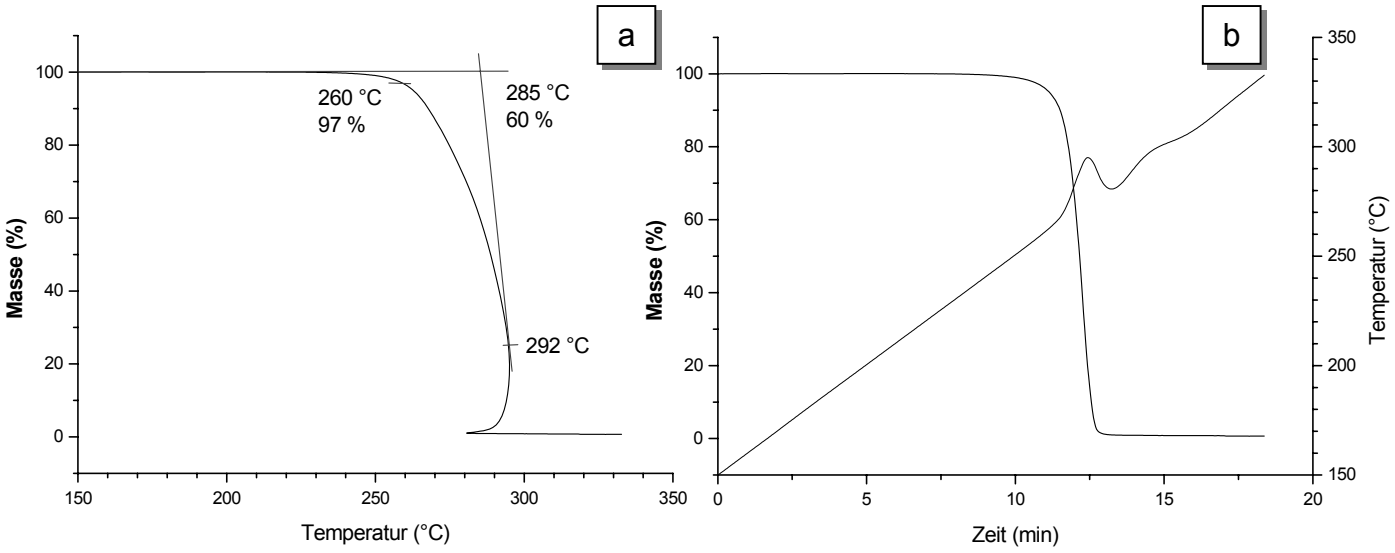


Abbildung 17: (a) TG-Kurve in Abhängigkeit von der Temperatur. Eingezeichnet sind die Anfangspunkttemperatur nach dem Tangentenverfahren, der Punkt des maximalen Gradienten (292 °C) und die Temperatur, bei der 3 % Masseverlust eingetreten ist. (b) TG-Kurve in Abhängigkeit von der Zeit. In der zusätzlich aufgetragenen Temperaturkurve wird das exotherme Zersetzungsverhalten von POM in Gegenwart von Sauerstoff durch das Abweichen der Geraden ab ca. 12 min erkennbar. Heizrate 10 K/min, Luftatmosphäre, Werkstoff C7.

Die Anfangspunkttemperatur (Onset) T_A wird entsprechend DIN EN ISO 11358 [121] als Schnittpunkt der Extrapolationsgeraden für die Anfangsmasse mit der Tangente an die TG-Kurve im maximalen Gradienten ermittelt. Die Abbildung 17a zeigt, daß dieses Verfahren für POM nicht zweckmäßig ist. Zum einen ergeben sich im Bereich des maximalen Gradienten, bedingt durch die verschiedenen untersuchten POM-Werkstoffe, unterschiedlich geneigte Tangenten, was neben einer anderen Anfangspunkttemperatur auch meist einen anderen Abbaugrad bedingt. Damit ist eine Vergleichbarkeit verschiedener POM-Werkstoffe untereinander nicht mehr gewährleistet. Zum anderen lag der zu den entsprechenden Anfangspunkttemperaturen ermittelte Abbaugrad (Masseverlust) in der Regel über 10 %, sodaß hier eigentlich nicht mehr von einem Abbaubeginn die Rede sein kann. Aus den genannten Gründen wird in dieser Arbeit die Anfangspunkttemperatur als diejenige Temperatur definiert, bei der ein Masseverlust von 3 % im Vergleich zur Masse der Probe bei der Ausgangstemperatur (150 °C in der Regel) eingetreten ist. Sie wird im folgenden mit T_{A3} bezeichnet. Damit ergibt sich ein für alle POM-Werkstoffe und Zustände gleichbleibendes Vergleichskriterium.

6.5.1 Einfluß der Probenmasse auf die Anfangspunkttemperatur T_{A3}

Grundsätzlich genügt eine Probenmenge von etwa 10 mg zur Durchführung von TGA-Messungen [116]. Bei POM handelt es sich allerdings um einen relativ harten Kunststoff, sodaß es nicht immer möglich war, eine solche Probenmenge exakt mit dem Skalpell aus den Schulterstäben bzw. den Lautsprechergittern zu entnehmen. Außerdem erwiesen sich gerade bei den niedrigen Heizraten größere Einwaagen im Bereich von ca. 20 mg für die Messungen mit TGA/MS-Koppelung als günstiger. Es wurde deshalb der Einfluß der eingewogenen Probenmasse auf T_{A3} am Beispiel des Werkstoffs H1 in Luft bei einer Heizrate von 10 K/min ermittelt. Wie der Abbildung 17 entnommen werden kann, zeigt sich auf den ersten Blick keine Abhängigkeit von T_{A3} von der Einwaage. Die statistische Auswertung der Daten ergibt einen Korrelationskoeffizienten R von -0,233 bei einer Signifikanz von 0,323, damit ergibt sich kein Einfluß der Einwaage auf T_{A3} für den ausgewählten Massebereich.

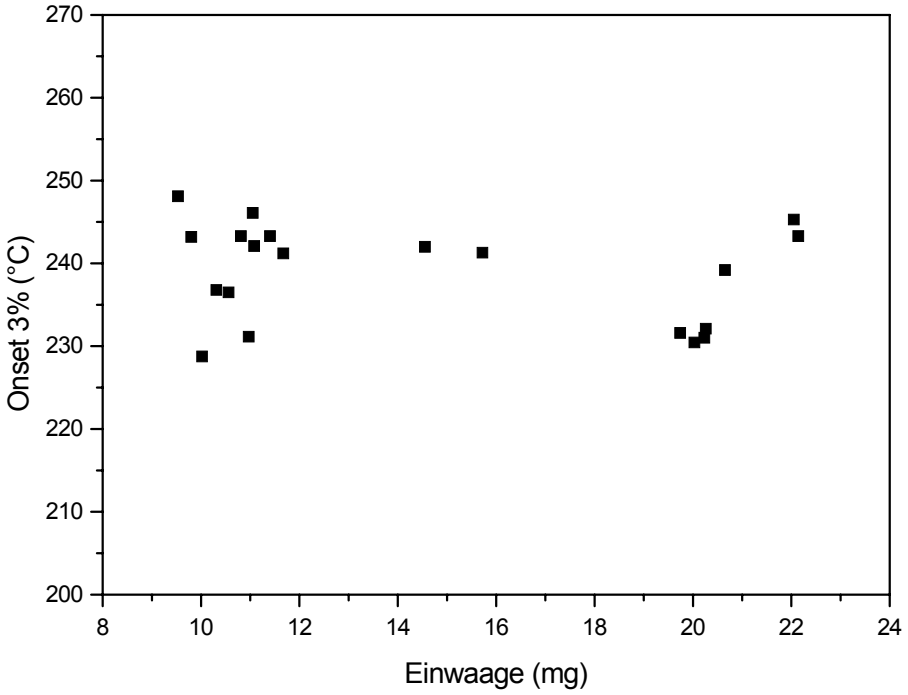


Abbildung 18: Abhängigkeit der Anfangspunkttemperatur T_{A3} von der Einwaage.

6.5.2 Einfluß der Heizrate auf die TGA

In den Abbildungen der folgenden Abschnitte sind die mit den Heizraten 2,5 K/min, 5 K/min, 10 K/min, 20 K/min und 40 K/min aufgenommenen TG-Kurven jeweils als arithmetische Mittelwertkurve aus n Einzelkurven dargestellt. Dazu wurden die einzelnen Temperaturen der in Abschnitt 5.8 angegebenen Zersetzungsgrade gemittelt. Die DTG-Kurve ist die 1. Ableitung nach der Zeit der entsprechenden Mittelwertkurve. In den Tabellen bedeutet, sofern nichts Anderes angegeben ist:

n ..... Anzahl der einzelnen Messungen

T_{A3} .... arithmetischer Mittelwert der Temperatur, bei der ein Masseverlust von 3 % eingetreten ist (°C)

s ..... Standardabweichung

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma(x-\bar{x})^2}{(n-1)}} \quad \text{mit } \bar{x} = \frac{\Sigma x}{n} \tag{15}$$

Grundsätzlich zeigt sich bei allen untersuchten POM-Werkstoffen unabhängig von der Prüfatmosphäre, daß die Lage der TG-Kurven von der gewählten Heizrate abhängt: Je niedriger die Heizrate, desto früher setzt der thermische bzw. thermooxidative Abbau ein. Die DTG-Kurven, welche die Abbaugeschwindigkeit (Umsatzrate der Zersetzungsreaktion) darstellen, werden hingegen mit steigender Heizrate deutlich stärker ausgebildet, da der Abbau in einem immer kürzer werdenden Zeit-Temperatur-Intervall erfolgt.

Weiter ergeben sich bei POM fallweise Überschneidungen der einzelnen mit verschiedenen Heizraten gemessenen TG-Kurven. Die Kurvenschar unterscheidet sich damit von in der Literatur veröffentlichten Kurven anderer polymerer Werkstoffe, die mit steigender Heizrate einfach mehr oder weniger parallel zu höheren Temperaturen verschoben sind, ohne daß sich der Verlauf der Kurve grundlegend ändert. Hier bleibt der eigentliche Abbauprozeß offensichtlich von der Heizrate unberührt. Im Gegensatz dazu zeigen die Ergebnisse an POM, daß die Heizrate nicht nur die Temperaturlage der TG-Kurve sondern auch das Abbauverhalten selber beeinflußt. Trotzdem kann den Wertepaaren für einen gegebenen Abbaugrad in einem Arrhenius-Diagramm immer noch sehr gut eine Gerade mit Hilfe der linearen Regression angepaßt werden. Aus dem vorhandenen linearen Zusammenhang ergibt sich, daß es sich beim Abbau in der TGA um eine Reaktion 1. Ordnung handelt, deren Ordnung sich trotz eines unterschiedlichen Abbauverhaltens nicht verändert.

A) Stickstoffatmosphäre

A.a) Homopolymer

In den Abbildungen 19 bis 23 sind die TG-Kurven des einfach und des siebenfach verarbeiteten Werkstoffs vor und nach der Ofenalterung gegenübergestellt. Die TG-Kurven zeigen durch die Mittelwertbildung in der Regel einen scheinbar einstufigen Abbau. Tatsächlich aber erfolgt gegen Ende des Abbaus ab etwa einem Masseverlust von 90 % eine deutliche Verlangsamung der Zersetzung (siehe dazu beispielsweise die TG-Kurven in Abschnitt 6.5.3), die aufgrund der gewählten Abbaugradintervalle für die Mittelwertbildung nicht richtig wiedergegeben wird. Mit zunehmender Dauer der Auslagerung im Ofen werden die TG-Kurven flacher, d.h. der Abbau setzt bei niedrigeren Temperaturen ein, ohne daß sich die Lage des Abbauendes verschiebt. Entsprechend geringer werden mit zunehmender Lagerungsdauer bei 140 °C auch die Abbaugeschwindigkeiten. Weiter zeigt sich, daß sich TG-Kurven verschiedener Heizraten nicht immer von einander abgrenzen lassen, sodaß es sowohl bei den Einzelkurven als auch bei den Mittelwertkurven zu Überschneidungen kommt. Dies wird auch deutlich, wenn man die Entwicklung der T_{A3}, welche in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt ist, betrachtet.

Im Vergleich zum Originalzustand (0 W) kommt es bei den wärmebehandelten Proben in der Regel zu einer kontinuierlichen Verschiebung der T_{A3} zu niedrigeren Temperaturen je länger die Lagerung bei 140 °C war.

Im Hinblick auf die Mehrfachverarbeitung wird ersichtlich, daß die T_{A3} von H7 je nach Heizrate und Alterungszustand fallweise über- und fallweise unterhalb derjenigen von H1 liegt.

Tabelle 5: H1 – T_{A3} in Abhängigkeit von der Heizrate und der Lagerungsdauer (in Wochen) bei 140 °C

Heiz-rate	2,5 K/min			5 K/min			10 K/min			20 K/min			40 K/min		
	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s
0 W	3	262,7	8,7	2	282,4	0	3	312,8	2,0	2	311,6	0	3	325,8	13,0
2 W	2	243,3	9,6	2	259,1	21,0	5	276,8	11,9	2	289,9	17,0	2	290,8	7,0
3 W	3	222,4	8,9	2	240,4	11,1	3	257,7	10,5	3	267,0	1,1	3	283,4	4,3
5 W	4	216,9	15,5	4	223,6	16,6	7	242,0	18,9	4	257,2	16,7	4	273,0	19,4
8 W	3	202,1	11,3	3	215,1	23,0	5	242,8	13,6	3	234,0	17,6	3	268,3	16,1

Tabelle 6: H7 – T_{A3} in Abhängigkeit von der Heizrate und der Lagerungsdauer (in Wochen) bei 140 °C

Heiz-rate	2,5 K/min			5 K/min			10 K/min			20 K/min			40 K/min		
	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s
0 W	3	263,4	2,6	2	266,9	9,8	4	291,0	15,7	3	295,7	12,0	2	308,9	10,1
2 W	3	252,2	5,0	2	265,5	9,3	2	278,7	9,3	2	281,3	20,3	2	311,6	5,5
3 W	2	244,7	5,6	2	234,1	15,1	2	259,6	1,8	2	297,0	1,1	2	329,4	2,0
5 W	3	210,9	5,5	3	240,1	8,6	6	248,2	15,8	3	279,2	16,5	3	278,1	5,6
8 W	3	200,6	11,7	3	206,3	10,2	6	243,6	22,0	3	243,4	2,5	3	259,5	10,2

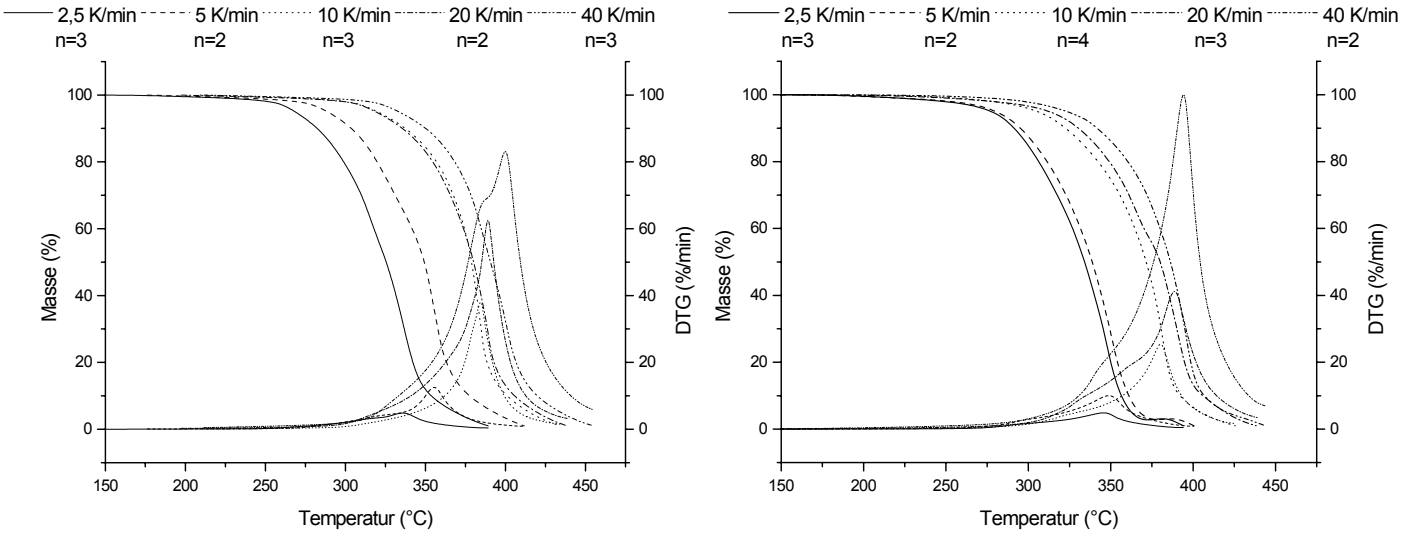


Abbildung 19: TG und DTG von H1 (links) und H7 (rechts) im Originalzustand, unter N_2

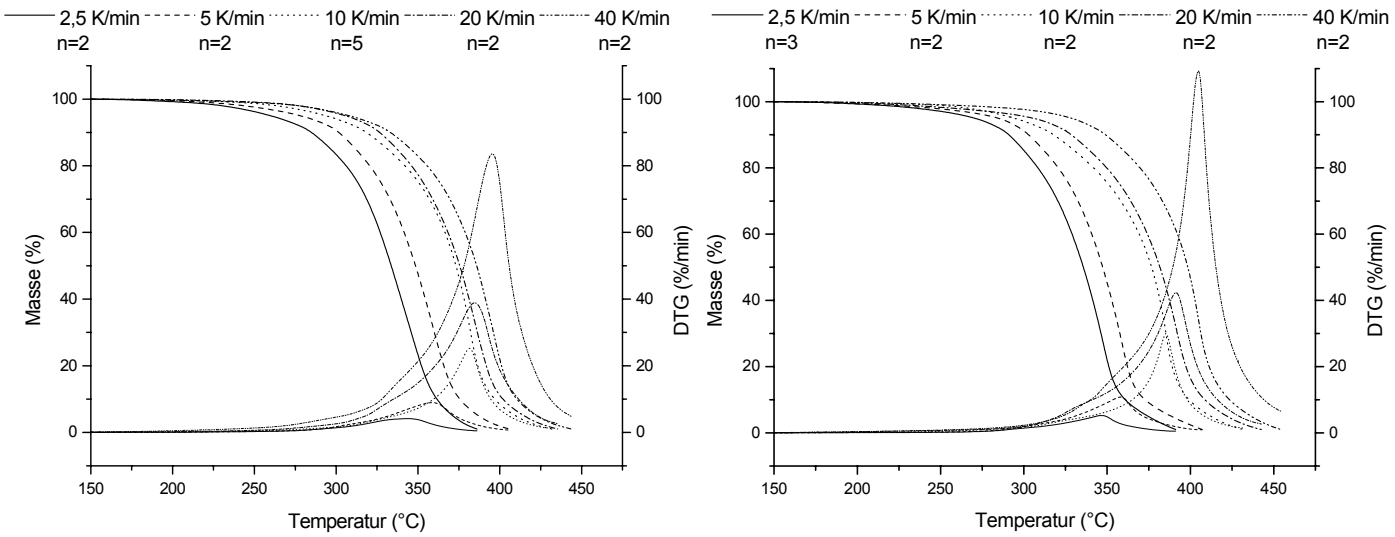


Abbildung 20: TG und DTG von H1 (links) und H7 (rechts) nach 2 Wochen bei 140 °C, unter N_2

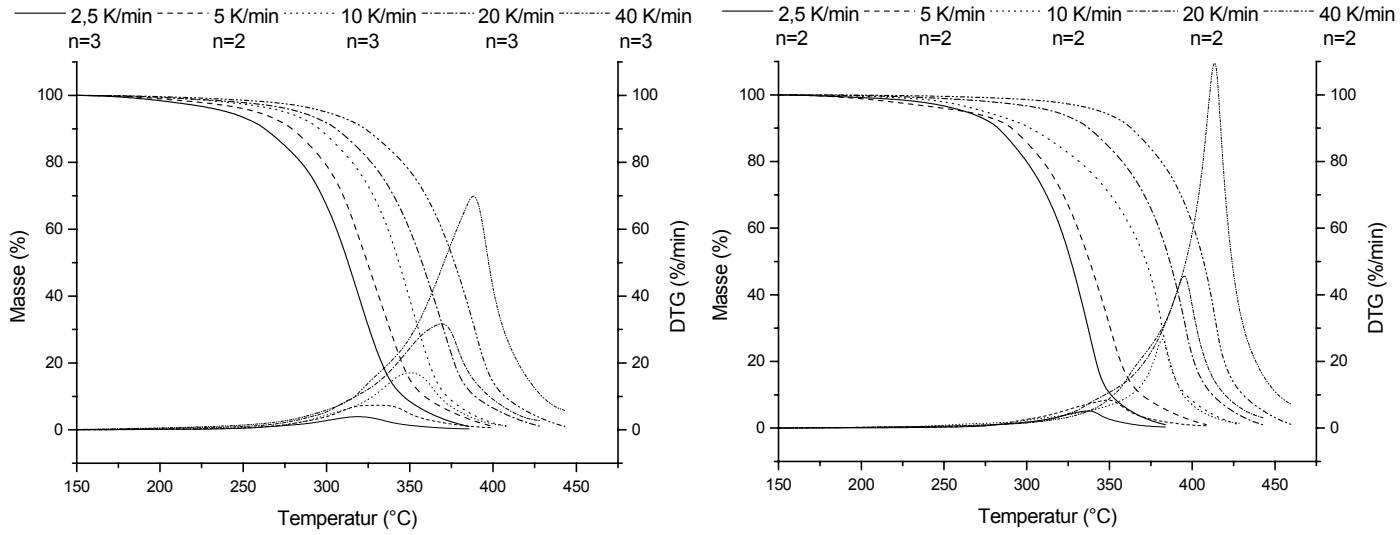


Abbildung 21: TG und DTG von H1 (links) und H7 (rechts) nach 3 Wochen bei 140 °C, unter N_2

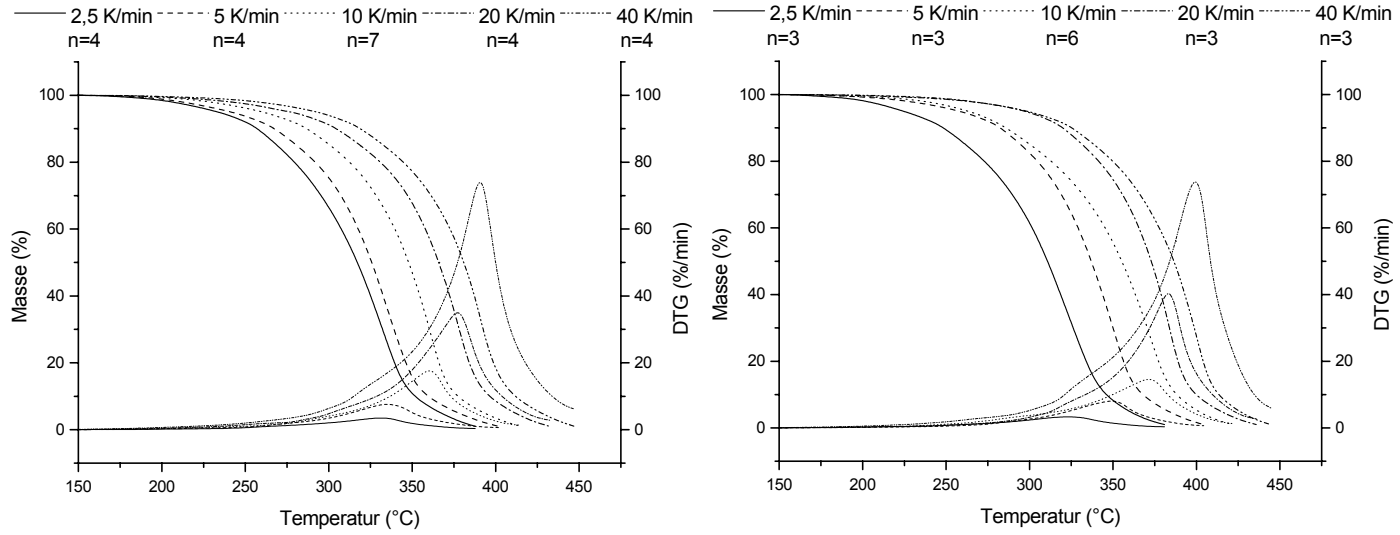


Abbildung 22: TG und DTG von H1 (links) und H7 (rechts) nach 5 Wochen bei 140 °C, unter N_2

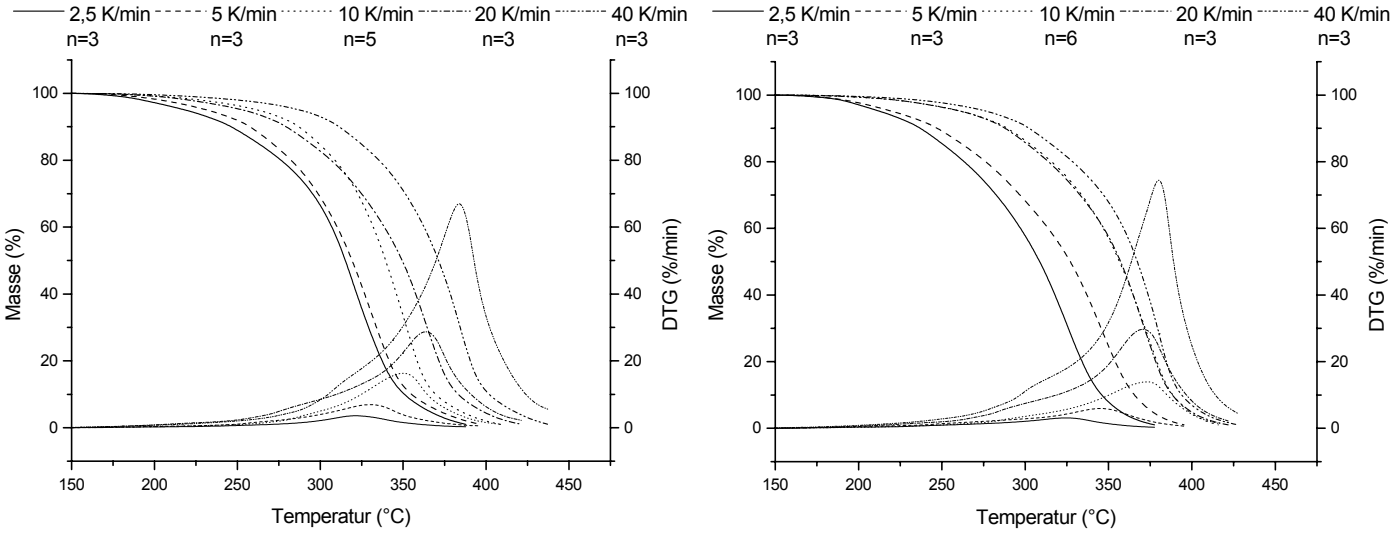


Abbildung 23: TG und DTG von H1 (links) und H7 (rechts) nach 8 Wochen bei 140 °C, unter N_2

A.b) Copolymer

Die TG-Kurven zeigen auch beim Copolymer in der Regel einen einstufigen Abbau, wie in den folgenden Abbildungen 24 bis 28 dargestellten TG-Kurven des einfach und des siebenfach verarbeiteten Copolymers vor und nach der Ofenalterung zu erkennen ist. Allerdings wird ersichtlich, daß im Gegensatz zum Homopolymer die TG- Kurven in ihrer Neigung kaum eine Veränderung durch die thermooxydative Alterung erfahren. Die TG-Kurven der verschiedenen Heizraten liegen deutlich enger beisammen als beim Homopolymer, was auf eine geringere Abhängigkeit des Zersetzungsverhaltens von den Versuchsbedingungen schließen läßt. Es zeigt sich beim Copolymer auch deutlicher als beim Homopolymer, daß sich TG-Kurven verschiedener Heizraten nicht immer von einander abgrenzen lassen, sodaß es sowohl bei den Einzelkurven als auch bei den Mittelwertkurven zu Überschneidungen kommt. Dies wird auch erkennbar, wenn man die Entwicklung der T_{A3}, welche in den Tabellen 7 und 8 zusammengestellt ist, verfolgt. Im Vergleich zum Originalzustand (0 W) kommt es bei den wärmebehandelten Proben selbst nach 8 Wochen (8 W) zu einer nur relativ geringen bis überhaupt zu keiner Abnahme der T_{A3}. Ebenso kann beim Betrachten der T_{A3} von C1 und C7 kein Einfluß der Mehrfachverarbeitung festgestellt werden.

Tabelle 7: C1 – T_{A3} in Abhängigkeit von der Heizrate und der Lagerungsdauer (in Wochen) bei 140 °C

Heiz-rate	2,5 K/min			5 K/min			10 K/min			20 K/min			40 K/min		
	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s
0 W	4	301,2	4,5	6	300,0	10,3	6	313,9	9,1	5	323,2	12	5	331,2	6,3
2 W	3	289,2	12,5	4	304,2	11,0	4	309,4	19,5	3	326,7	8,5	3	339,8	7,7
3 W	3	305,1	2,0	3	314,8	1,1	5	319,8	6,5	3	332,8	1,4	3	343,7	1,5
5 W	3	297,8	8,7	4	299,2	11,8	7	309,1	4,5	4	325,4	12,6	3	339,6	3,1
8 W	3	284,7	5,9	3	301,4	7,0	5	298,7	18,3	3	316,7	10,8	3	325,7	10,6

Tabelle 8: C7 – T_{A3} in Abhängigkeit von der Heizrate und der Lagerungsdauer (in Wochen) bei 140 °C

Heiz-rate	2,5 K/min			5 K/min			10 K/min			20 K/min			40 K/min		
	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s
0 W	4	298,3	5,4	4	306,0	5,3	11	311,2	10,3	4	325,5	7,0	5	329,8	12,4
2 W	2	301,6	3,4	2	308,5	3,0	2	323,8	0,1	3	331,5	2,9	3	339,3	1,2
3 W	3	303,5	1,9	2	308,0	2,9	4	318,0	4,6	2	329,2	9,6	4	331,5	8,2
5 W	2	299,0	5,9	2	305,1	12,1	7	296,8	21,1	2	329,1	5,1	2	340,6	4,7
8 W	3	283,6	5,5	3	285,9	6,4	5	300,5	8,0	3	318,9	9,0	3	326,4	11,1

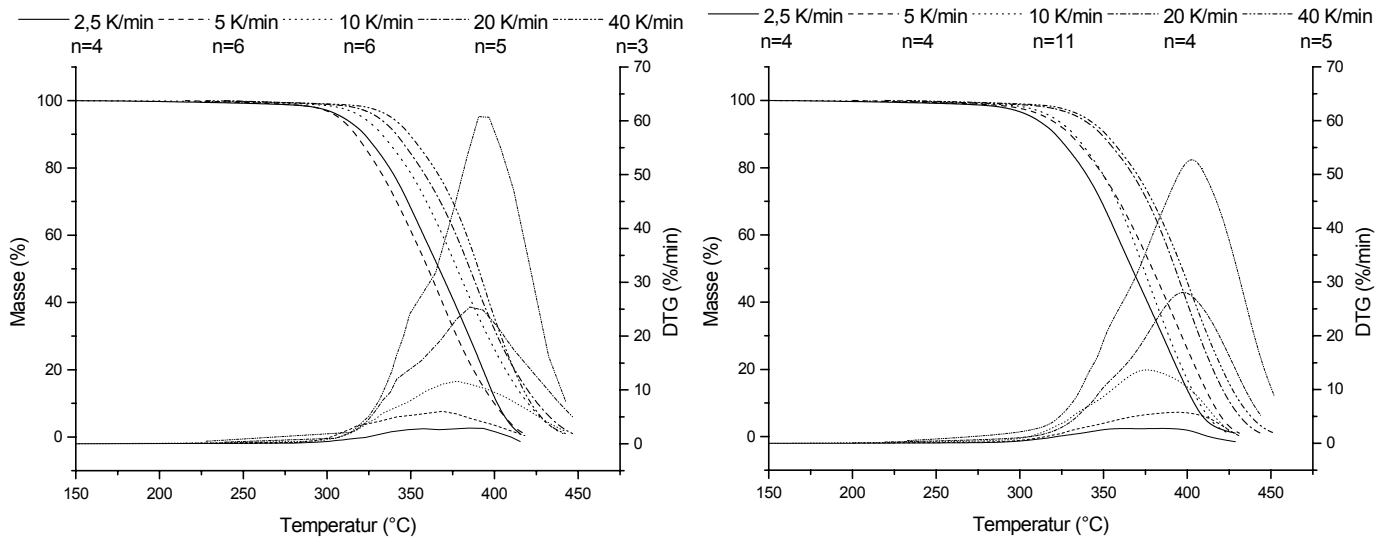


Abbildung 24: TG und DTG von C1 (links) und C7 (rechts) im Originalzustand, unter N_2

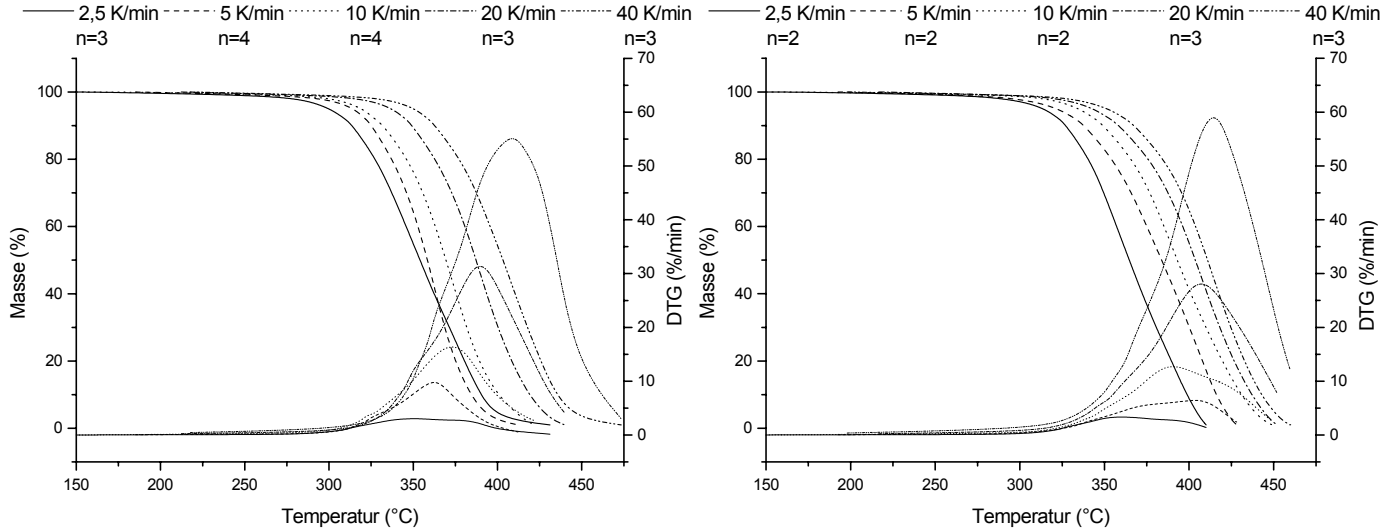


Abbildung 25: TG und DTG von C1 (links) und C7 (rechts) nach 2 Wochen bei 140 °C, unter N_2

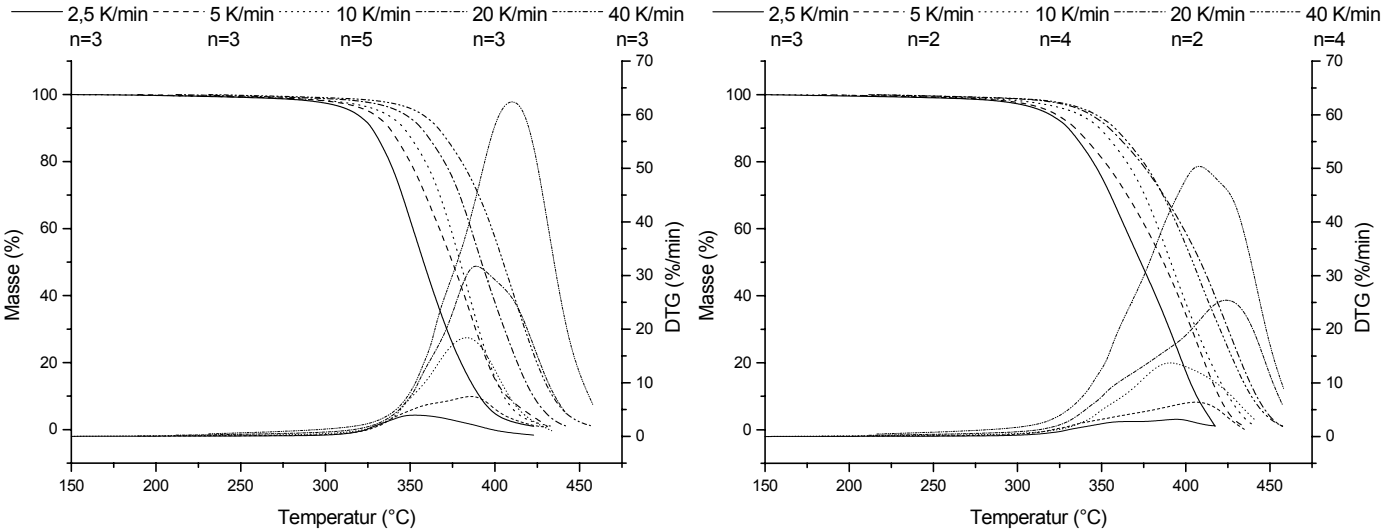


Abbildung 26: TG und DTG von C1 (links) und C7 (rechts) nach 3 Wochen bei 140 °C, unter N_2

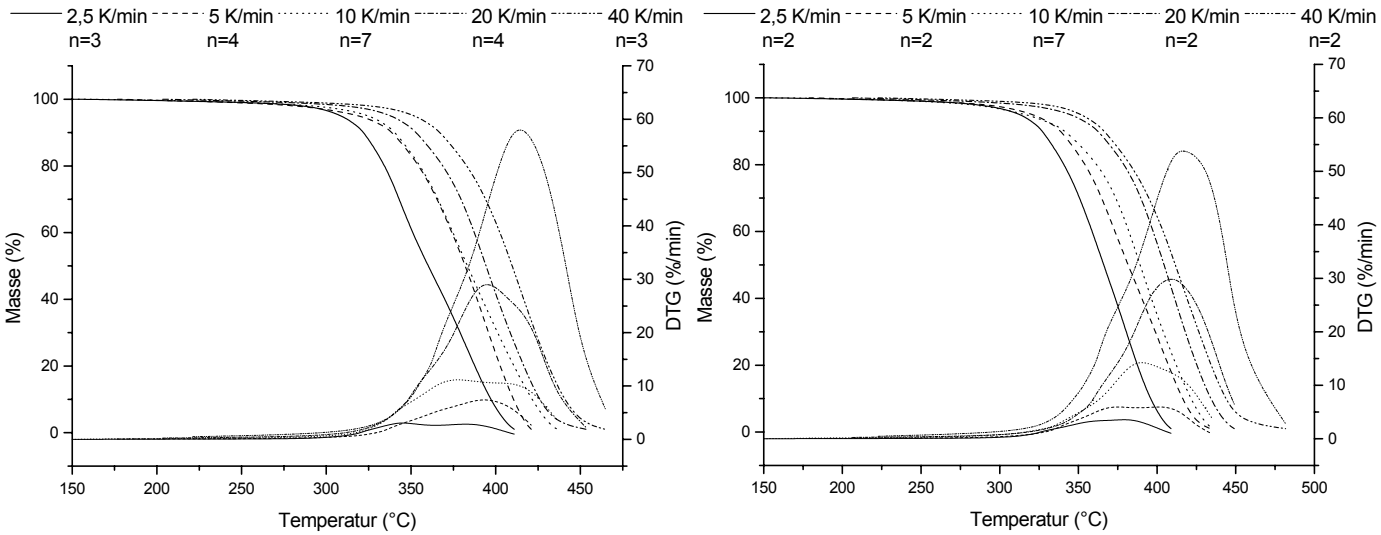


Abbildung 27: TG und DTG von C1 (links) und C7 (rechts) nach 5 Wochen bei 140 °C, unter N_2

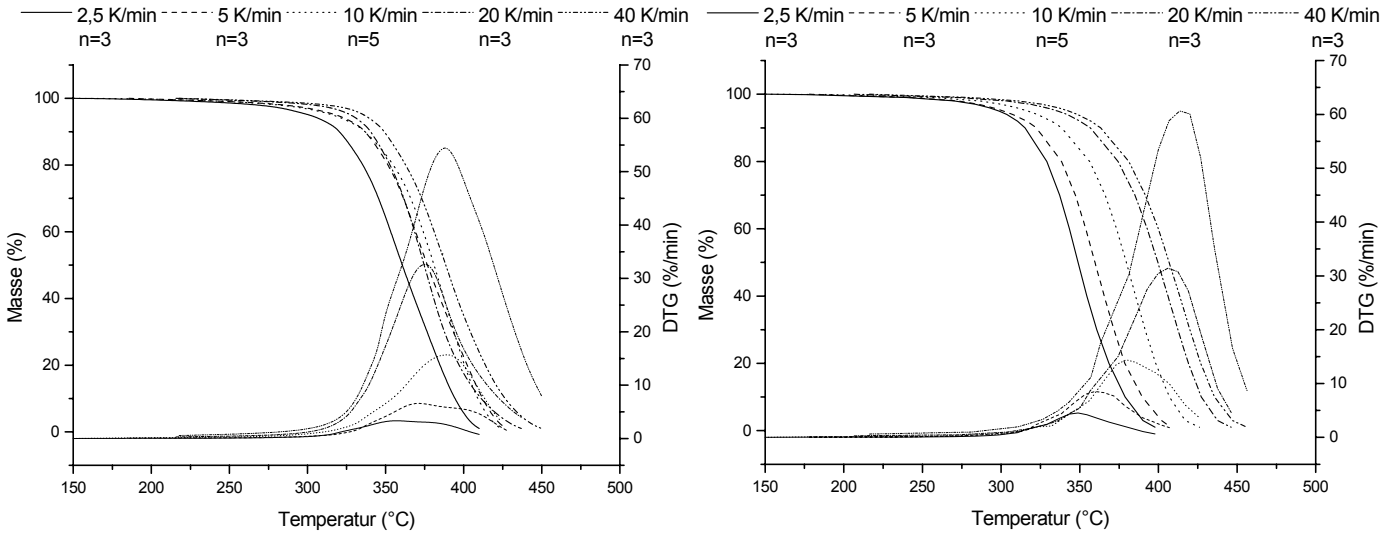


Abbildung 28: TG und DTG von C1 (links) und C7 (rechts) nach 8 Wochen bei 140 °C, unter N_2

A.c) Eingefärbtes Copolymer ohne und mit 20 % Rezyklat

Wie den Tabellen 9 und 10 sowie den Abbildungen 29 bis 32 zu entnehmen ist, zeigen der Werkstoff ohne Rezyklatzusatz und der Werkstoff mit 20 % Rezyklat bei den verschiedenen Heizraten das gleiche Zersetzungsverhalten unter N_2. Mit steigender Heizrate nehmen die T_{A3} und die DTG zu. Damit ergibt sich hier ebenso wie bereits zuvor beim Homopolymer als auch beim Copolymer eine Abhängigkeit des thermischen Abbauverhaltens von den Versuchsbedingungen. Im Vergleich zum Ausgangszustand nimmt die T_{A3} bis zu einer Auslagerungsdauer von 5 Wochen zu, erst danach tritt eine Erniedrigung unterhalb der Ausgangs-T_{A3} ein. Ein Einfluß des Rezyklatanteils auf die T_{A3} bei den verschiedenen Alterungszuständen kann nicht festgestellt werden. So ergibt die Auswertung der Meßergebnisse mit Hilfe einer einfaktoriellen Varianzanalyse (ANOVA) auf einem Signifikanzniveau α=0,05 keinen Unterschied bei den Mittelwerten eines gleichen Zustandes und gleicher Heizrate.

Tabelle 9: GR0 – T_{A3} in Abhängigkeit von der Heizrate und der Lagerungsdauer (in Wochen) bei 140 °C

Heiz-rate	2,5 K/min			5 K/min			10 K/min			20 K/min			40 K/min		
	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s
0 W	2	303,4	1,8	2	313,0	2,2	3	321,9	3,1	4	341,6	0,7	3	350,9	0,9
3 W	2	307,0	0,1	2	320,0	2,5	3	327,6	2,3	2	343,2	1,0	2	352,1	0,1
5 W	2	310,1	5,4	2	322,2	2,4	3	328,5	1,6	2	337,6	6,0	2	351,6	0,5
8 W	2	295,5	1,1	2	304,5	4,3	2	314,8	9,0	2	318,8	5,0	2	336,4	3,9

Tabelle 10: GR20 – T_{A3} in Abhängigkeit von der Heizrate und der Lagerungsdauer (in Wochen) bei 140 °C

Heiz-rate	2,5 K/min			5 K/min			10 K/min			20 K/min			40 K/min		
	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s
0 W	2	299,6	5,0	2	314,2	5,2	2	318,0	0,6	4	341,7	1,8	2	351,9	0
3 W	2	300,7	4,2	2	320,0	0,1	3	331,5	1,6	2	341,6	1,3	2	351,9	0,7
5 W	2	310,4	4,2	2	320,4	3,6	3	327,7	4,3	2	341,9	1,1	2	350,9	3,3
8 W	2	295,4	1,8	2	302,9	4,7	2	307,2	3,7	2	320,3	6,5	2	338,5	6,2

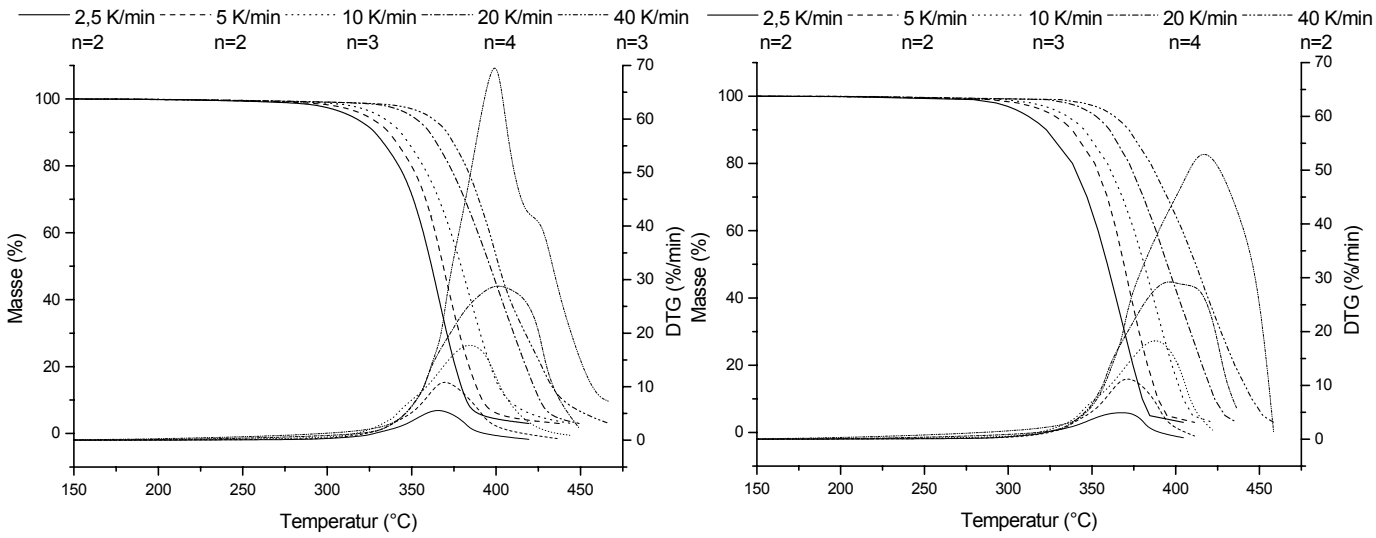


Abbildung 29: TG und DTG von GR0 (links) und GR20 (rechts) im Originalzustand, unter N_2

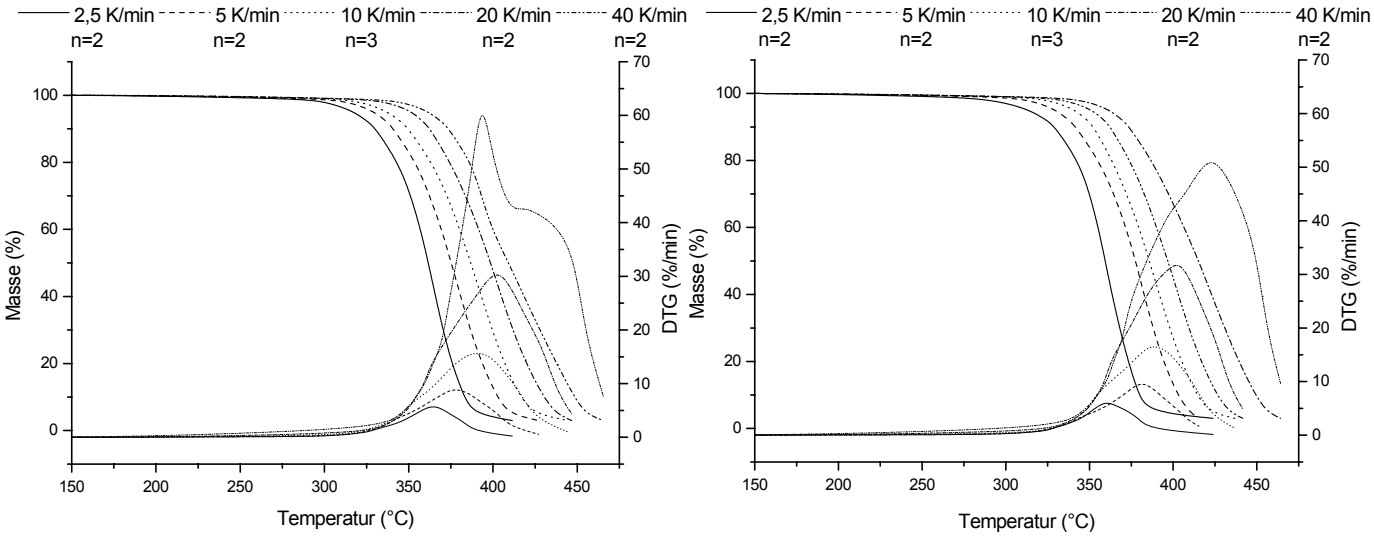


Abbildung 30: TG und DTG von GR0 (links) und GR20 (rechts) nach 3 Wochen bei 140 °C, unter N_2

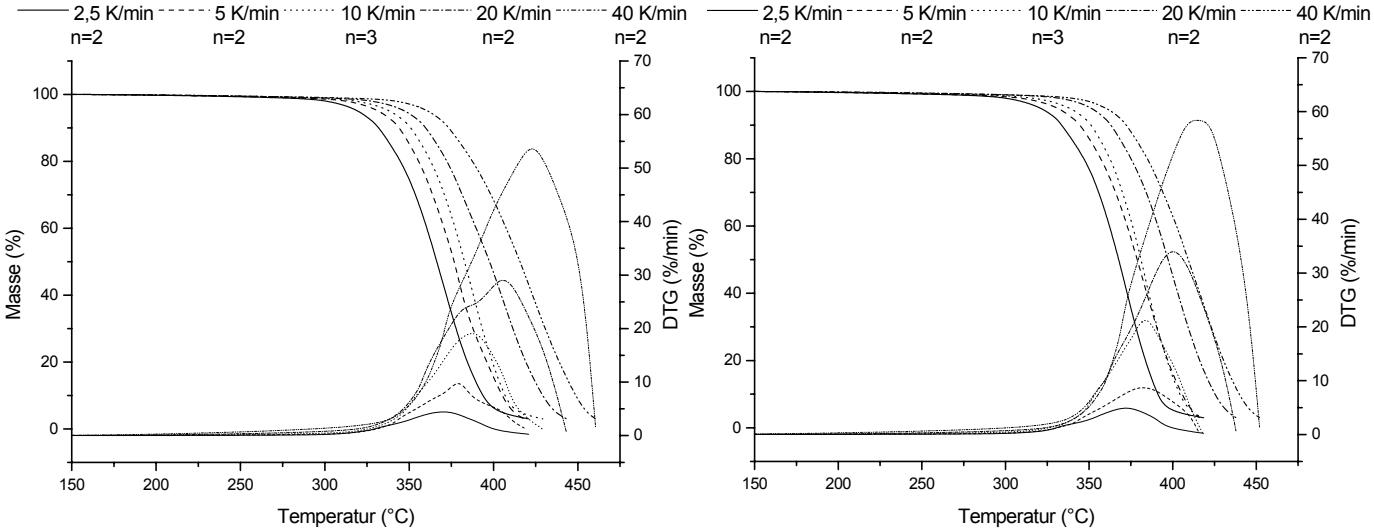


Abbildung 31: TG und DTG von GR0 (links) und GR20 (rechts) nach 5 Wochen bei 140 °C, unter N_2

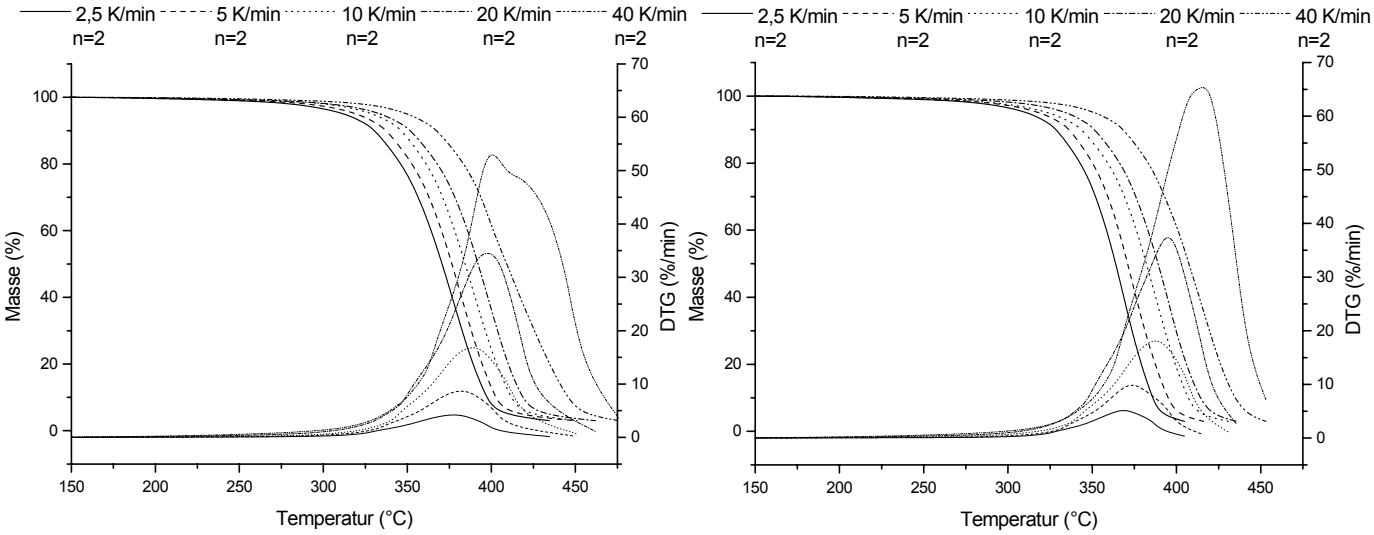


Abbildung 32: TG und DTG von GR0 (links) und GR20 (rechts) nach 8 Wochen bei 140 °C, unter N_2

A.d) Einfluß der thermooxydativen Alterung auf das Abbauverhalten unter Stickstoff

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluß der Lagerungsdauer bei 140 °C im Wärmeschrank am Beispiel der TG-Kurven, die mit einer Heizrate von 10 K/min aufgenommen worden sind, dargestellt. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für die TG-Kurven bei den anderen Heizraten erhalten. Aus Platzgründen wurde auf eine entsprechende Darstellung aller Zustände und Heizraten verzichtet, da die jeweiligen T_{A3} bereits in den Tabellen 5 bis 10 zusammengefaßt wurden. Die 10 K/min-TG-Kurven wurden in erster Linie im Hinblick auf den Abschnitt 6.5.3 ausgewählt, in dem die Ergebnisse der TGA/MS-Kopplung beschrieben sind. Als Standardheizrate wurden für diese Untersuchungen 10 K/min gewählt.

Homopolymer

Gegenüber dem Ausgangszustand zeigen H1 und H7 eine Abnahme der T_{A3} mit zunehmender Dauer der Lagerung im Wärmeschrank, ohne daß das Ende der TG-Kurve gleichermaßen zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird (Abbildung 33). Damit erfolgt keine einfache Parallelverschiebung der TG-Kurve, sondern eine Veränderung der Neigung, d.h. der Abbau erfolgt über einen längeren Zeitraum. Dadurch verringert sich auch die Abbaugeschwindigkeit (DTG). Bei H1 zeigt sich bereits nach einer zweiwöchigen Lagerung der Schulterstäbe im Wärmeschrank eine deutliche Abnahme der T_{A3} gegenüber dem Ausgangszustand (siehe auch Tabelle 5 Seite 44). Bei H7 tritt zwar ebenfalls eine Abnahme von T_{A3} ein, allerdings ist sie wegen der niedrigeren T_{A3} im Originalzustand weniger stark ausgeprägt als bei H1. Ab einer Lagerungsdauer von 2 Wochen im Wärmeschrank sind die Mittelwerte der T_{A3} von H1 und H7 vergleichbar (siehe Tabelle 5 Seite 44 und Tabelle 6 Seite 45), damit ist der ursprüngliche Unterschied zwischen H1 und H7 nicht mehr existent.

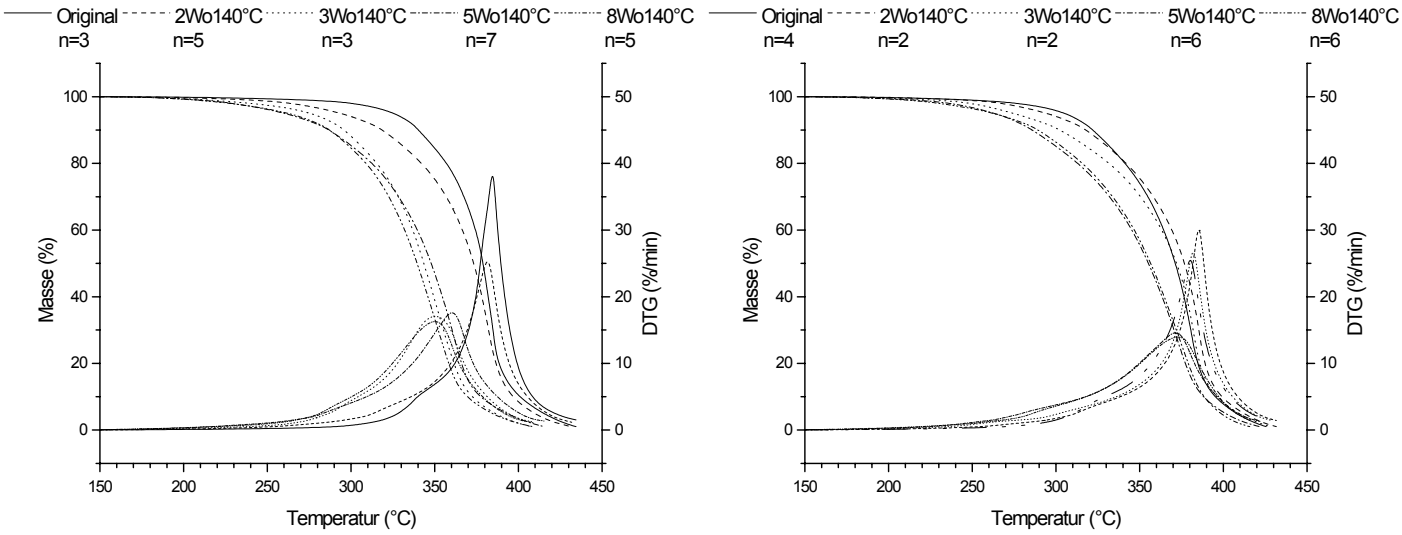


Abbildung 33: H1 und H7 – Einfluß der Lagerungsdauer im Wärmeschrank, Heizrate 10 K/min, unter N_2

Copolymer

Bei dem Copolymer in den Zuständen C1 und C7 zeigt sich kaum eine Veränderung in den TG-Kurven (Abb. 34). Im Gegensatz zum Homopolymer nimmt die T_{A3} nach der Ofenlagerung zunächst zu. Erst nach einer Lagerungsdauer von rund 3 Wochen im Wärmeschrank tritt eine kontinuierliche Abnahme der T_{A3} ein. Allerdings liegen die TG-Kurven der wärmegealterten Proben und des Originalzustandes des Copolymers im Vergleich zum Homopolymer relativ eng beisammen, sodaß die

Abnahme von T_{A3} nach 8 Wochen deutlich geringer ausfällt als diejenige beim Homopolymer (siehe auch Tabelle 7 und 8). Weiter gibt es bei dem Copolymer weder eine auffällige Änderung in der Neigung der TG-Kurven in Abhängigkeit von der Dauer der Lagerung im Wärmeschrank noch eine bemerkenswerte Änderung im Verlauf der DTG-Kurve.

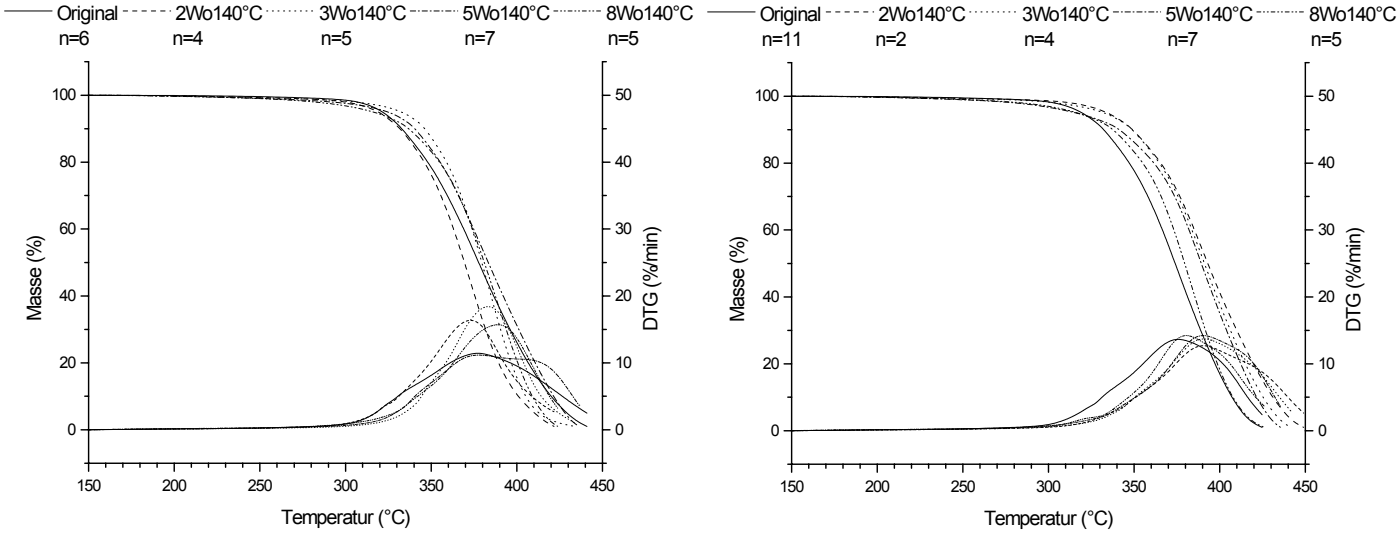


Abbildung 34: C1 und C7 – Einfluß der Lagerungsdauer im Wärmeschrank, Heizrate 10 K/min, unter N_2

Eingefärbtes Copolymer ohne und mit Rezyklat

Im Gegensatz zu dem Werkstoff aus den ungefärbten Schulterstäben ist bei dem Werkstoff aus einem gefärbten Formteil so gut wie keine Änderung im Abbauverhalten in Abhängigkeit von der Dauer der Lagerung im Wärmeschrank bei 140 °C zu erkennen (Abb. 35). Die statistische Auswertung der Meßdaten mit einer ANOVA (α=0,05) bestätigt den Eindruck der graphischen Darstellung für beide Werkstoffe.

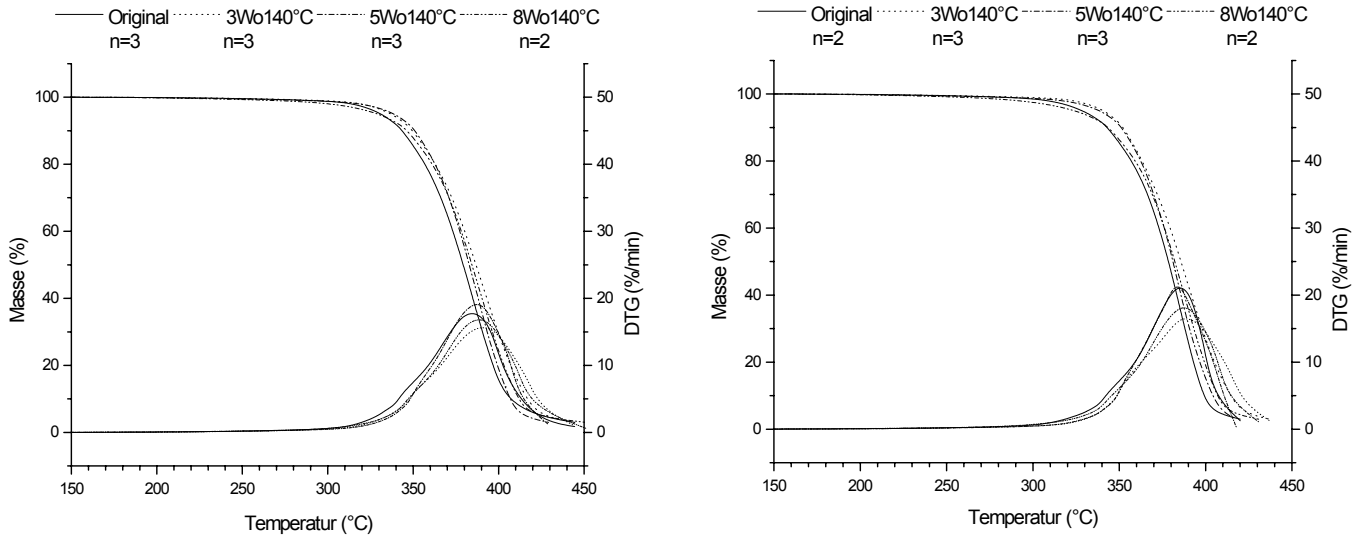


Abbildung 35: GR0 und GR20 – Einfluß der Lagerungsdauer im Wärmeschrank, Heizrate 10 K/min, unter N_2

A.e) Einfluß der photooxydativen Alterung auf das Abbauverhalten unter Stickstoff

Der Einfluß der photooxydativen Alterung auf das Abbauverhalten der verschiedenen Werkstoffe nach einer Mehrfachverarbeitung bzw. nach dem Zusatz von Rezyklat wird am Beispiel der TG-Kurven, die mit einer Heizrate von 10 K/min unter N_2-Atmosphäre aufgenommen worden sind, im folgenden dargestellt. Bei den Schulterstäben wurden jeweils von der der Strahlung zugewandten Oberfläche und von der gegenüberliegenden Seite (der Strahlung abgewandten Oberfläche) Proben entnommen. Beim Lautsprechergitter mit 20 % Rezyklat wurde die Probe über die ganze Wandstärke gezogen, um den Einfluß der photooxydativen Alterung auf die gesamte Bauteildicke ermitteln zu können.

Generell hat sich gezeigt, daß es durch die Wirkung von UV-Strahlung und Temperatur (Schwarzstandardtemperatur 50 °C) zu einer Erniedrigung der T_{A3} kommt. Der Zersetzungsbeginn erfolgt im Vergleich zum Originalzustand umso früher je länger der Werkstoff der photooxydativen Alterung ausgesetzt war.

Homopolymer

Der im Originalzustand zweistufige Abbau von H7 unter N_2 wird nach der Photooxydation bei den Proben von der exponierten Oberfläche deutlich mehrstufig, wie in der Abbildung 36 zu erkennen ist. Die T_{A3} von H7 wandert dabei von etwa 290 °C im Originalzustand zu 150 °C nach 1aXeME und zu 105 °C nach 2aXeME. Es findet also bei den Proben nach der photooxydativen Alterung bereits in einem Temperaturbereich, in dem das POM noch im festen Zustand vorliegt ein deutlicher Masseverlust statt. Obwohl die Proben erst ab 185 °C laut DSC vollkommen aufgeschmolzen sind, haben sie nach 1aXeME rund 7 % und nach 2aXeME 32 % der ursprünglichen Einwaage verloren. Dies weist darauf hin, daß die ausgekreidete Oberfläche im wesentlichen aus thermisch instabilen Abbauprodukten besteht. Der Vergleich mit den Ergebnissen des Paraformaldehydes (Abb. 58) zeigt aber, daß der photooxydative Abbau selbst nach 2aXeME noch nicht soweit fortgeschritten ist, daß nur relativ kurzkettige Verbindungen vorhanden wären.

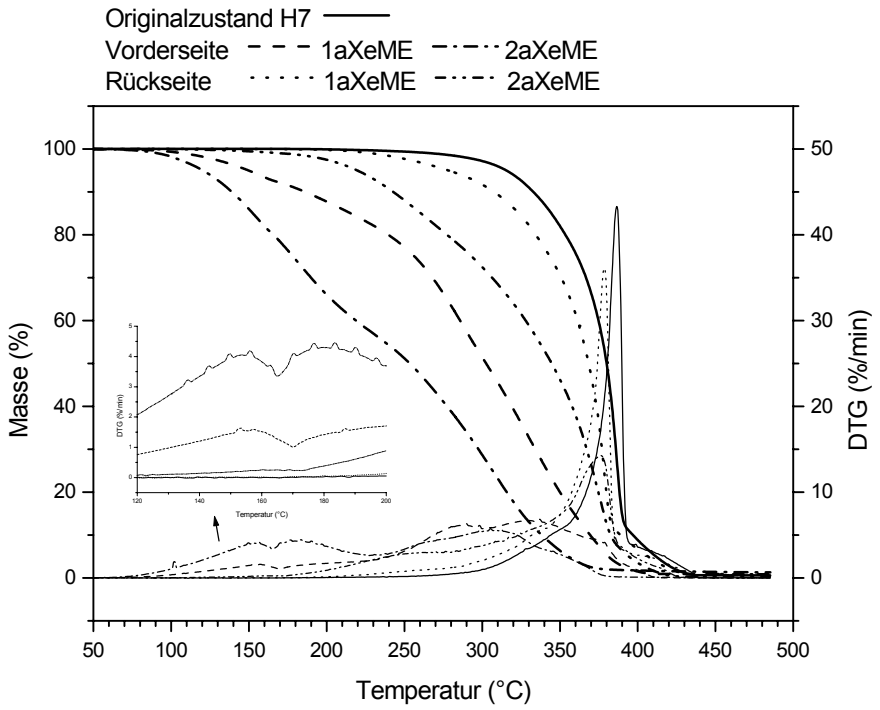


Abbildung 36: Auswirkung der Photooxydation auf H7, Heizrate 10 K/min, unter N_2

Weiters ist in der Abbildung 36 ersichtlich, daß das DTG_{max} und das Zersetzungsende nach der UV-Bestrahlung im Vergleich zum Originalzustand bei deutlich niedrigeren Temperaturen erreicht werden. Im Bereich der Schmelztemperatur von POM zeichnet sich nach der photooxydativen Alterung bei der DTG ein zweigipfeliger Verlauf ab, wie anhand der eingezeichneten Vergrößerung zu erkennen ist. Ein Gipfel (155 °C) liegt dabei vor der eigentlichen Schmelztemperatur des Werkstoffes und einer unmittelbar danach (180 °C).

Bei den Proben von der der Strahlung abgewandten Oberfläche ist ebenfalls eine Änderung im Abbauverhalten zu erkennen, insofern als auch in diesem Fall die T_{A3} zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist. Allerdings sind die Temperaturdifferenzen im Vergleich zum Originalzustand deutlich geringer als bei den Proben von der der UV-Strahlung ausgesetzten Oberfläche. Ferner ist zu bemerken, daß selbst für die Probe von der der Strahlung abgewandten Oberfläche nach 2aXeME die Lage von DTG_{max} und des Zersetzungsendes ident ist mit jener des Ausgangszustandes. Es zeigt sich, daß unter den gegebenen Bedingungen eine wesentliche Änderung des Abbauverhaltens nach einer photooxydativen Alterung beim Homopolymer auf der der Strahlung zugewandten Oberfläche eintritt, während sich auf der der Strahlung abgewandten Fläche mit der TGA die Auswirkungen nur in einem wesentlich geringerem Umfang nachweisen lassen.

Copolymer

Bei C7 wirkt sich die photooxydative Alterung auf der der UV-Strahlung zugewandten Fläche im Vergleich zum Originalzustand in Form einer niedrigeren T_{A3} und einem mehrstufigen Abbauverhalten (Abb. 37) aus. Die T_{A3} - ursprünglich rund 310 °C im Originalzustand -- verringert sich systematisch auf 160 °C nach 1aXeME und auf 120 °C nach 2aXeME. Damit findet auch im Fall des Copolymers ein merklicher Abbau bereits im festen Zustand statt. Dies wird auch anhand der DTG-Kurven, die bereits bei Temperaturen unterhalb von 200 °C 2 Gipfel zeigen, deutlich.

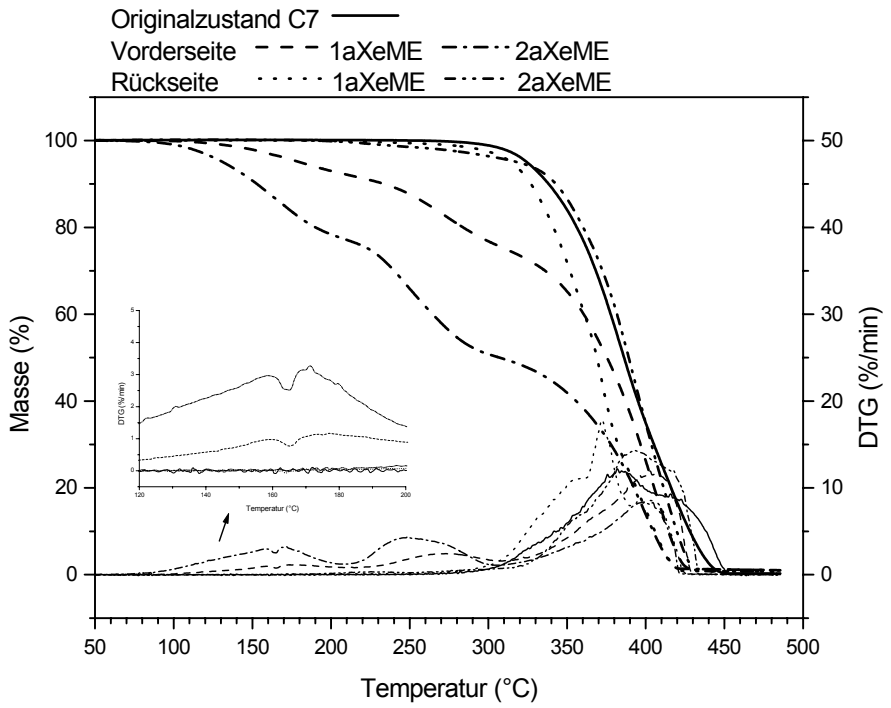


Abbildung 37: Auswirkung der Photooxydation auf C7, Heizrate 10 K/min, unter N_2

Bei den Proben aus der der Strahlung abgewandten Oberfläche kann keine wesentliche Änderung im Abbauverhalten festgestellt werden. Selbst nach 2aXeME ist die Lage von DTG_{max} bzw. des Zersetzungsendes nahezu ident mit jener des Originalzustandes.

Bei einem Vergleich der TGA-Ergebnisse nach 2aXeME von C7 mit jenen von H7 (Abb. 38) kann man erkennen, daß es in beiden Fällen zu Beginn des Abbaus im Schmelzbereich von POM ein ähnliches Zersetzungsverhalten gibt. Die DTG zeigt für beide Werkstoffe im Temperaturbereich bis 200 °C einen zweigipfeligen Verlauf. Während sich bei C7 bei Temperaturen oberhalb von 200 °C in der DTG zwei getrennte Peaks (einer bei ca. 250 °C und einer bei 390 °C) abzeichnen, ist bei H7 nur mehr ein breiter Peak bei etwa 310 °C zu erkennen. Bei C7 ist im Vergleich zum Originalzustand immer noch ein thermisch stabiler Anteil von ca. 50 % vorhanden, während es bei H7 keinen Anteil mehr mit der ursprünglichen Thermostabilität gibt.

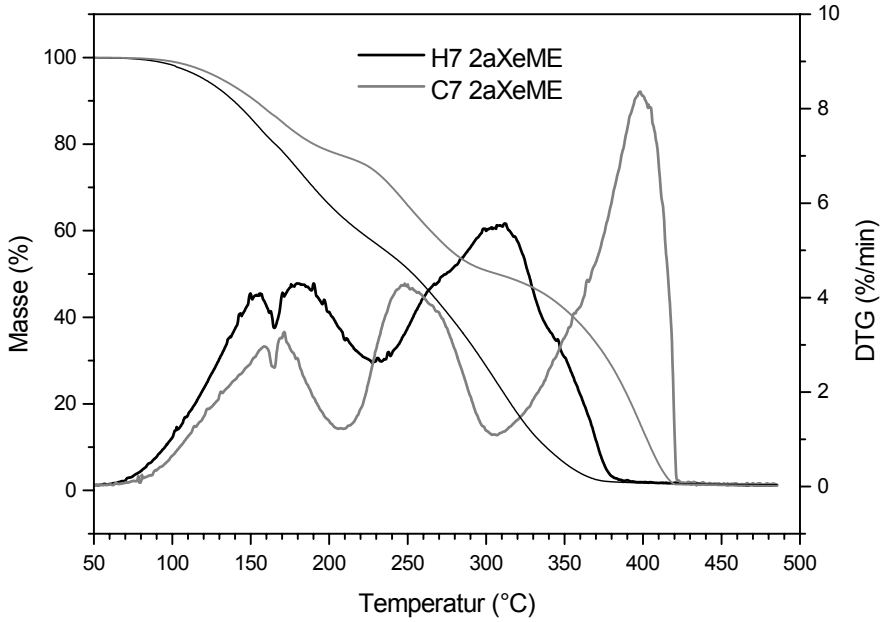


Abbildung 38: Vergleich der Auswirkung der Photooxydation nach 2aXeME auf H7 und C7, Heizrate 10 K/min, unter N_2

Eingefärbtes Copolymer ohne und mit 20 % Rezyklat

Beim eingefärbten Copolymer mit Rezyklatanteil wird erkennbar, daß es durch die Photooxydation mit zunehmender Dauer der UV-Bestrahlung zu einer Verschiebung sowohl des Abbaubeginns als auch des -endes zu niedrigeren Temperaturen kommt (Abb. 39). Die T_{A3} von 330 °C im Originalzustand beträgt nach 1aXeME rund 309 °C und nach 2aXeME etwa 296 °C. Es wird im Vergleich zum Originalzustand erkennbar, daß der Abfall von T_{A3} nach 1aXeME deutlich größer ist als von 1aXeME nach 2aXeME. Weiters zeigt sich, daß sich bereits die im Vergleich zum nicht eingefärbten Copolymer geringen Veränderungen der Lautspechergitteroberfläche in den Ergebnissen der TGA auswirken, obwohl die Proben über den gesamten Stegquerschnitt genommen worden sind und nicht nur von der sichtbar geschädigten Oberfläche wie bei C7. Im Gegensatz zum nicht eingefärbten Copolymer, das nach der UV-Alterung einen mehrstufigen Abbau aufweist, ist das Zersetzungsverhalten von GR20 immer noch einstufig. In der DTG ergibt sich vor allem durch die Verschiebung des Zersetzungsendes zu niedrigeren Temperaturen ein kürzeres Intervall, in dem der

Abbau stattfindet. Es kommt deshalb ab einem Masseverlust von etwa 20 % zu einer höheren Abbaugeschwindigkeit nach der UV-Alterung im Vergleich zum Originalzustand. Selbst nach der Bestrahlungsdosis von 2aXeME ist kein Unterschied im Abbauverhalten zwischen GR0 und GR20 festzustellen (Abb. 40). Der Zersetzungsverlauf des eingefärbten Copolymers nach 2aXeME bis zu einem Verlust von etwa 20 % entspricht jenem, welcher nach der selben UV-Bestrahlungsdauer auf der der Strahlung abgewandten Oberfläche des nicht eingefärbten C7 zu beobachten ist.

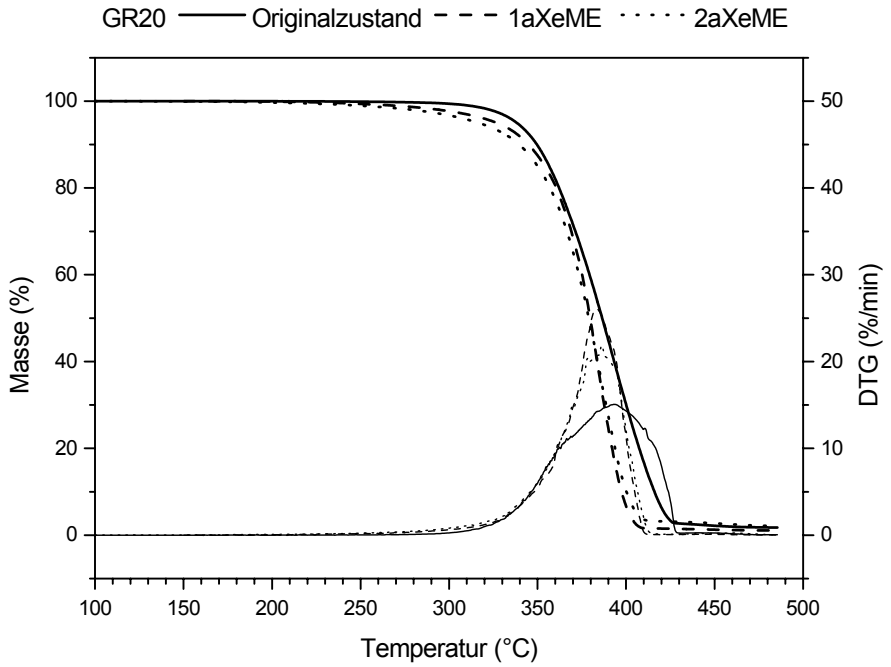


Abbildung 39: Auswirkung der Photooxydation auf GR20, Heizrate 10 K/min, unter N_2

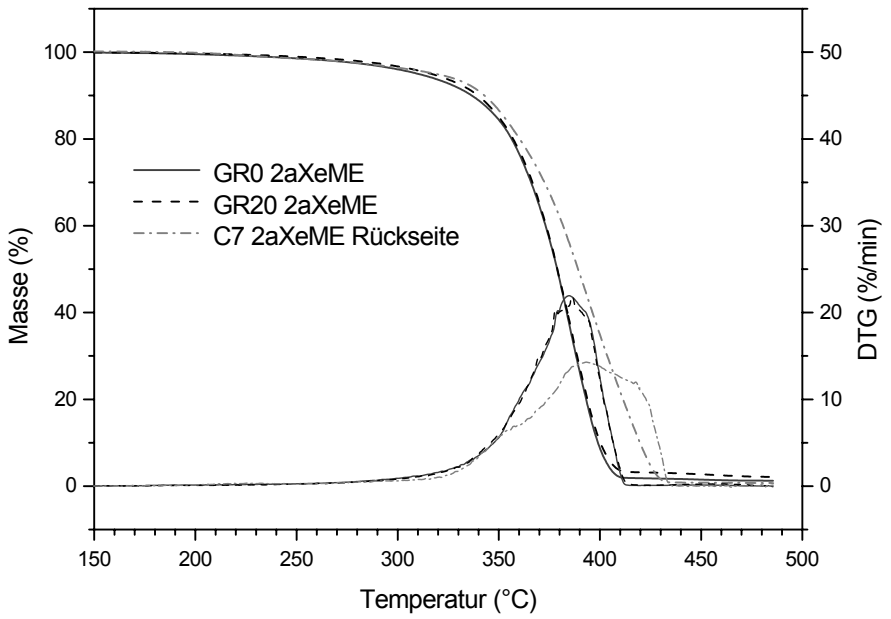


Abbildung 40: Vergleich der Auswirkung der Photooxydation nach 2aXeME auf C7, GR0 und GR20, Heizrate 10 K/min, unter N_2

B) Luftatmosphäre

B.a) Homopolymer

In den Abbildungen 41 bis 45 sind analog zu den Ergebnissen der Prüfung in Stickstoffatmosphäre, die TG-Kurven des einfach und des siebenfach verarbeiteten Werkstoffs vor und nach der thermooxydativen Alterung gegenübergestellt. Die TG-Kurven zeigen auch unter der veränderten Prüfgasatmosphäre überwiegend einen einstufigen Abbau im Ausgangszustand. Mit steigender Heizrate macht sich ein exothermer Abbau bemerkbar, wodurch es zu dem am Anfang des Abschnitts 6.5 erläuterten Verlauf der TG-Kurve kommt. Weiters wird ersichtlich, daß mit zunehmender Dauer der Lagerung in der Wärme die TG-Kurven flacher werden, d.h. der Abbau setzt einerseits bei niedrigeren Temperaturen ein, andererseits verschiebt sich die Lage des Abbauendes zu höheren Temperaturen. Mit der Dauer der Lagerung bei 140 °C werden deshalb auch die Abbaugeschwindigkeiten entsprechend geringer. Ähnlich wie zuvor bei den TGA-Messungen in Stickstoff lassen sich TG-Kurven verschiedener Heizraten nicht immer von einander abgrenzen: es kommt fallweise sowohl bei den Einzelkurven als auch bei den Mittelwertkurven zu Überschneidungen.

Wenn man die Entwicklung der T_{A3}, welche in den Tabellen 11 und 12 zusammengestellt ist, in Abhängigkeit von der Heizrate betrachtet, so wird auch hier wieder deutlich, daß die Lage von T_{A3} stark von der gewählten Heizrate abhängt. Je größer die Heizrate ist, desto höher liegt die Temperatur, bei der ein Masseverlust von 3 % eingetreten ist. Die Spannweite der T_{A3} beträgt unabhängig vom Alterungszustand rund 50 °C. Bei den wärmebehandelten Proben kommt es ferner im Vergleich mit dem Originalzustand (0 W) in der Regel zu einer kontinuierlichen Verschiebung der T_{A3} zu niedrigeren Temperaturen, je länger die Lagerung bei 140 °C war. Außerdem ergibt sich bei den Heizraten von 2,5 und 5 K/min die Tendenz zur Ausbildung eines zumindest zweistufigen Abbaus nach der thermooxydativen Alterung.

Tabelle 11: H1 – T_{A3} in Abhängigkeit von der Heizrate und der Lagerungsdauer (in Wochen) bei 140 °C

Heizrate	2,5 K/min			5 K/min			10 K/min			20 K/min			40 K/min		
	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s
0 W	4	215,5	1,4	8	216,3	7,2	14	241,9	4,1	11	241,5	10,9	5	260,2	5,2
2 W	4	213,3	4,2	3	224,5	8,7	3	232,4	2,8	3	247,7	3,7	3	264,9	7,3
3 W	4	202,3	1,8	2	216,0	2,0	4	225,4	2,0	4	237,9	4,1	5	248,3	1,7
5 W	3	199,3	3,4	3	207,6	4,6	3	215,8	4,2	4	234,2	7,4	3	238,4	7,2
8 W	3	191,1	1,8	3	204,8	1,0	6	217,8	3,1	3	228,3	2,4	3	240,0	3,9

Tabelle 12: H7 – T_{A3} in Abhängigkeit von der Heizrate und der Lagerungsdauer (in Wochen) bei 140 °C

Heizrate	2,5 K/min			5 K/min			10 K/min			20 K/min			40 K/min		
	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s
0 W	3	213,1	4,9	4	223,2	4,7	9	232,9	3,3	4	246,3	6,9	3	255,1	6,4
2 W	5	217,3	0,8	3	228,1	2,3	5	235,4	4,4	4	247,0	3,0	5	256,3	5,7
3 W	5	211,1	4,0	5	216,2	5,2	8	226,8	6,5	4	237,3	9,6	4	244,9	5,4
5 W	3	194,0	2,2	3	205,0	10,5	5	214,4	6,4	3	227,4	5,3	5	242,9	8,0
8 W	3	189,3	3,7	3	196,0	4,3	5	212,8	6,4	3	215,3	2,5	3	226,7	5,3

Im Hinblick auf die Mehrfachverarbeitung wird ersichtlich, daß sich die T_{A3} von H7 bei den verschiedenen Heizraten und Alterungszuständen kaum von der korrespondierenden T_{A3} von H1 unterscheidet. Ein statistisch signifikanter Unterschied wird in erster Linie im Originalzustand bei einer Heizrate von 10 K/min gefunden (einfaktorielle ANOVA, Signifikanzniveau α=0,05).

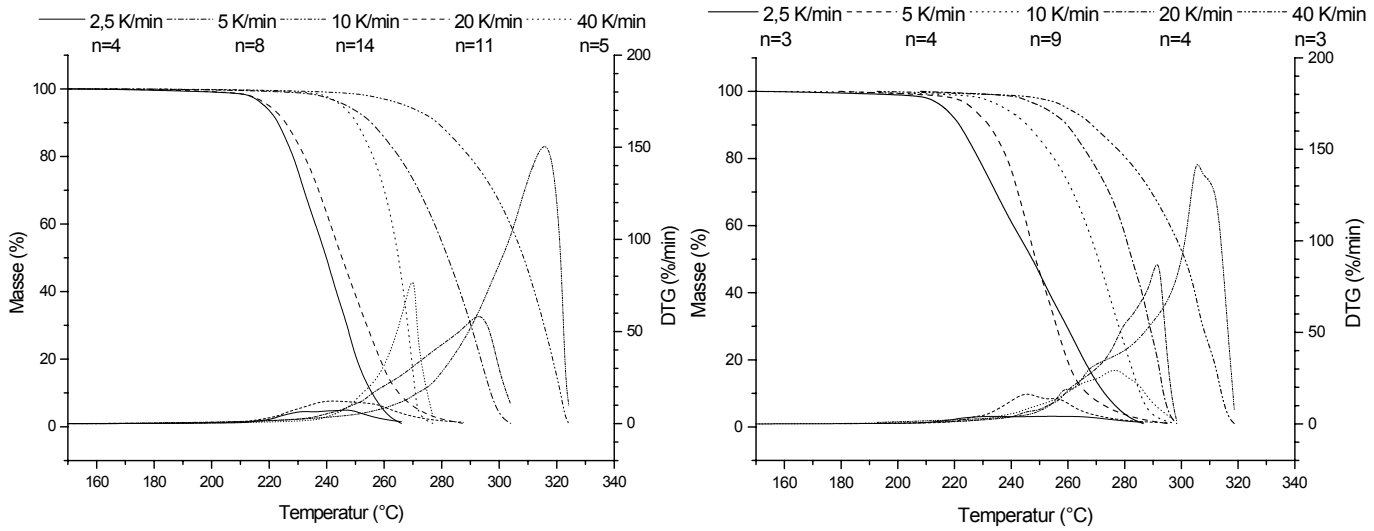


Abbildung 41: TG und DTG von H1 (links) und H7 (rechts) im Originalzustand, in Luft

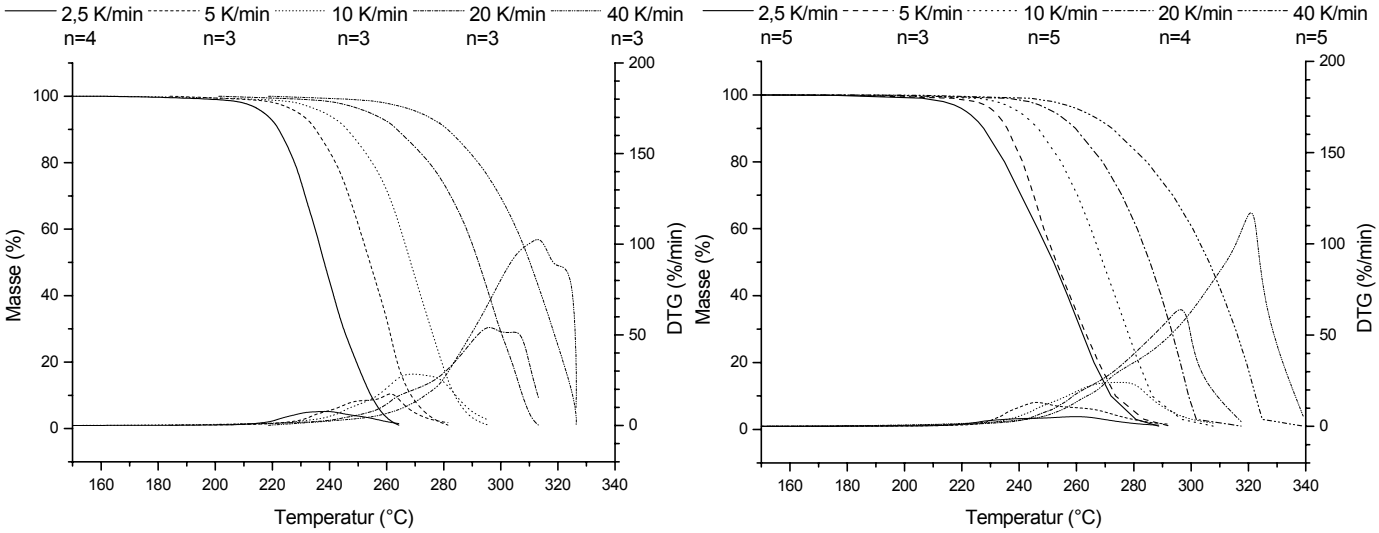


Abbildung 42: TG und DTG von H1 (links) und H7 (rechts) nach 2 Wochen bei 140 °C, in Luft

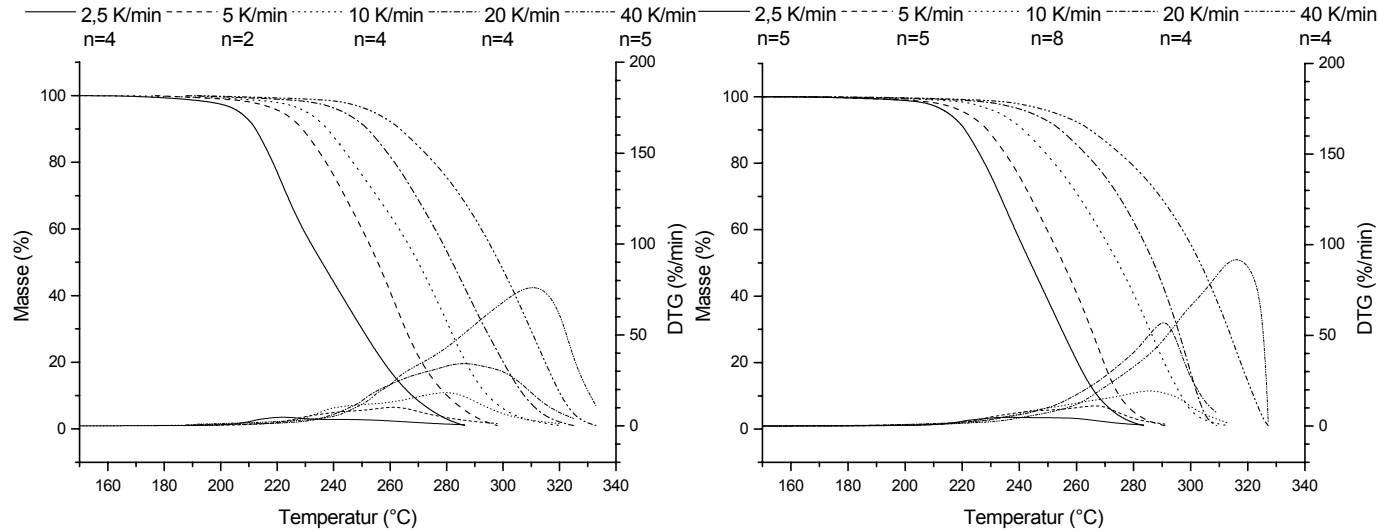


Abbildung 43: TG und DTG von H1 (links) und H7 (rechts) nach 3 Wochen bei 140 °C, in Luft

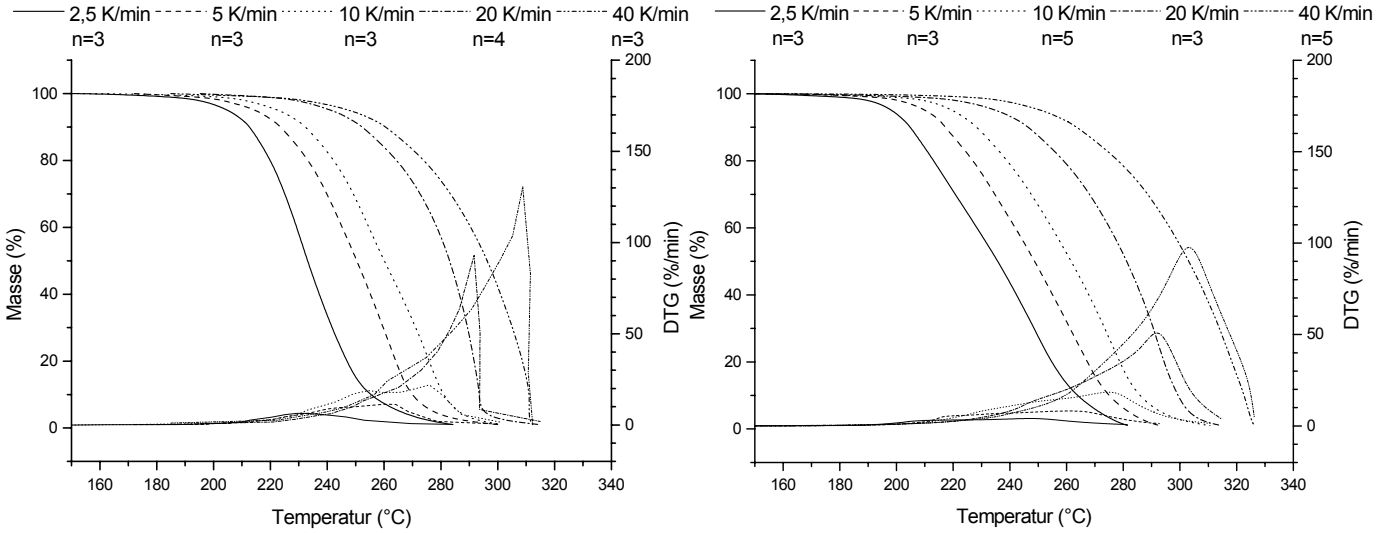


Abbildung 44: TG und DTG von H1 (links) und H7 (rechts) nach 5 Wochen bei 140 °C, in Luft

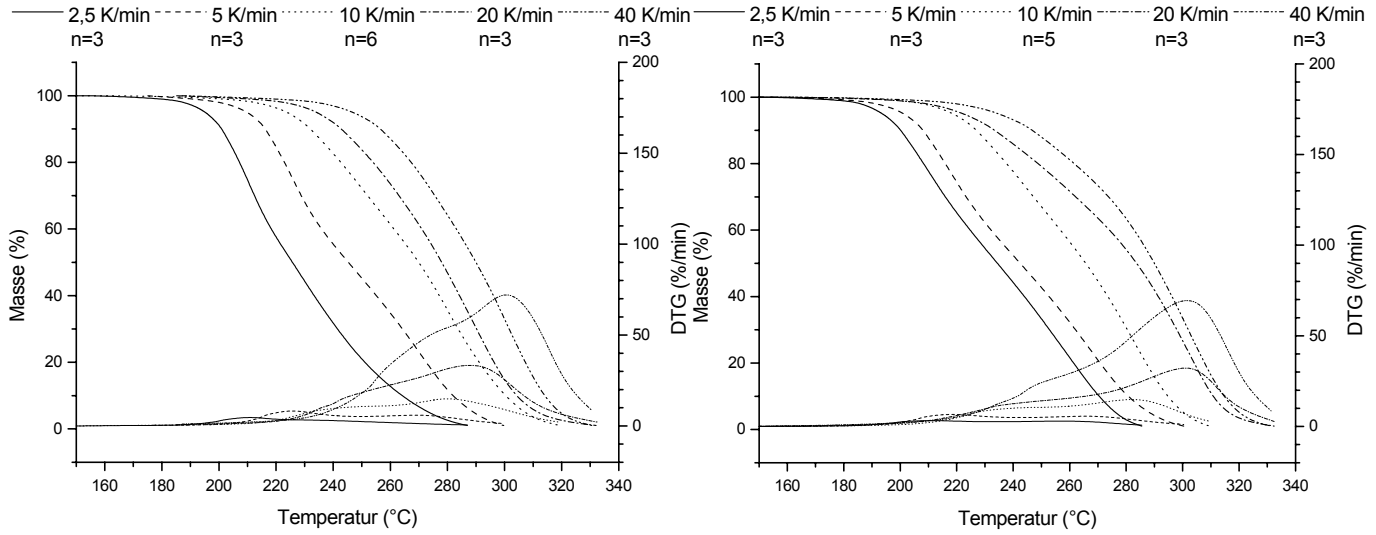


Abbildung 45: TG und DTG von H1 (links) und H7 (rechts) nach 8 Wochen bei 140 °C, in Luft

B.b) Copolymer

Die Ergebnisse der TGA-Untersuchungen der einfach und mehrfach verarbeiteten Werkstoffproben aus den Copolymerschulterstäben sind in den folgenden Abbildungen 46 bis 50 und in den Tabellen 13 und 14 zusammengefaßt. Im Vergleich mit dem Homopolymer wird ein anderes Abbauverhalten deutlich. Der Abbaubeginn setzt im Mittel bei um 20 °C höheren Temperaturen ein, dafür erfolgt er gerade bei den niedrigeren Heizraten umso schneller, wie an der Steilheit der TG- und am Verlauf der DTG-Kurven ersichtlich wird. Ferner ist der exotherme Effekt bei der Zersetzung des Copolymers bereits bei einer Heizrate von 2,5 K/min im Originalzustand zu erkennen, während er beim Homopolymer erst ab einer Heizrate von 10 K/min beobachtet werden kann. Weiters kommt es bei den Mittelwertkurven der bei den verschiedenen Heizraten aufgezeichneten TG-Kurven zu keiner Überschneidung oder Überlagerung. Der Idealfall einer Parallelverschiebung der TG-Kurven in Abhängigkeit von der Heizrate wird allerdings nicht erreicht. Die Spannweite der bei den verschiedenen Heizraten ermittelten T_{A3} ist beim Copolymer mit etwa 30 °C deutlich geringer als beim Homopolymer. Während es bei der Heizrate von 2,5 K/min im Verlauf und in der Lage der TG-Kurven des Homopolymers und des Copolymers noch deutliche Unterschiede gibt, werden diese mit zunehmender Heizrate geringer.

Die bei einer Heizrate von 40 K/min aufgezeichneten TG-Kurven des Copolymers und des Homopolymers zeigen beide einen relativ ähnlichen Verlauf, ebenso die dazugehörigen DTG-Kurven.

Durch die thermooxydative Alterung kommt es zunächst in den ersten zwei Wochen zu einer geringfügigen Erhöhung der T_{A3} bei dem einfach verarbeiteten Werkstoff. Bei C7 zeigt sich je nach Heizrate sowohl eine Erhöhung als auch eine Erniedrigung von T_{A3}. Gegenüber dem Ausgangszustand ergibt sich nach achtwöchiger Ofenalterung eine Verringerung der T_{A3} von etwa 10 °C bis 20 °C, wobei die Auswirkung bei niedrigeren Heizraten größer ist. Ein Einfluß der Mehrfachverarbeitung ist unter diesen Bedingungen allerdings nicht vorhanden, da sich die T_{A3} von C1 und C7 bei keiner Heizrate unterscheiden lassen (siehe Tabelle 13 und 14).

Tabelle 13: C1 – T_{A3} in Abhängigkeit von der Heizrate und der Lagerungsdauer (in Wochen) bei 140 °C

Heiz-rate	2,5 K/min			5 K/min			10 K/min			20 K/min			40 K/min		
	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s
0 W	2	236,8	7,3	2	243,1	5,4	11	258,5	3,3	2	258,5	4,3	3	268,8	10,3
2 W	2	237,6	0,8	2	248,4	4,8	4	255,2	8,0	2	263,7	2,7	2	274,6	4,5
3 W	3	243,7	0,8	3	251,9	2,2	5	259,9	4,4	3	266,9	2,1	3	273,5	1,5
5 W	2	226,2	1,0	3	236,9	3,8	5	252,7	5,6	3	257,4	9,0	3	263,4	6,4
8 W	3	218,7	5,0	3	240,6	4,4	5	244,7	5,8	3	254,8	5,7	3	260,9	5,2

Tabelle 14: C7 – T_{A3} in Abhängigkeit von der Heizrate und der Lagerungsdauer (in Wochen) bei 140 °C

Heiz-rate	2,5 K/min			5 K/min			10 K/min			20 K/min			40 K/min		
	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s
0 W	3	239,8	6,8	3	247,8	7,2	10	255,4	11,1	2	259,5	8,4	2	270,6	6,9
2 W	3	233,6	4,4	3	239,8	6,2	4	259,3	4,8	3	262,5	8,5	3	264,4	6,4
3 W	2	228,1	9,9	2	236,3	10,8	8	254,6	4,2	3	256,1	10,5	3	268,3	12,9
5 W	2	215,3	10,4	2	226,1	5,0	6	246,8	10,3	3	251,7	13,6	2	261,6	3,3
8 W	3	224,5	7,7	3	238,3	6,5	5	244,8	5,3	3	257,8	2,6	4	262,1	2,2

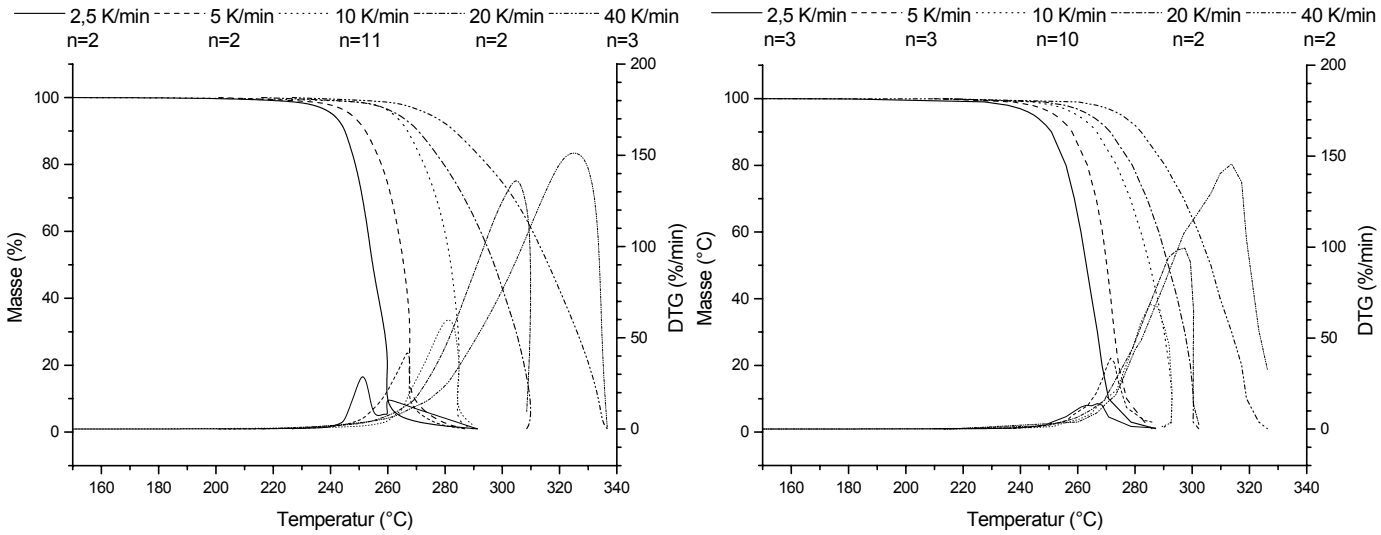


Abbildung 46: TG und DTG von C1 (links) und C7 (rechts) im Originalzustand, in Luft

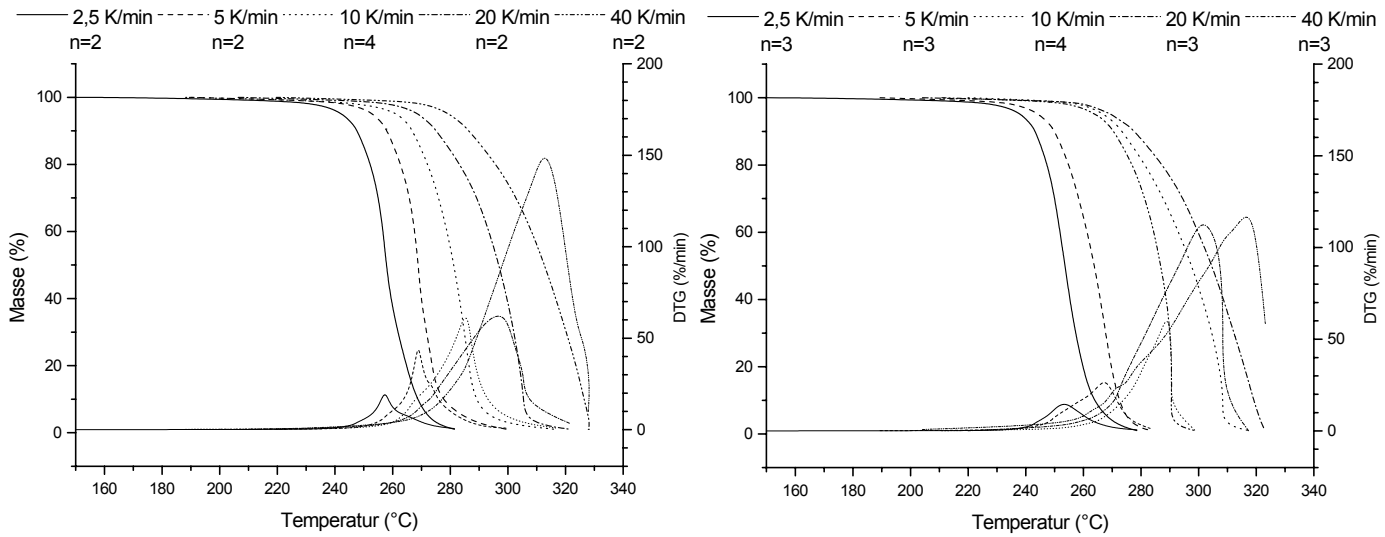


Abbildung 47: TG und DTG von C1 (links) und C7 (rechts) nach 2 Wochen bei 140 °C, in Luft

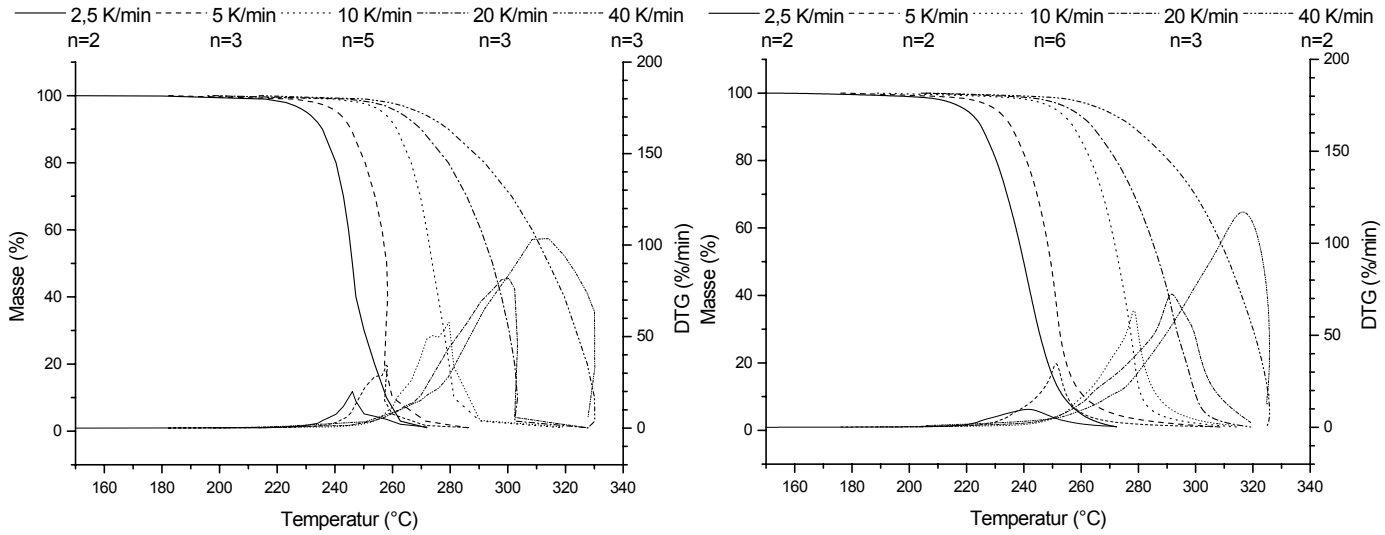


Abbildung 48: TG und DTG von C1 (links) und C7 (rechts) nach 3 Wochen bei 140 °C, in Luft

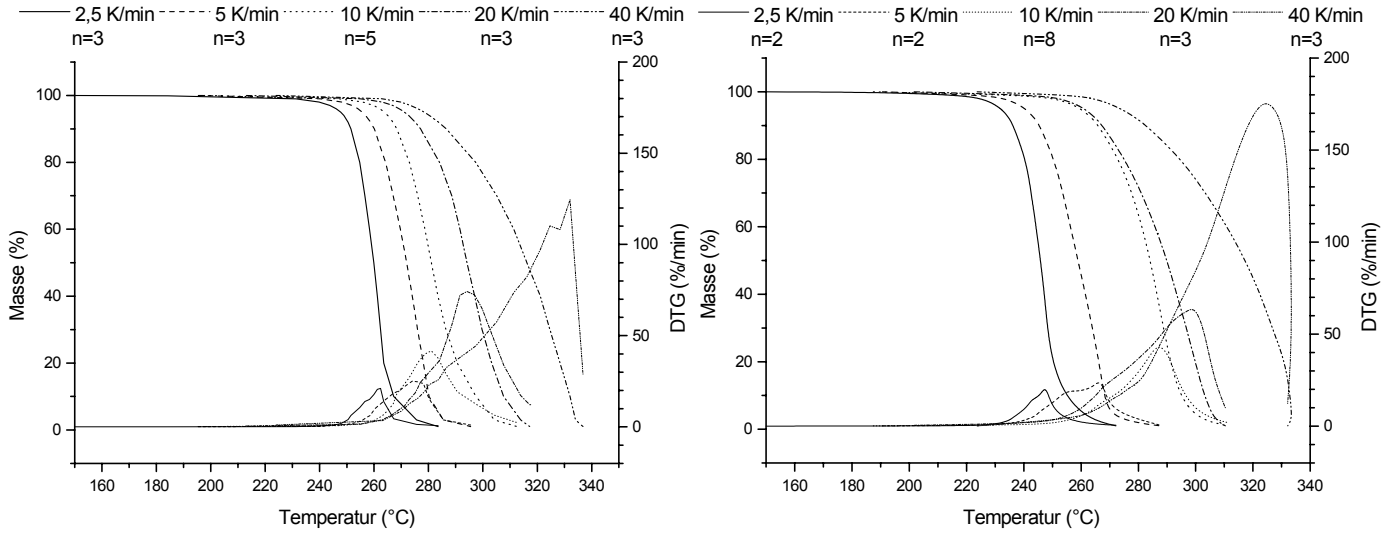


Abbildung 49: TG und DTG von C1 (links) und C7 (rechts) nach 5 Wochen bei 140 °C, in Luft

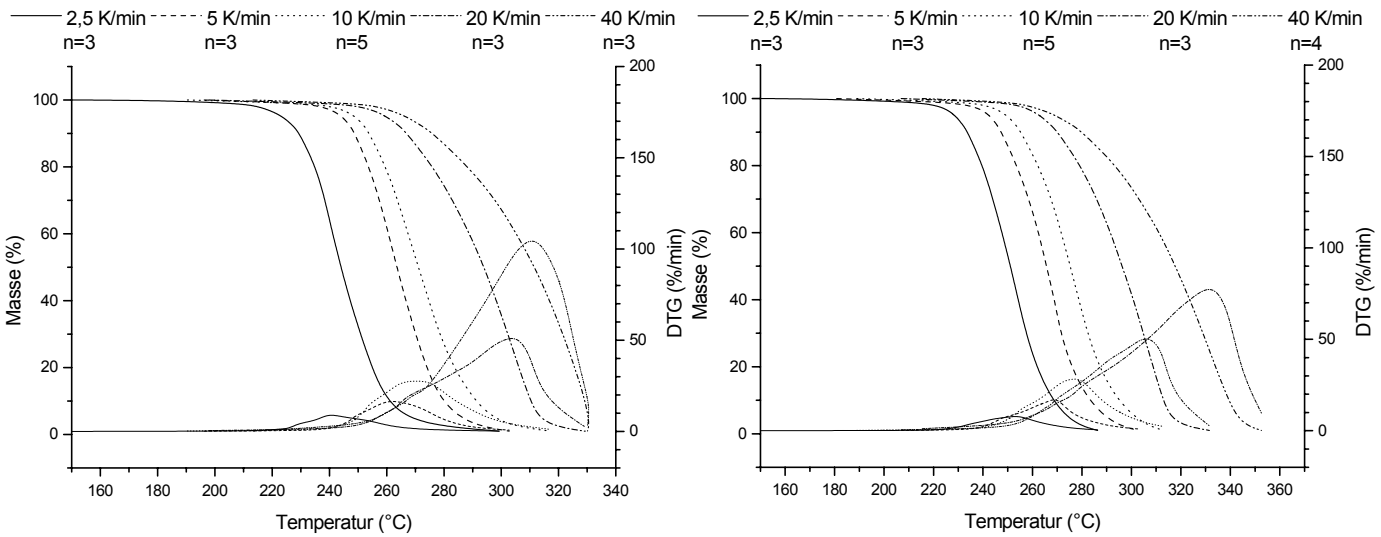


Abbildung 50: TG und DTG von C1 (links) und C7 (rechts) nach 8 Wochen bei 140 °C, in Luft

B.c) Eingefärbtes Copolymer ohne und mit 20 % Rezyklat

Die Ergebnisse der TGA in Luft bei verschiedenen Heizraten für Werkstoffproben aus einem eingefärbten Formteil ohne und mit Rezyklat sind in den Abbildungen 51 bis 54 und in den Tabellen 15 und 16 dargestellt. Im Vergleich mit den Werkstoffproben aus dem ungefärbten Copolymer ist die T_{A3} um rund 10 bis 20 °C zu höheren Temperaturen verschoben je nach Heizrate. Besonders auffällig ist allerdings die Gleichmäßigkeit im Kurvenverlauf und im Abstand der TG-Kurven bei den verschiedenen Heizraten im Gegensatz zu den vorher dargestellten Ergebnissen von Homo- und Copolymerproben aus den Schulterstäben. In der T_{A3} zeigt sich eine Zunahme von rund 10 °C pro Verdoppelung der Heizrate.

Im Vergleich zum Ausgangszustand sind die Änderungen in der T_{A3} bis zu einer Lagerungsdauer im Wärmeschrank von 5 Wochen relativ gering, erst danach tritt eine deutliche Erniedrigung der T_{A3} ein. Gleichzeitig wird die gesamte Kurvenschar zu niedrigeren Temperaturen verlagert, so wird das Maximum in den jeweiligen DTG-Kurven bereits bei geringeren Temperaturen erreicht. Die Steilheit der TG-Kurven verringert sich durch den früheren Abbaubeginn ebenfalls.

Ein Einfluß des Rezyklatanteils auf die T_{A3} bei den verschiedenen Werkstoffzuständen kann anhand der graphischen Darstellungen und der in den Tabellen 15 und 16 angeführten Werte nicht festgestellt werden. Auch ergibt die Auswertung der Meßergebnisse mit Hilfe einer einfaktoriellen ANOVA auf einem Signifikanzniveau α=0,05 keinen Unterschied in den Mittelwerten eines gleichen Zustandes und gleicher Heizrate.

Tabelle 15: GR0 – T_{A3} in Abhängigkeit von der Heizrate und der Lagerungsdauer (in Wochen) bei 140 °C

Heiz-rate	2,5 K/min			5 K/min			10 K/min			20 K/min			40 K/min		
	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s
0 W	2	247,5	3,0	2	259,8	1,3	3	268,3	1,3	2	278,2	1,4	2	286,9	2,1
3 W	2	247,0	0,8	2	254,1	5,5	3	265,8	1,4	2	274,3	3,3	2	284,8	4,9
5 W	2	243,4	0,1	2	253,8	0,2	3	264,5	0,5	2	271,8	4,5	2	285,4	1,9
8 W	2	230,9	0,9	2	239,2	2,1	2	248,1	5,0	2	254,8	1,8	2	263,4	3,4

Tabelle 16: GR20 – T_{A3} in Abhängigkeit von der Heizrate und der Lagerungsdauer (in Wochen) bei 140 °C

Heiz-rate	2,5 K/min			5 K/min			10 K/min			20 K/min			40 K/min		
	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s	n	T_{A3}	s
0 W	2	248,5	2,1	2	261,0	0,1	3	269,5	0,5	2	278,0	5,2	2	288,8	1,8
3 W	2	244,9	2,0	2	252,7	3,4	3	266,3	0,2	2	272,1	4,5	2	283,1	6,0
5 W	2	242,6	1,9	2	254,6	2,3	3	264,2	0,3	2	272,5	4,7	2	284,9	1,5
8 W	2	233,9	3,4	2	241,3	5,6	2	248,9	5,4	2	257,5	2,9	2	265,9	6,4

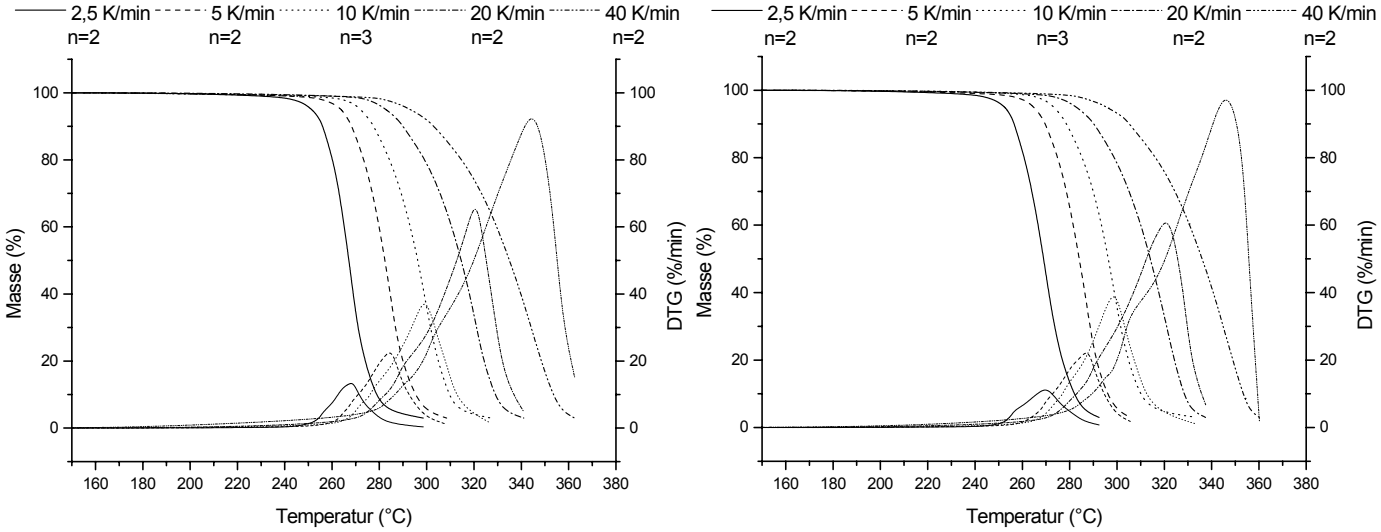


Abbildung 51: TG und DTG von GR0 (links) und GR20 (rechts) im Originalzustand, in Luft

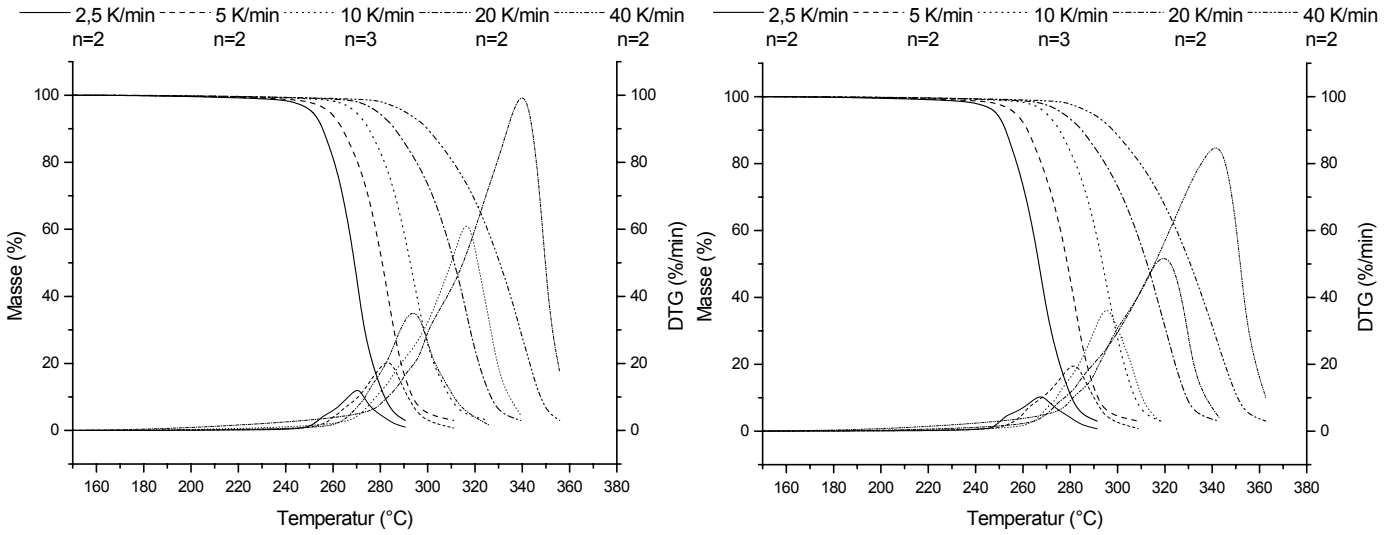


Abbildung 52: TG und DTG von GR0 (links) und GR20 (rechts) nach 3 Wochen bei 140 °C, in Luft

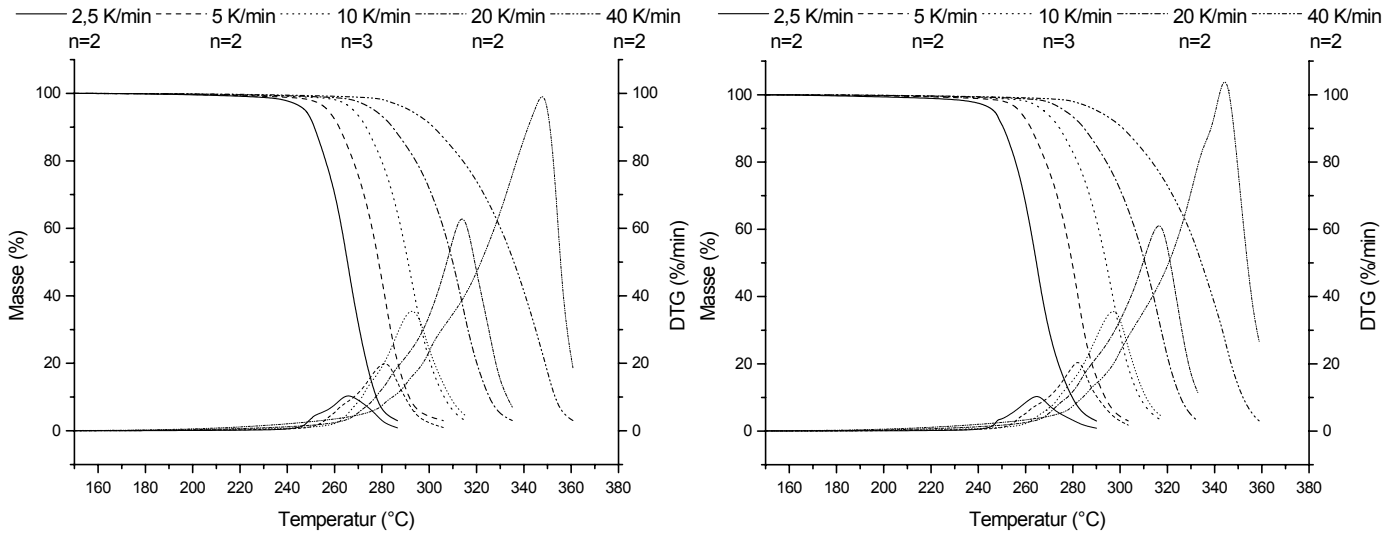


Abbildung 53: TG und DTG von GR0 (links) und GR20 (rechts) nach 5 Wochen bei 140 °C, in Luft

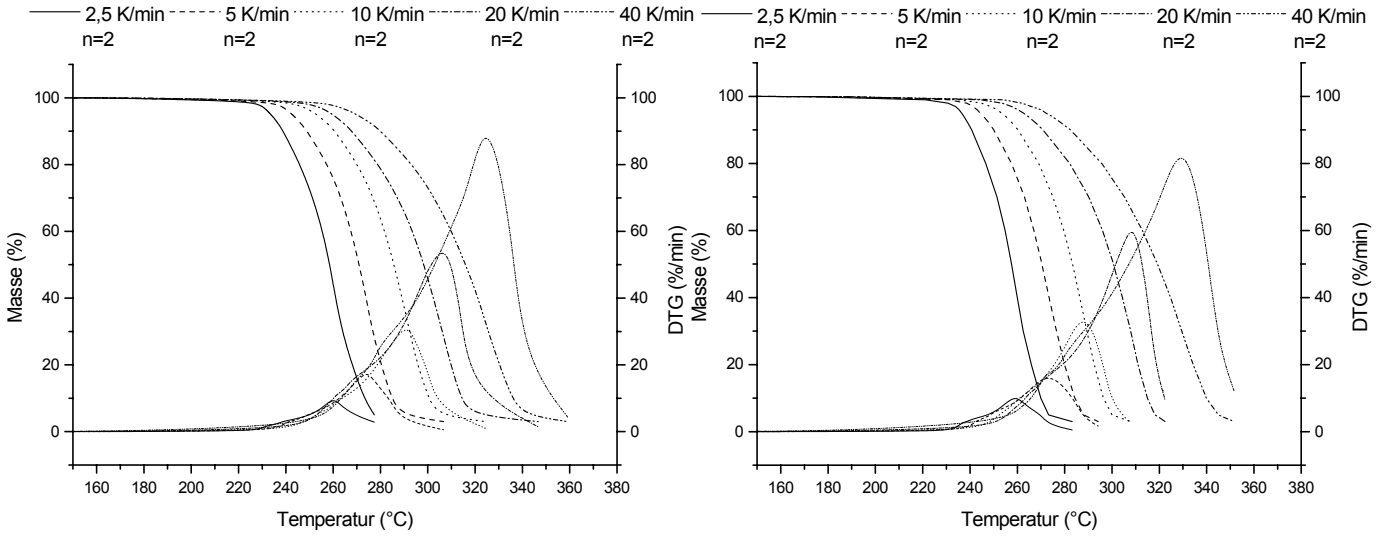


Abbildung 54: TG und DTG von GR0 (links) und GR20 (rechts) nach 8 Wochen bei 140 °C, in Luft

B.d) Einfluß der thermooxydativen Alterung auf das Abbauverhalten in Luft

Homopolymer

Die Alterung im Wärmeschrank bei 140 °C bewirkt in der TG-Kurve von H1 einerseits eine kontinuierliche Abnahme der T_{A3} mit zunehmender Dauer, andererseits wird jedoch das Abbauende deutlich zu höheren Temperaturen hin verschoben (Abbildung 55). Es kommt damit zu einer Verringerung der TG-Kurvenneigung, was sich auch in einem Abfall des DTG-Maximums bemerkbar macht. Besonders in der Entwicklung des Verlaufes der DTG-Kurve zeigt sich die Auswirkung der Ofenalterung. Im Ausgangszustand ist der Peak in der DTG-Kurve eingipfelig, schmal und hoch. Nach zweiwöchiger Lagerung im Wärmeschrank wird der Peak deutlich niedriger, dafür aber breiter. Ab einer Dauer von 3 Wochen wird die DTG auch noch zweigipfelig, d.h. der Abbauvorgang verläuft nicht mehr einstufig. Allerdings sind die Stufen in der TG-Kurve kaum zu erkennen. Bei H7 ist zunächst bis zu einer Lagerungsdauer von 2 Wochen nahezu kein gravierender Unterschied im Verlauf der TG- bzw. DTG-Kurven festzustellen. Erst nach 3 Wochen ergibt sich ab einem Masseverlust von ca. 40 %

eine Verschiebung der TG-Kurve zu höheren Temperaturen, während der Anfangsbereich der Kurve noch mit jenem des Ausgangszustandes und nach 2 Wochen annähernd übereinstimmt. Nach 5 Wochen hat sich sowohl bei H1 als auch bei H7 der Abbauanfang zu niedrigeren Temperaturen verschoben, nicht jedoch das Ende der TG-Kurve. Die DTG-Kurve zeigt aufgrund ihres Verlaufes einen zweistufigen Abbauvorgang. Dementsprechend gibt es zwei Gipfel, einen bei ca. 230 °C und einen bei ca. 285 °C. Nach 8 Wochen zeigt sich bis zu einem Masseverlust von etwa 30 % kaum ein Unterschied zum Kurvenverlauf nach 5 Wochen. Erst danach erfolgt der Abbau bei niedrigeren Temperaturen, sodaß die TG-Kurve nach 8 Wochen unter derjenigen nach 5 Wochen liegt.

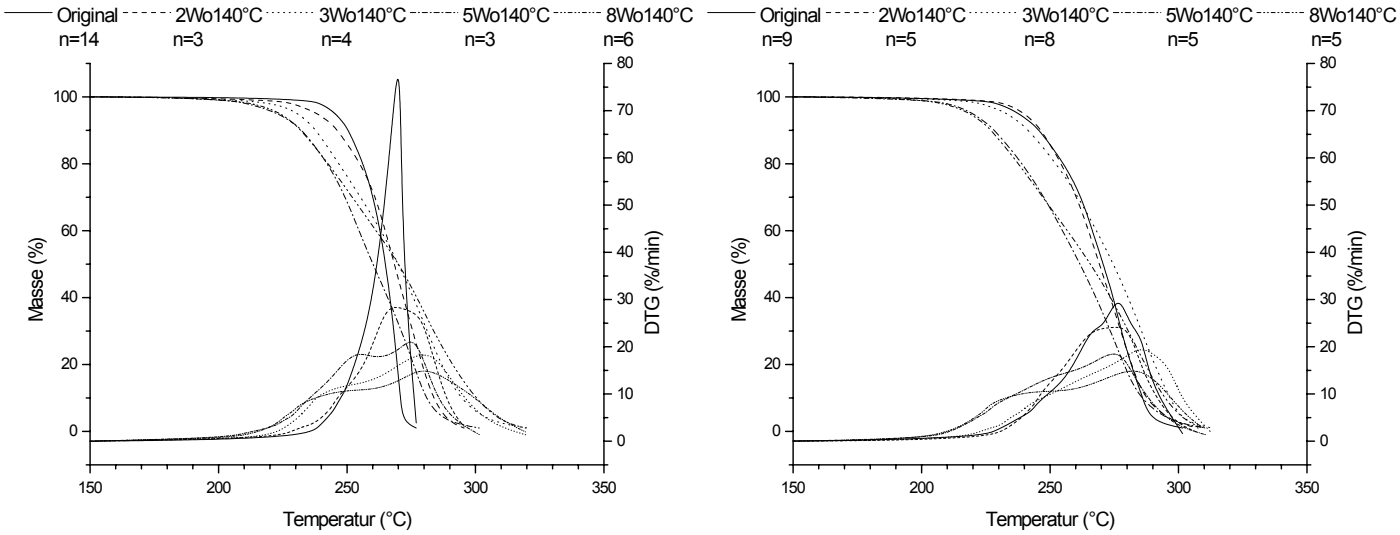


Abbildung 55: H1 und H7 – Einfluß der Dauer der Alterung im Wärmeschrank, Heizrate 10 K/min, in Luft

Copolymer

Bei C1 und C7 ergeben sich in der TG-Kurve bis zu einer Lagerungsdauer von 3 Wochen kaum Unterschiede im thermooxydativen Abbauverhalten (Abb. 56). Erst die TG-Kurven nach 5 Wochen Wärmealterung zeigen eine Verschiebung des Abbaubeginns zu niedrigeren Temperaturen. Allerdings ist der Unterschied im Vergleich zu dem oben abgebildeten Verhalten der verschiedenen Homopolymerproben gering (vgl. Abb. 55). Die Neigung der TG-Kurven bleibt auch nach der 5-wöchigen

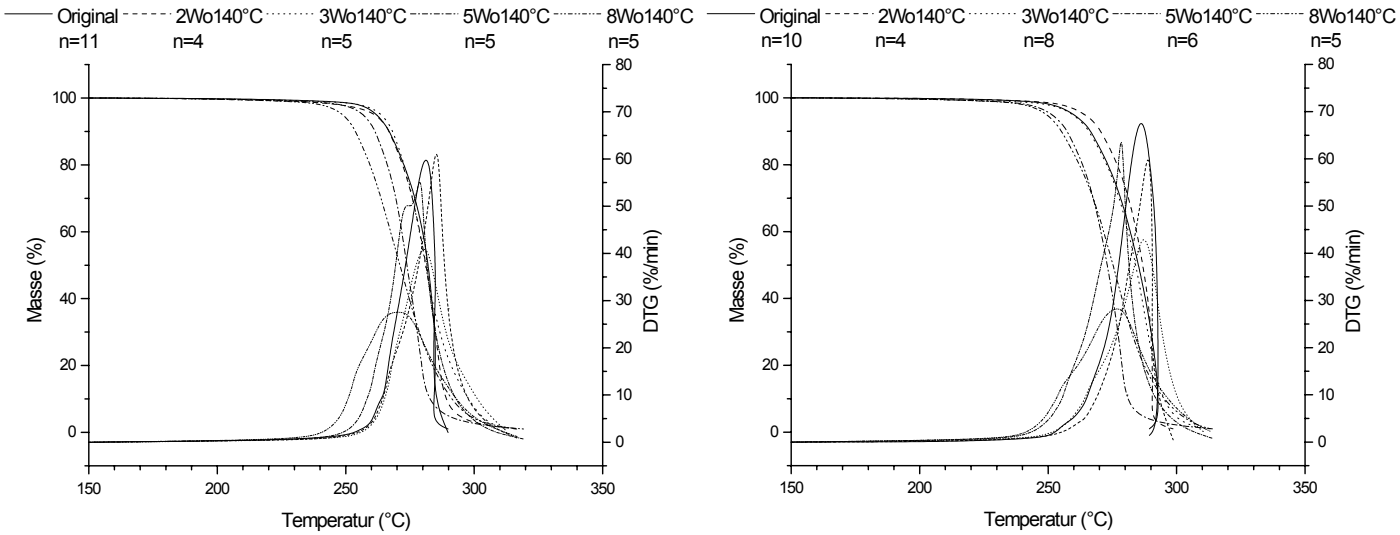


Abbildung 56: C1 und C7 – Einfluß der Dauer der Alterung im Wärmeschrank, Heizrate 10 K/min, in Luft

Lagerung im Wärmeschrank noch relativ steil, sodaß sich auch in der Peakform der DTG-Kurve kaum Veränderungen zeigen. Der DTG-Peak bleibt im Gegensatz zum Homopolymer bei einer Lagerung in der Wärme von bis zu 5 Wochen hoch, schmal und eingipfelig. Erst nach 8-wöchiger Lagerung bei 140 °C kommt es in der TG-Kurve zu einer Verringerung der Neigung, was in der Folge zu einer Verbreiterung und zu einer Höhenabnahme des DTG-Peaks führt. Allerdings bleibt der Abbau in jedem Fall einstufig. Durch den langsamer werdenden Abbauprozeß verschwindet auch der exotherme Effekt gegen Ende der Zersetzung.

Eingefärbtes Copolymer ohne und mit Rezyklat

Eine Lagerung bis 5 Wochen in der Wärme führt augenscheinlich weder bei dem Werkstoff ohne als auch bei dem Werkstoff mit Rezyklat zu einer wesentlichen Veränderung der Lage oder der Form der TG- bzw. DTG-Kurven (Abb. 57). Erst nach einer Lagerungsdauer von 8 Wochen kommt es zu einer Verschiebung der Kurven zu niedrigeren Temperaturen. Die DTG-Kurven von GR0 und GR20 zeigen als Folge des früher einsetzenden Abbaus eine Peakverbreiterung mit Höhenabnahme. Da die T_{A3} bei den verschiedenen Zuständen geringe Streuungen aufweisen, kann mit Hilfe der einfaktoriellen ANOVA trotzdem ein statistisch signifikanter Unterschied (Signifikanzniveau α=0,05) zwischen den einzelnen Alterungszuständen ermittelt werden. Es gibt aber bei gleichem Alterungszustand keinen Unterschied in der T_{A3} zwischen GR0 und GR20.

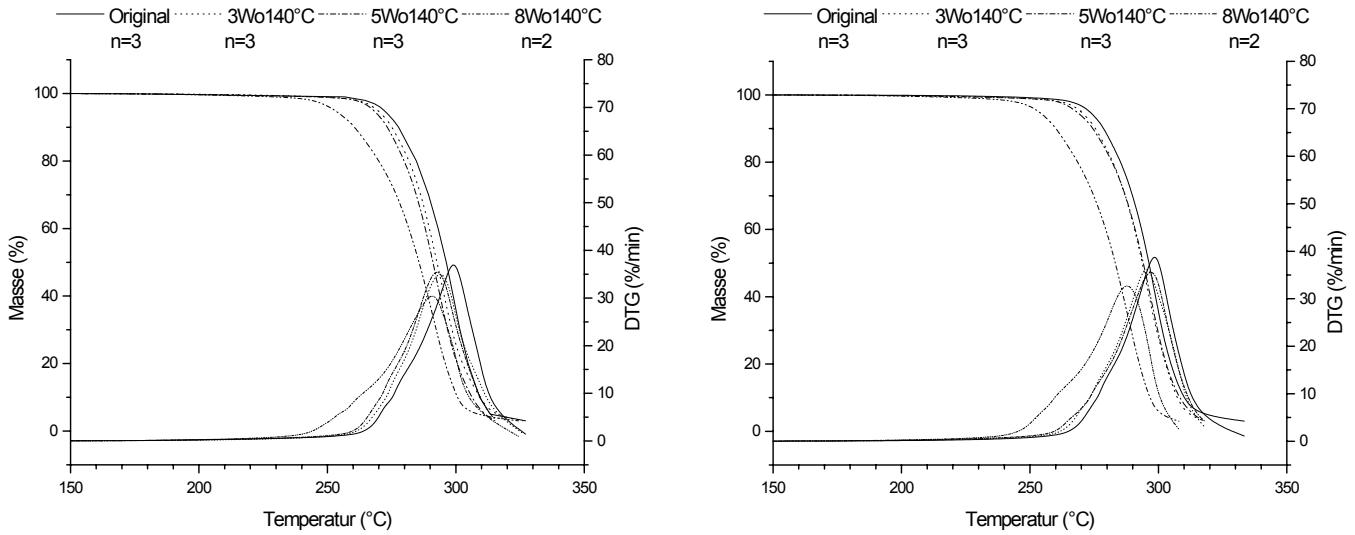


Abbildung 57: GR0 und GR20 – Einfluß der Dauer der Alterung im Wärmeschrank, Heizrate 10 K/min, in Luft

Im Originalzustand setzt der thermooxydative Abbau im eingefärbten Copolymer später ein und verläuft deutlich langsamer als im nicht eingefärbten Copolymer C1. Ein ausgeprägter exothermer Effekt im Endabschnitt der TG-Kurven ist nicht vorhanden. Die maximale Abbaugeschwindigkeit liegt mit etwa 40 %/min unter derjenigen von C1 mit ca. 60 %/min, dementsprechend flacher und breiter ist der Verlauf von DTG bei GR0 und GR20. Nach 8-wöchiger Lagerung im Wärmeschrank sind sowohl bei C1 als auch bei den gefärbten Proben die T_{A3} zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Allerdings liegt die T_{A3} der gefärbten Proben weiter oberhalb derjenigen von C1. Die maximale Abbaugeschwindigkeit ist nach der thermooxydativen Alterung in jedem Fall geringer als davor, diejenige von GR0 und GR20 ist aber etwas größer als jene von C1.

6.5.3 Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektrometrie (TGA/MS)

Die in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse wurden soweit nichts anderes angegeben ist, mit einer Heizrate von 10 K/min ermittelt. Die TG-Kurve (linke Achse) ist als durchgehende Linie eingezeichnet, während die Ionenstromkurven (rechte Achse) der verschiedenen *m/z*-Verhältnisse mit Symbolen entsprechend der angeführten Legende dargestellt sind.

A) Stickstoffatmosphäre

A.a) Paraformaldehyd

Die thermische Zersetzung des Paraformaldehyds unter Stickstoffatmosphäre (Abbildung 58a) verläuft einstufig unter vollständigem Abbau, welcher bei ca. 160 °C erreicht ist. Die T_{A3} liegt bei etwa 80 °C und der DTG_{max}-Peak bei rund 130 °C. Die DTG-Kurve und die Ionenstromkurve für Formaldehyd (*m/z* 30) zeigen qualitativ die gleiche Temperaturabhängigkeit, wie der Abbildung 58b entnommen werden kann. Als unstabilisiertes niedermolekulares Polymer des Formaldehyds tritt bei Paraformaldehyd in erster Linie Formaldehyd (*m/z* 29 und 30) als Zersetzungsprodukt auf, weiters können noch geringe Mengen von CO_2 (*m/z* 44) detektiert werden. Die möglichen, zu den angeführten Massenzahlen gehörenden Moleküle bzw. deren Bruchstücke sind in der Tabelle 3 (siehe Seite 28) zusammengestellt. Zudem werden Spuren von Wasser (*m/z 18*) freigesetzt. In der Abbildung 58 ist anhand des Verlaufes der Formaldehydkurve zu sehen, daß die tatsächliche Zersetzung des Paraformaldehyds bereits ab ca. 60 °C unter Freisetzung von Formaldehyd einsetzt.

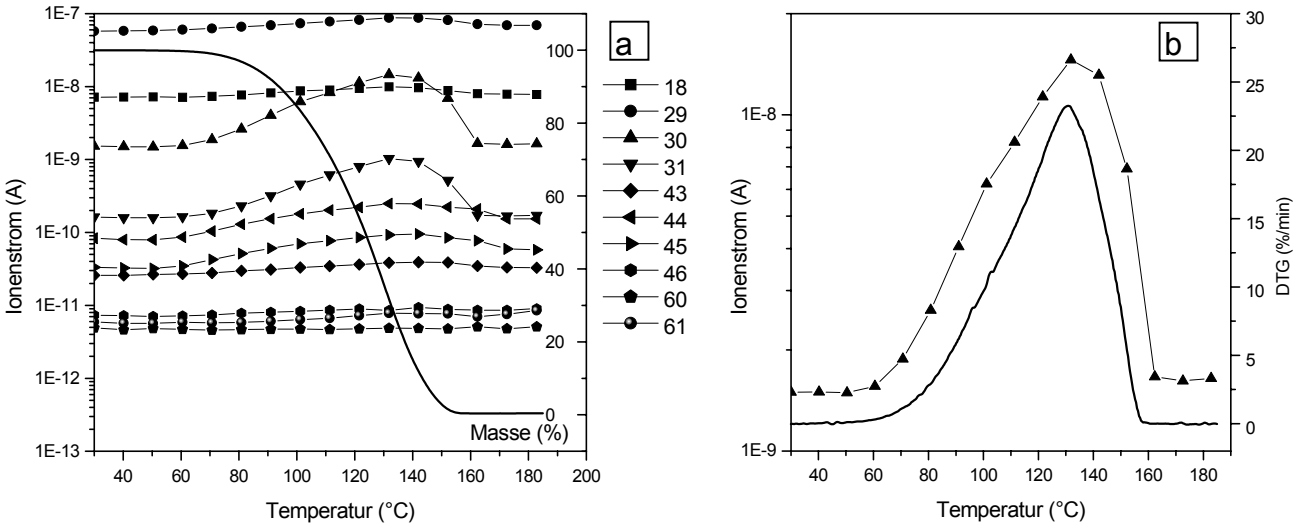


Abbildung 58: (a) TG/MS-Profil von Paraformaldehyd, unter N_2; (b) DTG und Formaldehydemissionskurve

A.b) Homopolymer

In den Abbildungen 59 bis 64 ist die thermische Zersetzung des Homopolymers nach der 1. und nach der 7. Verarbeitung in den verschiedenen Alterungsstadien mit dem dazugehörigen Verlauf von ausgesuchten MS-Ionen dargestellt. Der Abbau verläuft in der Regel zweistufig, d.h. einer ausgeprägten ersten Stufe folgt ab einem Masseverlust von ca. 90 % eine kleinere Stufe, deren Abbau deutlich langsamer verläuft. Unabhängig vom Alterungszustand und von der Anzahl der durchlaufenen Verarbeitungsschritte erfolgt die Zersetzung bis 500 °C in jedem Fall nahezu vollständig. In der Regel bleibt eine Restmasse von weniger als 1 % übrig, die als Zersetzungsrückstand der beigefügten Additive verstanden werden kann. Da es sich beim Homopolymer um ein

fertig formuliertes hochmolekulares Industrieprodukt handelt, welches entsprechende Stabilisatoren gegen einen thermooxydativen Abbau enthält, kann man gegenüber dem in Abb. 58a dargestellten TG-Profil des Paraformaldehyds einige Unterschiede erkennen. Der Abbau setzt beispielsweise erst bei deutlich höheren Temperaturen ein. An der Neigung der TG-Kurven wird ersichtlich, daß die thermische Zersetzung des Homopolymers in der ersten Stufe schneller erfolgt als beim Paraformaldehyd.

Da die thermische Stabilität des Homopolymers durch Acetylierung der thermisch instabilen OH-Gruppen an den Kettenenden und Beimengung von entsprechenden Additiven erzielt wird, lassen sich auch Unterschiede in den Massenspektren erkennen. Zwar werden die MS-Spektren der folgenden Abbildungen immer noch von den zu Formaldehyd und CO_2 gehörenden Ionenkurven dominiert, aber es gewinnen jetzt auch noch andere Ionen-Kurven, wie jene für die Acetat-Endgrupen (*m/z* 43, 45, 60) bzw. für sterisch gehinderten Phenole (Antioxidantien) (*m/z* 57, 77) an Bedeutung.

Aus der Abbildung 59 geht hervor, daß es für das Abbauverhalten keine Rolle spielt, wie oft der Werkstoff verarbeitet wurde, da sowohl die TG- als auch die MS-Ionenkurven von H1 und H7 im Originalzustand keine signifikanten Unterschiede im Verlauf erkennen lassen. In beiden Fällen zeigt sich, daß die Kurven von *m/z* 45 und 46 ihr Maximum bei ca. 370 °C vor dem der anderen Ionen bei ca. 390 °C erreichen. Bei allen verfolgten Massenzahlen ist mit Ausnahme von *m/z* 18 (Wasser) ein Ansprechen des MS-Detektors zu erkennen.

Mit fortschreitender Dauer der Lagerung im Wärmeschrank kommt es vor allem im Verlauf der CO_2-Emission zu einer Veränderung. Während im Originalzustand die Emission von CO_2 zusammen mit allen anderen Zersetzungsprodukten einsetzt, wird an den thermooxydativ gealterten Proben erkennbar, daß CO_2 bereits nach dem Aufschmelzen der Probe (ca. 180 °C) vor Formaldehyd oder anderen Zersetzungsprodukten abgespalten wird. Weiters nimmt die Intensität des Ionenstroms der einzelnen Massenzahlen der gealterten Proben gegenüber jener des Originalzustandes ab, da der Abbau über einen längeren Zeitraum erfolgt.

Die Zersetzungsgase von Proben, die nach einer Lagerung in der Wärme von 8 Wochen gemessen wurden, enthielten Verbindungen, die im Einlaßsystem des Massenspektrometers kondensierten und zu einer Verstopfung der Apparatur während der Messung führten. Daraus ergibt sich der Zickzack-Verlauf in Kurven in der Abbildung 62. Die entsprechenden MS-Kurven sind daher nur im Anfangsbereich zur Auswertung geeignet.

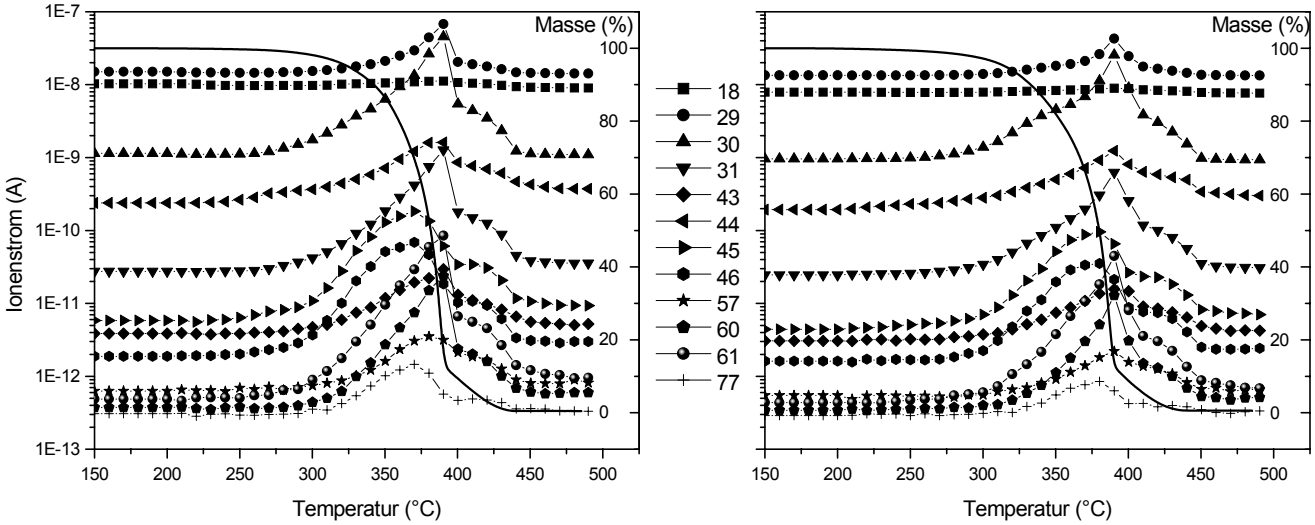


Abbildung 59: TG/MS-Profil von H1 (links) und H7 (rechts) im Originalzustand, unter N_2

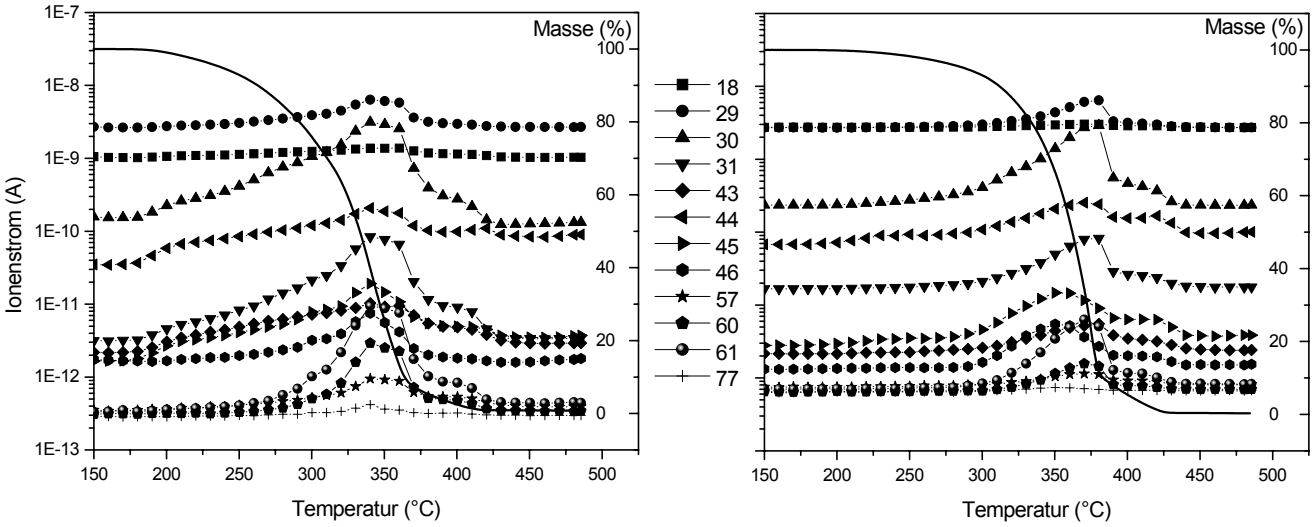


Abbildung 60 TG/MS-Profil von H1 (links) und H7 (rechts) nach 3 Wochen bei 140 °C, unter N_2

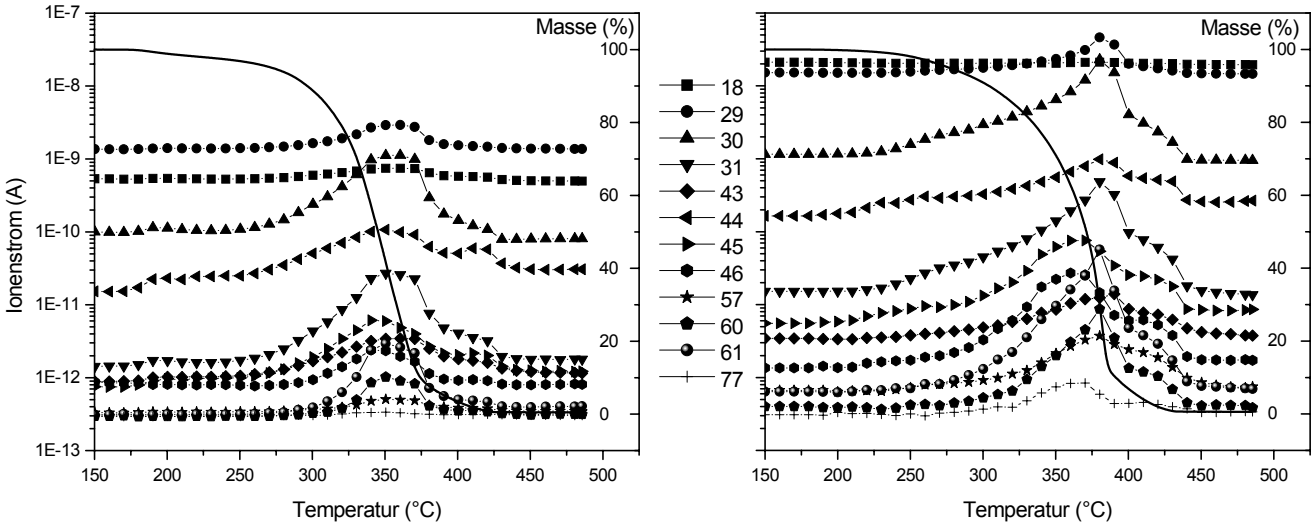


Abbildung 61: TG/MS-Profil von H1 (links) und H7 (rechts) nach 5 Wochen bei 140 °C, unter N_2

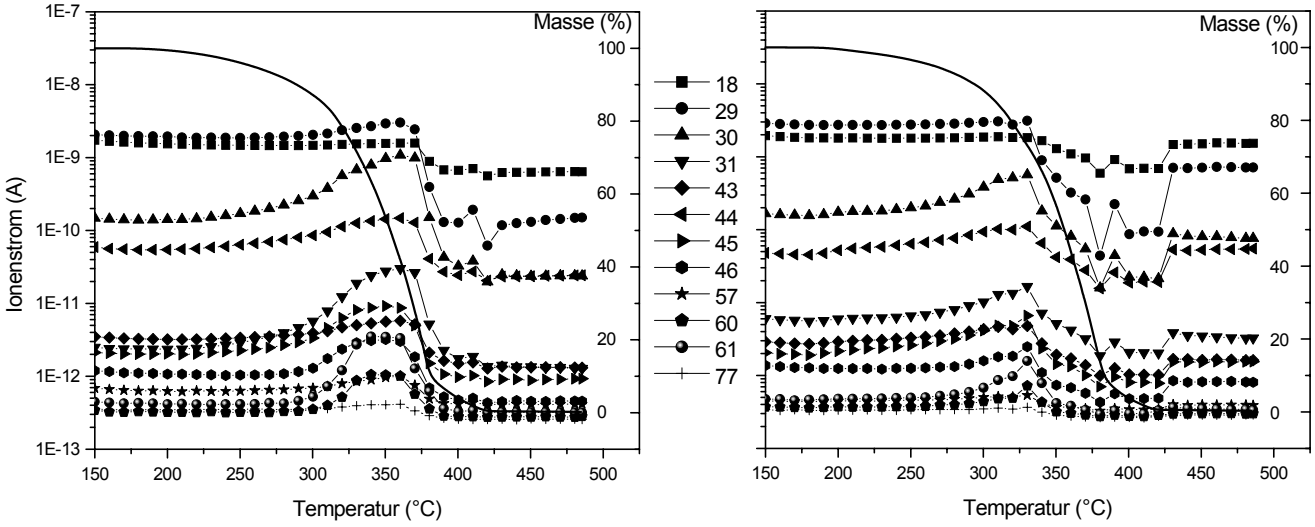


Abbildung 62: TG/MS-Profil von H1 (links) und H7 (rechts) nach 8 Wochen bei 140 °C, unter N_2

Das TG/MS-Profil von UV-gealterten Homopolymerproben am Beispiel von H7 ist in den Abbildungen 63 und 64 zusammengestellt. Es wird deutlich, daß es erhebliche Unterschiede zwischen der der Strahlung zugewandten und jener der Strahlung abgewandten Seite gibt. Während sich das TG/MS-Profil einer Probe aus der der Strahlung abgewandten Seite nach einem Strahlungsdosisäquivalent von einem Jahr Mitteleuropa Innenbereich nicht wesentlich von demjenigen des Originalzustandes unterscheidet, zeigt das TG/MS-Profil einer Probe aus dem bestrahlten Bereich eine deutliche Einbuße der ursprünglichen Werkstoffeigenschaften (Abb. 63). Obwohl die T_{A3} bei rund 133 °C liegt, wird aus dem TG-Profil ersichtlich, daß der Abbau bereits bei Temperaturen um 100 °C einsetzt. Weiters zeigt der TG-Kurvenverlauf augenscheinlich einen zweistufigen Abbau, wobei der Übergang von der 1. Stufe zur 2. Stufe fließend verläuft. Bei rund 250 °C ist in der TG-Kurve ein Knick zu erkennen, sodaß ab dieser Temperatur der Beginn der 2. Stufe angenommen werden kann. Anhand der Steilheit der beiden Kurvenabschnitte wird deutlich, daß der Abbau bis 250 °C langsamer verläuft als jener danach. Aus den Ionenstomkurven, vor allem aus dem Verlauf von *m/z* 30 und 31, wird ersichtlich, daß sich die 2. Abbaustufe eigentlich aus zwei im TG-Profil nicht zu trennenden Stufen zusammensetzt. Ferner zeigt sich, daß die Intensität der verschiedenen Ionen nach 250 °C deutlich zunimmt. Dies gilt vor allem für die Ionen *m/z* 45, 60 und 61, deren Intensität ihr Maximum erst bei rund 360 °C erreicht.

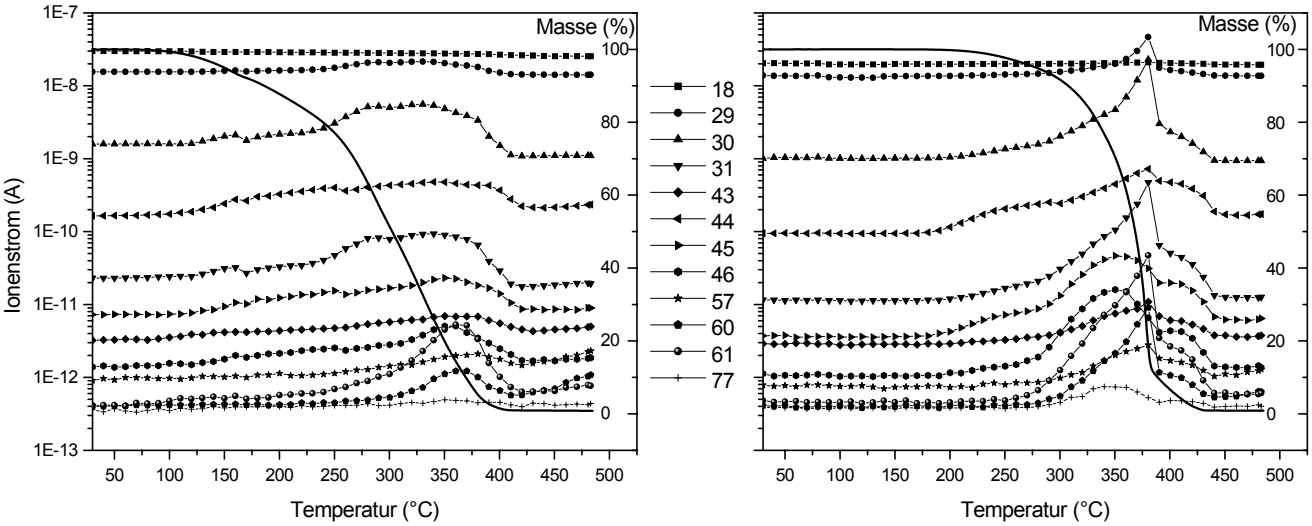


Abbildung 63: TG/MS-Profil H7 1aXeME bestrahlte Oberfläche (links) und Rückseite (rechts), unter N_2

Bei einer Verdoppelung der Strahlungsäquivalenzdosis beginnt der thermische Abbau einer Probe von der bestrahlten Seite bereits bei einer Temperatur von unter 100 °C einzusetzen (Abb. 64). Die T_{A3} beträgt rund 108 °C und ist gegenüber dem Ausgangszustand um über 200 °C zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben. Ebenso wie nach 1aXeME zeigt das TG-Profil einen zumindest zweistufigen Abbau mit einem fließenden Übergang bei ca. 230 °C, allerdings bleibt die Neigung der beiden TG-Kurvenabschnitte annähernd gleich, sodaß sich die Abbaugeschwindigkeiten der beiden Stufen kaum von einander unterscheiden. Dieser Eindruck wird auch von dem Verlauf der Ionenstromkurven, die mit Ausnahme von *m/z* 60 und 61 zumindest zwei Gipfel aufweisen, bekräftigt. Lediglich bei den Massenzahlen *m/z* 60 und 61 wird ein dominierender Peak bei rund 380 °C erkennbar.

Durch die Verdoppelung der Strahlungsdosis, welche durch eine entsprechende Verlängerung der Verweildauer im Xenontestgerät erreicht wird, zeigen sich auch Auswirkungen der Photo- und Thermooxidation auf der der Stahlung abgewandten Seite. Die T_{A3} wird von 312 auf 204 °C erniedrigt, während der TG- und MS-Kurvenverlauf bei höheren Temperaturen noch weitgehend mit dem Originalzustand übereinstimmt.

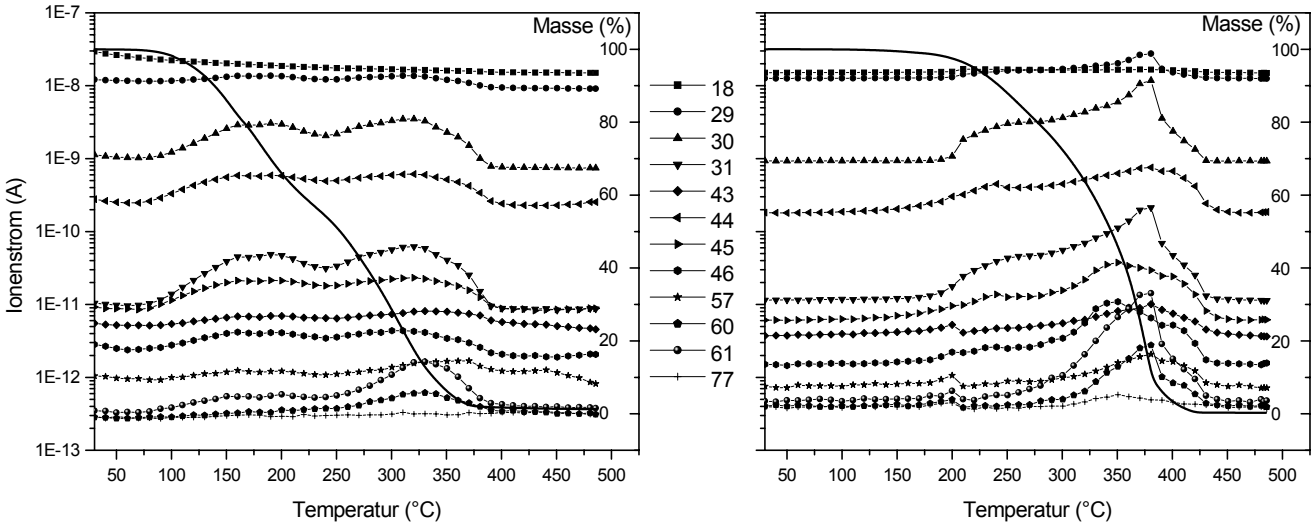


Abbildung 64: TG/MS-Profil H7 2aXeME bestrahlte Oberfläche (links) und Rückseite (rechts), unter N_2

A.c) Copolymer

Die folgenden Abbildungen 65 bis 70 zeigen das TG/MS-Profil der thermischen Zersetzung des Copolymers nach der 1. und nach der 7. Verarbeitung in den verschiedenen Alterungsstadien. Im Unterschied zum Homopolymer ergibt die TG-Kurve im Regelfall einen einstufigen Abbau. Allerdings erfolgt auch beim Copolymer die Zersetzung bis 500 °C in jedem Fall nahezu vollständig unabhängig vom Alterungszustand und von der Anzahl der durchlaufenen Verarbeitungsschritte. Es bleibt ebenfalls eine Restmasse, die als Zersetzungsrückstand der beigefügten Additive verstanden werden kann, von weniger als 1 % übrig.

Die thermische Stabilität des Copolymers wird durch den statistischen Einbau der Comonomereinheiten und durch Zusatz entsprechender Stabilisatoren erreicht. Ein unabhängig vom Mechanismus ausgelöster Abbau der makromolekularen Kette kommt an der Comonomereinheit zum Stillstand, sodaß eine neuerliche Initiierung an einer anderen Stelle für eine weiteren Abbau notwendig ist. Dadurch ergibt sich im Vergleich zum Homopolymer ein anderes TG/MS-Profil. Selbst wenn wie beim Homopolymer Ionen bei *m/z* 43, 45 oder 60 detektiert werden, so stammen diese aus $-CH_2-CH_2-O-$ Fragmenten der Comonomereinheit, *m/z* 57 kann einerseits auf ein sterisch gehinderters Antioxidans weisen, andererseits aber auch aus einem $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$Fragment des Comonomers stammen.

Die MS-Ionenkurven zeigen auch beim Copolymer, daß beim thermischen Abbau in erster Linie Formaldehyd und CO_2 freigesetzt werden, unabhängig vom Alterungszustand und von der Anzahl der durchlaufenen Verarbeitungsschritte.

Mit fortschreitender Dauer der thermooxydativen Alterung im Wärmeschrank kommt es ebenso wie beim Homopolymer vor allem im Verlauf der CO_2-Emission zu einer Veränderung. Während im Originalzustand die Emission von CO_2 zusammen mit allen anderen Zersetzungsprodukten einsetzt, wird an den thermooxidativ gealterten Proben erkennbar, daß CO_2 bereits ab ca. 200 °C vor Formaldehyd oder anderen Zersetzungsprodukten abgespalten wird.

Im Gegensatz zum Homopolymer ändert sich bis auf CO_2 das Erscheinungsbild des MS-Profils durch die thermooxydative Alterung nur geringfügig. Es kommt selbst nach der achtwöchigen thermooxidativen Alterung zu keiner Bildung von Komponenten, die zu einer Verstopfung der Transferleitung oder des Einlaßsystems führen. Ebenso nimmt die Intensität des Ionenstroms der einzelnen Massenzahlen der gealterten Proben gegenüber jener des Originalzustandes nicht merklich ab, da es zu keiner Verbreiterung der entsprechenden Peaks kommt.

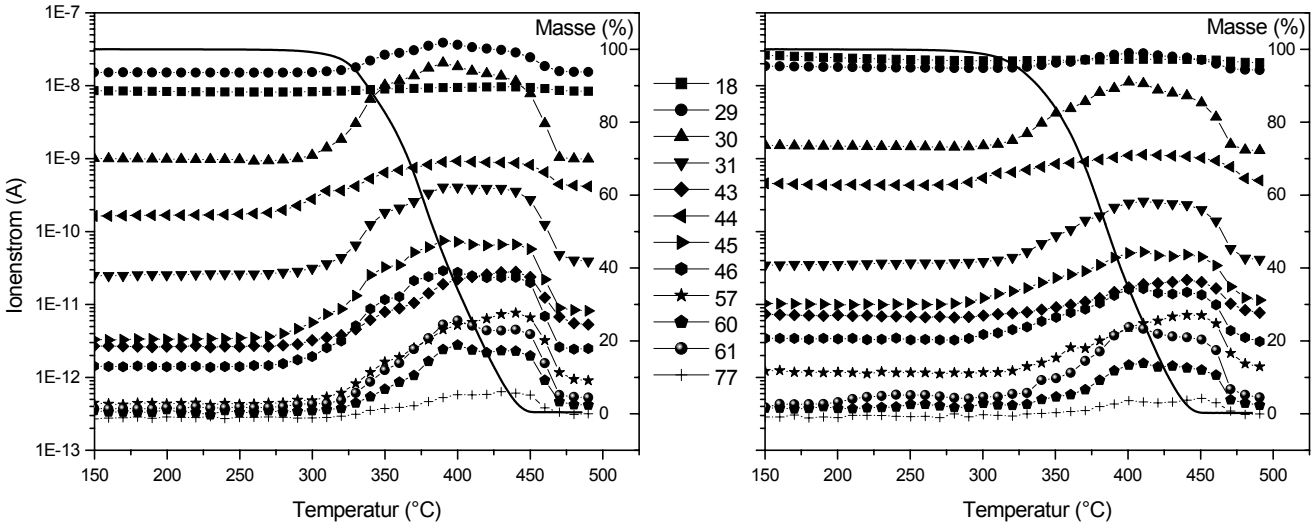
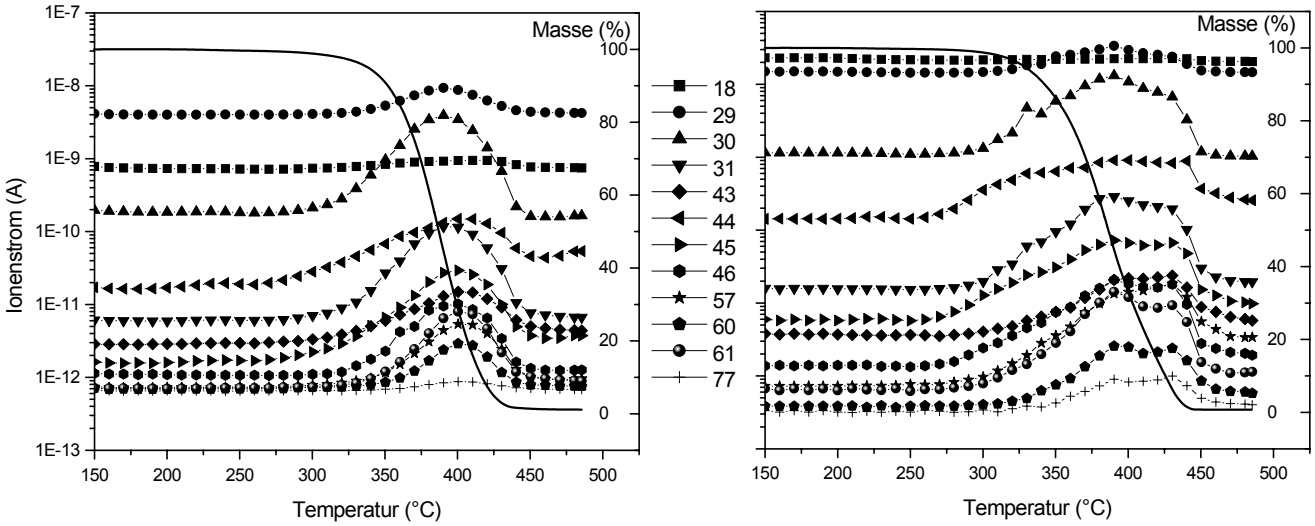


Abbildung 65: TG/MS-Profil von C1 (links) und C7 (rechts) im Originalzustand, unter N_2



Abbibung 66: TG/MS-Profil von C1 (links) und C7 (rechts) nach 3 Wochen bei 140 °C, unter N_2

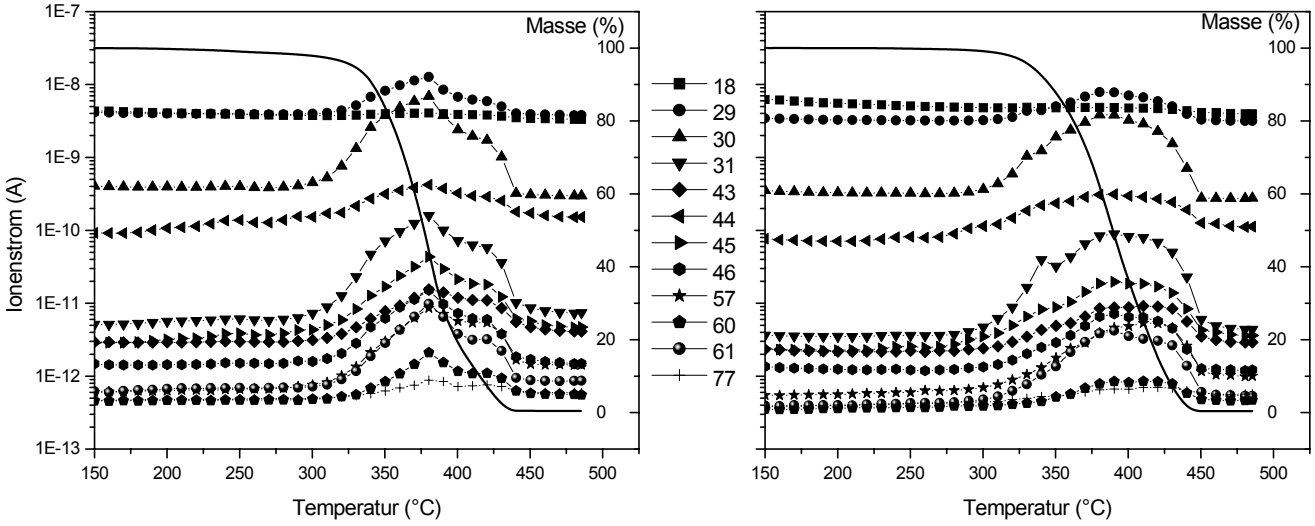


Abbildung 67: TG/MS-Profil von C1 (links) und C7 (rechts) nach 5 Wochen bei 140 °C, unter N_2

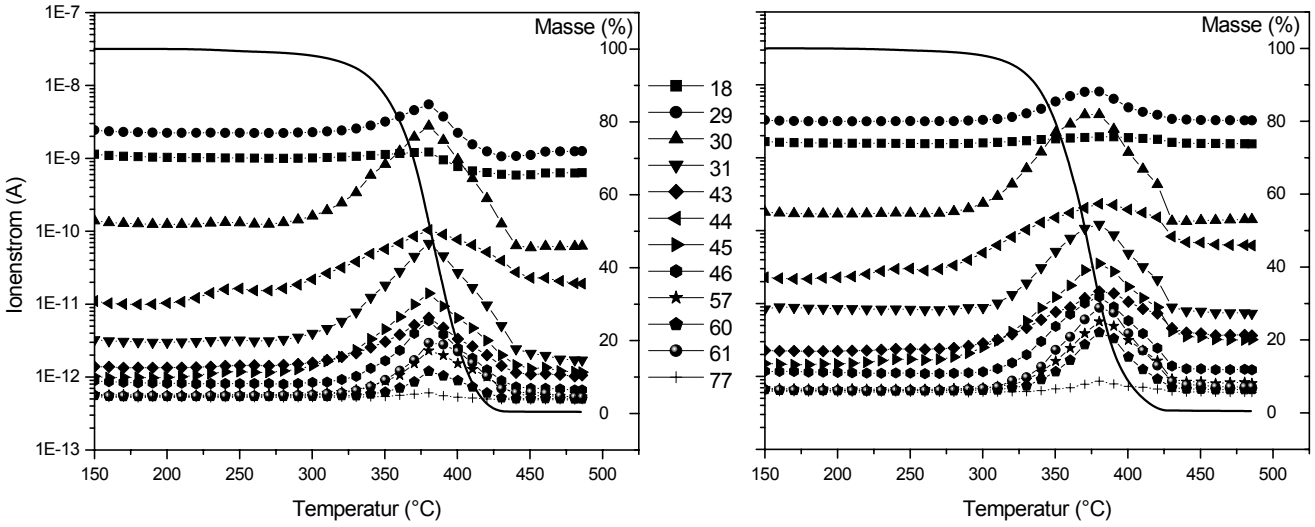


Abbildung 68: TG/MS-Profil von C1 (links) und C7 (rechts) nach 8 Wochen bei 140 °C, unter N_2

Aus den dargestellten TG/MS-Profilen von UV-gealtertem Copolymer am Beispiel von C7 (Abb. 69 und 70) wird erkennbar, daß es, wie bei dem Homopolymer, erhebliche Unterschiede zwischen der der Strahlung zugewandten und jener der Strahlung abgewandten Seite gibt. Allerdings zeigt das MS-Profil einer Probe aus der der Strahlung abgewandten Seite beim Copolymer bereits nach einem Strahlungsdosisäquivalent von einem Jahr Mitteleuropa Innenbereich Veränderungen gegenüber dem Originalzustand, während sich das TG-Profil kaum unterscheidet (Abb. 69). Bereits ab ca. 250 °C wird CO_2 abgespalten. Die CO_2-Emission erreicht bei rund 300 °C ihr Maximum, wo für Formaldehyd und andere Verbindungen erst der Beginn einer Freisetzung festgestellt werden kann. Das TG/MS-Profil einer Probe aus dem bestrahlten Bereich läßt in beiden Fällen eine deutliche Änderung im Kurvenverlauf im Vergleich zum Originalzustand und zur nicht direkt bestrahlten Rückseite erkennen. Die T_{A3} ist mit 160 °C gegenüber dem Originalzustand und der Rückseite um rund 150 °C herabgesetzt. Die TG-Kurve zeigt eine dreistufige Massenabnahme, wobei die Masse zwischen den einzelnen Stufen nicht konstant ist. Die Neigung der einzelnen Abschnitte steigert sich mit jeder Stufe, sodaß die Abbaugeschwindigkeit der dritten Stufen entsprechend der stärksten Neigung am größten ist. Aus dem MS-Profil wird ersichtlich, daß der Abbau sehr gut mit dem dreigipfeligen Verlauf der Formaldehydkurve korreliert. Die Formaldehydemission ist in der dritten Abbaustufe am stärksten ausgeprägt ebenso wie die Emission weiterer Zersetzungsprodukte.

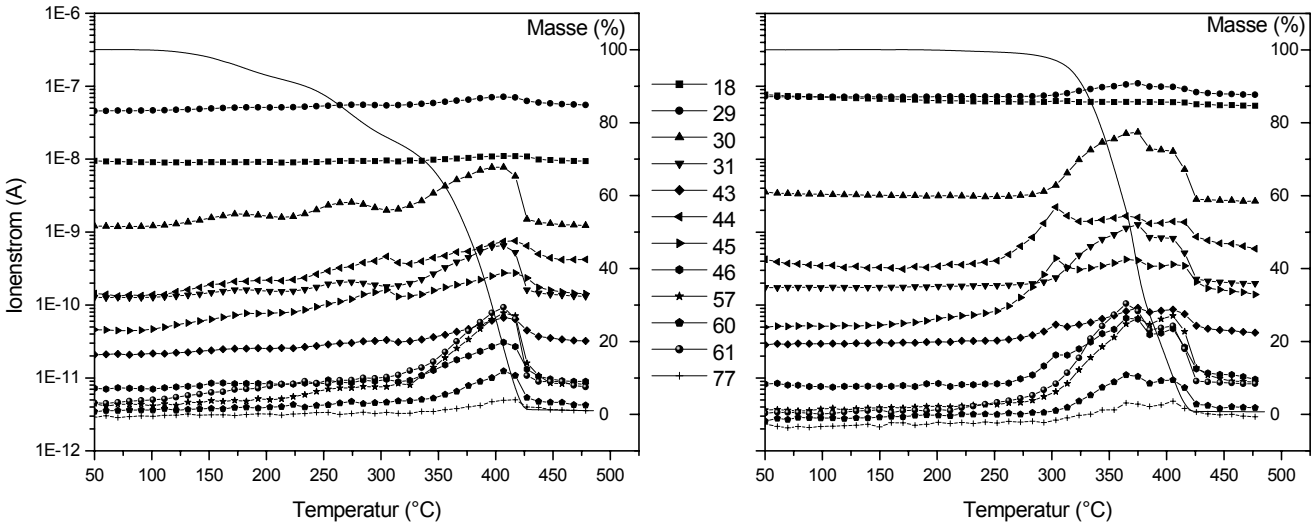


Abbildung 69: TG/MS-Profil von C7 1aXeME bestrahlte Oberfläche (links), Rückseite (rechts), in N_2

Bei einer Verdoppelung der Strahlungsäquivalenzdosis wird der Beginn des thermischen Abbaus einer Probe von der bestrahlten Seite zu niedrigeren Temperaturen verschoben (Abb. 70). Die T_{A3} beträgt rund 120 °C und ist damit gegenüber dem Ausgangszustand fast 190 °C weniger geworden. Ebenso wie nach 1aXeME zeigt das TG-Profil einen dreistufigen Abbau mit einem fließenden Übergang zwischen den Abschnitten, allerdings bleibt diesmal die Neigung der TG-Kurvenabschnitte annähernd gleich, die Abbaugeschwindigkeiten der Stufen unterscheiden sich kaum von einander. Dieser Eindruck wird auch von dem Verlauf der Formaldehydkurve bekräftigt, d.h. der Abbau in den ersten beiden Stufen hat sich auf Kosten der dritten Stufe verstärkt.

Im TG/MS-Profil der Rückseite wird deutlich, daß die erste Phase des Abbaus bis ca. 300 °C in erster Linie durch eine Emission von CO_2 charakterisiert ist, während der TG-Kurvenabschnitt bei höheren Temperaturen vorwiegend von der Formaldehydemission dominiert wird.

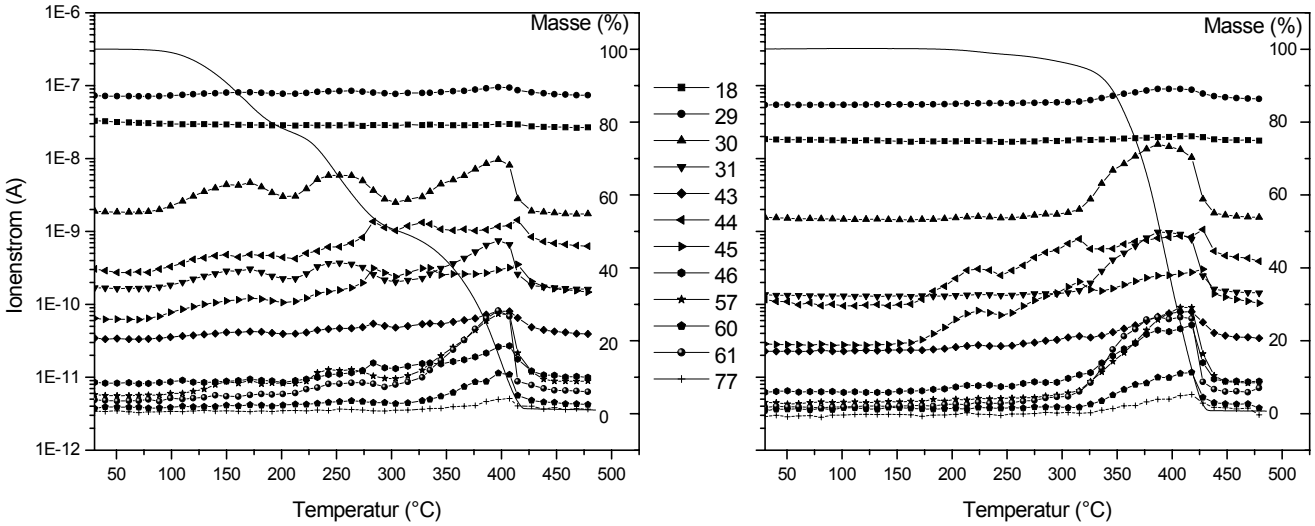


Abbildung 70: TG/MS-Profil von C7 2aXeME bestrahlte Oberfläche (links), Rückseite (rechts), unter N_2

A.d) Eingefärbtes Copolymer ohne und mit 20 %Rezyklat

Das TG/MS-Profil der thermischen Zersetzung des eingefärbten Copolymers ohne und mit Rezyklatzusatz in verschiedenen Alterungsstadien ist in den Abbildungen 71 bis 74 dargestellt. Die TG-Kurve ergibt im Regelfall einen einstufigen Abbau. Nach der Zersetzung bis 500 °C bleibt eine Restmasse als Zersetzungsrückstand der beigefügten Additive und vor allem Farbstoffe von rund 3 % übrig.

Die MS-Ionenkurven zeigen wie beim uneingefärbten Copolymer, daß beim thermischen Abbau in erster Linie Formaldehyd und CO_2 freigesetzt werden, unabhängig vom Alterungszustand und ob Rezyklat beigemischt worden ist oder nicht. Zusätzlich ist eine deutliche Intensitätssteigerung der Massenzahl 61 (Fragmention von Trioxan) im Vergleich zum ungefärbten Copolymer zu bemerken.

Im Originalzustand geht der Formaldehyd- und Trioxanemission (Beginn bei ca. 300 °C) die Freisetzung von CO_2 ab etwa 250 °C voraus.

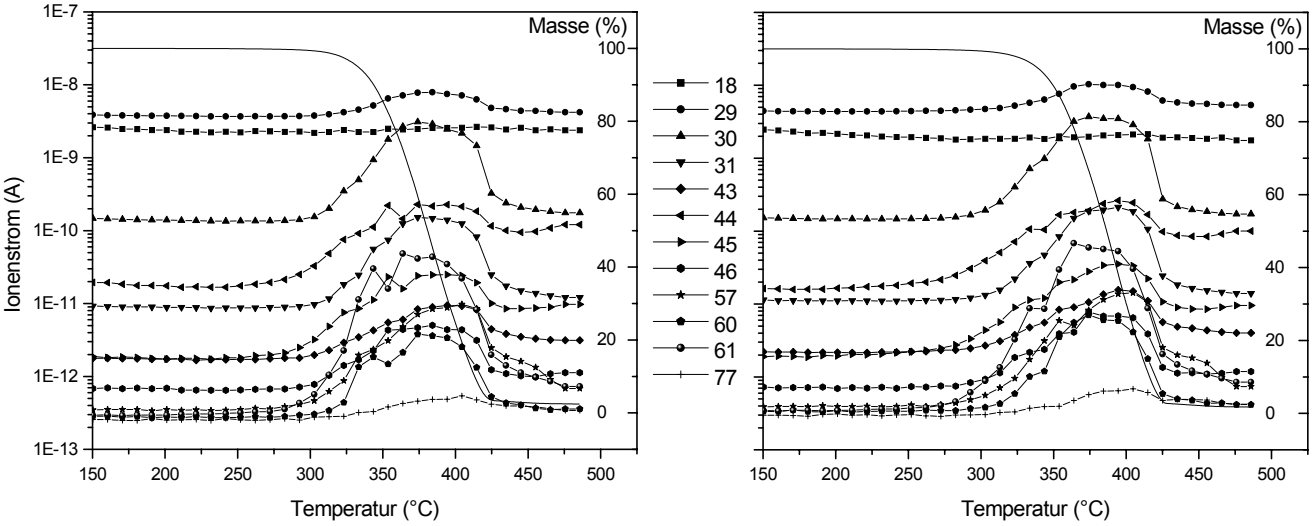


Abbildung 71: TG/MS-Profil von GR0 (links) und GR20 (rechts) im Originalzustand, in N_2

Nach einer thermooxydativen Alterung von 8 Wochen bei 140 °C kommt es zwar zu keiner wesentlichen Veränderung in der TG-Kurve, aber es ändert sich das MS-Profil. Während im Originalzustand (Abb. 71) der versetzte Beginn der H_2CO- und CO_2-Emission relativ gut nachweisbar ist, treten weder bei dem Werkstoff ohne als auch bei demjenigen mit Rezyklat Unterschiede im Freisetzungsbeginn der beiden Gase auf (Abb. 72). Die Formaldehydemission beginnt schleichend, sodaß beim thermooxidativ gealterten Werkstoff der entsprechende Peak nach links verbreitert ist. Auffällig ist das relativ frühe und intensive Ansprechen von *m/z* 61 bereits bei einer Temperatur ab etwa 200 °C.

Im Gegensatz zu den reinen Copolymerproben, welche von der bestrahlten Oberfläche bzw. Stabrückseite entnommen wurden, handelt es sich bei den eingefärbten Proben um solche, die in Anbetracht der geringen Wandstärke über die gesamte Bauteildicke gemessen wurden. Es ergibt sich dadurch im Vergleich mit dem Originalzustand kaum ein Unterschied im TG-Kurvenverlauf, da sich der geschädigte Werkstoff in einer relativ dünnen Schichte an der Oberfläche befindet und damit im wahrsten Sinne nicht ins Gewicht fällt. Die MS-Kurven zeigen allerdings eine bereits bei 150 °C einsetzende CO_2-Emission und eine Verbreiterung des Formaldehydpeaks auf der linken Seite im Vergleich mit dem Originalzustand. Im Vergleich zum ungefärbten Copolymer, bei dem auch die nicht bestrahlte Rückseite Veränderungen im MS-Profil zeigt, läßt sich zwischen den 1 und 2 Jahre UV-gealterten Proben kein Unterschied erkennen (Abb. 73 und 74). Ebensowenig spielt es im Alterungsverhalten eine Rolle, ob der Werkstoff Rezyklat enthält oder nicht.

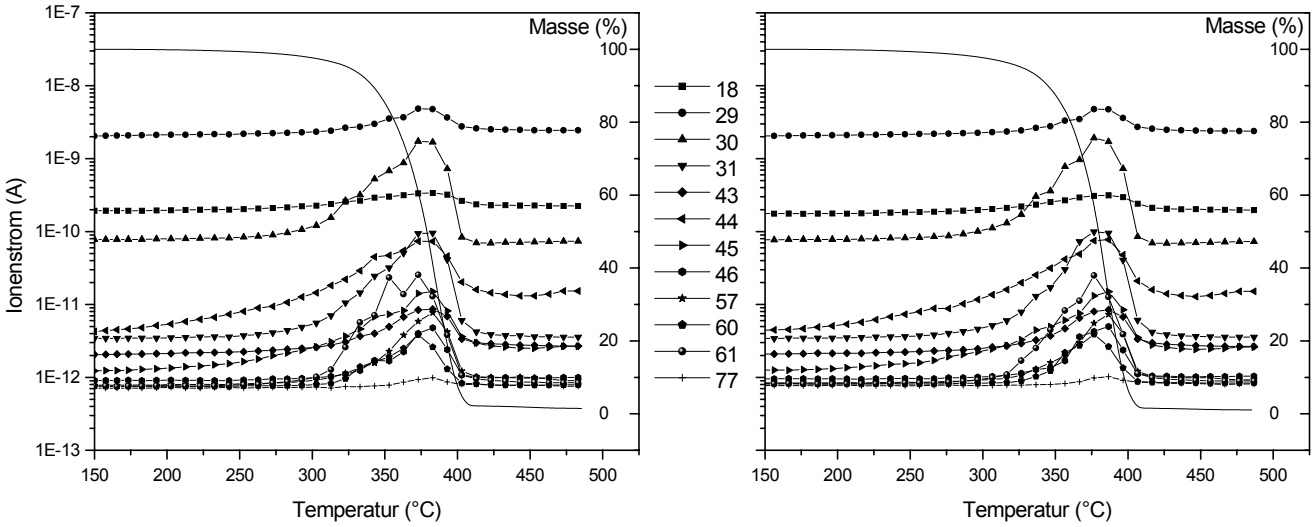


Abbildung 72: TG/MS-Profil von GR0 (links) und GR20 (rechts) nach 8 Wochen bei 140 °C, unter N_2

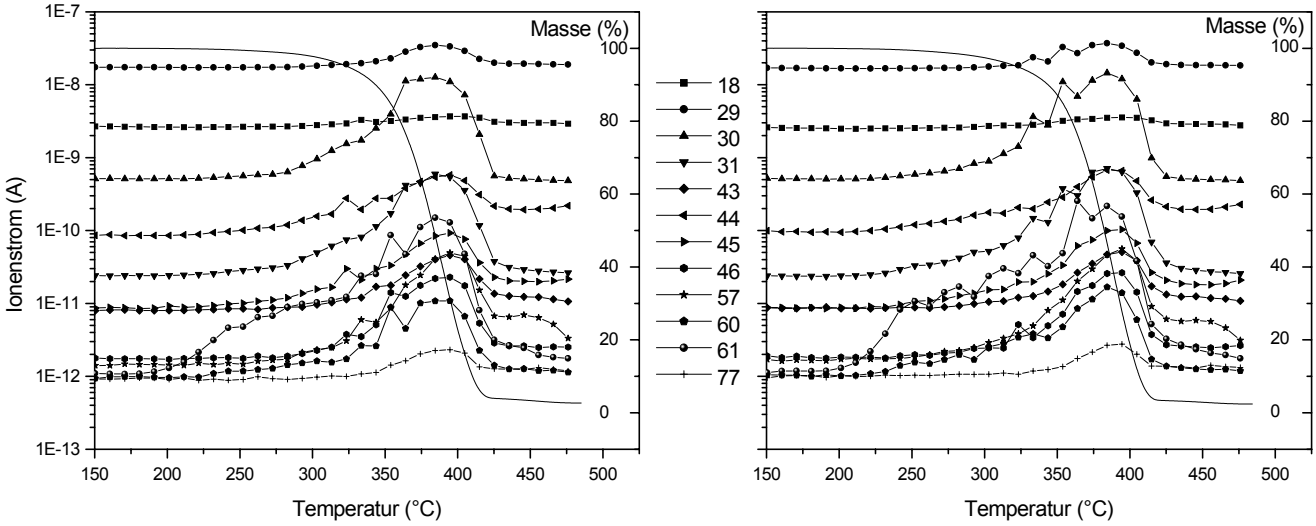


Abbildung 73: TG/MS-Profil von GR0 (links) und GR20 (rechts) nach 1aXeME, unter N_2

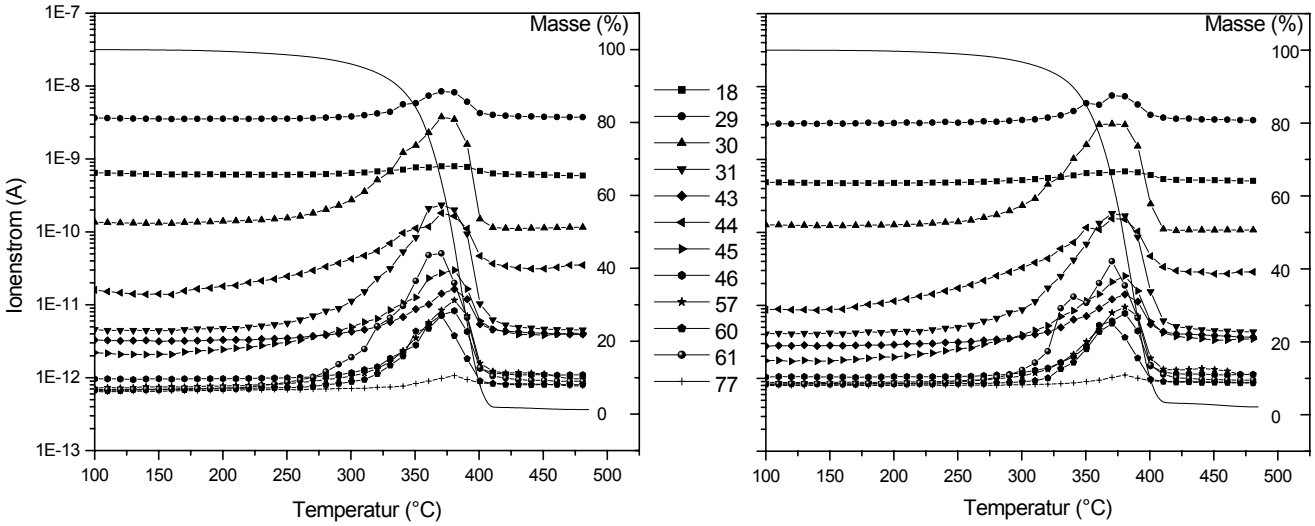


Abbildung 74: TG/MS-Profil von GR0 (links) und GR20 (rechts) nach 2aXeME, unter N_2

B) Luftatmosphäre

B.a) Paraformaldehyd

Die thermooxydative Zersetzung des Paraformaldehyds in Luftatmosphäre (Abb. 75) verläuft ebenso wie in Stickstoff einstufig unter vollständigem Abbau, welcher bei ca. 160 °C erreicht ist. Bis zu einem Masseverlust von ca. 30 % verlaufen die TG-Kurven in Luft und in Stickstoff relativ deckungsgleich, deshalb liegt die T_{A3} in Luft ebenfalls bei etwa 80 °C. Infolge einer stark exothermen und raschen Zersetzung ab etwa 110 °C kommt es zu einem Abweichen der beiden Kurven. Der DTG_{max}-Peak tritt bei rund 140 °C auf. Bei Paraformaldehyd als unstabilisiertes niedermolekulares Polymer des Formaldehyds tritt in erster Linie Formaldehyd (*m/z* 29 und 30) als Zersetzungsprodukt auf, weiter können noch CO_2 (*m/z* 44) und Wasser (*m/z 18*) in größeren Mengen detektiert werden. In der Abbildung 75 ist anhand des Verlaufes der MS-Kurven zu sehen, daß die tatsächliche Zersetzung des Paraformaldehyds wie in Stickstoffatmosphäre bereits ab ca. 60 °C einsetzt.

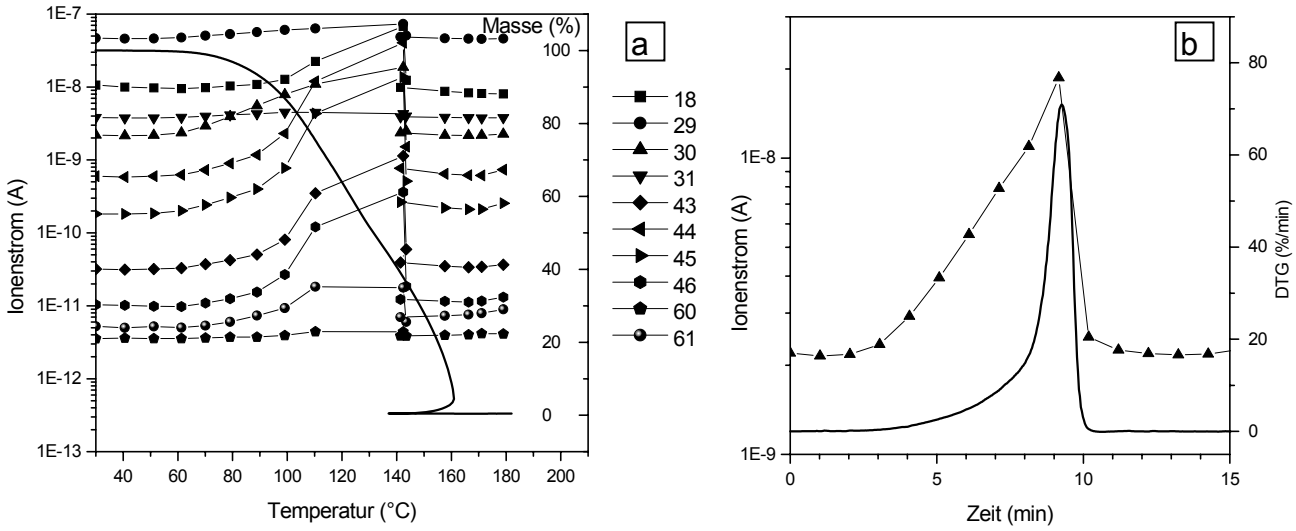


Abbildung 75: (a) TG/MS-Profil von Parafomaldehyd in Luft; (b) DTG und Formaldehydemissionskurve

B.b) Homopolymer

In den Abbildungen 76 bis 79 ist die thermooxydative Zersetzung des Homopolymers nach der 1. und nach der 7. Verarbeitung in den verschiedenen Alterungsstadien mit dem dazugehörigen Verlauf von ausgesuchten MS-Ionen dargestellt. Die Zersetzung verläuft im Gegensatz zum thermischen Abbau zumeist einstufig. Unabhängig vom Alterungszustand und von der Anzahl der durchlaufenen Verarbeitungsschritte erfolgt die Zersetzung bis 350 °C in jedem Fall nahezu vollständig. In der Regel bleibt auch in Luft eine Restmasse, die als Zersetzungsrückstand der beigefügten Additive verstanden werden kann, von weniger als 1 % übrig. Der Abbau des Homopolymers setzt im Vergleich zum Paraformaldehyd aufgrund der Endgruppenstabilisierung und der zusätzlichen Additive gegen thermooxidativen Abbau erst bei deutlich höheren Temperaturen ein.

Aus der Abbildung 76 geht hervor, daß es für das Abbauverhalten in Luft eine Rolle spielt, wie oft der Werkstoff verarbeitet wurde, da sowohl die TG- als auch die MS-Ionenkurven von H1 und H7 im Originalzustand Unterschiede im Verlauf erkennen lassen. Bei H7 zeigt sich infolge des Stabilisatorverbrauches ein früherer Abbaubeginn. Dies führt dazu, daß die Neigung der TG-Kurve abnimmt, da das Ende den Abbaus nicht verschoben wird. Durch den früher einsetzenden Abbau kommt es auch im MS-Profil zu einer Verbreiterung der einzelnen Peaks im Anstiegsbereich.

Mit fortschreitender Dauer der Ofenalterung wird das ursprünglich durch ein Maximum geprägte MS-Profil deutlich zweigipfelig, die TG-Kurve entwickelt eine entsprechende zweistufige Massenabnahme. Es kommt einerseits im Vergleich zum Originalzustand zu einem früher einsetzenden Masseverlust, andererseits wird das Ende des Abbaus zu höheren Temperaturen verschoben. Im MS-Profil kann man der erste Abbaustufe in primär die Emission von Formaldehyd und CO_2 zuordnen. In der zweiten Abbaustufe erscheinen die Zersetzungsprodukte von thermisch stabileren Verbindungen mit Ether- oder Esterendgruppen bzw. Ringstrukturen ohne Endgruppen. An der Abnahme der Ionenstromintensität von *m/z* 57 und 77 wird deutlich, daß die eingesetzten Antioxidantien mit dem Sauerstoff reagiert haben. Durch die Einbindung von Sauerstoff in das Antioxidans ergibt sich ein anderes m/z Verhältnis, was letztendlich zu einem anderen Fragmentierungsmuster führt.

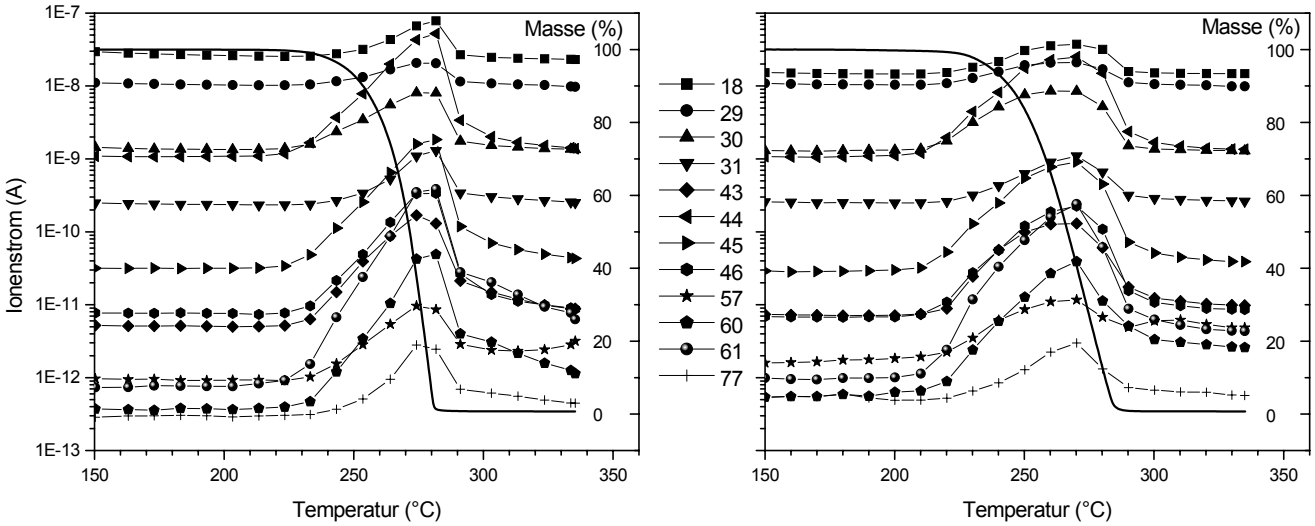


Abbildung 76: TG/MS-Profil von H1 (links) und H7 (rechts) Originalzustand, in Luft

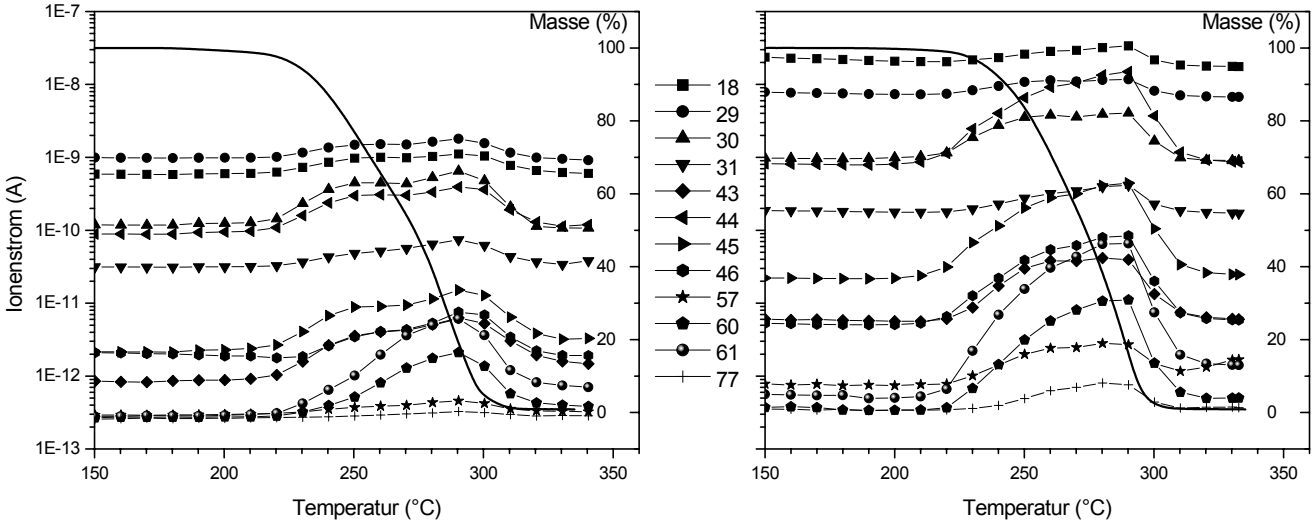


Abbildung 77: TG/MS-Profil von H1 (links) und H7 (rechts) nach 3 Wochen bei 140 °C, in Luft

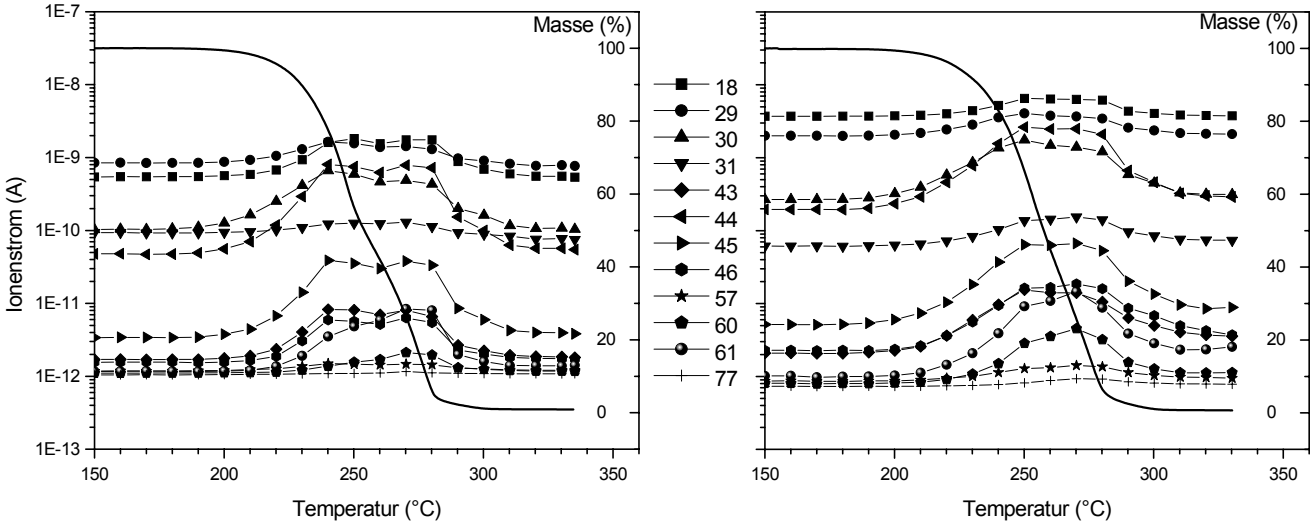


Abbildung 78: TG/MS-Profil von H1 (links) und H7 (rechts) nach 5 Wochen bei 140 °C, in Luft

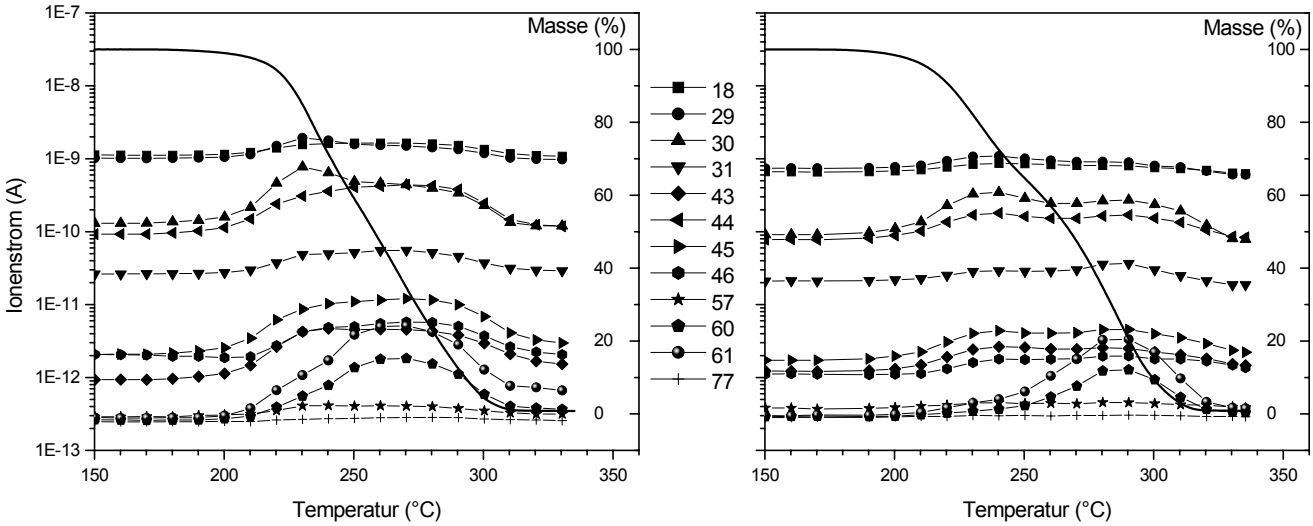


Abbildung 79: TG/MS-Profil von H1 (links) und H7 (rechts) nach 8 Wochen bei 140 °C, in Luft

B.c) Copolymer

Die Zersetzung des Copolymers verläuft ähnlich wie beim thermischen Abbau zumeist einstufig. Bis 350 °C erfolgt in der Regel unabhängig vom Alterungszustand und von der Anzahl der durchlaufenen Verarbeitungsschritte ein nahezu vollständiger Werkstoffabbau. Es bleibt eine Restmasse von weniger als 1 % übrig (Abbildungen 80 bis 83). Gegenüber dem Homopolymer ist die T_{A3} im Originalzustand um ca. 15 °C zu höheren Temperaturen verschoben, dafür setzt dann ein entsprechend rascher und stark exothermer Abbau ein. Im MS-Profil wird deutlich, daß bei der Zersetzung wieder im wesentlichen Formaldehyd, CO_2 und Wasser gebildet werden. Im Vergleich zum thermischen Abbau wird in Gegenwart von Sauerstoff deutlich mehr CO_2 freigesetzt. In Luft ist der Peak der *m/z* 44-Kurve bei weitem stärker ausgeprägt als jener von *m/z* 30. Aus der Abbildung 80 geht weiter hervor, daß die Mehrfachverarbeitung auf das Abbauverhalten in Luft keinen Einfluß hat, da sich im TG/MS-Profil keine bemerkenswerten Unterschiede erkennen lassen.

Mit fortschreitender Dauer der Alterung in der Wärme bei 140 °C erfolgt eine der Abnahme der Ionenstromintensität von *m/z* 77, sodaß auch hier wieder ein Hinweis auf einen Verbrauch des zuge-

setzten Stabilisierungspaketes gegeben ist. Allerdings wirkt sich der Verbrauch des Antioxidans beim Copolymer nicht so drastisch aus wie bei dem Homopolymer. Die TG-Kurven zeigen auch nach achtwöchiger Lagerung im Wärmeschrank noch immer eine einzige Abbaustufe, wobei die T_{A3} infolge des Stabilisatorverbrauches etwas zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist (Abb. 83). Weiters kann man an der Neigung der TG-Kurven von C1 und C7 erkennen, daß sich die Abbaugeschwindigkeit verringert hat. Außerdem kommt es nicht mehr zum Auftreten des exothermen Effektes. Im MS-Profil ergeben sich ebenfalls Veränderungen insofern, als die Peakmaxima jetzt nicht mehr alle zum selben Zeitpunkt auftreten. Zudem kommt es zu einer Verbreiterung der einzelnen Ionenstromkurven. Bei der Formaldehydkurve zeichnet sich eine beginnende Aufspaltung des Abbauvorganges mit je einem Maximum bei ca. 260 °C und bei ca. 290 °C ab. Bei ca. 290 °C befinden sich auch die Maxima der hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mehr eingezeichneten *m/z* 62 (Fragment z.B. 1,2-Ethandiolmonoformiat), 72 (Molekül-Ion-Peak Tetrahydrofuran und Fragment 1,2-Ethandiolmonoformiat) und 90 (Molekül-Ion-Peak Trioxan, 1,2-Dimethoxyethan).

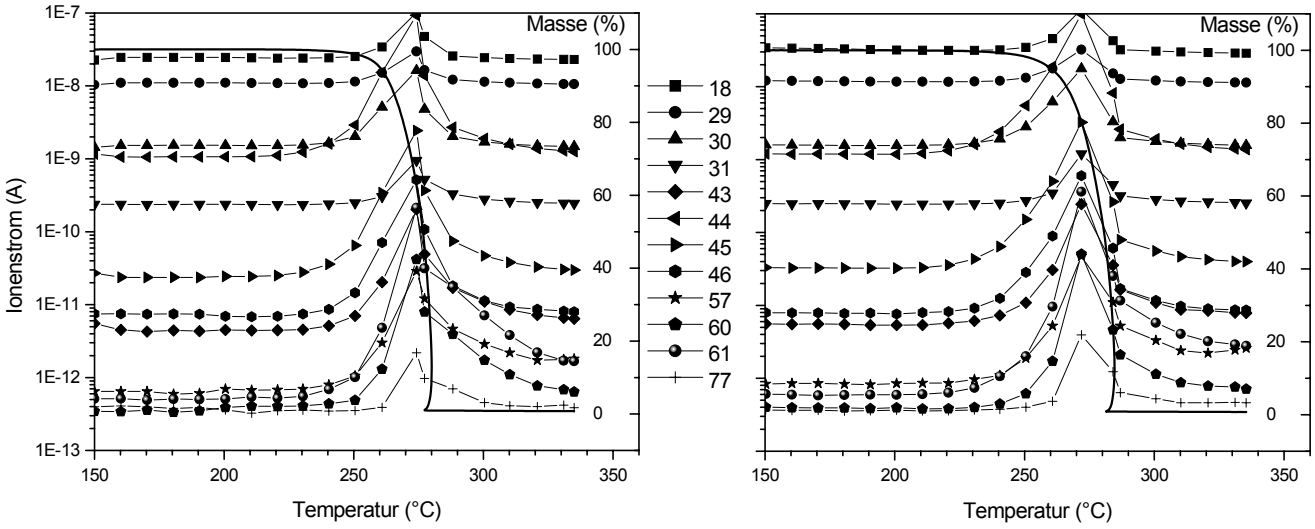


Abbildung 80: TG/MS-Profil von C1 (links) und C7 (rechts) im Originalzustand, in Luft

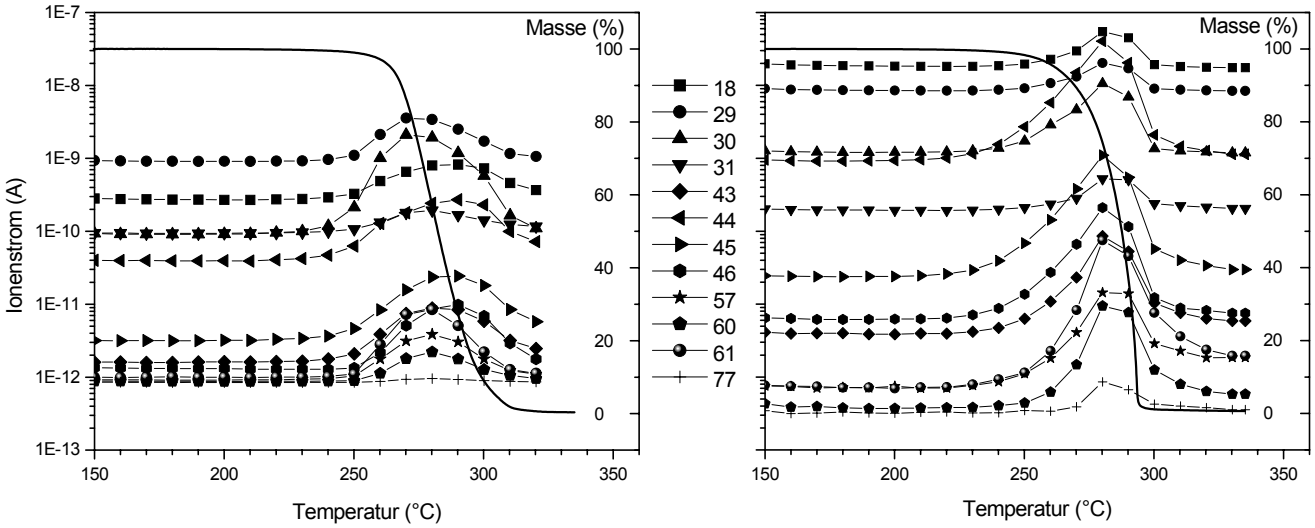


Abbildung 81: TG/MS-Profil von C1 (links) und C7 (rechts) nach 3 Wochen bei 140 °C, in Luft

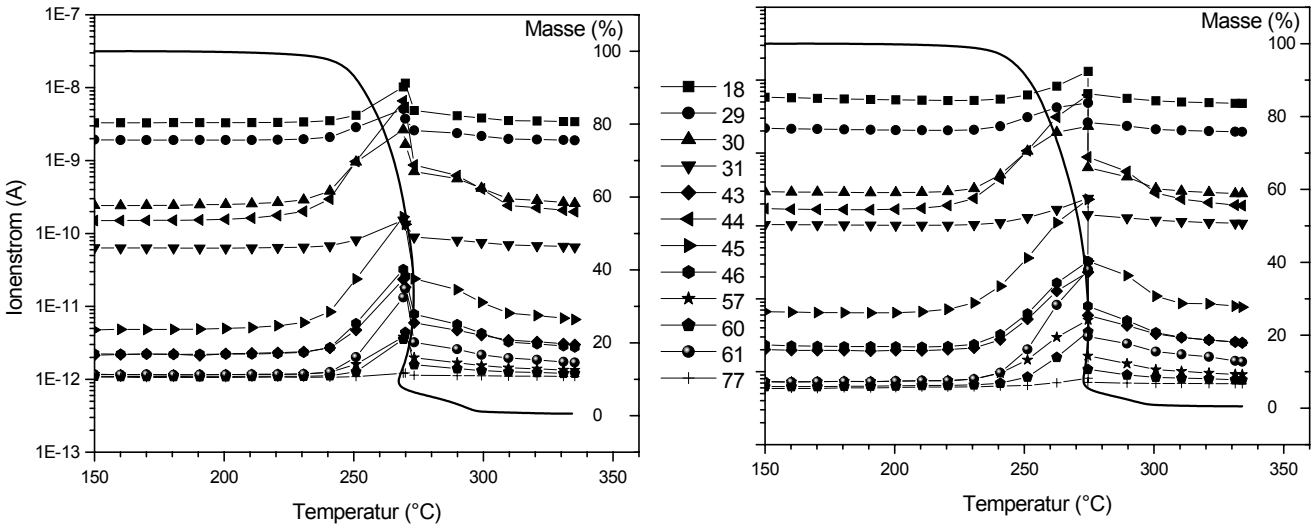


Abbildung 82: TG/MS-Profil von C1 (links) und C7 (rechts) nach 5 Wochen bei 140 °C, in Luft

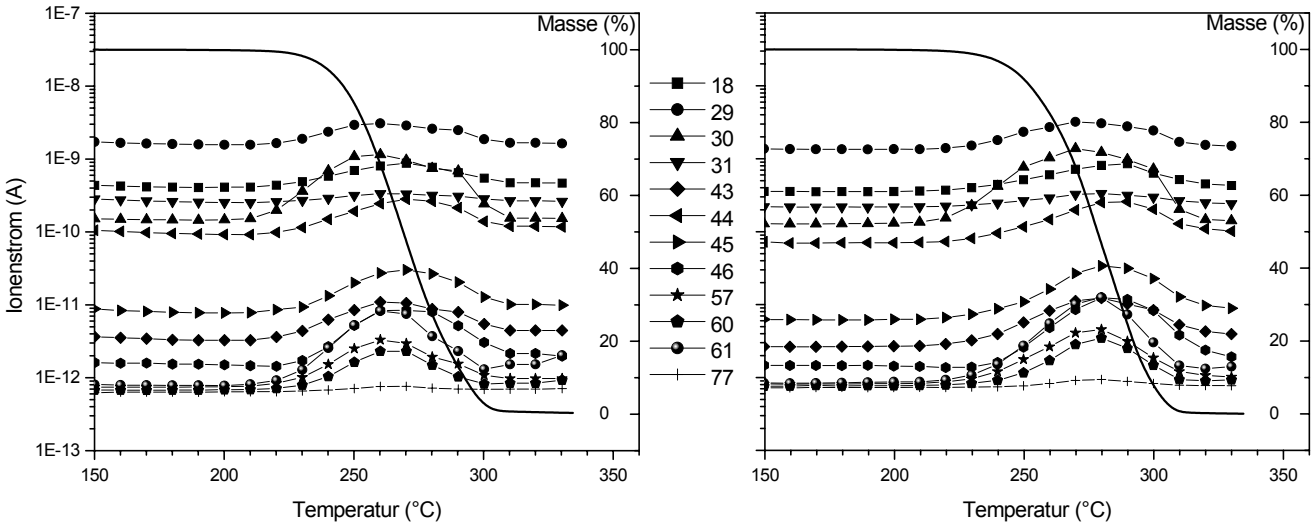


Abbildung 83: TG/MS-Profil von C1 (links) und C7 (rechts) nach 8 Wochen bei 140 °C, in Luft

B.d) Eingefärbtes Copolymer ohne und mit 20 % Rezyklat

Die folgenden Abbildungen 84 und 85 zeigen das TG/MS-Profil der thermooxydativen Zersetzung des eingefärbten Copolymers ohne und mit Rezyklatzusatz vor und nach achtwöchiger Lagerung bei 140 °C. Wieder ergeben die einzelnen TG-Kurven einen einstufigen Abbau. Die Zersetzung bis 350 °C läßt eine Restmasse als Zersetzungsrückstand der beigefügten Additive und vor allem Farbstoffe von rund 3 % übrig.

Die MS-Ionenkurven lassen wie beim naturfarbenen Copolymer erkennen, daß beim thermo-oxydativen Abbau in erster Linie Formaldehyd und CO_2 freigesetzt werden, unabhängig vom Alterungszustand und ob Rezyklat beigemischt wurde oder nicht. Zusätzlich ist wie unter N_2 eine deutliche Intensitätssteigerung der Massezahl 61 (Fragment-Ion von Trioxan) im Vergleich zum reinen Copolymer zu bemerken. Im Gegensatz zu C1 und C7 kommt es bei dem eingefärbten Werkstoff in Luft zu keiner bemerkenswerten Steigerung des *m/z* 44 Peaks.

Die Maxima der aufgezeichneten Ionen treten im Anlieferungszustand der Lautsprechergitter bei der gleichen Temperatur auf, sie liegen in Übereinstimmung mit dem Wendepunkt der TG-Kurve

(DTG-Maximum) bei ca. 300 °C. Die TG-Kurven zeigen nach achtwöchiger Lagerung in der Wärme immer noch eine einzige Abbaustufe, wobei die T_{A3} etwas zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist. Im MS-Profil wird bei *m/z* 61 eine beginnende Aufteilung des Abbauprozesses durch die Entstehung von zwei Gipfeln bei ca. 250 °C für GR0 bzw. bei ca. 230 °C für GR20 und bei ca. 290 °C erkennbar. Bei ca. 290 °C befinden sich neben Formaldehyd, CO_2 und Wasser auch die Maxima der hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mehr eingezeichneten *m/z* 62, 72 und 90.

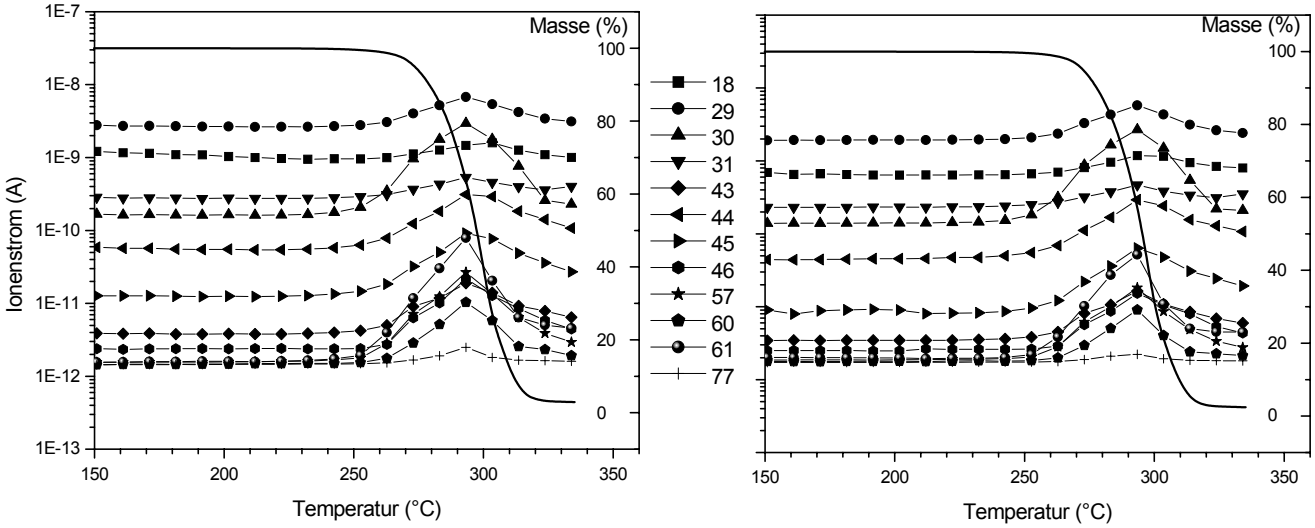


Abbildung 84: TG/MS-Profil von GR0 (links) und GR20 (rechts) im Originalzustand, in Luft

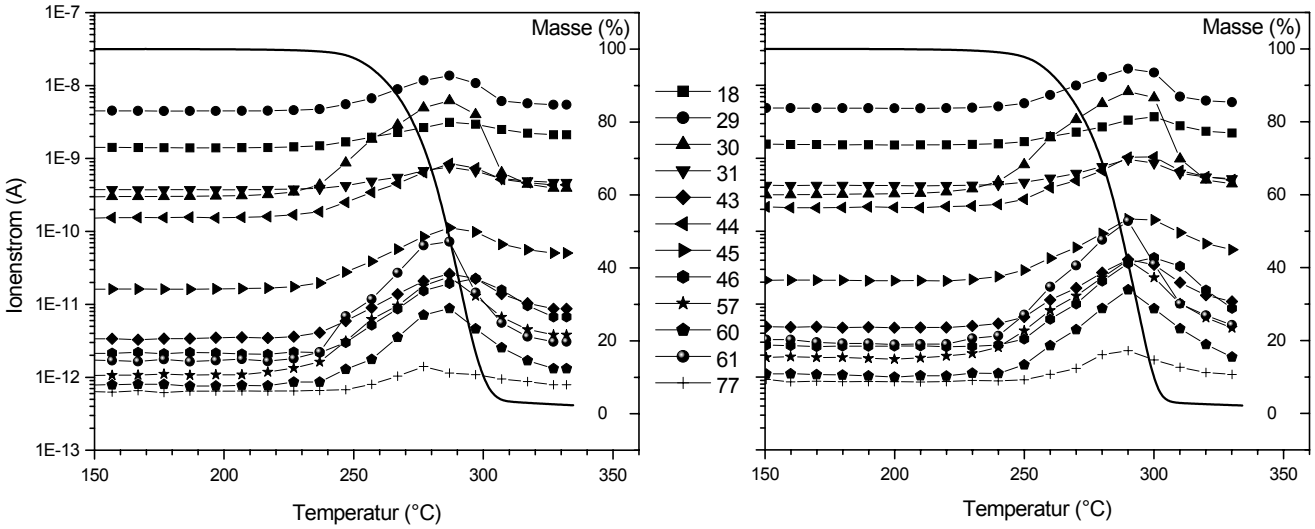


Abbildung 85: TG/MS-Profil von GR0 (links) und GR20 (rechts) nach 8 Wochen bei 140 °C, in Luft

C) Luftatmosphäre - Stufenweise isotherme Methode

Bei dieser Methode wird der Ablauf der Messung innerhalb der vorgegebenen Grenzen vom Abbauverhalten der Probe selber beeinflußt. Solange die Abbaurate geringer als der obere Grenzwert ist, wird die Probe rasch aufgeheizt. Wenn die Abbaurate diesen Wert überschritten hat, wird die Probe isotherm gehalten, bis die Abbaurate unter einen unteren Grenzwert gefallen ist. Anschließend wird wieder bis zum Erreichen einer definiertenen höheren Abbaurate (oberer Grenzwert) mit einer großen Heizrate geheizt. Ein abwechselndes Halten der Prüftemperatur und Heizen innerhalb der eingestellten Grenzen wird vom Gerät so oft wiederholt, bis eine vorgegebene Endtemperatur erreicht wird.

Der Vorteil dieser Methode, daß zwischen Abschnitten, bei denen kein Masseverlust stattfindet, eine relativ hohe Heizrate eingesetzt werden kann, was im Regelfall zu einer Reduktion der Versuchsdauer führt, konnte mit der vorhandenen *TGA 2050* bei POM nicht ausgenützt werden, da die Gerätesteuerung zu träge war. So mußte schließlich mit der geringen Heizrate von 5 K/min gearbeitet werden, um das Übersteuern des Gerätes im Griff zu behalten. Dies führte letztendlich zu einer wesentlichen Verlängerung der Versuchszeit im Vergleich zu konventionellen dynamischen Messungen mit üblichen 10–20 K/min. Aus diesem Grund wurde die Prüfserie auf die Werkstoffe H1 und C1 vor und nach einer fünfwöchigen Ofenalterung beschränkt.

Für die Messungen mit der stufenweise isothermen Methode wurden folgende Bedingungen gewählt: Solange die Abbaurate (DTG) geringer als 0,3 %/min ist, wird die Probe mit 5 K/min aufgeheizt. Wenn die Abbaurate diese Grenze überschritten hat, wird die Probe isotherm gehalten bis die Abbaurate unter 0,1 %/min gefallen ist. Anschließend wird wieder bis zum Erreichen einer Abbaurate von 0,3 %/min mit 5 K/min geheizt. Die obere Grenztemperatur betrug 350 °C.

Unter den gewählten Bedingungen kann bei H1 im Originalzustand ab einer Temperatur von rund 200 °C anhand des einsetzenden Masseverlustes eine beginnende Zersetzung der Probe festgestellt werden (Abb. 86). Weiters zeigt H1 im isothermen Haltebereich bei einer Temperatur von 221 °C eine exponentielle Massenabnahme. Die Probe hat dabei innerhalb von ca. einer Stunde rund 95 % an Substanz verloren. Dieser Masseverlust erfolgt in erster Linie durch Abspaltung von Formaldehyd, CO_2 und Wasser. Die Intensität der Abspaltung läuft dabei in Übereinstimmung mit der

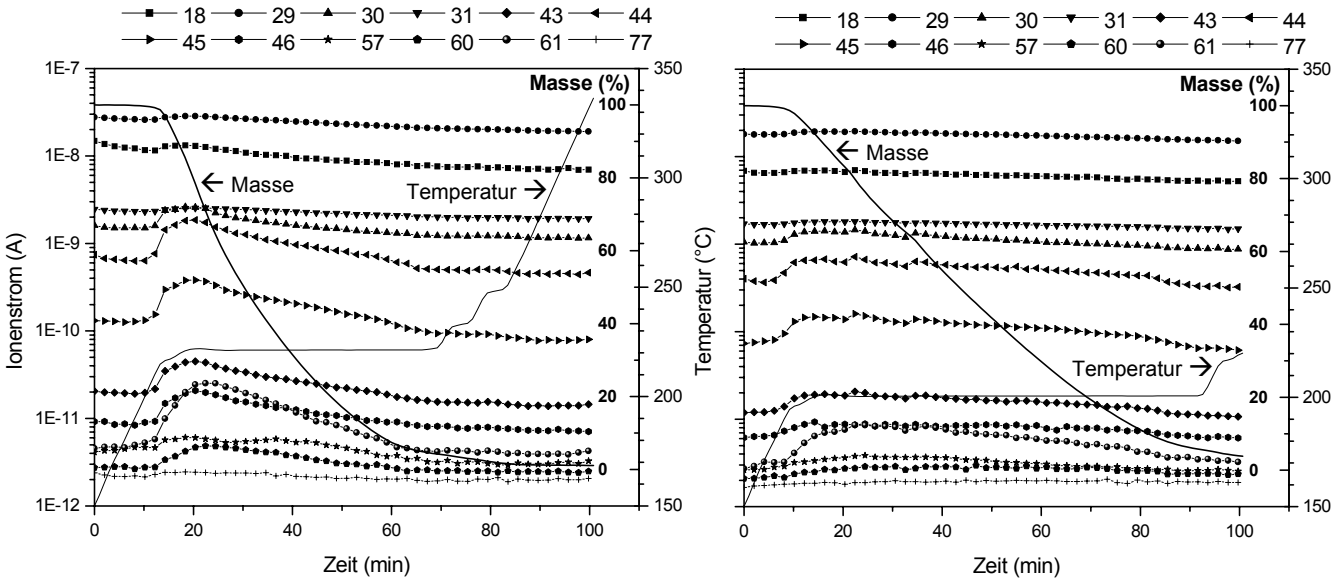


Abbildung 86: Probenkontrolliertes TG/MS-Profil von H1 Original (links) und nach 5 Wochen bei 140 °C (rechts), in Luft

Abbaurate d.h. am Zersetzungsbeginn sind die gemessenen Ionenströme stärker als gegen Ende des isothermen Abschnittes.

Das 5 Wochen bei 140 °C gelagerte H1 beginnt sich bereits im Bereich der Schmelztemperatur zu zersetzen, es erreicht ferner mit 200 °C deutlich früher die Haltetemperatur als im Originalzustand. Damit ergibt sich eine Übereinstimmung mit den dynamischen Versuchen, bei denen die T_{A3} des gealterten Werkstoffs niedriger war als im Originalzustand. Bei der niedrigeren Temperatur ergibt sich ein anderes Abbauverhalten insofern als die Massenabnahme eher linear erfolgt. Dementsprechend gering fallen auch die Signale im MS-Profil aus. Eine deutliche Intensitätsänderung gibt es nur bei *m/z* 61. Anhand von *m/z* 44 kann man noch erkennen, daß CO_2 in drei Abschnitten freigesetzt wird.

Bei C1 im Originalzustand wird die Haltetemperatur erst bei 244 °C erreicht. Dann allerdings erfolgt ein relativ rascher Werkstoffabbau, bei dem innerhalb von etwa 30 Minuten rund 98 % der Probe umgesetzt sind. Durch die hohe Abbaugeschwindigkeit werden auch im MS-Profil deutlich intensivere Signale erhalten als für das Homopolymer. Im MS-Profil zeigt sich, daß nicht alle aufgezeichneten Ionen ihre maximale Intensität zur gleichen Zeit erreichen. Während *m/z* 18, 29, 30, 43, 44, 45, 46, und 57 ihr Maximum bei ca. 25 min erreichen, liegt es für *m/z* 60 und 61 bei ca. 30 min. Für *m/z* 31 und 77 ist die Lage des Maximums infolge der geringen Intensitätsänderung nicht erkennbar.

Ähnlich wie beim Homopolymer wird auch beim Copolymer nach der thermooxydativen Alterung die Haltetemperatur früher erreicht. Mit 232 °C liegt sie aber noch deutlich über jener des Homopolymeren im Originalzustand. In der Anfangsphase des isothermen Abschnittes ist der Abbau schneller als gegen Ende, dementsprechend zeigen sich auch im MS-Profil stärkere Signale bei den einzelnen Ionenkurven zu Beginn der Massenabnahme.

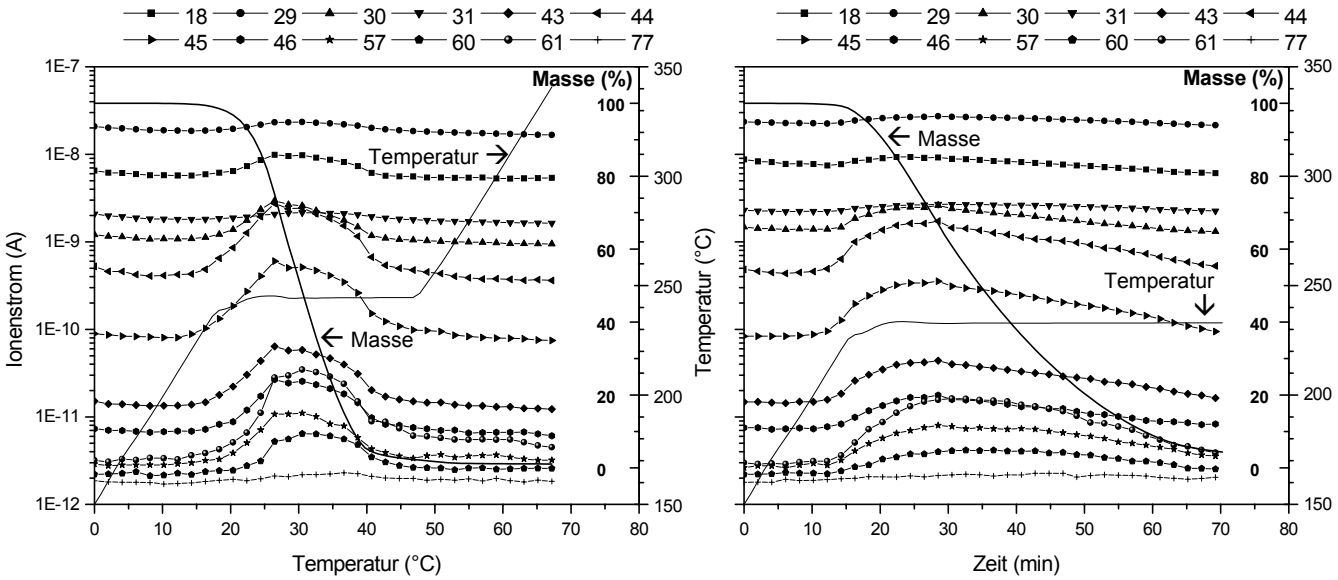


Abbildung 87: Probenkontrolliertes TG/MS-Profil von C1 Original (links) und nach 5 Wochen bei 140 °C (rechts), in Luft

D) Simultane Thermische Analyse (STA)

D.a) Stickstoffatmosphäre

Homopolymer

In den Abbildungen 88 bis 90 sind die TG-Kurven der thermischen Zersetzung des Homopolymers nach der 1. und nach der 7. Verarbeitung in den verschiedenen Alterungsstadien in Abhängigkeit von der Temperatur mit dem dazugehörigen Verlauf von ausgesuchten MS-Ionen (Wasser *m/z* 18, Formaldehyd *m/z* 30 und Kohlendioxid *m/z* 44) und die entsprechenden DTA-Kurven dargestellt. Der Abbau bei einer Heizrate von 10 K/min verläuft in der Regel zweistufig, d.h. einer ausgeprägten ersten Stufe folgt ab einem Masseverlust von ca. 85 % eine kleinere Stufe, deren Abbau deutlich langsamer verläuft. In der dazugehörigen DTA-Kurve kann man neben dem Schmelzpeak als endothermes Ereignis bei ca. 170 °C zwei exotherme Maxima bei ca. 330 °C und 390 °C erkennen, die relativ gut mit den beiden Abbaustufen in der TG-Kurve übereinstimmen. Unabhängig vom Alterungszustand und von der Anzahl der durchlaufenen Verarbeitungsschritte erfolgt die Zersetzung bis 500 °C im Gegensatz zu den Messungen mit der *TGA 2050* nicht vollständig. Es bleibt meist eine Restmasse von mehr als 5 % im Tiegel.

Aus den aufgenommenen Massenspektren wird ersichtlich, daß bei der thermischen Zersetzung in erster Linie Formaldehyd gebildet wird.

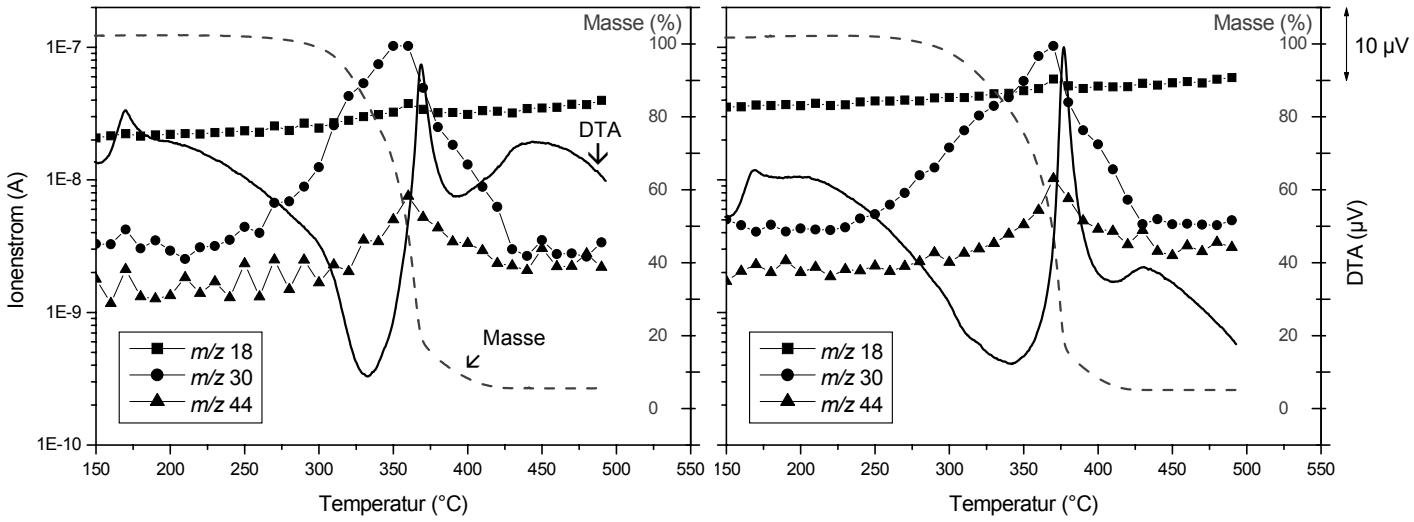


Abbildung 88: TG/DTA/MS-Profil von H1 (links) und H7 (rechts) im Originalzustand, unter N_2

Durch die Lagerung im Wärmeschrank bei 140 °C kommt es vor allem im Verlauf der $H_2C{=}O$- und CO_2-Freisetzung zu einer Veränderung (Abb. 89). Während in den MS-Ionenkurven im Originalzustand ab etwa 200 °C ein langsamer Anstieg des Ionenstromes zu verzeichnen ist, welcher erst ab etwa 270 °C eine deutliche Zunahme zeigt, kann bei den thermooxydativ gealterten Proben bereits ab 200 °C eine stetige Zunahme des Ionenstromes festgestellt werden. Ein ähnliches Bild ergibt sich für die photooxydativ gealterten Proben (Abb. 90). Allerdings zeigt sich hier bei der $H_2C{=}O$-Kurve kein kontinuierlicher Anstieg, sondern es bildet sich eine Schulter aus.

Die Proben nach der 7. Verarbeitung zeigen eine Verbreiterung des ersten exothermen Peaks im Vergleich zu jenen nach der 1. Verarbeitung. Ebenso ist eine Verbreiterung dieses Peaks durch die künstliche Alterung festzustellen. Die Lage der Maxima der beiden exothermen Peaks ändert sich allerdings nur geringfügig.

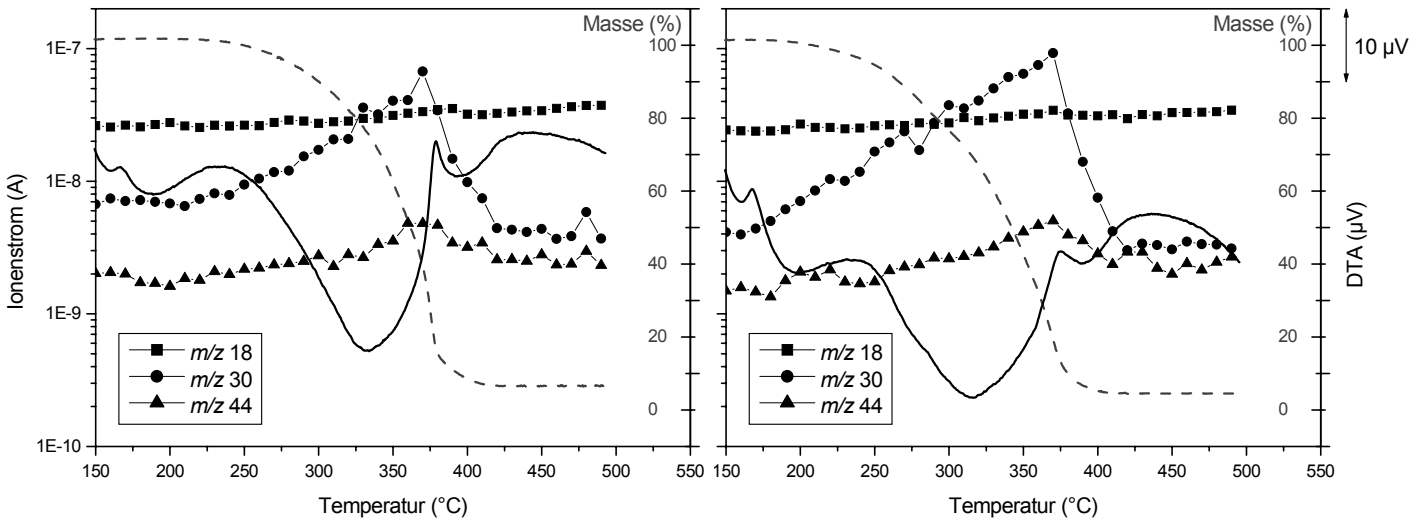


Abbildung 89: TG/DTA/MS-Profil von H1 (links) und H7 (rechts) nach 8 Wochen bei 140 °C, unter N_2.

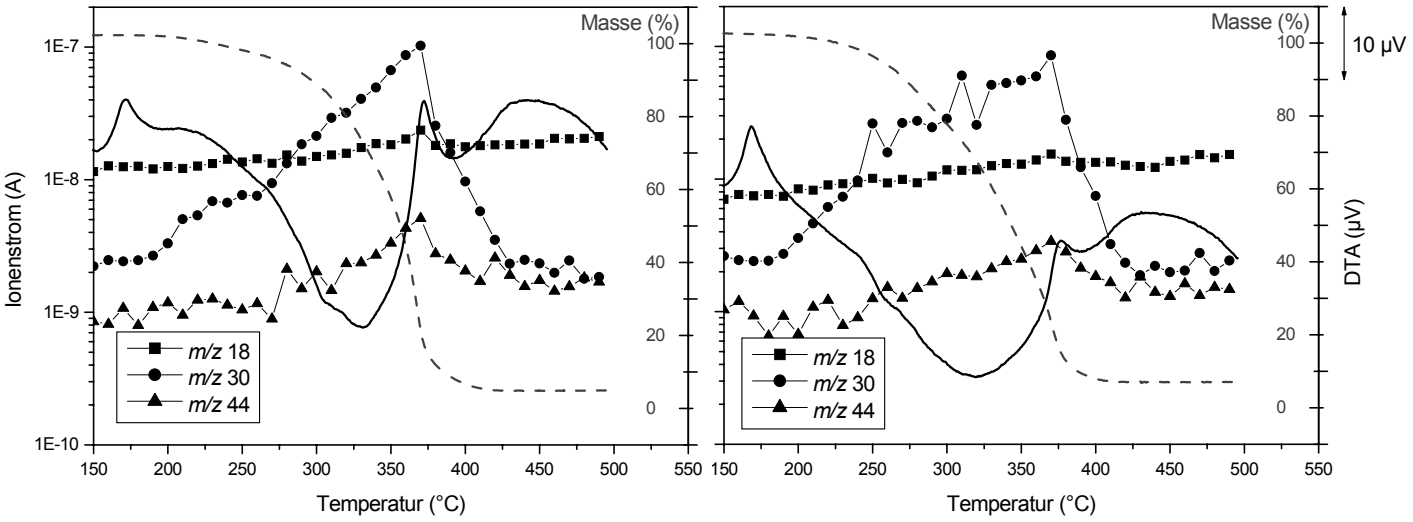


Abbildung 90: TG/DTA/MS-Profil von H1 (links) und H7 (rechts) nach 1a ME Xe, unter N_2

Copolymer

Im in N_2-Atmosphäre aufgenommenen TG/DTA/MS-Profil des Copolymers in den verschiedenen Verarbeitungs- und Alterungszuständen zeigen sich im Vergleich mit dem Homopolymer einige Unterschiede. Zunächst kann man anhand der TG-Kurve sehen, daß der thermische Abbau in einer Stufe erfolgt, wobei auch hier wieder am Ende der Messung bei 500 °C deutlich mehr Restmasse übrigbleibt als bei den Messungen mit der *TGA 2050*. Weiters kann man erkennen, daß der Formaldehydpeak an der Spitze relativ breit bleibt. In der DTA-Kurve erhält man nach dem Schmelzpeak bei ca. 160°C nur mehr einen breiten exothermen Peak mit einem Maximum bei etwa 340 °C. Wie bereits beim Homopolymer zeigt sich auch beim Copolymer, daß der thermische Abbau hauptsächlich zur Bildung von Formaldehyd führt (Abb. 91).

Sowohl die thermooxydativ (Abb. 92) als auch die photooxydativ (Abb. 93) gealterten Proben zeigen nur relativ geringfügige Änderungen im TG/DTA/MS-Profil. Im Hinblick auf die Mehrfachverabeitung kann man bei den Proben nach der 7. Verarbeitung ähnlich wie beim Homopolymer eine Verbreiterung des exothermen Peaks in der DTA feststellen.

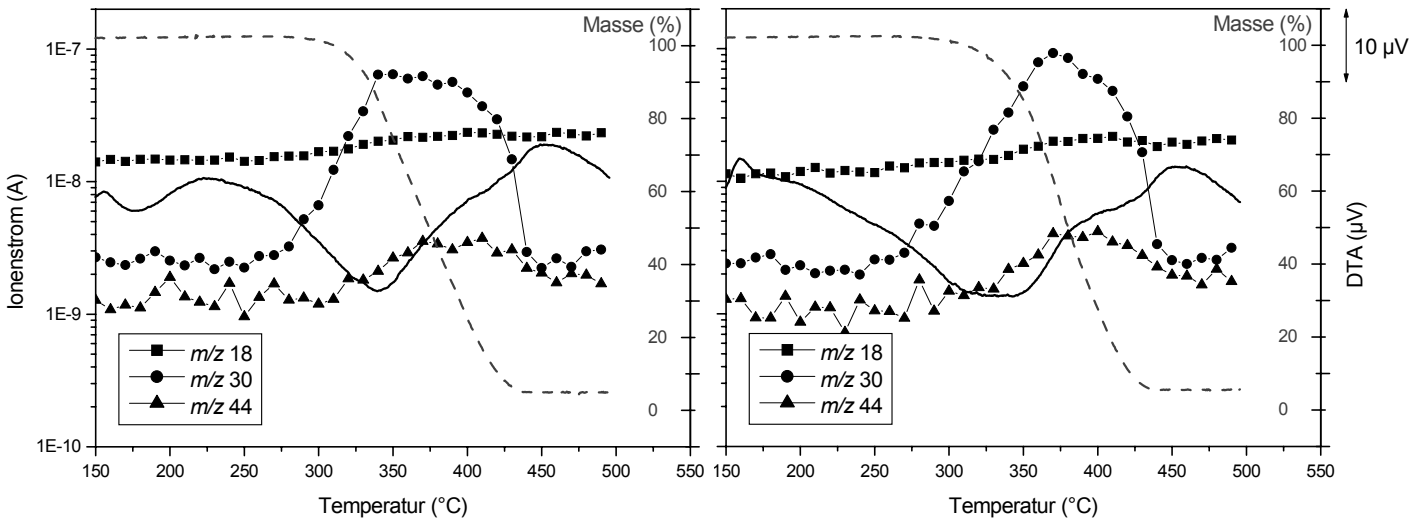


Abbildung 91: TG/DTA/MS-Profil von C1 (links) und C7 (rechts) im Originalzustand, unter N_2

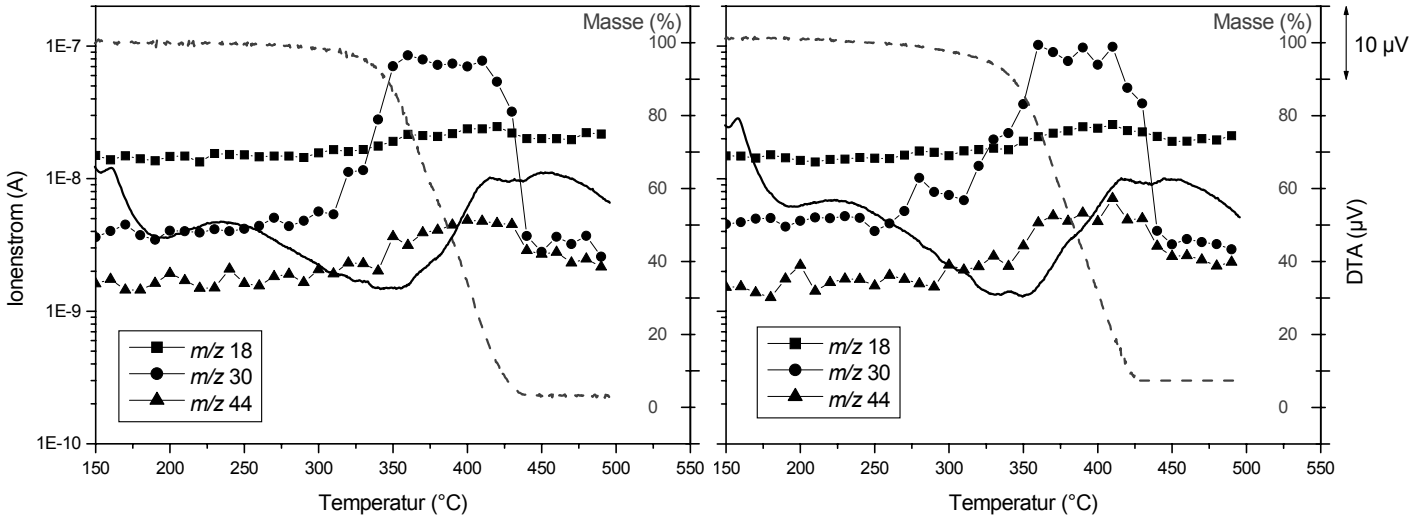


Abbildung 92: TG/DTA/MS-Profil von C1 (links) und C7 (rechts) nach 8 Wochen bei 140 °C, unter N_2

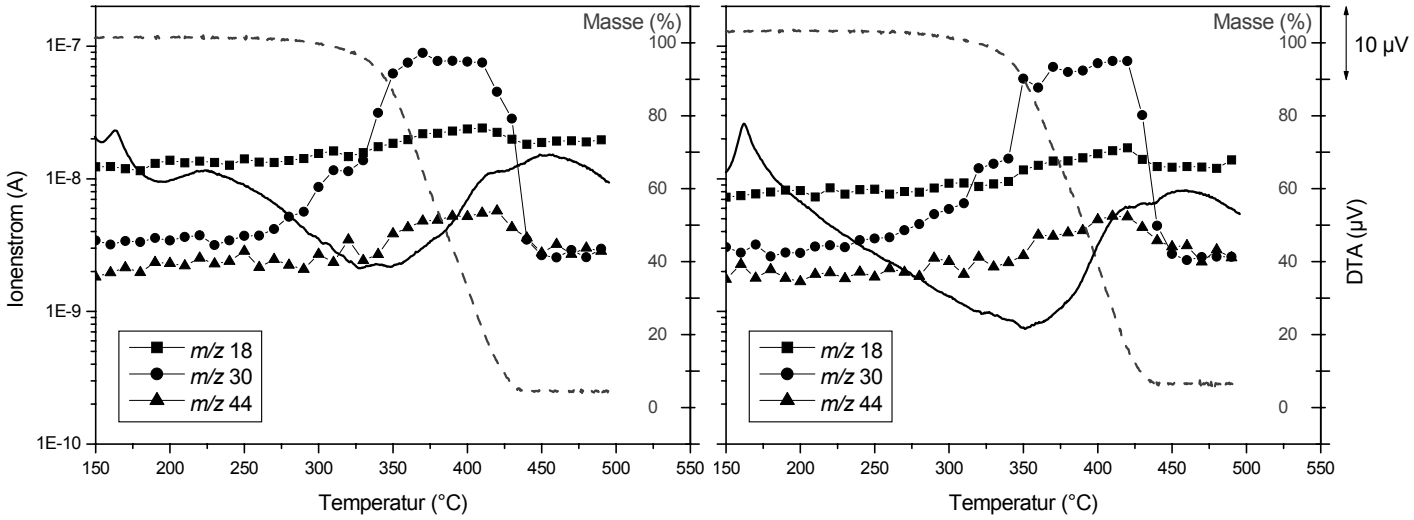


Abbildung 93: TG/DTA/MS-Profil von C1 (links) und C7 (rechts) nach 1aME Xe, unter N_2

Eingefärbtes Copolymer ohne und mit 20 % Rezyklat

Die Gegenüberstellung des Werkstoffs ohne und mit Rezyklat im Originalzustand (Abb. 94) zeigt am Verlauf des TG/DTA/MS-Profils, daß kein Einfluß des Rezyklatanteils auf das thermische Abbauverhalten zu erkennen ist. Ebenso erfährt das TG/DTA/MS-Profil keine wesentliche Änderung durch die fünfwöchige Lagerung bei 140 °C (Abb. 95). An den Ionenstromkurven wird ersichtlich, daß auch hier beim thermischen Abbau die Emission von $H_2C{=}O$ dominiert.

Die zum thermischen Abbau gehörende DTA-Kurve ist nicht eindeutig interpretierbar: Sie zeigt neben dem endothermen Schmelzpeak bei ca. 160 °C entweder 2 gut von einander abgegrenzte exotherme Peaks oder 2 exotherme Peaks, welche durch einen endothermen Peak getrennt werden. In letzterem Fall ist die Lage des endothermen Peaks annähernd deckungsgleich mit dem Maximum in der $H_2C{=}O$- bzw. CO_2-Emission und der DTG-Kurve.

Von den eingefärbten Lautsprechergittern ohne und mit Rezyklat lagen zum Zeitpunkt der Messungen am GSF noch keine photooxydativ gealterten Proben vor, ebenso war die achtwöchige Lagerung im Wärmeschrank noch nicht abgeschlossen. Deshalb können zu diesen Zuständen keine Meßergebnisse mit der simultanen thermischen Analyse präsentiert werden.

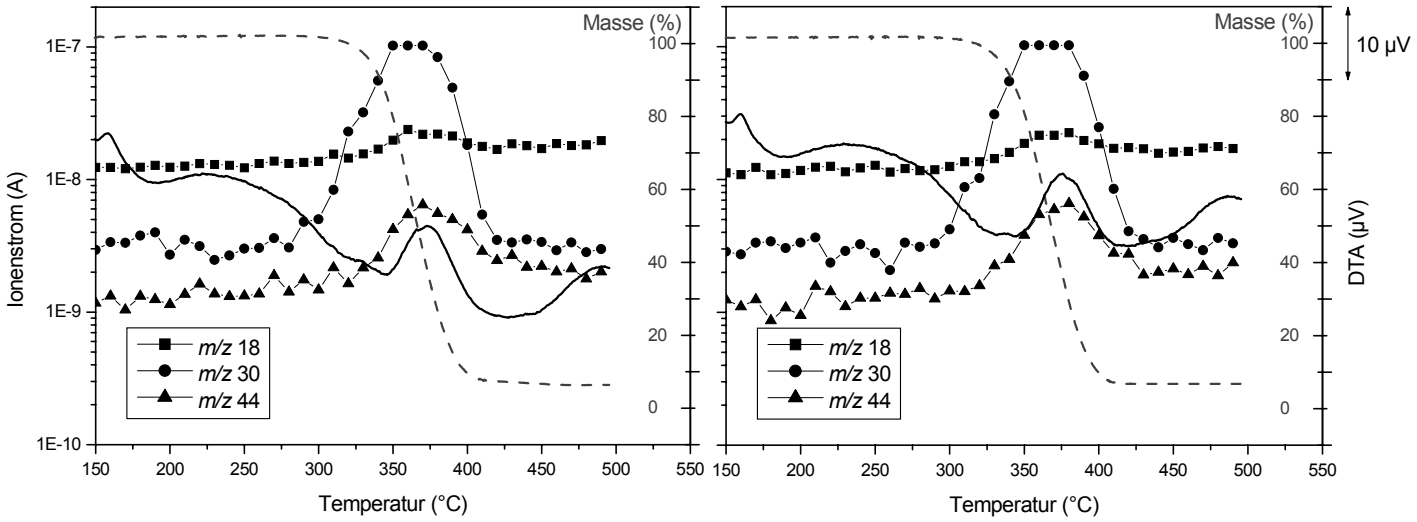


Abbildung 94: TG/DTA/MS-Profil von GR0 (links) und GR20 (rechts) im Originalzustand, unter N_2

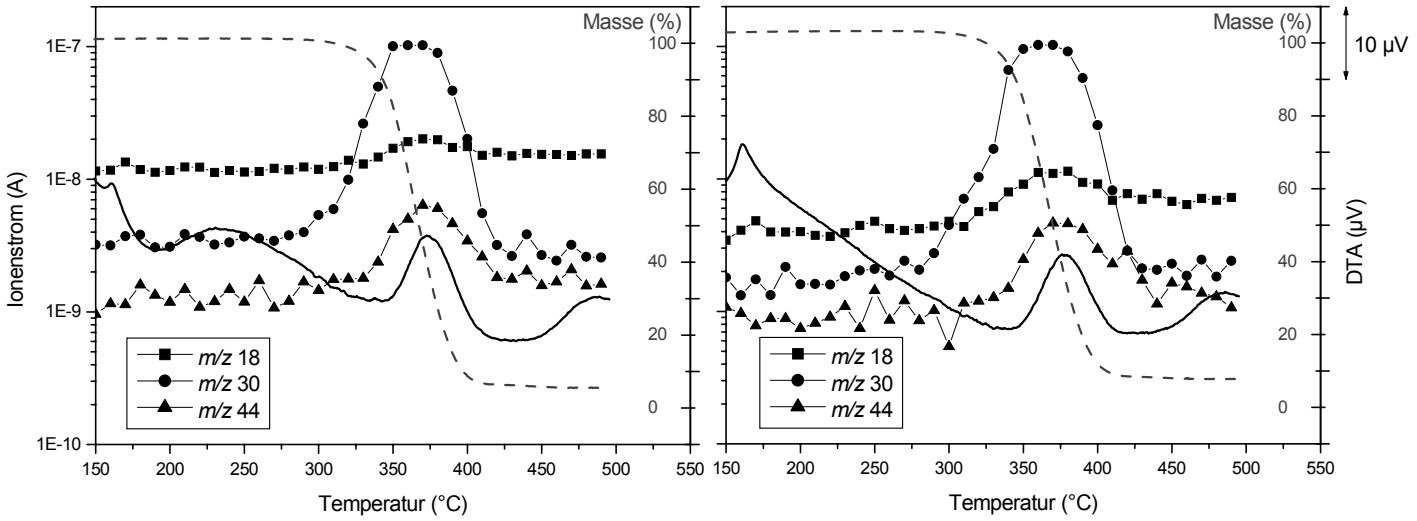


Abbildung 95: TG/DTA/MS-Profil von GR0 (links) und GR20 (rechts) nach 5 Wochen bei 140 °C, unter N_2

D.a) Luftatmosphäre

Homopolymer

Die simultane thermische Analyse des Homopolymers in Luft zeigt im Gegensatz zu den Ergebnissen in Stickstoff nur mehr einen einstufigen Abbau, welcher durch eine exotherme Reaktion gekennzeichnet ist (Abb. 96 bis 98). Der Verlauf der DTA-Kurve korreliert sehr gut mit der Emission von Wasser und Kohlendioxid. In der DTA-Kurve kann man den Schmelzpeak als endothermes Ereignis bei ca. 170 °C erkennen, die anschließende thermooxydative Zersetzung zeichnet sich durch einen exothermen Verlauf ab. Die Ionenstromkurven zeigen, daß neben Formaldehyd Wasser und Kohlendioxid gebildet werden. Die Intensitäten der letzteren beiden sind in Luft deutlich stärker ausgebildet als unter Stickstoff. Die Intensität der gemessenen Ströme liegt zwar teilweise außerhalb des eingestellten Meßbereiches, aber zu Vergleichszwecken sollten die Parameter der Messungen unter Stickstoff auch in Luft beibehalten werden.

Durch die künstliche thermo- und photooxydative Alterung kommt es zur Ausbildung einer Schulter im Bereich von ca. 240 °C, was in der DTA-Kurve am deutlichsten zu erkennen ist.

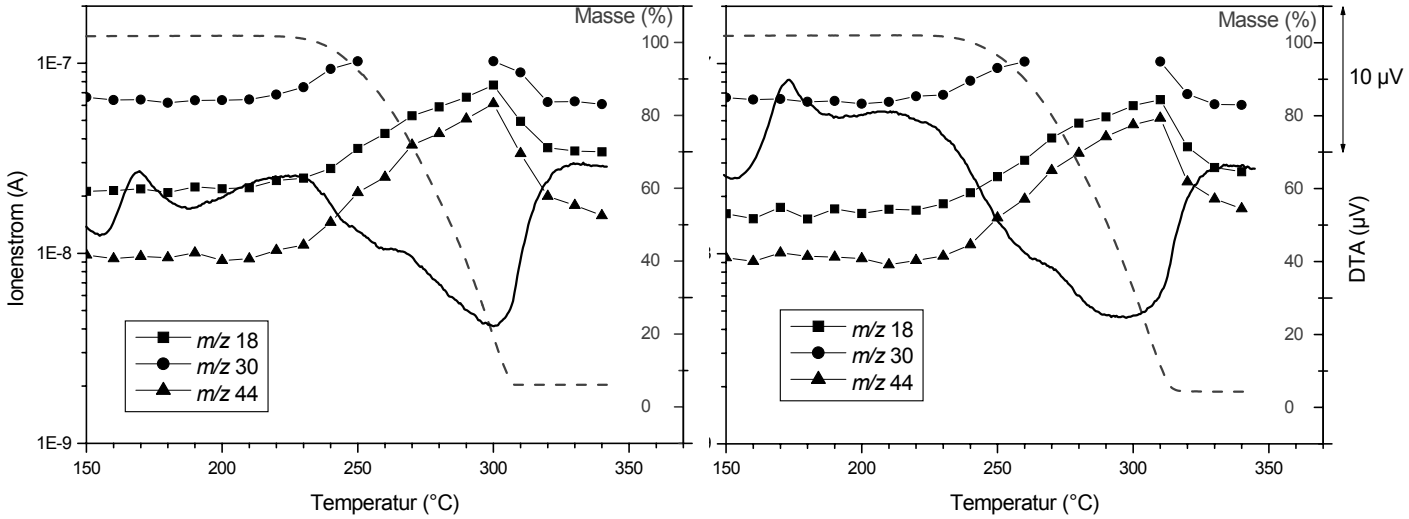


Abbildung 96: TG/DTA/MS-Profil von H1 (links) und H7 (rechts) im Originalzustand, in Luft

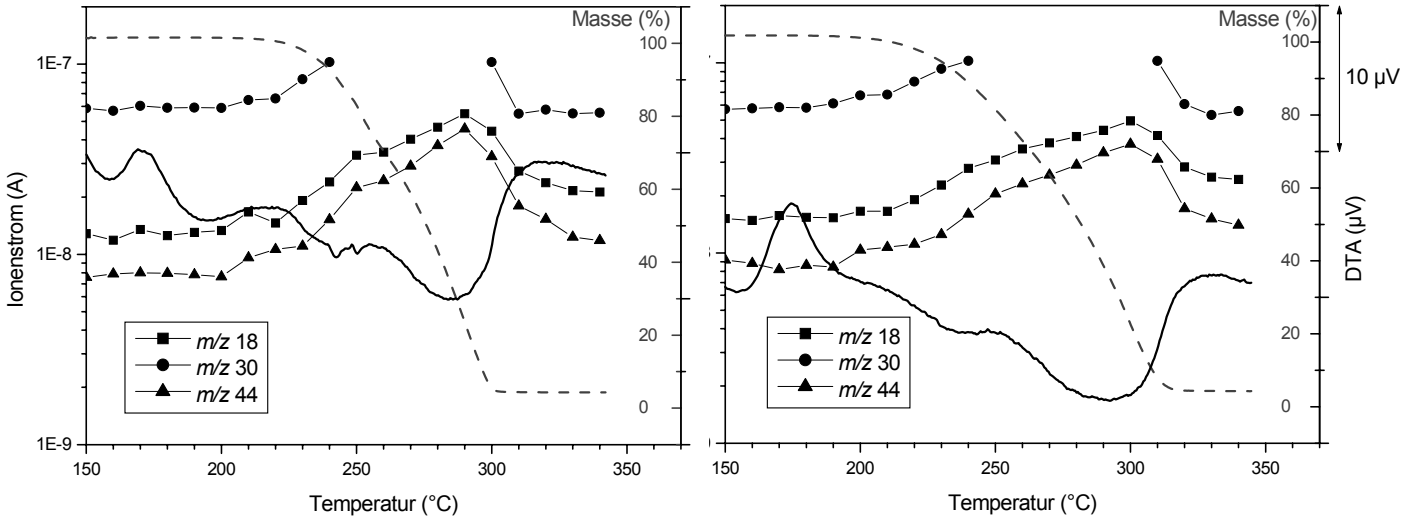


Abbildung 97: TG/DTA/MS-Profil von H1 (links) und H7 (rechts) nach 8 Wochen bei 140°C, in Luft

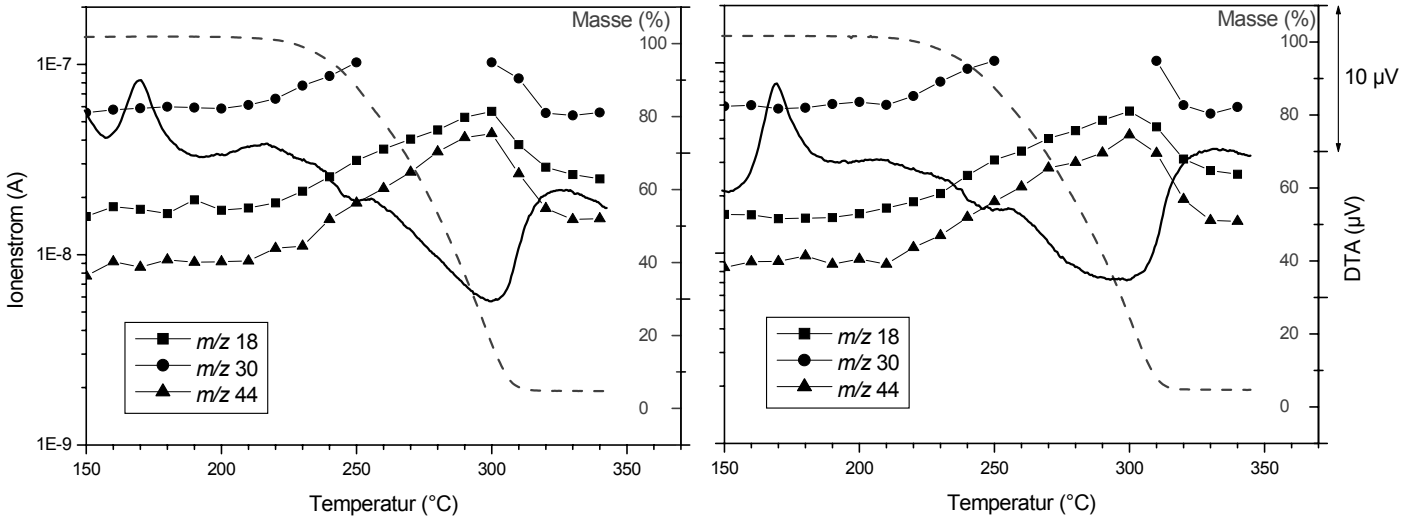


Abbildung 98: TG/DTA/MS-Profil von H1 (links) und H7 (rechts) nach 1aXeME, in Luft

Copolymer

Der thermooxydative Abbau des Copolymers verläuft in Luft in ebenfalls einer einzigen Stufe wie anhand der TG-Kurven in den Abbildungen 99 bis 101 deutlich wird. Im Gegensatz zum Homopolymer zeigt sich jedoch ein anderer Verlauf in der TG-Kurve bzw. in den dazugehörigen Emissionskurven von Wasser und Kohlendioxid. Beim Homopolymer kommt es nach dem Einsetzen des thermooxydativen Abbaus zu einem allmählichen Anstieg in den Ionenstromkurven bis zum Erreichen des Maximums, anschließend erfolgt ein relativ rascher Abfall, sodaß sich ein asymmetrischer Kurvenverlauf ergibt. Beim Copolymer hingegen zeichnet sich ein annähernd symmetrischer Kurvenverlauf ab.

Anhand der DTA-Kurven kann man allerdings erkennen, daß der Abbau trotz des symmetrischen TG-Kurvenverlaufes in unterschiedlichen Phasen erfolgt. In der Anfangsphase ist er zunächst exotherm, während er anschließend im Bereich um 280 °C einen endothermen Peak ausbildet, der mit den Maxima der Ionenstromkurven für *m/z* 18 und *m/z* 44 zusammenfällt. Durch die künstliche Alterung zeichnet sich ein Verschwinden des exothermen Peaks der Anfangsphase ab, dafür wird der endotherme Peak umso stärker.

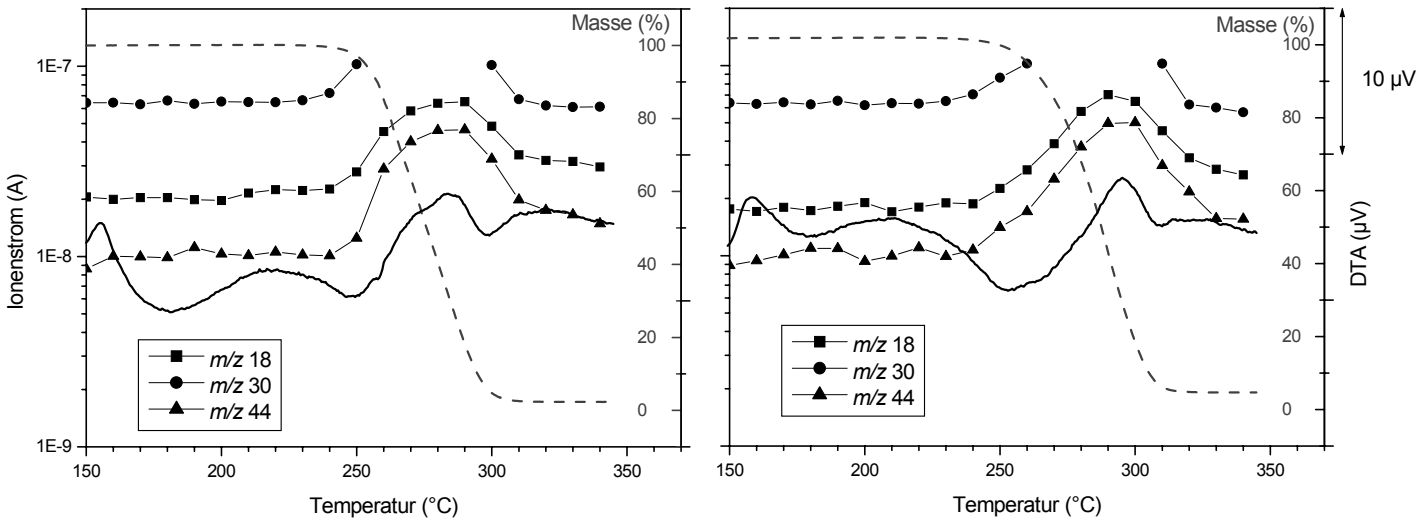


Abbildung 99: TG/DTA/MS-Profil von C1 (links) und C7 (rechts) im Originalzustand, in Luft

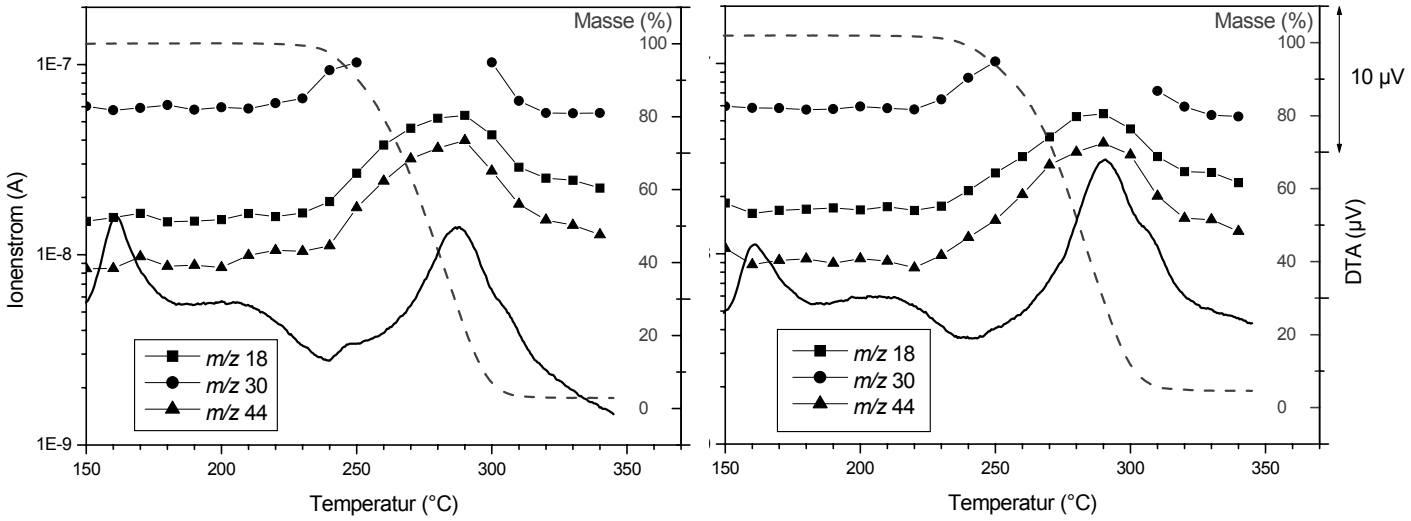


Abbildung 100: TG/DTA/MS-Profil von C1 (links) und C7 (rechts) nach 8 Wochen bei 140°C, in Luft

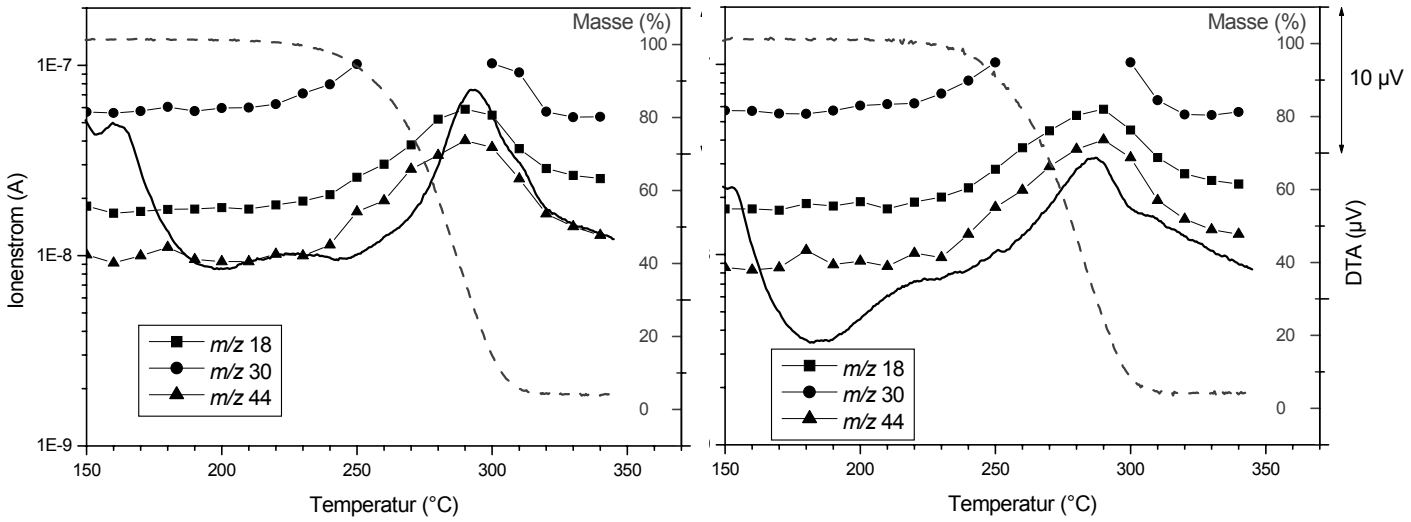


Abbildung 101: TG/DTA/MS-Profil von C1 (links) und C7 (rechts) nach 1aXeME, in Luft

Eingefärbtes Copolymer ohne und mit 20 %Rezyklat

Die Einfärbung des Copolymers ergibt kein unterschiedliches Abbauverhalten (Abb. 102) im Vergleich zum nicht eingefärbten Copolymer (Abb. 94). Der Abbau verläuft in einer einzigen Stufe. Auch der Zusatz von Rezyklat ändert nichts am Zersetzungsverhalten. Bei der thermooxydativen Zersetzung werden in erster Linie Formaldehyd, Wasser und Kohlendioxid gebildet. Daneben entstehen noch andere Verbindungen, allerdings in deutlich geringerem Ausmaß, sodaß aus Gründen der Übersichtlichkeit wieder auf deren Darstellung in den Abbildungen verzichtet wurde. Der Verlauf der DTA-Kurven läßt abermals einigen Spielraum in der Interpretation zu. Nach dem Aufschmelzen der Probe scheint es zunächst im Temperaturbereich von ca. 190 °C bis zum Einsetzen des Masseverlustes bei etwa 250 °C zu einem endothermen Prozeß zu kommen, welcher allerdings kontinuierlich in einen Exothermen übergeht. Ab einem Masseverlust von rund 15 % (bei 275 °C) verlangsamt sich die exotherme Reaktion bis zu einer Massenabnahme von ca. 45 % (bei 295 °C) um dann bis zum Ende der Messung wieder stärker zu werden.

Nach einer Lagerung von 5 Wochen bei 140 °C sind in den jeweiligen TG- und MS-Kurven (Abb. 103) im Vergleich zum Ausgangszustand keine Änderungen festzustellen. In der DTA-Kurve des POMs mit Rezyklat zeichnet sich eine kleine Schulter bei 250 °C ab. Ob der Kurvenverlauf im Bereich zwischen 180 °C und 250 °C bei dem Werkstoff ohne Rezyklat relevant ist oder als Ausreißer zu sehen ist, kann nicht gesagt werden, da keine Wiederholungsmessungen durchgeführt wurden.

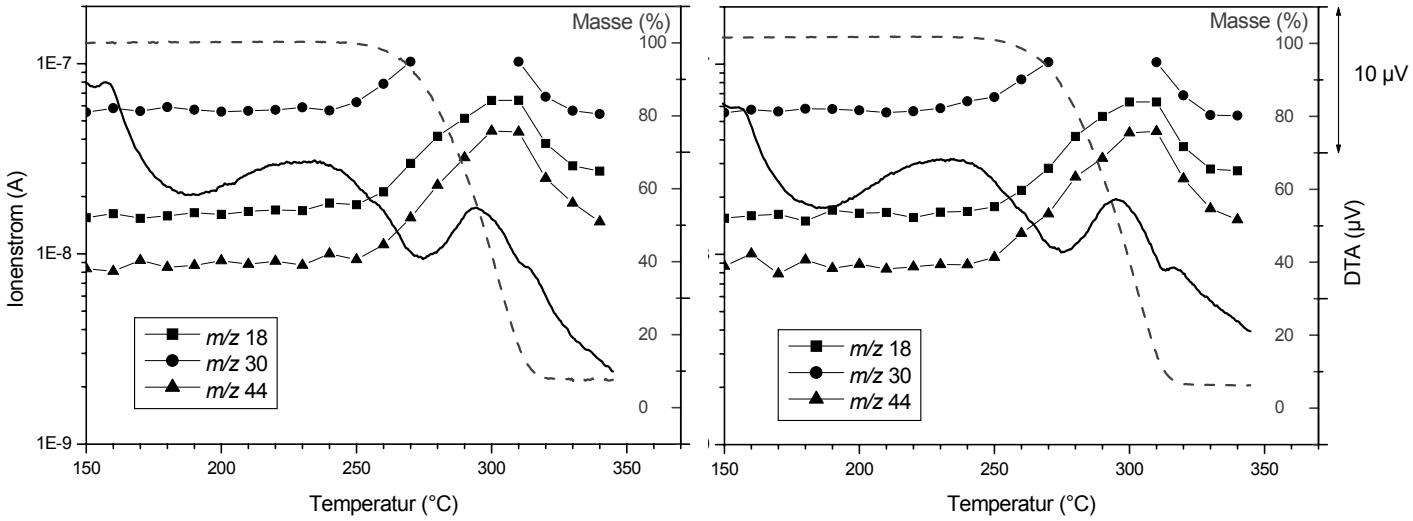


Abbildung 102: TG/DTA/MS-Profil von GR0 (links) und GR20 (rechts) im Originalzustand, in Luft

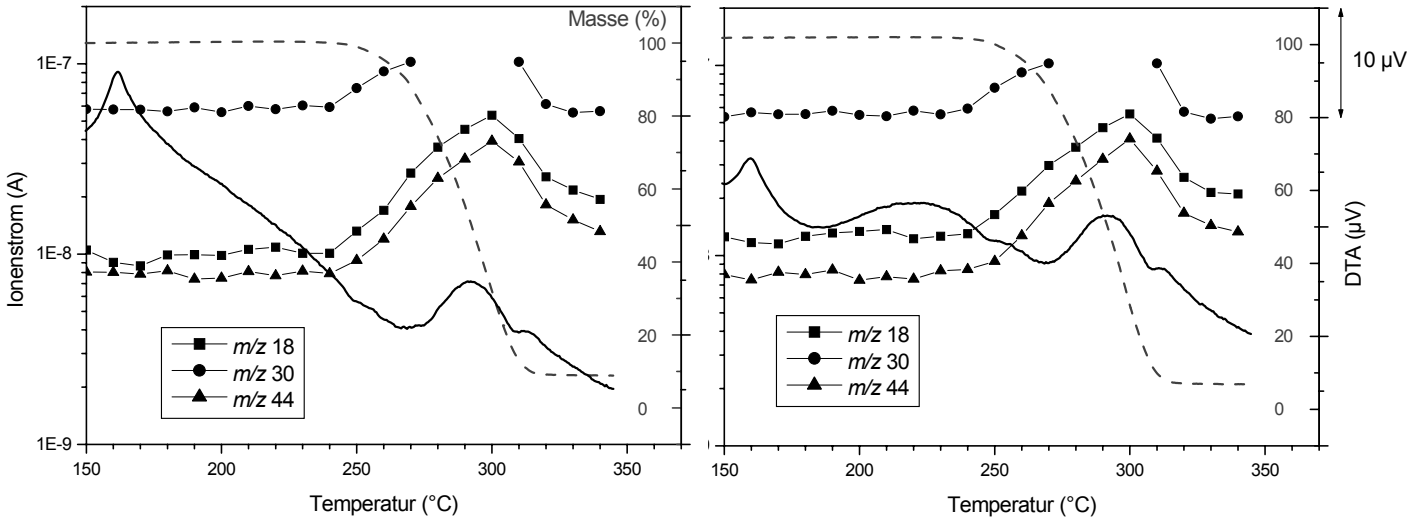


Abbildung 103: TG/DTA/MS-Profil von GR0 (links) und GR20 (rechts) nach 5 Wochen bei 140 °C, in Luft

6.6 Aktivierungsenergie

Durch eine Darstellung von $\lg \beta = f(1/T)$ für die im Kapitel 5.8 (Seite 30) angegebenen Zersetzungsgrade erhält man ein sogenanntes Arrhenius-Diagramm. Die lineare Regression der 5 Datenpunkte eines jeweiligen Zersetzungsgrades ergab im schlechtesten Fall einen Korrelationskoeffizienten von -0,834 bei einem Zersetzungsgrad von 0,1 %, bei dem die Streuung in der Regel aber relativ groß ist. Im Idealfall ergab sich ein Korrelationskoeffizient von -1,000, sodaß in jedem Fall ein Abbaumechanismus nach einem Gesetz 1. Ordnung angenommen werden kann. Es wurde unter dieser Voraussetzung die Methode von Flynn und Wall [131] zur Berechnung der Aktivierungsenergie angewendet. Der Verlauf der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit vom Zersetzungsgrad der Probe ist in den folgenden Abbildungen 104 bis 106 dargestellt.

Unter Stickstoffatmosphäre steigt die Aktivierungsenergie bei den ungefärbten Proben (Abb. 104) zumeist bis zu einem Zersetzungsgrad von 10 % relativ rasch an. Anschließend kommt es in einigen Fällen noch zu einer leichten Zunahme bzw. auch Abnahme. Die Aktivierungsenergie des Copolymers ist bei einem gleichen Zersetzungsgrad größer als jene des Homopolymers. Ebenso ist die Schwankungsbreite beim Copolymer stärker ausgeprägt. Bei den eingefärbten Proben (Abb. 106 oben) zeigt sich bis zu einem Zersetzungsgrad von 20 % eine Zunahme der Aktivierungsenergie, danach nimmt sie wieder kontinuierlich mit steigendem Zersetzungsgrad bis ca. 95 % ab.

In Luftatmosphäre steigt die Aktivierungsenergie bis ca. 5 % an (Abb. 105 und 106 unten). Sie erreicht bei einem Zersetzungsgrad zwischen 40 % bis 60 % ihr Minimum, anschließend zeigt sich ein neuerlicher Anstieg. Ähnlich wie in Stickstoffatmosphäre ergibt sich im Allgemeinen für das Copolymer eine größere Aktivierungsenergie. Ferner ist auch die Schwankungsbreite wieder stärker.

Es kann aus den Darstellungen allerdings keine eindeutige Tendenz in der Entwicklung der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der Verarbeitungssituation oder dem Alterungszustand abgeleitet werden.

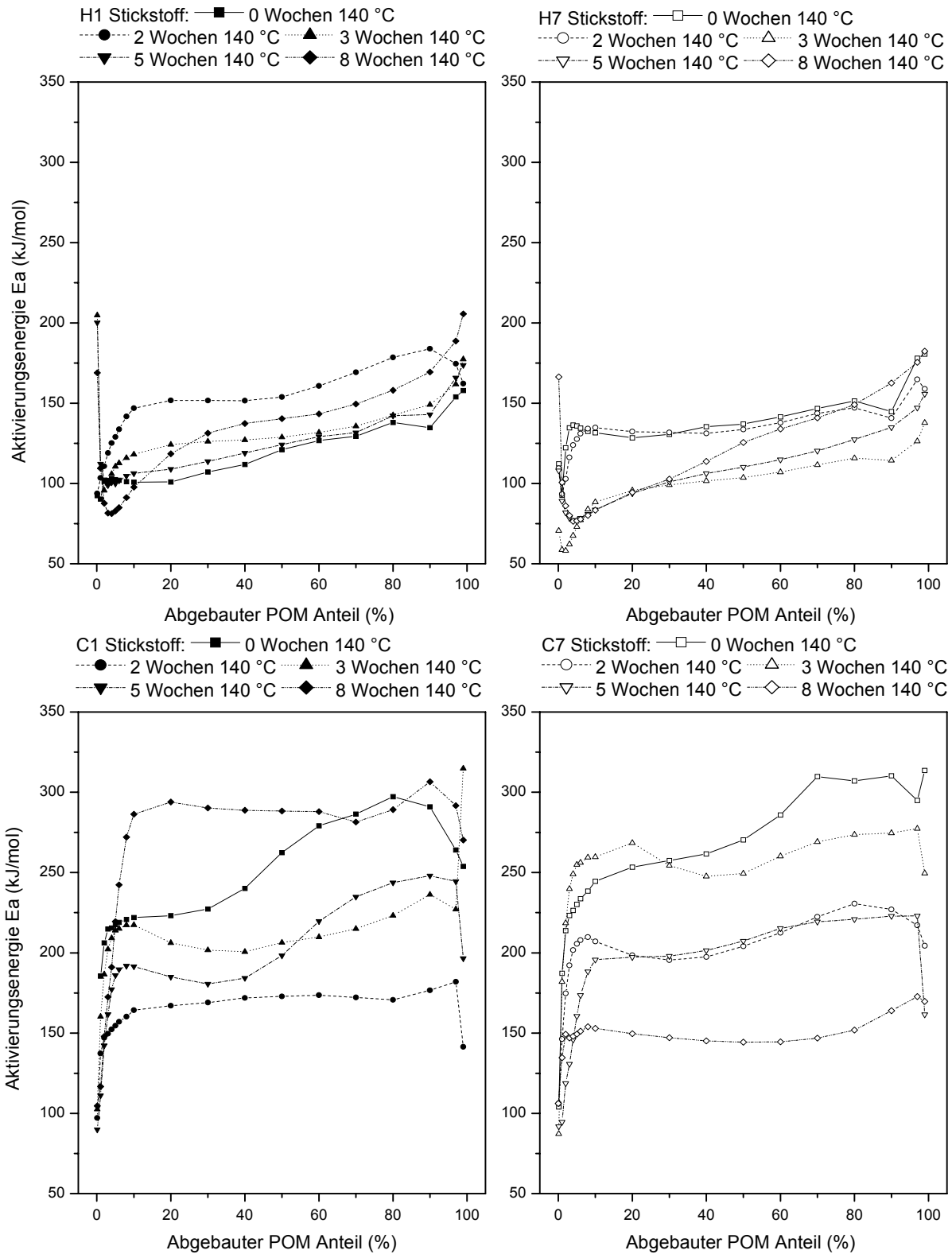


Abbildung 104: Aktivierungsenergie unter Stickstoff in Abhängigkeit vom Zersetzungsgrad. Dargestellt ist der Verlauf der Aktivierungsenergie der unterschiedlichen Alterungs- und Verarbeitungszustände.

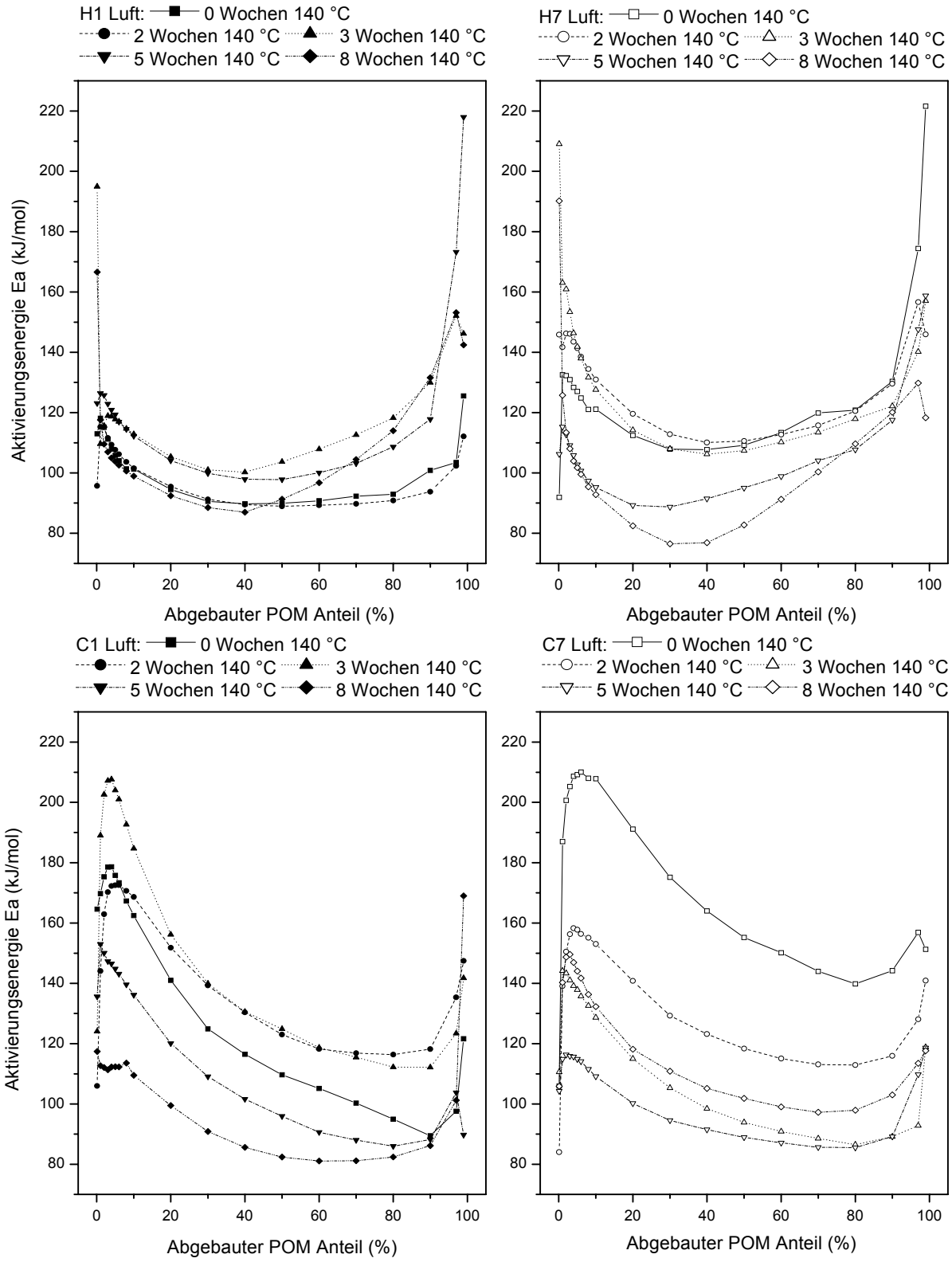


Abbildung 105: Aktivierungsenergie in Luft in Abhängigkeit vom Zersetzungsgrad. Dargestellt ist der Verlauf der Aktivierungsenergie der unterschiedlichen Alterungs- und Verarbeitungszustände.

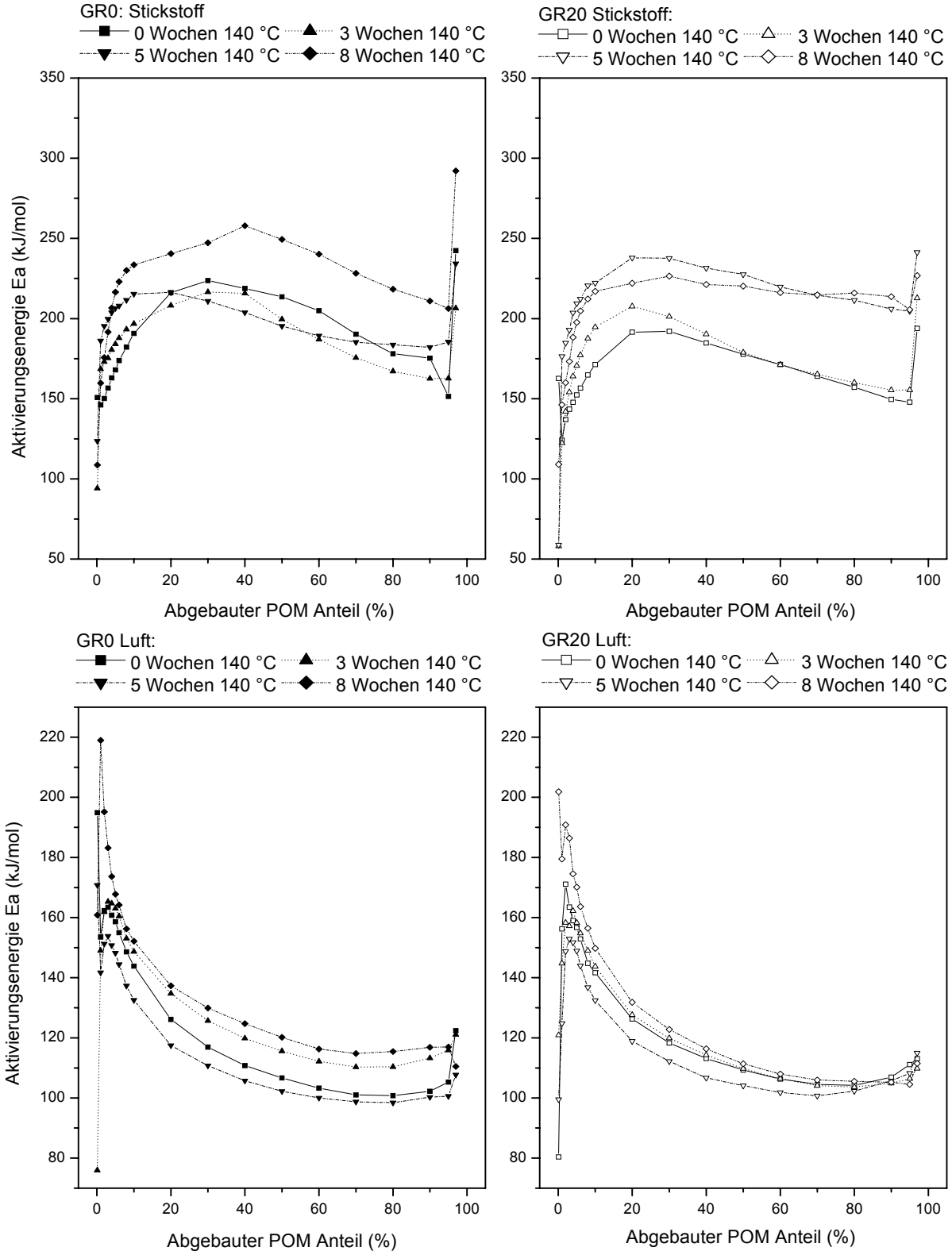


Abbildung 106: Aktivierungsenergie unter Stickstoff (oben) und in Luft (unten) in Abhängigkeit vom Zersetzungsgrad. Dargestellt ist der Verlauf der Aktivierungsenergie der unterschiedlichen Alterungs- und Verarbeitungszustände.

7 Diskussion

Über die eigentliche Natur des durch Wärme induzierten Abbaumechanismus von Polyformaldehyd (PFA) bzw. POM ist in der Literatur keine Einigkeit zu finden. Einige Autoren [28, 37, 43, 76] gehen von einem radikalischen Mechanismus aus, während andere wieder eher für einen ionisch katalysierten oder molekularen [69, 74, 75] plädieren. Es hat sich aber auch gezeigt, daß bei dem Copolymer die Menge und Verteilung der Copolymereinheiten in der Polymerkette die Wärmestabilität beeinflussen [44]. Einschränkend sei allerdings darauf hingewiesen, daß die Erkenntnisse meistens an relativ reinen im Labor synthetisierten Polymeren erzielt wurden. Neben den geschilderten Abbaureaktionen werden aber auch Kombinationen mehrerer Mechanismen, die für die Zersetzung des Werkstoffes verantwortlich sind, angenommen [11, 12, 33]. Letzteres ist sicherlich auch beim Einsatz des Werkstoffes in der Praxis der Fall.

Bei der folgenden Betrachtung der DSC- und TGA- Ergebnisse sei nochmals auf die unterschiedliche Probenentnahme aufgrund der verschiedenen Abmessungen bei den Schulterstäben und den Lautsprechergittern hingewiesen. Es handelt sich bei den künstlich gealterten Proben, sofern nichts anders angegeben ist, bei den Schulterstäben in erster Linie um Probenmaterial aus der sichtbar geschädigten Schicht, während bei den Lautsprechergittern angesichts der Bauteilgeometrie und der geringen Dicke von < 2 mm die gesamte Wandstärke herangezogen worden ist.

7.1 Einfluß der Mehrfachverarbeitung

Bei der visuellen Beurteilung der einzelnen Prüfstäbe nach der 1. und nach der 7. Verarbeitung waren weder Farbunterschiede noch ein Glanzverlust oder eine andere optische Beeinträchtigung der Oberfläche festzustellen. Sowohl bei dem Homopolymer als auch beim Copolymer erhält man nach der 1. bzw. 7. Verarbeitung einen weißlich opaken Prüfstab mit einer glatten und glänzenden Oberfläche. Unter den gegebenen Bedingungen (Verwendung der gleichen POM Type, Vermeidung von externer Verunreinigung beim Lagern und Zerkleinern der Schulterstäbe, etc.) ist eine Beeinträchtigung des optischen Erscheinungsbildes selbst durch eine siebenfache Verarbeitung des Werkstoffes nicht gegeben.

7.1.1 DSC

In den mit Hilfe der DSC ermittelten Ergebnissen zeigt sich prinzipiell kein Unterschied im Kurvenverlauf zwischen Proben, die von einem lediglich einfach verarbeiteten Schulterstab entnommen wurden und jenen, die von einem siebenfach verarbeiteten Material stammen. Die Proben sind damit weder anhand der Lage von T_S bzw. T_K noch durch die entsprechende Schmelzenthalpie bzw. den Kristallinitätsgrad zu unterscheiden. Daraus folgt, daß die mechanische Beanspruchung bei der Zerkleinerung und bei der Verarbeitung zwar zu einem Zerreißen von einzelnen Molekülketten führt, aber es entstehen offensichtlich selbst nach sieben Mahl- und Verarbeitungsdurchgängen nicht genügend kurze Ketten, um eine merkliche Änderung im Schmelz- und Kristallisationsverhalten zu bewirken.

7.1.2 DSC-OIt

Die Auswertung der DSC-OIt ergab, daß es einen Unterschied in der thermooxydativen Stabilität zwischen noch nicht verarbeitetem Material (Granulat) und jenem aus den Prüfstäben gibt, da die Peakmaximum-Zeiten bei dem verarbeiteten Material infolge des Stabilisatorverbrauchs geringer sind (Abb. 15 und 16 Seite 41). Es kann deshalb vermutet werden, daß im Zuge der ersten

Verarbeitung einerseits eine bessere Durchmischung der POM-Molekülketten mit dem Stabilisatorsystem erfolgt und, daß andererseits der Stabilisator selbst bereits in Aktion tritt, um bei der Herstellung durch instabile Kettenenden entstandene Radikale abzufangen. Während der eigentlichen Verarbeitung ist die Sauerstoffkonzentration im Spritzgußzylinder üblicherweise relativ gering, sodaß hier in erster Linie mit einem mechanischen Abbau und weniger mit einem thermooxydativen Abbau zu rechnen ist [107]. Die Ergebnisse der OIt-Messungen bestätigen diese Annahme insofern, als zwischen Material aus einem einfach und einem siebenfach verarbeitetem Schulterstab sowohl beim Homopolymer als auch beim Copolymer keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden können. Die ermittelten Zeitdifferenzen bewegen sich innerhalb der Standardabweichung. Damit kann neben der konven-tionellen DSC auch mit der OIt-Methode ein Einfluß der Mehrfachverarbeitung auf die thermischen Eigenschaften nicht festgestellt werden. Vergleichsdaten zu DSC-OIt-Messungen an POM waren in der gängigen Literatur nicht zu finden.

Bei den DSC-OIt-Messungen zeigt sich auch die unterschiedliche thermische Stabilität von Homo- und Copolymer (Abb. 14 Seite 40) infolge der statistisch im Copolymer verteilten -C-C-Bindungen. Bei den Copolymeren sind durch die Blockierung der Depolymerisationreaktion an benachbarten -C-C-Bindungen mehr Kettenspaltungen zum Abbau der einzelnen Polymerketten notwendig. Ebenso wird auch die Wirkung von Sekundärprodukten der Autooxydation gebremst, da durch die geringer freiwerdende Formaldehydmenge auch beispielsweise weniger Ameisensäure, die ebenfalls die Abbaureaktion beschleunigt, gebildet wird. Infolge dessen ist der Fortschritt der endothermen Depolymerisation unter den selben Bedingungen langsamer als beim Homopolymer. Dies wird an dem breiteren und niedrigeren Peak der Copolymere deutlich.

7.1.3 TGA

Die Ergebnisse der TGA haben prinzipiell gezeigt, daß der Zersetzungsvorgang, unabhängig davon, ob es sich um ein Homo- oder Copolymer handelt, in der Gegenwart von Sauerstoff deutlich schneller abläuft als in einer inerten Atmosphäre (vergl. beispielsweise Abb. 19 Seite 45 und Abb. 41 Seite 59). Sowohl der Anfang des Masseverlustes als auch das Ende sind in Luft bei niedrigeren Temperaturen zu finden als unter Stickstoff. Der in Gegenwart von Sauerstoff rascher ablaufende Abbauprozeß wird auch von anderen Autoren in Veröffentlichungen über Polyformaldehyd (dem POM mit OH-Endgruppen, abgekürzt PFA, fallweise auch als POM-Diol bezeichnet), acetyliertes Polyoxymethylen (auch als POM-Diacetat bezeichnet) oder Copolymerisaten [12, 41, 60, 67, 77] bestätigt.

Die bekannte Tatsache, daß die thermische bzw. thermooxydative Stabilität des Copolymers aufgrund der statistisch in die Polymerkette eingebauten benachbarten -C-C-Bindungen größer als jene des Homopolymers ist [19], spiegelt sich neben der DSC-OIt auch in den TGA-Meßergebnissen wider (vergl. Abb. 76 Seite 79 und Abb. 80 Seite 81).

Weiters ist der Abbau der Proben, sofern keine Farb- und/oder Füllstoffe gesetzt wurden, nahezu vollständig. Der Rückstand beträgt in der Regel weniger als 1 % der ursprünglichen Einwaage, er ist den eingesetzten Verarbeitungs- und sonstigen Hilfsmitteln, die in einem kommerziellen Produkt im Hinblick auf dessen Verarbeitung und Einsatzbereich beigefügt werden, zuzuordnen.

Durch die Acetylierung (Homopolymer) oder den Abbau (Copolymer) der thermisch instabilen OH-Endgruppen wird die Wärmestabilität der Polyacetale zwar erhöht, dennoch kann die Polymerkette ab ca. 160 °C in Anwesenheit von Sauerstoff bzw. ab etwa 270 °C unter inerten Bedingungen gespalten werden [11, 12]. An den Bruchstellen setzt dann die Depolymerisation unter Abspaltung von Formaldehyd als Umkehrung der Polymerisation ein, da die beiden genannten Temperaturen deutlich oberhalb der sogenannten Ceiling Temperatur T_C von 118 °C des Formaldehyds [136] liegen. T_C ist

die Obergrenze, bis zu der ein Kettenwachstum möglich ist; sobald T_C erreicht wird, liegt eine Gleichgewichtsreaktion zwischen dem gebildeten Polymer und dem Monomer vor. Bei Temperaturen oberhalb von T_C kommt es zu einer Umkehrung der Kettenwachstumsreaktion. Die Polyacetalketten werden demnach unter den gewählten Prüfbedingungen systematisch unter Abspaltung von Formaldehyd abgebaut, dadurch ergibt sich der geringe Rückstand am Ende der Messung. Die Depolymerisation nach einer Kettenspaltung erfolgt mit einer relativ raschen Geschwindigkeit. Die Kinetik solcher Rückspaltungsreaktionen ist relativ komplex. Die Erfassung und Charakterisierung der ablaufenden Vorgänge wird beispielsweise dadurch, daß sich das Reaktionsvolumen mit fortschreitendem Umsatz der Reaktion durch das Verschwinden von flüchtigen Reaktionsprodukten verändert, erschwert [136].

Der Verlauf der TG-Kurve wird prinzipiell stark von der gewählten Heizrate beeinflußt (siehe beispielsweise Abb. 51 Seite 64). Eine Probe zersetzt sich gewöhnlich, sobald der Partialdruck der gasförmigen Produkte den der Umgebung übersteigt. Nach dem Erreichen der Temperatur, bei der diese Bedingung erfüllt ist, findet eine Zersetzung statt, wenn die gebildeten gasförmigen Reaktionsprodukte ohne Behinderung aus der Probe diffundieren können. Bei einer dicht gepackten Probe und/oder einer großen Heizrate wird allerdings diese Diffusion behindert, was zu einer Erhöhung der Zersetzungstemperatur führt. Weiters wird bei großen Heizraten die Auflösung von mehrstufigen Abbauprozessen erschwert [122]. Diese Zusammenhänge werden auch durch die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen bestätigt.

Auch wenn es an den TG-Kurven kaum erkennbar ist, ergeben sich bei der Heizrate von 2,5 K/min kleine Abbaustufen. Es werden dadurch in der DTG mehrgipfelige Kurven erhalten, was bei der Heizrate von 40 K/min kaum mehr der Fall ist. Da die Umsatzgeschwindigkeit bei der Heizrate von 40 K/min jedoch deutlich größer ist als jene bei 2,5 K/min, kann dieser Effekt anhand der Meßergebnisse jedoch nicht sichtbar gemacht werden. Weiters verschieben sich die TG-Kurven, wie in [122] beschrieben, mit steigender Heizrate zu höheren Temperaturen. Davon abweichende Ergebnisse sind auf subjektive Fehler in der Auswertung zurückzuführen und keine Werkstoff- oder Geometrieeffekte.

A) Homopolymer

Igarashi und Mitarbeiter [67] erhielten bei Verwendung einer Heizrate von nur 1 K/min und einer Einwaage von rund 100 mg eines Delrin® 5000X sowohl unter Stickstoff als auch in Luft einen zweistufigen Abbau mit 2 deutlich ausgeprägten Peaks in der DTG. Unter Stickstoff zeigt sich der 1. Peak bei ca. 225 °C und der 2. Peak, der stärker ausgeprägt ist als der 1., bei ca. 325 °C. In Luft liegen die beiden Peaks deutlich enger beisammen als unter Stickstoff, ferner ist hier der 1. Peak bei rund 225 °C stärker ausgebildet als der 2. Peak bei ca. 270 °C. Die erste Stufe wird der einsetzenden Depolymeri-sation und dem oxydativen Abbau zugeordnet, während die zweite Stufe vom statistisch einsetzenden Abbau thermisch stabilerer Verbindungen, die im Zuge der Zersetzung in der ersten Stufe gebildet worden sind, verursacht wird.

Baudisch und Zimmermann [60] konnten mit Hilfe eines Derivatographen (entspricht nach heutigem Verständnis einer STA) bei einer Heizrate von 2,5 K/min und einer Einwaage von 90 mg einer nicht näher spezifizierten Delrintype unter Stickstoffatmosphäre keinen Hinweis auf einen in 2 Stufen ablaufenden Zersetzungsvorgang im Sinne von [67] finden. Es zeigte sich lediglich gegen Ende des Zersetzungsvorganges eine gewisse Verzögerung, die von den Autoren als Abbau der Thermostabilisatoren und Antioxidantien interpretiert wird.

Eine von Mucha [77] veröffentlichte TGA Studie an Derlin® 150 X unter Verwendung einer Heizrate von 10 K/min bei einer Einwaage von 4 mg zeigt unter Stickstoff einen einstufigen Abbau, während in Luftatmosphäre ein mehrstufiger Abbauprozess durch die DTG-Kurve verdeutlicht wird.

DTG_{max} wird bei rund 325 °C erreicht, damit ist die Temperatur der maximalen Zersetzung in Luft nur relativ gering unterhalb jener unter Stickstoff, welche mit 337 °C ermittelt wurde.

Unter N_2-Atmosphäre zeigt die TG-Kurve des in der gegenständlichen Arbeit untersuchten Homopolymers einen zumindest zweistufigen Zersetzungsprozeß: Gegen Ende der Zersetzung ab einem Masseverlust von ca. 90 % der ursprünglichen Einwaage verringert sich die Umsatzgeschwindigkeit deutlich bis die Probe nahezu vollkommen abgebaut ist. Bei den geringeren Heizraten von 2,5 K/min und 5 K/min läßt sich erkennen, daß sich mehrere Abbauprozesse überlagern, da die DTG keinen einfachen Peak ergibt (Abb. 19 Seite 45). Sowohl rechts als auch links des Gipfels findet sich jeweils eine Schulter. Ab einer Heizrate von 10 K/min ist die Schulter in der DTG im Bereich der niedrigeren Temperaturen kaum noch als solche zu erkennen.

Beim Vergleich mit den in [67] publizierten Daten ist zu berücksichtigen, daß dort einerseits eine wesentlich größere Einwaage und andererseits eine relativ niedrige Heizrate verwendet wurden. Gerade bei kompakten Proben wäre durch die relativ große Einwaage eine Verschiebung der Zersetzung zu höheren Temperaturen durch eine Behinderung der Diffusion zu erwarten, die Heizrate von 1 K/min bedingt jedoch auf der anderen Seite eine früher einsetzende Zersetzung [122]. Welcher der beiden Effekte allerdings einen größeren Einfluß auf das Ergebnis hat, wird nicht erwähnt. Selbst unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Prüfungsbedingungen ist jedoch keine Übereinstimmung der DTG-Kurve unter Stickstoff von Delrin® 5000X mit jener von Delrin® 900 P (=H1 bzw. H7) bei einer Heizrate von 2,5 K/min zu finden. Anders verhält es sich mit dem von Baudisch und Zimmermann [60] beschriebenen Abbauverhalten, die angeführte Verzögerung könnte mit der in dieser Arbeit beobachteten übereinstimmen. Es handelt sich dabei allerdings nicht, wie die beiden Autoren meinen, um die Zersetzung der Thermostabilisatoren, sondern eher - wie [67] annehmen - um die Zersetzung thermisch stabiler Verbindungen aus dem POM, wie die weiter unten erläuterten MS-Ergebnisse zeigen.

Mit Ausnahme der TG-Kurve bei einer Heizrate von 2,5 K/min, sind die unter Stickstoff bei den höheren Heizraten gemessenen Kurven von H7 im Mittel geringfügig zu niedrigeren Temperaturen verschoben als jene von H1 (Abb. 19 Seite 45). Es zeigt sich aber keine Änderung im Verlauf der verschiedenen Kurven im Hinblick auf das Zersetzungsverhalten. Die Mehrfachverarbeitung wirkt sich damit nicht auf den Ablauf der thermischen Zersetzung aus, es kann aber angenommen werden, daß die leichte Verschiebung des Zersetzungsbeginnes durch Bildung von flüchtigeren Polymerketten bzw. -Bruchstücken im Zuge der Mehrfachverarbeitung hervorgerufen wird.

Bei den in Luftatmosphäre gemessenen Proben wird im Gegensatz zu den Messungen unter N_2 gegen Ende der Zersetzung keine Verzögerung ersichtlich. Nach dem Einsetzen des thermooxydativen Abbaus kommt es zu einer Beschleunigung der Zersetzungsreaktion (Abb. 41 Seite 59). Die Reaktion endet relativ abrupt, sobald die Probe aufgezehrt ist. Die DTG-Kurven zeigen daher eine relativ schiefe Form: Links des Gipfels ergibt sich durch das Fortschreiten der Zersetzung ein allmählich steiler werdender Anstieg, während der Abfall nach dem Erreichen des Gipfels fast senkrecht erfolgt. Bei den Heizraten von 2,5 K/min und 5 K/min kann man anhand der DTG-Kurven noch erkennen, daß es in der Anfangsphase der Zersetzung zu einer Überlagerung von mehreren Reaktionen kommt. Bei den größeren Heizraten werden diese Einzelreaktionen nicht mehr ausreichend aufgelöst.

Von einem rascheren und autokatalytisch ablaufenden Zersetzungsverhalten von POM in Gegenwart von Sauerstoff berichten eine Reihe von Autoren wie beispielsweise [12, 38, 40, 42, 69]. Eine wichtige Rolle als Katalysator der Zersetzungsreaktion wird dabei der Ameisensäure, welche aus der Oxydation des Formaldehydes entsteht, zugeschrieben. Dudina et al. [40] konnten beweisen, daß bei geringen Sauerstoffkonzentrationen der Sauerstoff nicht nur als Initiator des Abbaus von PFA wirkt, sondern verstärkt auch für dessen Hemmung sorgt. Bei acetylierten Endgruppen hingegen ist eine abbauhemmende Wirkung des Sauerstoffes jedoch nicht eingetreten.

Vergleicht man sowohl die Kurvenform von TG als auch die Lage von DTG_{max} bei einer Heizrate von 10 K/min mit den in [77] dargestellten Ergebnissen, so kann außer in der prinzipiellen Tendenz in beiden Fällen keine besondere Übereinstimmung der gemessenen Daten festgestellt werden. Das zeigt sich vor allem an der Lage von DTG_{max}: T_{DTGmax} N_2: 380 °C zu 337 °C [77] bzw. T_{DTGmax} Luft: 270 °C zu 325 °C [77]. Die Gründe dafür sind vermutlich in den mit Ausnahme der Heizrate unterschiedlichen Prüfbedingungen (z.B. Fließrate des Prüfgases 30 cm^3/min, eingewogene Probenmasse) und dem Gerätetyp zu suchen. So haben Messungen, bei denen ein Platin- bzw. ein Aluminiumtiegel anstelle des Keramiktiegels verwendet wurde, gezeigt, daß das Tiegelmaterial einen Einfluß auf das Zersetzungsverhalten hat. Platin wirkt vor allem in Zusammenhang mit Sauerstoff beschleunigend auf die Zersetzungsreaktion von POM, während in Gegenwart von Aluminium eine gewisse Verzögerung im Vergleich mit dem Keramiktiegel eintritt. In [77] sind jedoch keine Angaben zum eingesetzten Probentiegel zu finden.

Als Zersetzungsprodukte von POM (PFA, POM-Diacetat) aus den verschiedenen in der Literatur geschilderten thermischen bzw. thermooxydativen Verfahren werden in erster Linie Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasser, Wasserstoff, Ameisensäure, Methanol sowie Methylformiat und Trioxan angegeben [28, 38, 43, 49, 50, 62, 63, 68, 69]. Daneben gibt es noch eine ganze Reihe von methoxysubstituierten linearen oder zyklischen Oligomeren [62].

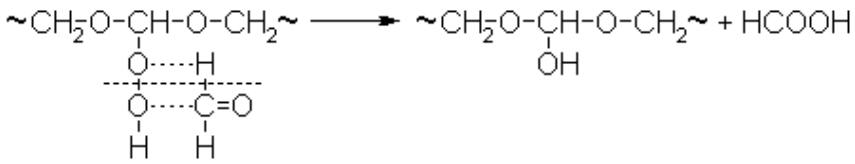
Durch das Problem der Überlagerung von Ionenpeaks verschiedener Herkunft bei bestimmten Massenzahlen wird die eindeutige Zuordnung dieser Peaks zu einer bestimmten chemischen Verbindung erschwert. Dies ist beispielsweise für CO mit *m/z* 28 der Fall, hier tritt eine Überschneidung u.a. mit N_2 oder einem Fragment aus CO_2 bzw. Formaldehyd auf. Zudem muß berücksichtigt werden, daß unter den gewählten Meßbedingungen *m/z* 28 durch das von N_2 aus dem Hintergrund stammende Signal dominiert wird, d.h. daß eine eventuelle CO-Emission aus der Zersetzung des POMs kaum ins Gewicht fällt. Darum wurde in den Darstellungen *m/z* 28 nicht berücksichtigt, auch wenn CO als Abbauprodukt durch andere Verfahren (GC) bekannt ist. Aus den verschiedenen MS-Profilen wird weiters ersichtlich, daß das Ausmaß der gebildeten und nachweisbaren Zersetzungsprodukte von der gewählten Prüfatmosphäre abhängt. Dies gilt vor allem für CO_2 und H_2O, welche in Luftatmosphäre in einer deutlich größeren Menge gebildet werden als unter N_2 (vergl. Abb. 58 Seite 68 und 75 Seite 78).

In der Abbildung 58 ist der thermische Abbau von Proben sowohl nach der 1. als auch nach der 7. Verarbeitung anhand der TGA-MS dargestellt. Es zeigt sich, daß die Ionenstromkurven für *m/z* 29 und 30 über den Verlauf der Zersetzungsreaktion am stärksten ansprechen. Damit ergibt sich in Übereinstimmung mit der Literatur als Hauptabbauprodukt Formaldehyd, welches aus der einsetzenden Rückspaltungsreaktion der Polymerketten nach einem statistisch erfolgten Kettenbruch stammt. Weiters wird anhand des dargestellten Verlaufes der TG und MS-Kurven deutlich, daß der thermisch stabile Rest, welcher erst ab einem Masseverlust von rund 90 % verlangsamt abgebaut wird, ebenfalls Formaldehyd und Kohlendioxid freisetzt. Würde es sich, wie Baudisch und Zimmermann [60] mutmaßen, hier um die Zersetzung der Thermostabilisatoren und Antioxidantien handeln, so müßte sich in diesem Temperaturbereich ein anderer Verlauf der Ionenströme bei *m/z* 57 (tertiäres Butylfragment) und 77 (Phenylfragment) abzeichnen. Die Ionenstromkurven dieser beiden für Antioxidantien typischen Bruchstücke zeigen allerdings sowohl bei H1 als auch bei H7, daß deren Zersetzung zusammen mit dem POM erfolgt und nicht erst bei Temperaturen oberhalb von 380 °C. Damit scheint nachgewiesen, daß die beobachtete Verzögerung nicht durch den Abbau des Stabilisierungssystems bewirkt wird. Anhand der dominierenden MS-Signale ist vielmehr davon auszugehen, daß es sich hier um die Zersetzung von thermisch stabileren Endgruppen im Sinne von [37, 39, 67] bzw. um Makrozyklen ohne Endgruppe [52-54] handelt.

Die beiden nacheinander ablaufenden Zersetzungsreaktionen sind exotherm wie aus den Ergebnissen der STA in der Abbildung 88 (Seite 86) hervorgeht, sie werden jedoch von einem stark

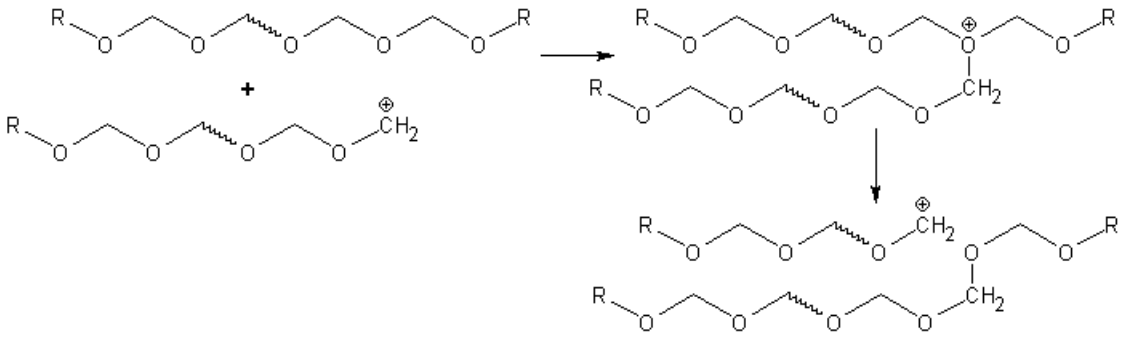
endothermen Ereignis getrennt. Damit wird deutlich, daß selbst die thermische Zersetzung des Homopolymers ein komplexer Vorgang ist, der aus einer Überlagerung von zumindest 3 verschiedenen Abbaureaktionen besteht.

Während in der Literatur die Depolymerisation (mit Beginn an thermisch instabilen Kettenenden oder nach einem statistisch erfolgten Bruch in der Polymerkette infolge einer ausreichenden Energiezufuhr, um die Bindungsenergie zu überwinden) mit systematischer Formaldehydabspaltung als prinzipieller Abbaumechanismus der thermischen Zersetzung angeführt wird, verhält es sich mit der thermooxydativen Zersetzung wesentlich schwieriger, da hier durch die Reaktion mit dem Sauerstoff deutlich mehr Abbaumechanismen involviert sind [12, 13, 33, 42, 43, 50]. Der Abbau läuft einerseits über die Bildung von Hydroperoxiden, welche durch die Anlagerung von Sauerstoffmolekülen an die Polymerkette gebildet werden (siehe dazu auch 4.1 Punkt b auf Seite 18), andererseits erfolgt durch eine Oxydation von abgespaltenem Formaldehyd zu Ameisensäure ein Abbau von POM durch Acidolyse. Die Bildung von Ameisensäure wird aber auch über die Reaktion einer Hydroperoxidgruppe mit Formaldehyd entsprechend der Gl. 16 in Betracht gezogen [43].



(16)

Die Gegenwart von Säure kann aber auch eine Transacetalisierung (Gl. 17) mit der Bildung von neuen linearen oder zyklischen POM-Ketten bewirken [33].



(17)

In Luftatmosphäre läßt sich vor allem bei einer Heizrate von 10 K/min zwischen H1 und H7 ein unterschiedliches Abbauverhalten erkennen (Abb. 76 Seite 79). Einerseits setzt der Masseverlust der mehrfachverarbeiteten Probe früher ein, andererseits ist das Ende der Zersetzung zu höheren Temperaturen verschoben, ohne allerdings eine ausgeprägte Verzögerung wie unter N_2 zu zeigen. Dadurch ergibt sich im Vergleich zu H1 eine niedrigere Zersetzungsgeschwindigkeit, was sich auch in den Ionenstromkurven des MS-Profils in Form eines breiteren und flacheren Verlaufes widerspiegelt. Der im Vergleich zu H1 früher einsetzende Masseverlust von H7 beruht auf dem Verbrauch der eingesetzten Stabilisatoren und der Bildung von Ketten(bruchstücken) mit instabilen Kettenenden im Zuge der Mehrfachverarbeitung, während das spätere Zersetzungsende auf Ketten mit thermisch stabilen Gruppen zurückzuführen ist. Ein möglicher Reaktionsmechanismus bei dem unter Beteiligung von Ameisensäure sowohl OH- als auch Aldehyd-Endgruppen gebildet werden, wird beispielsweise von Dudina et al. [39] beschrieben.

Aus der in Abbildung 86 (Seite 84) dargestellten Zersetzung von H1 mittels stufenweiser isothermer Methode geht hervor, daß der thermooxydative Abbau von POM in unterschiedlich rasch ablaufenden Schritten erfolgt. Sobald der Masseverlust einsetzt, erfolgt ein relativ schneller Abbau von

rund 30 % der ursprünglichen Einwaage unter Emission von Formaldehyd, CO_2 und Wasser. Danach verlangsamt sich die Zersetzungsreaktion im Haltebereich von 221 °C bis zu einem Masseverlust von unter 5 %. Während sich also unter dynamischen Bedingungen bei H1 in erster Linie eine Beschleunigung des Abbaus bis zur vollständigen Zersetzung der Probe abzeichnet, können unter isothermen Bedingungen möglicherweise Reaktionsprodukte mit größerer Thermostabilität (cyclische Oligomere des Formaldehyds, POM-Ester oder -Ether) gebildet werden. Letztendlich werden diese zwar auch abgebaut, aber die Umsatzgeschwindigkeit ist bedeutend niedriger. Dies wird auch an den Kurven der Ionenströme deutlich, deren Verlauf qualitativ sehr gut mit der DTG übereinstimmt. Der Nachteil ist jedoch, daß bei den gewählten Bedingungen die Zersetzung des Werkstoffes fast zu langsam erfolgt, um noch entsprechend aufgelöste Signale bei den einzelnen Ionenstromkurven zu erhalten.

Im Unterschied zu den STA-Messungen unter N_2 (Abb. 88 Seite 86) zeigt die DTA-Kurve von H1 bzw. H7 im Bereich der thermooxydativen Zersetzung (Abb. 96 Seite 90) nur mehr einen exothermen Peak, der allerdings bei niedrigeren Temperaturen noch eine Schulter hat. Damit wird deutlich, daß selbst wenn die TGA nur einen einstufigen Abbau erkennen läßt, der eigentliche Abbau von POM-Diacetat aus einer Überlagerung verschiedener Reaktionsmechanismen besteht. Die Mehrfachverarbeitung bewirkt eine leichte Abflachung des DTA-Peaks gegenüber demjenigen von H1.

In der Literatur finden sich nur wenige Veröffentlichungen mit Darstellungen von DTA- oder DSC-Kurven oberhalb des Schmelzbereiches von POM oder auch PFA [28, 49, 60]. Für den thermischen Abbau von POM-Diacetat erhalten Blyumenfeld et al. [49] eine zweigipfelige DTA-Kurve mit einem endothermen Maximum bei ca. 320 °C und einem bei ca. 350 °C. Eine DTA-Kurve mit 2 endothermen Peaks, die im Vergleich zu jenen von [49] bei deutlich niedrigeren Temperaturen angesiedelt sind (ca. 220 °C und 270 °C), erhalten auch Baudisch und Zimmermann [60] bei einem acetylierten POM ohne weiteren Stabilisatorzusatz. Interessanterweise zeigen die mit Hilfe der STA erhaltenen DTA-Kurven für das Homopolymer bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes ebenfalls 2 Peaks deren jeweiliges Maximum etwa bei den von Blyumenfeld et al. [40] gemessenen liegt, allerdings sind diese Peaks exotherm. Eine ähnliche Diskrepanz ergibt sich auch bei den Messungen in Luft, denn auch hier ist der DTA-Peak des Homopolymers exotherm, während Alishoev et al. [28] für PFA einen ebenfalls endothermen Peak bei ca. 250 °C erhalten. Eine mögliche Erklärung für die beobachtete Umkehrung der Effekte wäre die Wirkung des Stabilisatorzusatzes des kommerziellen Homopolymers, allerdings stellt sich dann die Frage, warum es bei der Verwendung von reinem Sauerstoff (siehe DSC-OIt) einen (wenn auch geringen) endothermen Effekt gibt.

B) Copolymer

In der Literatur sind hauptsächlich Studien zum thermischen bzw. thermooxydativen Abbau von 1,3-Dioxolan-Copolymeren des POMs [44, 49, 60, 74, 75] zu finden. Es kann aber angenommen werden, daß die im Rahmen dieser Veröffentlichungen präsentierten Erkenntnisse auch auf ein POM mit 1,3-Dioxepan als Copolymer (C1, C7 bzw. auch GR0 und GR20) [19] übertragen werden können.

Vergleicht man die TG-Kurven bei den verschiedenen Heizraten von Homo- und Copolymer, so fällt zunächst unabhängig von der gewählten Prüfatmosphäre auf, daß der Temperaturbereich, in dem der Abbau stattfindet beim Copolymer bei höheren Temperaturen liegt. Weiters ist das Temperaturintervall zwischen der niedrigsten und der höchsten Heizrate wesentlich enger. Beispielsweise ist die Spannweite von T_{A3} des Homopolymers unter Stickstoff mit über 60 °C etwa doppelt so groß wie diejenige des Copolymers unter den selben Bedingungen. Dies deutet darauf hin, daß der Zersetzungsprozeß des Copolymers weniger von der Heizrate abhängt als derjenige des

Homopolymers. Es kommt allerdings auch beim Copolymer, bevorzugt durch die Enge des Temperaturintervalls, zur Überschneidung von einzelnen TG-Kurven unterschiedlicher Heizraten.

Unter N_2-Atmosphäre kommt es bei C1 bzw. C7, ähnlich von bei Baudisch und Zimmermann [60] am Beispiel des Hostaform® C dargestellt, zu einem Zweistufenprozeß in der Zersetzung. In den gemessenen TG-Kurven ist dieses Abbauverhalten im Gegensatz zum Homopolymer kaum zu erkennen, da es keinen ausgeprägten Übergang - bedingt durch eine Änderung in der Abbaugeschwindigkeit - zwischen den beiden Stufen gibt. In der DTG-Kurve hingegen erhält man einen zweigipfeligen Verlauf, der allerdings bei den höheren Heizraten nicht mehr entsprechend aufgelöst wird.

In den aufgenommenen Ionenstromkurven der Massenspektren zum thermischen Abbau von C1 bzw. C7 spiegelt sich teilweise der zweistufige Abbauprozeß wider. Während in der ersten Stufe in erster Linie Formaldehyd und CO_2 freigesetzt werden, erreicht die Intensität des Ionenstromes für beispielsweise *m/z* 57 erst bei höheren Temperaturen ihr Maximum.

Im Hinblick auf die Mehrfachverarbeitung kann sowohl unter N_2- als auch in Luftatmosphäre zwischen den Ergebnissen von C1 und jenen von C7 kein statistisch signifikanter Unterschied in der T_{A3} festgestellt werden. Ebenso zeigen die Ionenstromkurven der Massenspektren von C1 und C7 einen mehr oder weniger identen Zersetzungsverlauf wie anhand der detektierten Abbauprodukte und deren zeitlicher Abfolge in den Abbildungen 65 (Seite 73) bzw. 80 (Seite 81) zu erkennen ist.

Ähnlich wie Paraformaldehyd zersetzt sich das Copolymer in Luft äußerst rasch unter Abgabe von Wärme. Dadurch kommt es infolge der Trägheit des Meßsystems des verwendeten TGA-Gerätes zu einer Verzerrung der TG-Kurven beim Auftragen in Abhängigkeit von der Temperatur (siehe auch Abbildung 17 Seite 42). Obwohl der Aufbau der Polymerkette des Homopolymers bis auf die Endgruppen ident mit jener des Paraformaldehydes ist, tritt dort eine derartig exotherme Zersetzung nicht auf. Der Grund für die schnelle und heftige Reaktion des Copolymers dürfte auf die im Vergleich zum Homopolymer deutlich höheren Zersetzungstemperaturen zurückzuführen sein. Unter diesen Bedingungen entsteht eine Vielzahl an Kettenbrüchen, an denen die Rückspaltungsreaktion einsetzt, sodaß die Copolymereinheiten zum Stoppen des Reißverschlußmechanismus nicht mehr ausreichen. Die stufenweise isothermen Messungen bestätigen diese Annahme. Die Haltetemperatur des Copolymers liegt mit 244 °C deutlich höher als jene des Homopolymers (221 °C), dafür erfolgt dann die Zersetzung der Probe in einer wesentlich geringeren Zeitspanne.

Anhand der STA wird ebenfalls das unterschiedliche Zersetzungsverhalten von Homo- und Copolymer deutlich. Während sich beim Homopolymer unter N_2 für die beiden Zersetzungsstufen jeweils ein durch ein endothermes Ereignis getrennter exothermer Peak ergibt (Abb. 88 Seite 86), ist in der DTA-Kurve des Copolymers in erster Linie ein exothermer Peak, dessen Maximum mit demjenigen der Formaldehydemission übereinstimmt, zu erkennen (Abb. 91 Seite 88). In Luft zeichnet sich beim Copolymer in der DTA-Kurve zunächst bis etwa 260 °C ein exothermes Zersetzungsverhalten ab, bei höheren Temperaturen schlägt der Abbau allerdings ein einen endothermen Prozeß um. Bei etwa 280 °C am Ende der Zersetzung tritt erneut ein kleiner exothermer Peak auf (Abb. 99 Seite 91). Auf den ersten Blick würden diese DTA-Kurven das beobachtete thermooxydative Abbauverhalten erklären. In der Anfangsphase erfolgt die Bildung von Hydroperoxiden und Peroxiradikalen nach dem bekannten Schema. Daraus ergibt sich der exotherme Peak am Anfang des Masseverlustes. Durch die an den Bruchstellen einsetzende Depolymerisation wird die Zersetzungsreaktion allmählich endotherm. Die Oxydation des gebildeten Formaldehydes zu Ameisensäure bzw. zu Wasser und CO_2 bei hohen Temperaturen wäre dann für den kleinen Peak am Ende der Zersetzungsreaktion verantwortlich. Die simultan zur TGA aufgezeichneten Massenspektren lassen jedoch selbst bei einer geringen Heizrate keinen solchen differenzierten Ablauf des Zersetzungsverhaltens erkennen.

7.2 Einfluß der Einfärbung und des Rezyklatzusatzes

Zum Einfluß von Farbzusätzen bzw. von sortenreinem Rezyklat auf das Verarbeitungsverhalten konnten in der Literatur keine Vergleichsdaten gefunden werden. Ebenso war auch keine Information über die Auswirkung derartiger Zusätze auf das Alterungsverhalten zu finden. Aus der Firmendruckschrift der Fa. BASF [111] geht zwar hervor, daß es möglich ist, beispielsweise Angüsse oder Ausschußteile zu vermahlen und dem Originalgranulat beizumengen, aber es werden keine Angaben über mögliche Mischungsverhältnisse ohne nachweisliche Eigenschaftsänderungen gemacht. Ebenso wird auf die Möglichkeit der Einfärbung durch Masterbatches hingewiesen, aber auch hier werden keine näheren Details angeführt. Die Firmendruckschrift von DuPont [113] empfiehlt für den Einsatz von gleichmäßig regranuliertem Delrin® ein Verhältnis von 3:1 (Neumaterial:Mahlgut) als übliches Mischungsverhältnis. Es können aber, sofern es die Qualität des Produktes zuläßt, auch größere Mengen an Mahlgut verwendet werden.

Anhand der Abbildung 8 (siehe Seite 33) zeigt sich, daß es mit bloßem Auge nicht möglich ist, zwischen den Lautsprechergittern aus Neuware und jenen, denen Mahlgut zugemischt wurde, zu unterscheiden. Damit bestätigt sich, daß ein Masseanteil von 20 % Rezyklat im Hinblick auf das optische Erscheinungsbild keine Beeinträchtigung der Qualität des Werkstoffes bewirkt.

7.2.1 DSC

Das Schmelz- bzw. Kristallisationsverhalten von Polymeren kann durch „Verunreinigungen“ wie z.B. Farbpigmente oder andere Polymere verändert werden. Daher wurde zum Studium des Einflusses solcher Komponenten ein gebräuchliches Farbmasterbatch auf PE Basis als Zusatz zu dem Copolymer verwendet. Vergleicht man die Ergebnisse des eingefärbten Werkstoffes (GR0 und GR20) mit jenen des ungefärbten Copolymers C1, kann ein Einfluß der Einfärbung mit einem Masterbatch mit PE als Trägermaterial auf das Schmelz- bzw. Kristallisationsverhalten im Originalzustand nicht festgestellt werden. Die Abweichungen der jeweiligen Peakmaximumtemperatur liegen innerhalb von 1 °C (Abb. 12 Seite 36). Dasselbe gilt grundsätzlich auch für den Zusatz von Rezyklat im Vergleich mit den Ergebnissen der Probe aus 100 % Neumaterial. Selbst beim Kristallinitätsgrad ergeben sich nur Unterschiede von 1 % bis maximal 4 % zwischen C1, GR0 und GR20 im Originalzustand. Damit wird deutlich, daß im gegenständlichen Fall weder die Einfärbung noch der Zusatz von Rezyklat das Schmelz- bzw. Kristallisationsverhalten der untersuchten Werkstoffe beeinflussen.

7.2.2 TGA

Die TG-Kurven unter Stickstoff und Luft zeigen, daß der Masseverlust der eingefärbten Proben erst bei höheren Temperaturen einsetzt als bei dem Copolymer ohne Farbzusatz (siehe dazu auch die entsprechenden Tabellen 7, 9 und 10 bzw. 13, 15 und 16). Dies kann einerseits dadurch bedingt sein, daß bereits das verwendete Masterbatch eine relativ hohe Zersetzungstemperatur zeigt (T_{A3} 370 °C (Luft) bzw. 430 °C (N_2)), andererseits ist es natürlich auch denkbar, daß ein Bestandteil des Farbkonzentrates in der Lage ist, abgespaltenes Formaldehyd chemisch zu binden und/oder daß er als Protonenakzeptor, welcher die Übertragung von Wasserstoffionen auf die Molekülkette unterbindet, wirkt. Betrachtet man die Ergebnisse in Luft, so kann man annehmen, daß beide Wirkungsweisen vertreten sind, da neben dem später einsetzenden Masseverlust ein veränderter Verlauf der TG-Kurve bei höheren Temperaturen festgestellt werden kann (vergl. Abb. 80 Seite 81 und Abb. 84 Seite 83). Es ist keine Verzerrung der TG-Kurve bei einer Darstellung in Abhängigkeit von der Temperatur mehr vorhanden bzw. bei einer Darstellung der gemessenen Temperatur in unmittelbarer Probennähe in Abhängigkeit von der Zeit erhält man einen durchgehend linearen Verlauf

entsprechend der vorgegebenen Heizrate. Das verwendete Farbmasterbatch übt also eine zusätzliche Stabilisierung im Fall des thermooxydativen Abbaus aus.

Obwohl die DTG-Kurven des eingefärbten Lautsprechergitters unter Stickstoff einen relativ symmetrischen Peak ohne Schulter zeigen, wird aus den Ionenstromkurven des dazugehörigen Massenspektrums ersichtlich, daß die Abbaustufe das Ergebnis einer Überlagerung von mindestens zwei Zersetzungsprozessen ist, da einige der aufgezeichneten Ionenstromkurven einen zweigipfeligen Verlauf zeigen (siehe dazu beispielsweise Abb. 71 Seite 75). In Luft trifft diese Beobachtung vermutlich aufgrund des allgemein rascher ablaufenden Zersetzungsprozesses allerdings nicht zu. Hier wird ein Gleichlauf aller dargestellten Ionenströme verzeichnet, sodaß wahrscheinlich von einem einzigen Zersetzungsprozeß auszugehen ist (Abb. 84 Seite 83).

Die DTA-Kurven aus der STA der eingefärbten Proben (Abb. 94 Seite 89) zeigen im Vergleich zum naturfarbenen Werkstoff (Abb. 91 Seite 88) ebenfalls ein abweichendes Verhalten. Unter N_2 werden ähnlich wie beim Homopolymer zwei von einander abgegrenzte exotherme Peaks mit einem jeweiligen Maximum bei ca. 350 °C bzw. 420 °C erkennbar. Das Maximum des 1. Peaks entspricht jenem, das auch beim ungefärbten Copolymer auftritt, während der 2. Peak vermutlich vom einsetzenden Abbau des Masterbatches verursacht wird. In Luft wird anhand der DTA-Kurve deutlich, daß der aus der TGA/MS gewonnene Eindruck eines einzigen Zersetzungsprozesses revidiert werden muß. Bis etwa 250 °C ist der Abbau exotherm, anschließend überlagert sich eine endotherme Reaktion, deren Maximum bei ca. 300 °C mit demjenigen in der DTG-Kurve und denjenigen in den aufgezeichneten Ionenströmen des MS zusammenfällt. Sobald sich der Zersetzungsprozeß verlangsamt, wird die Abbaureaktion wieder exotherm. Damit wird deutlich, daß der zunächst relativ einfach erscheinende Abbau in Luft tatsächlich das Ergebnis mehrerer sich überlagernder Reaktionsmechanismen ist.

Die TGA/MS- bzw. STA-Ergebnisse der Proben aus den Lautsprechergittern mit Rezyklat unterscheiden sich nicht von denjenigen aus den Lautsprechergittern ohne Rezyklatanteil. Es kann damit auch anhand dieser Methoden gezeigt werden, daß eine Zumischung von bis zu 20 % eines sauberen und sorgfältig aufbereiteten Rezyklates keinen Einfluß auf die thermischen Eigenschaften des Endproduktes hat.

7.3 Thermooxydative Alterung

Anhand der im Abschnitt 4.1 dargestellten möglichen Abbaureaktionen von POM kann erwartet werden, daß es vor allem durch die Einwirkung von Temperatur und Sauerstoff im Zuge der beschleunigten Alterung durch die Lagerung im Wärmeschrank bei 140 °C zu einer Verschiebung in der Länge der Makromolekülketten kommt (in Betracht kommen beispielsweise eine Verkürzung durch Kettenspaltung oder eine Verlängerung durch Transacetalisierung bzw. Rekombination zweier hinreichend langer Kettenbruchstücke). Dadurch erfahren eine Reihe von Werkstoffeigenschaften eine Veränderung im Vergleich zum Ausgangszustand (siehe auch Abschnitt 3.2.2).

Grundsätzlich ist zu bemerken, daß zwar Literaturaussagen zum thermooxydativen Abbau von POM vorhanden sind (siehe auch Abschnitt 2.2), allerdings beschränken sich die Autoren in der Regel auf den Abbau des Werkstoffes in Luft oder Sauerstoff im Zuge eines Experimentes. Zum Thema thermische Analyse, die das Verhalten von künstlich oder natürlich gealterten POM-Werkstofftypen beschreibt, ist hingegen kaum Literatur vorhanden. Zu den wenigen Autoren, die das Verhalten von POM nach einer Wärmebehandlung beschreiben, zählen Bastard et al. [137]. Sie kommen anhand ihrer bei 150 °C thermooxydativ gealterten Proben zu dem Schluß, daß der Abbau gleichzeitig über Kettenspaltung und Depolymerisation erfolgt.

Einige Autoren [18, 69, 76, 108] führen an, daß der Abbau von teilkristallinen Thermoplasten bevorzugt in der amorphen Phase stattfindet, während die kristalline Phase anfänglich kaum beeinträchtigt wird. In der amorphen Phase finden sich üblicherweise jene Kettenabschnitte, die zu sperrig sind, um in den Kristallverband eingebaut werden zu können. Für POM bedeutet dies, daß sich in der amorphen Phase des Homopolymers hauptsächlich Kettenabschnitte mit acetylierten Enden befinden sollten, während es beim Copolymer jene Kettenabschnitte sind in denen das Copolymer verteilt ist. Weiters finden sich auch zwischenkristalline Molekülbrücken (sogenannte Tie-Moleküle), die aus Polymerketten bestehen, die am Aufbau mehrerer Kristallite beteiligt sind, in der amorphen Phase. Ebenso sind beispielsweise die zugefügten Verarbeitungs- und Langzeitstabilisatoren hauptsächlich in der amorphen Phase des teilkristallinen Werkstoffes verteilt [108]. Als Langzeit-Wärmestabilisatoren werden üblicherweise in erster Linie hochmolekulare phenolische Antioxidantien eingesetzt [19, 105, 108, 109, 138]. Die Verwendung von sterisch gehinderten phenolischen Antioxidantien hat allerdings den Nachteil, daß es durch die Reaktion der phenolischen –OH Gruppe, wie dies beispielsweise bei einer Wasserstoffabstraktion der Fall ist, zur Bildung von chinoiden Systemen kommt. Solche Strukturen führen letztendlich zu einer Vergilbung des Kunststoffes mit der Zeit [108, 139]. Eine Vergilbung wird aber auch beispielsweise durch das gehäufte Auftreten von Doppelbindungen, wie es im Zuge der Alterung von PVC (Polyvinylchlorid) der Fall ist, hervorgerufen [105, 108].

Wie an den Abbildungen 6 und 7 (Seite 33) deutlich wird, zeigen die thermooxydativ gealterten Schulterstäbe neben Rissen auch eine zunehmende Vergilbung. Zur Klärung der Frage, ob die beobachtete Verfärbung auf das Stabilisierungssystem oder die Bildung von Doppelbindungen zurückzuführen ist oder sogar beides, wurden künstlich gealterte Proben nach der Methode von Hasegawa et al.[140] in Hexafluorisopropanol (HFIP) bei 40 °C aufgelöst, anschließend wurde das POM mit Toluol gefällt und abfiltriert. Das auf diese Weise behandelte POM war flockig und wieder weiß. Bei einem Vergleich mit auf die gleiche Art und Weise behandelter Neuware war kein Farbunterschied festzustellen. Daraus ergibt sich, daß die Verfärbung im Zuge der thermooxydativen Alterung durch die Wirkung der sterisch gehinderten phenolischen Antioxidantien hervorgerufen wird.

Obwohl die Antioxidantien damit nachweislich ihrer Aufgabe nachkommen, kann letztendlich der thermooxydative Abbau während der Lagerung in der Wärme nicht verhindert werden, wie die Verfolgung des Masseverlustes der verschiedenen Proben gezeigt hat (siehe Abb. 11 Seite 35). Durch die bei der Lagerung in der Wärme entstehenden Risse vergrößert sich allmählich die Oberfläche, die für einen Sauerstoffangriff zur Verfügung steht. Die Anlagerung von Sauerstoffmolekülen an die -CH_2-O-Polymerkette führt letztendlich zu der in Kapitel 4 Punkt b Seite 18) dargestellten Kettenspaltung mit der Entstehung von Teilstücken mit thermisch labilen Kettenenden, die unter Abspaltung von CH_2=O depolymerisieren. Die Depolymerisation schreitet in der Regel solange fort, bis sie auf die Kristallitoberfläche trifft, in den die Molekülkette eingebaut ist. Innenliegende Molekülketten können erst dann wieder depolymerisieren, wenn sie durch den Abbau der benachbarten Molekülketten an die Kristallitoberfläche gelangt sind [18]. Da bei den Copolymeren durch die abschnittsweise Blockierung der Depolymerisation durch benachbarte -C-C-Bindungen mehr Kettenspaltungen zum Abbau der Polymerkette notwendig sind, ist der Fortschritt des Masseverlustes unter den selben Bedingungen langsamer als beim Homopolymer. Bemerkenswert ist bei H1 und H7, daß die Schulterstäbe nach einer Lagerungsdauer von 8 Wochen bei 140 °C beginnen eine fleckige Oberfläche zu zeigen. Es bilden sich Bereiche aus, die sichtbar weißer als die restliche Umgebung sind. Vom optischen Eindruck erinnern diese Oberflächeneffekte an eine sogenannte „Auskreidung“ wie sie durch die Einwirkung von UV-Strahlung erzielt wird. Anhand der in Kapitel 4 dargestellten Abbaumechanismen für den thermooxydativen und den photooxydativen Abbau von POM unterscheiden sich die beiden in erster Linie durch die Initiierung (Temperatur + O_2 bzw. $h\nu$), der Abbau der Polymerkette selbst erfolgt über ähnliche Reaktionsschritte. Das bedeutet, daß unter den

gegebenen Bedingungen eine durch die Hydroperoxidbildung an einem Kohlenstoffatom induzierte Kettenspaltung der wesentliche Schritt im Abbau von POM ist.

Durch den Zusatz des Farbmasterbatches wird der Masseverlust des Copolymers während der Lagerung in der Wärme etwas beschleunigt, allerdings bleibt er unter demjenigen des Homopolymers. Der im Vergleich zum Ausgangscopolymer C1 erhöhte Masseverlust von GR0 bzw. GR20 könnte dadurch bedingt sein, daß das verwendete Farbmasterbatch möglicherweise Titandioxid (TiO_2) enthält. Aus der Literatur [108] ist bekannt, daß die Wirkung von Antioxidantien auf der Basis von sterisch gehinderten Phenolen durch Pigmente auf Basis von TiO_2 reduziert ist. Es ist jedoch auch zu bedenken, daß die Oberfläche der Lautsprechergitter - eben durch die Gitterstruktur - größer ist als jene des Schulterstabes. Damit wird auch die freie Fläche für einen Angriff der Sauerstoffmoleküle vergrößert.

Trotz des etwas stärkeren Masseverlustes von GR0 und GR20 im Vergleich zu C1 im Laufe der thermooxydativen Alterung durch die Lagerung im Wärmeschrank bleibt allerdings das äußere Erscheinungsbild der Lautsprechergitter unverändert wie anhand der Abbildung 8 (Seite 33) deutlich wird. Selbst nach einer achtwöchigen Lagerung bei 140 °C sind die thermooxydativ gealterten Lautsprechergitter optisch nicht von den Originalteilen zu unterscheiden. Eine Rißbildung an der Oberfläche der Bauteile ist im Gegensatz zum Schulterstab C1 (Abb. 6 und 7 Seite 33) nicht festzustellen. In diesem Fall hat offensichtlich die Bauteilgeometrie einen wesentlichen Einfluß auf den Verlauf der Alterung und damit auch auf deren Auswirkungen. Ähnliche Ergebnisse wurden auch an ungefärbten Lautsprechergittern mit einer etwas anderen Bauteilgeometrie erzielt [141].

7.3.1 DSC

Literatur mit Augenmerk auf Anwendung der DSC zum Nachweis der Effekte von thermooxydativer Alterung auf die thermischen Eigenschaften von POM war bis auf Mucha [76] nicht verfügbar. Dadurch ergibt sich kaum eine Vergleichsmöglichkeit der in dieser Dissertation festgehaltenen Ergebnisse mit anderen Daten aus dieser Werkstoffgruppe. Mucha [76] kommt aufgrund seiner Studie über die Thermooxydationsgeschwindigkeit in POM-Diacetat in Abhängigkeit vom Gefüge zu der Erkenntnis, daß der Masseverlust zuerst an den Sphärolithgrenzen einsetzt.

Durch die Lagerung im Wärmeschrank bei 140 °C kommt es erwartungsgemäß bei allen untersuchten Materialien im 1. Heizlauf zu einer leichten Erhöhung des Kristallisationsgrades und der Peak-temperatur infolge einer veränderten Morphologie (z.B. Nachkristallisation) durch physikalische Alterung. Um einen solchen Effekt und nicht um eine chemische Alterung handelt es sich bevorzugt bei den Homopolymeren, wie man anhand der Tatsache, daß sowohl der Kühllauf als auch der 2. Heizlauf keine nennenswerte Verschiebung der Peaktemperaturen sowie der DSC-Kurven selber zeigen, erkennen kann. Bei den Copolymeren muß man eine differenzierte Betrachtungsweise vornehmen, da hier verschiedene Faktoren, die sich auf das Schmelz- und Kristallisationsverhalten auswirken, vorhanden sind. Zum Einen enthält der verwendete Werkstoff aufgrund der Produkt-beschreibung und des feinsphärolitischen Gefüges, welches im Zuge von Gefügeuntersuchungen festgestellt wurde [142], mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit ein Nukleierungsmittel [19]. Dafür spricht auch die Tatsache, daß isotherme Kristallisationsversuche an Originalgranulat und am extrahierten Werkstoff eine höhere Kristallisationsgeschwindigkeit des Originalwerkstoffes gezeigt haben (noch unveröffentlichte Ergebnisse). Zum Anderen kommt es durch die Einfärbung mit einem Masterbatch mit PE als Trägersubstanz zur Einmischung von Fremdmaterial in Form von Pigmenten und einem Thermoplast mit einem von POM verschiedenen Schmelz- und Kristallisationsverhalten. Weiters verläuft die chemische Alterung von PE über andere Reaktionsschritte als jene von POM, so kommt es beispielsweise bei PE zu keiner reißverschlußartigen Depolymerisation durch thermisch instabile Kettenenden. Über das Alterungsverhalten von Nukleierungsmitteln und daraus resultierenden

Auswirkungen auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften von POM konnten in der Literatur ebenfalls keine Angaben gefunden werden.

Betrachtet man das naturfarbene Copolymer so zeichnet sich für C1 und C7 im 2. Heizlauf selbst nach einer Lagerungsdauer von 8 Wochen in der Wärme keine Änderung im Schmelzpeak ab. Es bleiben sowohl die Kurvenform als auch die Lage von T_S unverändert. Damit ergibt sich auch für den Kristallinitätsgrad lediglich eine Abnahme um insgesamt 2 % (Tabelle 4 Seite 38). Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß allen Schmelzpeakintegrationen die selben Temperaturgrenzen zugrunde liegen, liegt eine derartige Änderung des Kristallinitätsgrades innerhalb der Abweichungen des angewendeten Auswerteverfahrens. Beim Kristallisationsverhalten in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer in der Wärme zeichnet sich ein geringer Unterschied zwischen C1 und C7 ab. Während die T_K bei C1 auch nach einer Lagerung in der Wärme von 8 Wochen keine Verschiebung in der Temperatur zeigt, kommt es bei C7 mit fortschreitender Dauer der Lagerung bei 140 °C zu einer geringen Erniedrigung von T_K. Nach 8 Wochen Lagerung bei 140 °C beträgt die Differenz zum Ausgangszustand lediglich 3 °C. Inwiefern dieser Temperaturunterschied durch die thermooxydative Alterung des eigentlichen POMs, des verwendeten Stabilisatorsystems oder eventuell des Nukleierungsmittels hervorgerufen wird, kann allerdings nicht gesagt werden.

Im Vergleich zu dem ungefärbten Ausgangsmaterial zeigen die eingefärbten Proben im 2. Heizlauf und im vorangegangenen Kühllauf grundsätzlich ein ähnliches Verhalten. Im Kristallisationsverhalten kommt es selbst nach der achtwöchigen Lagerung im Wärmeschrank lediglich zu einer Verschiebung von T_K zu niedrigeren Temperaturen in der Größenordnung von 2 °C gegenüber dem Ausgangszustand. Im 2. Heizlauf kann wie bei C1 und C7 keine Änderung im Schmelzpeak festgestellt werden. Anhand der DSC ist also eine Auswirkung der Einfärbung mit einem Masterbatch auf PE Basis auf das thermooxydative Alterungsverhalten nicht nachweisbar. Ebenso zeigt die DSC, daß sich für die Proben mit dem beigemischten Rezyklat gegenüber den Proben aus neuwertigem Material kein abweichendes Ergebnis im Hinblick auf das Alterungsverhalten nachweisen läßt.

7.3.2 DSC-OIt

Bei den DSC-OIt Messungen der thermooxydativ gealterten Proben zeigt sich erwartungsgemäß eine Reduzierung der Peakmaximumzeiten im Vergleich zum Originalzustand. Wie bereits anhand der Vergilbung des Materials sichtbar geworden ist, hat ein Teil der Stabilisatorausrüstung mit den gebildeten Radikalen, welche durch den thermooxydativen Abbau entstanden sind, reagiert. Das bedeutet, daß diese Stabilisatoren im Regelfall keinen Beitrag mehr zur Verhinderung eines weiteren Abbaus leisten können, da ihre aktiven Zentren verbraucht wurden. Die im Rahmen der Messung zugeführte Sauerstoffmenge führt damit in den gealterten Proben schneller zu einem thermisch nachweisbaren Effekt als bei den Proben im Originalzustand. Es zeigt sich weiters, daß die Abbauprozesse in den gealterten Proben schneller ablaufen, da der Peak schmäler und höher wird.

7.3.3 TGA

A) Homopolymer

Unter N_2-Atmosphäre wirkt sich die thermooxydative Alterung in zweierlei Form aus. Zunächst wird anhand der T_{A3} deutlich (Tabellen 5 Seite 44 und Tabelle 6 Seite 45), daß der Abbau mit zunehmender Dauer der Lagerung im Wärmeschrank bei immer niedrigeren Temperaturen einsetzt. Der Werkstoff wird also empfindlicher gegenüber der Einwirkung von Wärme. Auf der anderen Seite sind die TG-Kurven der gealterten Proben (Abb. 33 Seite 52) nicht einfach zu niedrigeren Temperaturen verschoben, da das Ende des Zersetzungsprozesses nicht in dem gleichen Ausmaß zu niedrigeren Temperaturen rückt wie der Beginn [142]. Damit verringert sich die Steilheit der TG-Kurve

im Vergleich zum Originalzustand, was auch durch einen langsameren Abbauprozeß anhand der DTG verdeutlicht wird. Selbst nach 8 Wochen bei 140 °C ist der Werkstoff im Bereich der Oberfläche des Schulterstabes noch nicht vollkommen zerstört (entgegen dem optischen Eindruck), da die thermische Stabilität noch deutlich oberhalb jener des Paraformaldehydes liegt. Nach der achtwöchigen thermooxydativen Alterung setzt der Masseverlust unmittelbar nach dem Schmelzen der Probe ein. Dies zeigt, daß die Thermostabilisatoren, die das POM vor vorzeitigem Abbau schützen sollen, im Zuge der thermooxydativen Alterung verbraucht worden sind und daß es zur Bildung von flüchtigeren (weil thermisch instabilen) Polymerketten gekommen ist. Durch den Phasenübergang im Bereich von 175 °C bis 185 °C wird die Beweglichkeit der Makromoleküle erhöht, damit wird die Diffusion von niedermolekularen Abbauprodukten als Folge der Thermooxydation aus der Probe erleichtert. Vergleichende Messungen an dem unstabilisierten Ausgangsgranulat (Das Originalgranulat wurde mit 1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropanol gereinigt) haben bestätigt, daß die Proben nach der achtwöchigen Lagerung im Wärmeschrank nicht nur keine wirksamen Thermostabilisatoren mehr enthalten, sondern daß sie auch deutlich früher beginnen sich zu zersetzen. Es haben sich also Makromoleküle mit instabilen Kettenenden gebildet, trotzdem sind diese Polymere noch weit von der Molmasse des reinen Paraformaldehyds entfernt. Interessanterweise zeigen die Kurven für das H_2O-Molekül-Ion (*m/z* 18) keine verstärkte Bildung von Wasser nach der Alterung, obwohl dies bei einer Anhäufung von Ketten mit OH-Endgruppen eine naheliegende Annahme wäre. Aber selbst die Paraformaldehyd-Messung zeigt unter N_2-Atmosphäre keine ausgeprägte Bildung von Wasser.

In der DTA zeigt sich bedingt durch den früheren Beginn der Zersetzung nach der Alterung eine Verbreiterung des 1. Peaks, während der 2. relativ unverändert bleibt.

Mit Dauer der Auslagerung verschwinden die Unterschiede in der T_{A3} zwischen H1 und H7, ebenso gleichen sich die TG-Kurven an. Damit büßt H1 mehr von der ursprünglichen Wärmestabilität ein als H7. Bei H7 wurde durch die Mehrfachverarbeitung bereits mehr Stabilisator verbraucht und damit werden mögliche Eigenschaftsänderungen (Differenz zwischen Minimum und Maximum) geringer. Damit wird aber auch deutlich, daß sich die Mehrfachverarbeitung unter den gegebenen Umständen langfristig nicht mehr bemerkbar macht, sobald die Wirksamkeit des Stabilisators aufhört.

In Luft wirkt sich die thermooxydative Alterung ebenfalls in zweierlei Form aus. Wie unter N_2 beginnt der Masseverlust mit zunehmender Dauer der Lagerung in der Wärme bei immer niedrigeren Temperaturen (Tabellen 11 und 12 Seite 58). Das Ende des Zersetzungsprozesses verschiebt sich allerdings zu höheren Temperaturen. In der TG-Kurve wird ein zweistufiges Zersetzungsgeschehen, was sich auch in einem zweigipfeligen Verlauf der DTG äußert, erkennbar (Abb. 55 Seite 66). Weiters sind die Zersetzungsgeschwindigkeiten der gealterten Proben herabgesetzt, da der Abbauprozeß über einen längeren Zeitraum stattfindet als beim Originalzustand.

Der mehrstufige Zersetzungsprozeß wird auch aus den MS-Ionenstromkurven ersichtlich (Abb. 77-79 Seiten 79-80). Im ersten Abschnitt wird hauptsächlich Formaldehyd freigesetzt, während im zweiten Abschnitt die Massenzahlen 31, 60 und 61 deutlich hervortreten. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um Fragmente aus cyclischen Methoxyoligomeren wie Trioxan und aus Polymerketten mit Formiat- bzw. Acetat-Endgruppen. Anhand der MS-Ionenkurven wird auch deutlich, daß die ursprünglich vorhandenen Antioxidantien verbraucht sind. Durch die Reaktion mit Sauerstoff verändert sich die Molekülstruktur des Antioxidans, damit ergibt sich aber auch ein etwas anderes Fragmentierungs-muster, sodaß beispielsweise *m/z* 77 nach der Alterung nicht mehr detektiert wird.

Durch die thermooxydative Alterung zeigen sich auch Änderungen in der DTA. Es kommt durch den unmittelbar nach dem Schmelzen einsetzenden Zersetzungsprozeß zur Verbreiterung des exothermen Peaks, wobei sich bei etwa 240 °C eine Schulter erkennen läßt (Abb. 97 Seite 90).

Die stufenweise isotherme Methode verdeutlicht, daß durch die Alterung nach 5 Wochen der Abbaubeginn zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist, da die Haltetemperatur früher erreicht wird (Abb. 86 Seite 84). Obwohl die Steuerung des Abbaus diesmal von der Probe innerhalb der

festgelegten Grenzen vorgegeben wird, verläuft die Zersetzung der gealterten Probe anders als jene des Originalzustandes. Die Haltezeit des isothermen Abschnittes ist deutlich länger und die TG-Kurve verläuft in diesem Zeitraum fast linear. Aus den dazugehörigen MS-Kurven wird sichtbar, daß es aber sehr wohl unterschiedlich ablaufende Reaktionen gibt, da einige Ionenstromkurven keinen gleichmäßigen Verlauf zeigen.

B) Copolymer

B.a) Schulterstab

Im Gegensatz zum Homopolymer zeigen die unter N_2-Atmosphäre gemessenen Copolymerproben keine große Veränderung im Abbauverhalten in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer im Wärmeschrank (Abb. 34 Seite 53). Selbst nach der achtwöchigen Lagerung bei 140 °C ist die ermittelte T_{A3} statistisch gesehen (ANOVA, Signifikanzniveau 0,05) nicht von derjenigen des Originalzustandes zu unterscheiden. Es sind auch keine Unterschiede im Abbauverhalten der thermooxydativ gealterten Proben in Abhängigkeit von der Anzahl der Verarbeitungszyklen festzustellen. Damit kann angenommen werden, daß die ursprüngliche Struktur der Makromoleküle trotz künstlicher Alterung mehr oder weniger unverändert bleibt. Die Bildung von Polymerketten mit einer geringeren Molmasse im Zuge der Alterung sollte eine Verschiebung des Zersetzungsbeginns zu niedrigeren Temperaturen zur Folge haben, während eine erfolgte Vernetzung den Zersetzungsbeginn zu höheren Temperaturen verschiebt. Aus den aufgezeichneten MS-Profilen (Abb. 66-68 Seite 73-74) wird ersichtlich, daß trotzdem eine Änderung im Werkstoff stattgefunden haben muß. Für *m/z* 44 kann ein bei ca. 210 °C beginnender kleiner Peak, der dem Hauptabbau vorgelagert ist, festgestellt werden. Es handelt sich dabei möglicherweise um CO_2 aus der Zersetzung der Antioxidantien, deren Menge im Vergleich zum POM zu gering ist, um einen deutlichen Masseverlust in der TGA zu verursachen. Allerdings kann auch vermutet werden, daß es sich dabei um das Zersetzungsprodukt von Carbonyl- oder Carboxyl-gruppen, welche bei der Alterung beispielsweise unter Beteiligung von Hydroperoxid in einer POM-Kette gebildet worden sind, handelt. Sofern nicht eine große Anzahl von Polymerketten betroffen ist, würde auch der partielle Abbau einzelner Polymerketten im wahrsten Sinne des Wortes nicht ins Gewicht fallen.

Die TG-Kurven der künstlich gealterten Proben in Luft lassen eine Verschiebung der T_{A3} und des DTG-Maximums zu niedrigeren Temperaturen erst nach einer Lagerungsdauer in der Wärme von 5 Wochen erkennen (Abb. 56 Seite 66). Nach 8 Wochen ist die T_{A3} im Mittel niedriger als beim Ausgangszustand. Die statistische Auswertung der Einzelmessungen zeigt, daß im Gegensatz zu den Messungen unter N_2 in diesem Fall die Erniedrigung der T_{A3} von Bedeutung ist. Deshalb kann man auch hier annehmen, daß die Thermostabilisatoren, welche u.a. als Radikalfänger wirken, durch die beschleunigte Alterung verbraucht worden sind. Da es in der Folge keinen wirksamen „äußeren“ Schutz gegen einen Angriff des Sauerstoffes gibt, trägt nur noch das statistisch in der POM-Kette verteilte Copolymer zur Stabilisierung bei.

Der starke exotherme Effekt gegen Ende der Zersetzung, den die Proben im Ausgangszustand zeigen, tritt nach der Lagerung in der Wärme nicht mehr auf [142]. Dies kann daran liegen, daß im Zuge der Alterung beispielsweise im Wege der Transacetalisierung auch makrozyklische Polyoxymethylene gebildet werden. Diese Makrozyklen sind bekannterweise [52-54] resistenter gegen den thermooxydativen Abbau als die linearen Polyacetale, da sie keine Endgruppen besitzen, an denen bevorzugt Abbau einsetzt.

Nach 5 Wochen beschleunigter Alterung wird die Haltetemperatur bei der stufenweisen isothermen Methode ebenso wie beim Homopolymer früher erreicht, d.h. der Abbaubeginn ist im Vergleich zum Originalzustand zu niedrigeren Temperaturen verschoben (Abb. 87 Seite 86). Allerdings ist auch unter diesen Bedingungen die Differenz zwischen der Haltetemperatur des

Ausgangszustandes und jener der gealterten Proben bei weitem nicht so groß wie beim Homopolymer. Die Haltezeit des isothermen Abschnittes ist zwar im Vergleich zum Ausgangszustand etwas verlängert, aber dafür ist ja auch die Temperatur niedriger. Aus den dazugehörigen MS-Kurven wird ersichtlich, daß der Zersetzungsprozeß nach der Alterung gleichmäßiger abläuft, da nahezu keine Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Ionenstromkurven im Vergleich zum Originalzustand zu erkennen sind. Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, daß die im Ausgangszustand vorhandenen Stabilisatoren in der Lage sind, die Polymerketten zunächst gegen einen Sauerstoffangriff abzuschirmen. Dadurch ergibt sich die relativ hohe Haltetemperatur, die allerdings einen raschen Abbau der Probe zur Folge hat, sobald die Wirksamkeit der Stabilisatoren nicht mehr gegeben ist. Ist der Stabilisator aber durch die vorangegangene Lagerung im Wärmeschrank bei 140 °C verbraucht, so resultiert eine geringere Wärmestabilität im Vergleich zum Originalzustand, da die Probe allein auf ihre Copolymerstabilisierung angewiesen ist. Der Abbau ist deshalb gleichförmiger, da der Sauerstoff nicht erst mit dem Antioxidans in Wechselwirkung treten muß, sondern an der mehr oder weniger regelmäßig aufgebauten Polymerkette angreifen kann.

B.b) Lautsprechergitter

Die TGA-Ergebnisse der thermooxydativ gealterten Proben unter N_2 bestätigen den Eindruck des zusätzlich stabilisierend wirkenden Farbzusatzes. Beim Schulterstab aus dem naturfarbenen Copolymer ist selbst nach einer achtwöchigen Lagerung bei 140 °C kaum eine Änderung im thermischen Abbauverhalten zu erkennen. Ebenso sind in der TGA der Lautsprechergitter keine relevanten Veränderungen festzustellen. Dies ist sowohl für die Lautsprechergitter aus Neuware der Fall als auch für jene mit dem sortenreinen Rezyklatzusatz (Abb. 35 Seite 53).

Im MS-Profil (Abb. 72 Seite 77) zeigt sich wieder, daß trotz nicht nachweisbarer Unterschiede in der TGA, nach zumindest 8 Wochen eine Änderung im Werkstoff stattgefunden hat. Ab ca. 200 °C erhält man bei den 8 Wochen gealterten Proben ein deutliches Signal bei *m/z* 61. Das Auftreten dieses Ionenpeaks könnte auf die Bildung von Trioxan als Abbauprodukt deuten, allerdings stammt er vermutlich vom Abbau des Farbzusatzes, da sonst ein ähnlicher Signalverlauf bei *m/z* 31 und *m/z* 89 hätte vorhanden sein müssen. Dafür, daß es sich um ein Abbauprodukt des Farbzusatzes handelt, spricht auch, daß der Masseverlust in der TG-Kurve erst mit dem Auftreten von $H_2C{=}O$, welches zweifelsfrei aus dem sich zersetzenden POM hervorgeht, ab etwa 250 °C deutlich wird.

Die TGA-Ergebnisse in Luft zeigen, daß beim eingefärbten Copolymer erst nach einer achtwöchigen Lagerung im Wärmeschrank eine relevante Erniedrigung der T_{A3} (Tabelle 15 Seite 63 und Tabelle 16 Seite 64) sowie eine Verschiebung des DTG Maximums (Abb. 57 Seite 67) zu verzeichnen sind. Im Vergleich zum naturfarbenen Copolymer aus dem Schulterstab sind allerdings beide Temperaturen bei höheren Werten angesiedelt. Damit zeigt sich, daß das verwendete Farbmasterbatch nicht nur die Wärmestabilität des Werkstoffes erhöht, sondern auch die Auswirkungen der Alterung verzögert wie sich auch anhand von Untersuchungen an Lautsprechergittern mit einer abweichenden Probengeometrie bestätigt hat [143].

Im Gegensatz zu den Messungen unter Stickstoff ergibt sich bei TGA/MS-Messungen in Luft kein deutliches Signal von *m/z* 61 vor dem eigentlichen Zersetzungsprozeß (Abb. 71 Seite 76). Es läßt sich bei dieser Massenzahl lediglich ein beginnender zweigipfeliger Verlauf als Hinweis auf einen nicht mehr einheitlich ablaufenden Zersetzungsprozeß feststellen. Der Detektionsbeginn ist aber beispielsweise von jenem des Formaldehydes nicht verschieden, was darauf schließen läßt, daß der offensichtlich unter Stickstoff sichtbar werdende Zersetzungsprozeß des Farbmasterbatches in Luft durch den oxydativen Abbau des POMs überlagert wird. Durch den bereits bei niedrigeren Temperaturen einsetzenden Abbau werden die MS-Kurven im Vergleich zum Ausgangszustand asymmetrisch, da das DTG Maximum bzw. das Abbauende nicht in dem Ausmaß erniedrigt werden

wie T_{A3}. Dies zeigt, daß selbst im Zuge der achtwöchigen Lagerung im Wärmeschrank lediglich ein relativ geringer Anteil der Probe durch die Wirkung von Hydroperoxiden geschädigt worden ist.

Bei einem Vergleich der Ergebnisse aus der STA/MS zeichnet sich folgendes Bild ab: Sowohl unter N_2 als auch in Luft können wie bei den TGA/MS-Messungen keine gravierenden Unterschiede zwischen dem Ausgangswerkstoff und dem thermooxydativ gealtertem festgestellt werden. Ebenso ist ein abweichendes Verhalten zwischen den Lautsprechergittern aus Neuware und jenen mit Rezyklatanteil in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer bei 140 °C nicht gegeben. Es sei aber an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß mit Hilfe der STA/MS lediglich Proben bis zu einer Lagerungsdauer von 5 Wochen analysiert werden konnten, da dies zum Zeitpunkt der Untersuchungen die maximale Lagerungsdauer war.

C) Aktivierungsenergie in Abhängigkeit vom Werkstoffzustand

Die in der Literatur veröffentlichten Werte für die Aktivierungsenergie des thermischen bzw. thermooxydativen Abbau von Polyoxymethylenen zeigen eine ziemlich breite Streuung. Wie beispielsweise aus einer Zusammenstellung von Blyumenfeld et al. [49] hervorgeht, wurden von diversen Autoren für den thermischen Abbau von diversen PFA- bzw. POM-Verbindungen Werte von rund 25 kJ/mol bis 240 kJ/mol ermittelt. Diese Bandbreite ergibt sich beispielsweise durch die verschiedenen Ausgangswerkstoffe (POM mit Hydroxy-, Methoxy- oder Acetatendgruppen, Molmassenverteilung ...), den dominierenden Abbaumechanismus (thermisch, anionisch, kationisch, etc.) und die unter-schiedlichen Methoden (isotherm, dynamisch, Temperaturbereich oder kinetischer Rechenansatz .....), die für die Berechnung verwendet wurden.

Kern und Cherdron [12] konnten anhand ihrer Messungen durch die graphische Lösung der Arrhenius-Gleichung für die verschiedenen Abbaumechanismen folgende Aktivierungsenergien ermitteln: Depolymerisation vom Kettenende 42 kJ/mol, Autoxydation 61 kJ/mol und thermische Degradation 117 kJ/mol. Die Autoren sehen den Wert für die thermische Degradation von POM im Vergleich mit anderen Polymeren als relativ niedrig. Choczyński et al. [78] geben an, daß die Aktivierungsenergie für die Abspaltung von organischen Verbindungen in einem Temperaturbereich von 40 °C bis 80 °C zwischen 16 kJ/mol und 60 kJ/mol beträgt. Die von Rätzsch und Eckhard [71] ermittelten Werte ergaben 40 kJ/mol bis 110 kJ/mol für die thermische Degradation, etwa 80 kJ/mol für die kationische Depolymerisation und rund 60 kJ/mol für die anionische Depolymerisation. Grassie und Roche zeigen in [69], daß die Aktivierungsenergie für die thermische Degradation von POM mit Hydroxyendgruppen von ursprünglich 20 kJ/mol bis 30 kJ/mol ab einem Masseverlust von rund 40 % auf 210 kJ/mol bis 220 kJ/mol steigt. Mucha [77] ermittelte unter isothermen Bedingungen die Aktivierungsenergie für den Zersetzungsbeginn eines POM-Diacetats mit 75 kJ/mol unter N_2 und mit 80 kJ/mol in Luft. Unter N_2 unter dynamischen Bedingungen mit einer Heizrate von 10 K/min konnte er mit der Fuoss-Methode eine Aktivierungsenergie von 117 kJ/mol bei DTG_{max} (337 °C) berechnen. Mucha [76] fand weiters im festen Zustand in Abhängigkeit von der gewählten Temperatur in Luft eine Aktivierungsenergie von 335 kJ/mol bei 152 °C bzw. 189 kJ/mol bei 158 °C [76]. Die im Vergleich zum Schmelzezustand deutlich größeren Aktivierungsenergien sind auf die niedrigere Löslichkeit und Diffusionsgeschwin-digkeit des Sauerstoffes in das feste Polymer zurückzuführen. Die geringere Beweglichkeit der Makro-molekülketten im Feststoff bewirken weiters eine Verzögerung der Start- und Fortpflanzungsreaktion des Abbaus sowie eine langsamere Diffusion von flüchtigen Verbindungen aus dem Polymer.

Die in dieser Arbeit mit Hilfe der Flynn-Wall-Methode [131] ermittelten Aktivierungsenergien liegen im Vergleich zu den oben aus der Literatur entnommenen Werte höher. Dies liegt vermutlich am Stabilisatorsystem bzw. in der technischen Weiterentwicklung der kommerziellen Produkte.

Die für einen bestimmten Zersetzungsgrad berechnete Aktivierungsenergie ist beim Copolymer prinzipiell größer (80 kJ/mol bis 210 kJ/mol in Luft bzw. 90 kJ/mol bis 290 kJ/mol unter N_2) als beim Homopolymer (70 kJ/mol bis 160 kJ/mol in Luft bzw. 60 kJ/mol bis 200 kJ/mol unter N_2). Dies war angesichts der enger beisammen liegenden TG-Kurven des Copolymers zu erwarten gewesen. Als Ursache kann die statistische Verteilung der stabilisierend wirkenden -C-C-Bindungen angenommen werden. Weiters hat sich gezeigt, daß die Aktivierungsenergie unter Stickstoff größer ist als jene in Luft. Aus den Abbildungen 104 bis 106 (Seite 95-97) wird deutlich, daß die sich die Aktivierungsenergie unabhängig von der Prüfatmosphäre bis zu einem Abbaugrad von rund 5 % erhöht, erst für einen fortgeschritteneren Abbau ergibt sich ein unterschiedlicher Verlauf. Während die Aktivierungsenergie unter Stickstoffatmosphäre zunächst relativ konstant bleibt bzw. nur leicht steigt, fällt sie in Luft bis zu einem Abbaugrad von ca. 40 % bis 60 %, um anschließend wieder zu anzusteigen.

Aufgrund des Einflusses der verschiedenen Verarbeitungs- und Hilfsmittel auf die Zersetzung ergeben sich sowohl in der Anfangs- als auch in der Endphase teilweise relativ hohe Werte. Hier kann vermutet werden, daß die Zersetzung des eigentlichen POMs noch nicht bzw. nicht mehr dominiert. Es ist allerdings auch festzuhalten, daß gerade beim Copolymer im Originalzustand die Ergebnisse in Luft für einen Zersetzungsgrad > 40 % relativ unsicher sind. Dies deshalb, weil die ab etwa diesem Zeitpunkt einsetzende stark exotherme Zersetzung ein Abweichen von der eingestellten Heizrate bewirkt.

Der Verlauf der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit vom Zersetzungsgrad spiegelt die unter den verschiedenen Bedingungen involvierten Abbaumechanismen wider. Bis zu einem Zersetzungsgrad von etwa 5 % wird die Fähigkeit der Antioxidantien Radikale abzufangen systematisch aufgezehrt, bis an einer Stelle im Makromolekül ein Kettenbruch initiiert wird. Unter N_2 tritt anschließend in erster Linie die Depolymerisation ausgehend von der Bruchstelle auf. Beim Copolymer wird diese Depolymerisation an den benachbarten -C-C-Bindungen gestoppt, für einen weitergehenden Abbau wird eine neuerliche Kettenspaltung benötigt. Deshalb kann angenommen werden, daß sich bei einem größeren Zersetzungsgrad die Häufigkeit von Start und Abbruch der Depolymerisation mehr oder weniger die Waage halten, wodurch die Aktivierungsenergie auf einem relativ konstanten Niveau gehalten wird. In Luft hingegen verstärkt sich die Wirkung der thermischen Energiezufuhr insofern als durch die höheren Temperaturen die Anlagerung von Sauerstoff an die beweglicheren Molekülketten erleichtert wird. Die resultierenden Peroxyseitengruppen bewirken anschließend eine Kettenspaltung nach Gl. 3 (siehe Abschnitt 4.1 Punkt b Seite 18) unter Freisetzung von Formaldehyd. Zusätzlich werden sekundäre Produkte der Autooxydation, die die Abbaureaktion beschleunigen, gebildet. Das Sinken der Aktivierungsenergie unter 117 kJ/mol bei höheren Zersetzungsgraden zeigt, daß hier die Depolymerisation zugunsten der Autooxydation abgelöst wird.

Als Folge der Beteiligung von mehreren und teilweise gleichzeitig ablaufenden Zersetzungsprozessen ergibt sich in Luft eine niedrigere Aktivierungsenergie. Außerdem wirkt sich hier eine Vorschädigung der Polymerkette infolge beispielsweise von Peroxyseitenketten und/oder der Bildung von Makrokationen als Vorstufe der Kettenspaltung stärker aus [144].

Die ursprüngliche Erwartung, daß die Aktivierungsenergie infolge der Mehrfachverarbeitung bzw. der Thermooxydation während der Lagerung in der Wärme allmählich abnimmt, konnte mit Hilfe der durchgeführten Versuche nicht bestätigt werden. Selbst beim Homopolymer, bei dem eine kontinuierliche Abnahme der T_{A3} mit zunehmender Dauer der Lagerung bei 140 °C als Folge von Stabilisatorverbrauch und Schädigung der Makromolekülstruktur in der TGA nachweisbar waren, konnte letztendlich keine systematische Abnahme der Aktivierungsenergie ermittelt werden. Möglicherweise sind die gewählten Heizraten von 20 K/min und 40 K/min bereits zu schnell gewesen, obwohl die graphische Auswertung der Daten in einem Arrhenius-Diagramm eine deutliche lineare Abhängigkeit gezeigt hat. Wie man an den oben angeführten publizierten Werten für die Aktivierungsenergie von POM sehen kann, ist die Bandbreite relativ groß, sodaß auch in Betracht gezogen werden

sollte, daß die für die einzelnen Werkstoffzustände gefundenen Aktivierungsenergieunterschiede nicht unbedingt signifikant sind, um als Indikator für eine vorliegende systematische Schädigung des Werkstoffes herangezogen werden zu können. Es ist deshalb nicht auszuschließen, daß die gewählte Methode zur Aktivierungsenergiebestimmung mittels dynamischer TGA nicht genügend empfindlich ist, um die durch Thermooxydation induzierten Veränderungen im Abbauverhalten von POM zu erfassen. Weiterführende Messungen mit geringeren Heizraten sind deshalb zur Klärung dieser Frage notwendig.

7.4 Photooxydative Alterung

Das Aussehen der Proben nach der UV-Alterung hat grundsätzlich die bekannte Tatsache, daß Polyacetale gegen UV-Strahlen empfindlich und daher in nicht lichtstabilisierter Form für den Einsatz im Freien in aller Regel ungeeignet sind, bestätigt [105]. Sowohl beim ungefärbten Homopolymer als auch bei dem Copolymer (die beiden Typen enthalten keinen zusätzlichen UV-Stabilisator) kommt es bereits nach einer Strahlungsdosis, wie sie in einem Jahr in Mitteleuropa im Innenbereich auftritt, zu Veränderungen an den der Strahlung exponierten Flächen (siehe Abb. 9 Seite 34 und Abb. 10 Seite 35). Ebenso hat sich bewahrheitet, daß Copolymere weniger stark abgebaut werden als Homopolymere [81, 82, 105], da das Ausmaß der durch die UV-Strahlung induzierten Schädigung in Form von Glanzverlust und Oberflächenrissen beim Homopolymer deutlich ausgeprägter ist.

Durch die Einfärbung des Copolymers mit dem gegenständlichen Masterbatch erhält man zu der -C-C-Bindung einen bedingten zusätzlichen Schutz gegen die Wirkungen der Photooxydation, wie das Aussehen der Lautsprechergitter zeigt. Während bei dem Schulterstab die gesamte der Strahlung ausgesetzte Fläche eine Schädigung erkennen läßt, sind beim Lautsprechergitter zunächst nur vereinzelte Bereiche der Oberfläche betroffen. Mit der Verdoppelung der Strahlungsexpositionsdauer erstreckt sich allerdings das Ausmaß der Schädigung auf die gesamte bestrahlte Oberfläche.

Anhand der durchgeführten DSC- und TGA-Messungen hat sich weiters gezeigt, daß mangels eines zusätzlichen UV-Stabilisierungssystems die Auswirkungen der Photooxydation auf die thermischen Eigenschaften deutlich stärker nachweisbar sind als diejenigen der Thermooxydation. Im folgenden werden in erster Linie die Ergebnisse von H7 und C7 anhand der im Kapitel 6 dargestellten Abbildungen erläutert. Die gemachten Aussagen können aber sinngemäß auf die Ergebnisse nach einer erstmaligen Verarbeitung übertragen werden.

7.4.1 DSC

Der 1. Heizlauf der siebenfach verarbeiteten Probe zeigt einen breiten endothermen Peak der im Bereich der Schmelztemperatur von POM von einem ausgeprägten schmalen Peak überlagert wird (Abb. 13c und 13d Seite 37). Im anschließenden Kühllauf und im 2. Heizlauf ist jeweils nur noch ein deutlicher schmaler Peak vorhanden. Der im 1. Heizlauf ziemlich verbreiterte Schmelzpeak und der an den Schmelzpeak anschließende endotherme Peak stammen von der einsetzenden Depolymerisation der durch UV-Strahlung gebildeten Ketten mit instabilen Endgruppen. Ein ähnliches Ergebnis wurde auch von Hasegawa et al. [140] an POM-Homopolymer mit Acetatendgruppen als Folge einer Bestrahlung mit γ-Strahlen beschrieben. Der im DSC-Tiegel zurückbleibende Werkstoff enthält allerdings noch immer thermisch labile Molekülketten, wie sich aus den DSC-Kurven des 2. Heizlaufes ergibt. Im Anschluß an den Schmelzpeak kann ein Abweichen von der Basislinie in Richtung eines weiteren endothermen Wärmestromes beobachtet werden. Allerdings ist die Temperatur noch zu nieder um einen deutlichen Peak durch eine ausgeprägte Depolymerisationsreaktion zu bewirken.

Ein dem Homopolymer ähnliches Verhalten zeigt auch das Copolymer in der DSC. Im 1. Heizlauf kommt es ebenfalls zu einer deutlichen Verbreiterung des Schmelzpeaks, während sowohl

im Kühllauf als auch im 2. Heizlauf jeweils nur ein schmaler Peak vorhanden ist. Im Gegensatz zur thermooxydativen Alterung kommt es sowohl bei Homo- als auch beim Copolymer zu einer Verschiebung von T_S zu niedrigeren Temperaturen im 1. und 2. Heizlauf im Vergleich zum Ausgangszustand. Ähnlich verhält es sich auch mit T_K, sodaß hier ein Hinweis auf einen Abbau der ursprünglichen Kettenlänge vorliegt. Während es in der Verschiebung von T_S (im 2. Heizlauf) bzw. T_K keinen Unterschied zwischen H1 und H7 (Abb. 12a+b Seite 36) gibt, kann man bei C7 (Abb. 12b) eine etwas größere Temperaturdifferenz zum Ausgangszustand feststellen als bei C1 (Abb. 12a). Damit zeichnet sich beim Copolymer ein leichter Einfluß der Mehrfachverarbeitung ab.

Am Beispiel von H7 nach 1a XeME und 2a XeME wird deutlich, daß es mit zunehmender Bestrahlungsdauer und damit auch der Dosis zu einer systematischen Erniedrigung der Temperatur des Schmelzpeakmaximums kommt (Abb. 12b). Auch in diesem Fall ergeben sich übereinstimmende Ergebnisse mit [140], sodaß eine ähnliche Wirkung von UV- und γ-Strahlung auf POM angenommen werden kann.

Bei den eingefärbten Lautsprechergittern kann weder bei den Proben aus GR0 noch bei jenen aus GR20 eine Verschiebung in der Lage von T_S (2. Heizlauf) oder T_K nach der photooxydativen Alterung im Vergleich zum Originalzustand festgestellt werden (Abb. 12c Seite 36). Die mit dem Auge sichtbaren Veränderungen an der Oberfläche sind demnach noch zu gering, um sich im Schmelz- und Kristallisationsverhalten bemerkbar zu machen.

7.4.2 TGA

A) Homopolymer

Durch die Wirkung der Photooxydation wird der ursprünglich zweistufige Abbau unter N_2 deutlich mehrstufig in Abhängigkeit von der Strahlungsdosis wie anhand der Abbildung 36 zu erkennen ist. Die Verschiebung der T_{A3} zu niedrigeren Temperaturen ist dabei selbst nach der Strahlungsdosis für 1 Jahr im Innenbereich stärker als nach der achtwöchigen Lagerung in der Wärme. So findet bei den Proben nach der photooxydativen Alterung bereits in einem Temperaturbereich, in dem das POM noch im festen Zustand vorliegt, ein deutlicher Masseverlust statt. Die T_{A3} von H7 wandert dabei von etwa 290 °C im Ausgangszustand zu 150 °C nach 1aXeME und zu 105 °C nach 2aXeME. Bis die Probe etwa bei 185 °C laut DSC vollkommen aufgeschmolzen ist hat sie nach 1aXeME rund 7% und nach 2aXeME 32 % der ursprünglichen Einwaage verloren. Die Tatsache, daß die Probe nach 1aXeME bereits eine T_{A3} von unter 270 °C zeigt, daß hier bereits ein erheblicher Anteil an thermisch instabilen Ketten gebildet wurde. Weiters werden DTG_{max} und das Zersetzungsende früher erreicht, sodaß auch hier ein Hinweis auf eine deutliche Veränderung der ursprünglichen Struktur der Makromoleküle im Sinne einer Reduzierung der Molmasse gegeben ist.

An den TGA-Ergebnissen kann man erkennen, daß mit steigender Expositionsdauer bzw. Strahlendosis der Anteil an thermisch instabilen Verbindungen in der Probe erhöht wird. Eine ähnliche Tendenz konnten auch Hasegawa et al. [140], bei ihren mit γ-Strahlen behandelten POM Proben feststellen. Sie fanden weiters, daß sich aber trotz Erhöhung der Strahlendosis der Anteil thermisch instabiler Ketten bei etwa 45 % einpendelt.

Vergleicht man den Verlauf von TG und DTG nach 2aXeME mit jenen von Hasegawa et al. [140] so entspricht dieser etwa jenem, den man nach einer γ-Bestrahlungsdosis von 220 kGy erhält. In der DTG des γ-bestrahlten POMs wird so wie beim UV-bestrahlten POM ein bimodaler Peak bei etwa 160 °C erkennbar. Die Autoren von [140] sprechen allerdings von einem Peak mit „Eindellung“. Die Eindellung des DTG-Peaks bei Temperaturen im Bereich des Schmelzpunktes schreiben die Autoren dem Verbrauch der exothermen Wärmeenergie durch den endothermen Schmelzvorgang zu.

Die der Strahlung abgewandte Seite zeigt ebenfalls eine Änderung im Abbauverhalten insofern, als T_{A3} auch zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist, allerdings ist hier selbst für die Probe nach

2aXeME die Lage von DTG_{max} und des Zersetzungsendes annähernd ident mit jener des Ausgangszustandes [142]. Hier sind also noch Polymerketten in ihrer ursprünglichen Form vorhanden. Die Schädigung ist damit nicht durchgehend, im Gegensatz zu Ergebnissen an einem unter den gleichen Bedingungen gealterten PP bei dem kein Unterschied mehr zwischen Vorder- und Rückseite festgestellt werden konnte.

In den begleitenden MS-Spektren wird der mehrstufige Abbau auch am Verlauf der Ionenstromkurve der verschiedenen Massenzahlen deutlich erkennbar (Abb. 63 Seite 71 und Abb. 64 Seite 72). Nach 1aXeME tritt in der DTG ein kleiner Peak bei etwa 150 °C auf, der in erster Linie durch die Emission von $H_2C=O$ und CO_2 verursacht wird. Bei etwa 220 °C kann man einen Knick in der TG-Kurve feststellen. Ab dieser Temperatur setzt ein schnellerer Masseverlust, der auch in höheren DTG Werten zum Ausdruck kommt, ein. Während die TG mangels erkennbarer Unregelmäßigkeiten auf einen einheitlichen Abbauprozeß ab dieser Temperatur schließen läßt, zeigen sowohl die DTG- als auch die MS-Kurven, daß hier eine Überlagerung von mehreren Abbaureaktionen stattfindet. Nach 2aXeME ist der Peak bei 150 °C sowohl in der DTG als auch in den MS-Kurven deutlich stärker ausgebildet. Die Intensität der Signale ist bis auf *m/z* 61 bei beiden Peaks etwa gleich groß, während in der DTG-Kurve der 2. Peak stärker ausgeprägt ist. Aus den MS-Kurven wird ersichtlich, daß die Dominanz des 2. DTG Peaks neben $H_2C=O$ und CO_2 durch das verstärkte Auftreten von Abbauprodukten, die vor allem bei *m/z* 61 detektiert werden, hervorgerufen wird. Während der Verlauf der MS-Kurven der bestrahlten Vorderseite bereits nach 1aXeME keine Ähnlichkeit mehr mit dem Ausgangszustand aufweist, ist an Proben aus der nicht bestrahlten Rückseite selbst nach 2aXeME noch das ursprüngliche Verteilungsmuster mit einem deutlich ausgeprägten Peak bei etwa 380 °C nachweisbar. Das bestätigt, daß noch ein Teil der Polymerketten in unveränderter Form vorhanden ist.

B) Copolymer

Beim nicht eingefärbten Copolymer zeigt sich in der TGA unter N_2 nach der Photooxydation ein ähnlich starker Verlust der ursprünglichen Thermostabilität wie beim Homopolymer. Auch hier wird der Verlauf der TG von Proben aus der bestrahlten Fläche deutlich im Sinne eines mehrstufigen Abbaus verändert, wie die Abbildung 37 (Seite 55) verdeutlicht. Nach 1aXeME ist zu Beginn des Masseverlustes bis zu einem Zersetzungsgrad von rund 10 % lediglich ein relativ geringer Unterschied im Verlauf der TG zwischen H7 und C7 zu erkennen. Der Abbau von H7 beschleunigt sich allerdings ab diesem Zersetzungsgrad merklich, sodaß die Zersetzung im Vergleich zu C7 bei deutlich niedrigeren Temperaturen abgeschlossen ist. Damit wird erkennbar, daß bei H7 bereits nach 1aXeME kaum noch Polymerketten mit der ursprünglichen Thermostabilität vorhanden sind, während bei C7 ein Anteil von gut 70 % erst in einem Temperaturbereich abgebaut wird, in dem auch der Zersetzungsprozeß des Ausgangszustandes stattfindet. Nach 2aXeME ist im Gegensatz zu H7, bei dem es nach dieser UV-Belastung keinen Anteil mehr mit der ursprünglichen Thermostabilität gibt, immer noch ein thermisch stabiler Anteil von ca. 50 % vorhanden. Weiters wird ersichtlich, daß auch die der Strahlung abgewandte Seite bei C7 deutlich weniger Veränderungen in der TG zeigt als H7.

Interessanterweise ist auch in den DTG-Kurven (sowohl nach 1aXeME als auch nach 2aXeME) des Copolymers eine „Eindellung“ des 1. Peaks erkennbar. Wie an der Gegenüberstellung von H7 und C7 nach 2aXeME deutlich wird, liegt die „Delle“ sowohl für das Homopolymer als auch für das Copolymer an der gleichen Stelle (Abb. 38 Seite 56). Damit kann die von Hasegawa et al. [140] aufgestellte Theorie, daß die „Delle“ durch den Schmelzvorgang verursacht wird, in Frage gestellt werden. Der Schmelzpeak des Copolymers liegt nachweislich bei niedrigeren Temperaturen als derjenige des Homopolymers (siehe dazu auch die DSC-Ergebnisse in Abb. 12 Seite 36), trotzdem ist die „Delle“ in der DTG des Copolymers nicht zu niedrigeren Temperaturen verschoben.

Die „Delle“ wird auch in den parallel zur TGA aufgezeichneten Massenspektren vor allem bei $H_2C=O$ und CO_2 sichtbar. Das bedeutet, daß selbst wenn in der TG kein Hinweis auf eine Unstetigkeit im Masseverlust vorliegt, es ab etwa 160 °C zu einer kurzfristigen Verzögerung in der Freisetzung dieser Gase kommt. Dieser Befund würde allerdings wieder eine Theorie, die auf der Wechselwirkung von energetisch unterschiedlichen Prozessen basiert, begünstigen. Denkbar wäre auch folgende Hypothese: Kern und Cherdron [12] berichten, daß der Abbau von POM-Dimethylether in Luft ab einer Temperatur von 160 °C beginnt, während unter Reinstickstoff selbst bei 200 °C noch kein Abbau zu verzeichnen ist. Bei H7 und C7 handelt es sich zwar ursprünglich ebenfalls um thermisch sehr stabile Werkstoffe, allerdings hat hier infolge der Photooxydation eine teilweise massive Veränderung der anfänglichen Makromolekülstruktur stattgefunden wie anhand der TGA (Abb. 36 Seite 54 und Abb. 37 Seite 55) deutlich wird. In den Schulterstäben sind aufgrund der von Gardette et al. [80] beschriebenen Reaktionen (siehe dazu auch Abschnitt 4.2 Seite 20) während der Photooxydation Sauerstoffatome eingebaut worden. Es ist damit durchaus möglich, daß es in dem Temperaturbereich von 160 °C bis 170 °C trotz einer N_2-Atmosphäre zu einer energieverbrauchenden Reaktion mit dem in den Proben vorhandenen Sauerstoff kommt.

Während in den Ionenstromkurven von H7 der Verlauf von $H_2C=O$ und CO_2 annähernd gleich ist, zeichnet sich bei C7 ein zeitlich getrennter Verlauf ab. Damit wird deutlich, daß das CO_2 nicht ausschließlich ein Oxydationsprodukt des $H_2C=O$ ist, sondern auch von Carboxylgruppen stammt, die sich im Zuge der Photooxydation in den Polymerketten gebildet haben. Vor allem aus den Ionenstromkurven der nicht bestrahlten Rückseite wird anhand der $H_2C=O$- und CO_2-Abhängigkeiten erkennbar, daß, selbst wenn sich in der TGA kaum Änderungen gegenüber dem Originalzustand zeigen, bereits eine Veränderung in der Makromolekülstruktur der Proben stattgefunden hat. Ein Ansteigen der Formaldehyd-Kurve ist erst mit dem Einsetzen der thermischen Degradation der Probe zu beobachten, während besonders nach 2aXeME eine vorgelagerte Emission von CO_2 verzeichnet werden kann.

Bei den eingefärbten Lautsprechergittern kann sowohl unter Stickstoff als auch in Luft eine geringfügige Verschiebung der T_{A3} zu niedrigeren Temperaturen nach 1aXeME festgestellt werden. Es ergibt sich aber grundsätzlich keine sichtbare Veränderung im Verlauf der TG-Kurven. Ebenso zeichnet sich nach 2aXeME keine weitere Erniedrigung der T_{A3} oder eine andere TG-Kurvenform ab. In der DTG wird unter N_2 im Gegensatz zu den Ergebnissen in Luft eine Verschmälerung des Peaks sichtbar (Abb. 39 Seite 57). Möglicherweise zeichnet sich hier ein gewisser Effekt der zusätzlichen Thermooxydation durch die 40 °C im UV-Prüfgerät ab. Die im Vergleich zum ungefärbten Werkstoff lediglich geringfügigen Änderungen in der TGA sind bis zu einem gewissen Grad auf die unterschiedliche Probennahme zurückzuführen, sie sind aber in erster Linie das Ergebnis der Zugabe des Farbmasterbatches und der veränderten Probengeometrie, da die geringe Wandstärke der Lautsprecher annähernd der Tiefe der durch die UV-Strahlen geschädigten Schicht nach 2aXeME entspricht. Die Ergebnisse der TGA zeigen damit anschaulich, daß das Einfärben von nicht zusätzlich UV-stabilisiertem POM zwar den photooxydativen Abbau nicht verhindern kann, aber daß das Fortschreiten durch diese zusätzliche Maßnahme im Zuge der Verarbeitung deutlich verzögert wird.

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse von GR0 und GR20 machen deutlich, daß weder in der T_{A3} noch im Verlauf der TG-Kurven in Abhängigkeit von der Strahlungsexposition eine Unterscheidung der beiden Proben möglich ist (Abb. 73 und 74 Seite 77). Damit kann ebenso wie nach der Thermooxydation auch nach der Photooxydation kein Unterschied im Abbauverhalten zwischen den Proben mit und jenen ohne Rezyklat festgestellt werden.

8 Zusammenfassung

Polyoxymethylene, wegen ihrer chemischen Struktur $[–CH_2–O–]_n$ auch Polyacetale genannt, erfahren durch die Einwirkung von Wärme, Licht und Sauerstoff aus der Umgebung eine Änderung in der Molekülstruktur der Polymerketten, wodurch sich die ursprünglichen mechanischen und chemischen Eigenschaften ändern. Die durch die oben genannten Parameter induzierten Abbauvorgänge in den Makromolekülen werden allgemein unter dem Begriff der Alterung zusammengefaßt. Diese Abbauvorgänge können prinzipiell in allen Abschnitten eines Produktlebenszyklus stattfinden. Von verschiedenen Autoren wurden zunächst in den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts und später vor allem von 1960 an bis Anfang der 70er Jahre die im Werkstoff selbst ablaufenden Abbaumechanismen untersucht.

Es ist jedoch bisher relativ wenig über die durch natürliche und künstliche Alterung hervorgerufenen Eigenschaftsänderungen von POM (Polyoxymethylen) bekannt. In der Literatur sind kaum Ergebnisse, die an handelsüblichen Homo- und Copolymer Standardtypen ermittelt wurden, zu finden. Ähnliches gilt auch für Literatur, die sich mit dem Alterungsverhalten von mit mehrfach verarbeitetem POM vermischter Neuware, beschäftigt. Im Rahmen der gegenwärtigen Dissertation galt es die Einflußfaktoren im Bereich der Verarbeitung, die zum Abbau von POM führen, zu erfassen.

Um die Auswirkungen von verarbeitungsbedingten Schädigungen durch wiederholte Rückführung des Werkstoffes in den Produktionsprozeß auf die thermischen Eigenschaften zu ermitteln, wurde je ein kommerziell vertriebenes Copolymer (Ultraform® W2320 003) und ein Homopolymer (Delrin® 900 P) verwendet. Aus dem naturfarbenen Granulat wurden zunächst Normprüfstäbe mit den Abmessungen Länge 145 mm, Breite 10 mm und Dicke 4 mm (Typ 1A nach ISO 527-2) durch Spritzguß hergestellt. Ein Teil der Schulterstäbe wurde nach diesem Verarbeitungsschritt beiseite gelegt, während der Rest geschreddert und als 100 % Rezyklat wiederverspritzt wurde. Dieser Vorgang wurde in weiterer Folge so oft wiederholt bis am Ende Schulterstäbe vom 1. bis zum 7. Verarbeitungsdurchgang für eine mechanische und thermische Analyse der Werkstoffeigenschaften zur Verfügung standen.

In der Praxis werden aus POM in der Regel Bauteile hergestellt deren Wandstärke und Geometrie deutlich von derjenigen der Prüfstäbe abweicht. Es ist bisher auch nicht üblich Bauteile aus POM, welche meist hohe Eigenschaftsanforderungen zu erfüllen haben, aus 100 % Rezyklat zu produzieren. Daneben wird vor allem bei sichtbaren Bauteilen eingefärbtes POM eingesetzt. Aus diesem Grund wurde zusätzlich zu den oben genannten Schulterstäben ein verarbeitungstechnisch anspruchsvolles Bauteil aus einem eingefärbten Copolymer hergestellt. Bei dem Bauteil handelt es sich um ein Lautsprechergitter wie es im Kraftfahrzeuginnenbereich zur Abdeckung der Lautsprecher verwendet wird. Das runde Lautsprechergitter mit einem Durchmesser von ca. 17 cm und einer Wandstärke der Stege von ca. 1,3 mm wurde in 2 Ausführungen produziert: Einmal aus reiner Neuware (wie es beispielsweise von Seiten der Automobilindustrie vorgeschrieben ist) und einmal aus Neuware der ein Masseanteil von 20 % zuvor zerkleinerter Lautsprechergitter zugemischt wurden.

Für die Erfassung der Werkstoffeigenschaften vor und nach einer zeitraffenden Alterung wurden folgende Methoden eingesetzt:

- Masseänderung nach der Lagerung im Wärmeschrank bei 140 °C
- Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)
  - > Bestimmung der Schmelz- und Kristallisationspeaktemperatur
  - > Bestimmung des kristallinen Anteils
- Oxydative Induktionszeit Bestimmung (OIt)
  - > Bestimmung der Effizienz des Stabilisatorsystems in Sauerstoffatmosphäre bei hohen Temperaturen

- Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektrometrie (TGA-MS)
  - > Bestimmung des Zersetzungsverhaltens in Abhängigkeit von der Prüfatmosphäre
  - > Verfolgung der bei der Zersetzung frei werdenden Abbauprodukte
  - > Ermittlung der Aktivierungsenergie
- Simultane Thermische Analyse (STA)
  - > Ermittlung des Wärmestromes während der Zersetzung

Die einzelnen Ergebnisse wurden unter Berücksichtigung der folgenden Aspekte im Hinblick auf das stoffliche Recycling von POM ausgewertet:

1. Einfluß der Mehrfachverarbeitung
2. Einfluß der Einfärbung und des Rezyklatzusatzes
3. Einfluß der Mehrfachverarbeitung, der Einfärbung und des Rezyklatzusatzes auf das Alterungsverhalten

Bei der anfänglichen Begutachtung der einzelnen Prüfstäbe nach der 1. und nach der 7. Verarbeitung waren weder Farbunterschiede noch ein Glanzverlust oder eine andere sichtbare Beeinträchtigung der Oberfläche festzustellen. Sowohl bei dem Homopolymer als auch beim Copolymer erhält man nach der 1. bzw. 7. Verarbeitung einen weißlich opaken Prüfstab mit einer glatten und glänzenden Oberfläche. **Unter den gegebenen Bedingungen (Verwendung der gleichen POM Type, Vermeidung von externer Verunreinigung beim Lagern und Zerkleinern der Schulterstäbe, etc.) ist selbst durch eine siebenfache Verarbeitung des Werkstoffes keine Beeinträchtigung des optischen Erscheinungsbildes gegeben. Ebenso war eine optische Unterscheidung zwischen den Lautsprechergittern aus reiner Neuware und jenen mit dem Rezyklatzusatz nicht möglich.**

Anhand der konventionellen DSC-Methode hat sich die bekannte Tatsache, daß das Homopolymer sowohl eine höhere Kristallinität als auch eine höhere Schmelztemperatur als das Copolymer aufweist, bestätigt. Weiters zeigt sich prinzipiell kein Unterschied im Kurvenverlauf zwischen Proben, die aus einem lediglich einfach verarbeiteten Schulterstab entnommen wurden und jenen, die von einem siebenfach verarbeiteten Material stammen. Die Proben sind weder anhand der Lage der Schmelz- bzw. Kristallisationstemperatur noch durch die entsprechende Schmelzenthalpie bzw. den Kristallinitätsgrad zu unterscheiden. Daraus folgt, daß die mechanische Beanspruchung bei der Zerkleinerung und bei der Verarbeitung zwar zu einem Zerreißen von einzelnen Molekülketten führt, aber **es entstehen offensichtlich selbst nach sieben Mahl- und Verarbeitungsdurchgängen nicht genügend kurze Ketten, um eine merkliche Änderung im Schmelz- und Kristallisationsverhalten zu bewirken.**

Vergleicht man die Ergebnisse des eingefärbten Werkstoffes (GR0 und GR20) mit jenen des ungefärbten Copolymers C1, kann kein Einfluß der Einfärbung mit einem Masterbatch mit PE als Trägermaterial auf das Schmelz- bzw. Kristallisationsverhalten im Originalzustand festgestellt werden. Die Abweichungen der jeweiligen Peakmaximumtemperatur liegen innerhalb von 1 °C. Dasselbe gilt grundsätzlich auch für den Zusatz von Rezyklat im Vergleich mit den Ergebnissen der Probe aus 100 % Neumaterial. Selbst beim Kristallinitätsgrad ergeben sich nur Unterschiede von 1 % bis maximal 4 % zwischen C1, GR0 und GR20 im Originalzustand. **Weder die Einfärbung noch der Zusatz von Rezyklat beeinflussen das Schmelz- bzw. Kristallisationsverhalten.**

Zur Festellung ob und in welchem Ausmaß die Effizienz der Thermostabilisatoren durch eine Mehrfachverarbeitung beeinträchtigt wird, wurde eine abgewandelte Methode der DSC, die Oxydationsinduktionszeitmessung (OIt), eingesetzt. Vergleichsdaten zu DSC-OIt-Messungen an POM waren in der gängigen Literatur nicht zu finden, sodaß die bei der Zersetzung von POM auftretende

endotherme Reaktion zunächst, im Vergleich zur exothermen Reaktion anderer Polymere, unerwartet war. Die endotherme Reaktion wird wahrscheinlich durch die ablaufende Depolymerisation als Umkehrung der Polymerisation bei Temperaturen oberhalb der sogenannten Ceiling-Temperatur verursacht, während die erwartete exotherme Reaktion auf die Oxydation zurückzuführen ist. Die Ergebnisse der OIt-Messungen bestätigen die Resultate der konventionellen DSC insofern, als auch bei diesem Experiment zwischen Proben aus einem einfach und einem siebenfach verarbeitetem Schulterstab sowohl beim Homopolymer als auch beim Copolymer keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden können. Die ermittelten Zeitdifferenzen bewegen sich innerhalb der Standardabweichung. Weiters kann anhand der OIt die bekannter Maßen höhere Stabilität der Copolymere gegen thermooxydativen Abbau, infolge der statistisch in der Polymerkette verteilten -C-C-Bindungen an denen die Abbaureaktion gestoppt wird, bestätigt werden.

Die Ergebnisse der TGA haben prinzipiell gezeigt, daß der Zersetzungsvorgang, unabhängig davon ob es sich um ein Homo- oder Copolymer handelt, in der Gegenwart von Sauerstoff deutlich schneller abläuft als in einer inerten Atmosphäre. Sowohl der Anfang des Masseverlustes als auch das Ende sind in Luft bei niedrigeren Temperaturen zu finden als unter Stickstoff. Der in Gegenwart von Sauerstoff rascher ablaufende Abbauprozeß wird auch in Veröffentlichungen über Polyformaldehyd (dem POM mit OH-Endgruppen, abgekürzt PFA, fallweise auch als POM-Diol bezeichnet), acetyliertes Polyoxymethylen (auch als POM-Diacetat bezeichnet) oder Copolymerisaten umfangreich beschrieben.

Weiters ist der Abbau der Proben, sofern keine Farb- und/oder Füllstoffe gesetzt wurden, nahezu vollständig. Der Rückstand beträgt in der Regel weniger als 1 % der ursprünglichen Einwaage, er ist den eingesetzten Verarbeitungs- und sonstigen Hilfsmitteln, die in einem kommerziellen Produkt im Hinblick auf dessen Verarbeitung und Einsatzbereich beigefügt werden, zuzuordnen. **Die größere thermische bzw. thermooxydative Stabilität des Copolymers spiegelt sich auch in den TGA-Meßergebnissen wider.**

Bis auf die TG-Kurve bei der Heizrate von 2,5 K/min sind die unter Stickstoff bei den höheren Heizraten gemessenen Kurven von H7 (Homopolymer nach der 7. Verarbeitung) im Mittel geringfügig zu niedrigeren Temperaturen verschoben als jene von H1 (Homopolymer nach der 1. Verarbeitung). Es zeigt sich aber keine Änderung im Verlauf der einzelnen Kurven im Hinblick auf das Zersetzungsverhalten. Die Mehrfachverarbeitung wirkt sich damit nicht auf den eigentlichen Ablauf der thermischen Zersetzung aus, es kann aber angenommen werden, daß es wegen der leichten Verschiebung des Zersetzungsbeginns zur Bildung von flüchtigeren Polymerketten(bruchstücken) im Zuge der Mehrfachverarbeitung kommt.

Bei den einzelnen in Luftatmosphäre gemessenen Proben wird gegen Ende der Zersetzung keine Verzögerung ersichtlich im Gegensatz zu den Messungen unter N_2. Der Verlauf der TG-Kurve zeigt vielmehr, daß nach es nach dem Einsetzen des thermooxydativen Abbaus zu einer Beschleunigung der Zersetzungsreaktion kommt. Die Reaktion endet relativ abrupt, sobald die Probe aufgezehrt ist. Die DTG-Kurven zeigen daher eine relativ schiefe Form: Bei Temperaturen unterhalb des Maximums ergibt sich durch das Fortschreiten der Zersetzung ein allmählich steiler werdender Anstieg, während der Abfall nach dem Erreichen des Maximums fast senkrecht erfolgt.

In Luftatmosphäre läßt sich vor allem bei einer Heizrate von 10 K/min zwischen H1 und H7 ein unterschiedliches Abbauverhalten erkennen. Einerseits setzt der Masseverlust der mehrfachverarbeiteten Probe früher ein, andererseits ist das Ende der Zersetzung zu höheren Temperaturen verschoben (ohne allerdings eine ausgeprägte Verzögerung wie unter N_2 zu zeigen). Dadurch ergibt sich im Vergleich zu H1 eine niedrigere Zersetzungsgeschwindigkeit, was sich auch in den Ionenstromkurven des MS-Profiles in Form eines breiteren und flacheren Verlaufes widerspiegelt. Der im Vergleich zu H1 früher einsetzende Masseverlust von H7 beruht auf dem Verbrauch der eingesetzten Stabilisatoren und der Bildung von Ketten(bruchstücken) mit instabilen Kettenenden im

Zuge der Mehrfachverarbeitung, während das spätere Zersetzungsende auf Ketten mit thermisch stabilen Gruppen zurückzuführen ist.

Im Hinblick auf die Mehrfachverarbeitung kann sowohl unter N_2- als auch in Luftatmosphäre zwischen den Ergebnissen von C1 und jenen von C7 kein statistisch signifikanter Unterschied in der T_{A3} (Temperatur, bei der 3 % der Probe abgebaut worden sind) festgestellt werden. Ebenso zeigen die Ionenstromkurven der Massenspektren von C1 und C7 einen mehr oder weniger identen Zersetzungsverlauf wie anhand der detektierten Abbauprodukte und deren zeitlicher Abfolge zu erkennen ist.

Ähnlich wie Paraformaldehyd zersetzt sich das Copolymer in Luft äußerst rasch unter Abgabe von Wärme. Dadurch kommt es infolge der Trägheit des Meßsystems des verwendeten TGA-Gerätes zu einer Verzerrung der TG-Kurven beim Auftragen in Abhängigkeit von der Temperatur. Obwohl der Aufbau der Polymerkette des Homopolymers bis auf die Endgruppen ident mit jener des Paraformaldehydes ist, tritt dort eine derartig exotherme Zersetzung nicht auf. Der Grund für die schnelle und heftige Reaktion des Copolymers dürfte auf die im Vergleich zum Homopolymer deutlich höheren Zersetzungstemperaturen zurückzuführen sein. Unter diesen Bedingungen entsteht eine Vielzahl an Kettenbrüchen an denen die Rückspaltungsreaktion einsetzt, sodaß die Copolymereinheiten zum Stoppen des Reißverschlußmechanismus nicht mehr ausreichen. Die stufenweise isothermen Messungen bestätigen diese Annahme. Die Haltetemperatur des Copolymers liegt mit 244 °C deutlich höher als jene des Homopolymers, dafür erfolgt die Zersetzung der Probe in einer wesentlich geringeren Zeitspanne.

Als Zersetzungsprodukte von POM (PFA, POM-Diacetat) aus den verschiedenen in der Literatur geschilderten thermischen bzw. thermooxydativen Verfahren werden in erster Linie Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasser, Wasserstoff, Ameisensäure, Methanol sowie Methylformiat und Trioxan angegeben. Daneben gibt es noch eine ganze Reihe von methoxysubstituierten linearen oder cyclischen Oligomeren. Das Ansprechen von für die genannten Verbindungen charakteristischen Massenzahlen in den zur TGA begleitend aufgenommen Massenspektren bestätigt das Auftreten dieser Zersetzungsprodukte bei den durchgeführten Analysen. Durch das Problem der Überlagung von Ionenpeaks verschiedener Herkunft bei bestimmten Massenzahlen wird die eindeutige Zuordnung dieser Peaks zu einer bestimmten chemischen Verbindung allerdings erschwert. **Als Hauptabbauprodukt der Zersetzung von POM konnte allerdings zweifelsfrei Formaldehyd identifiziert werden. Das Ausmaß der gebildeten und nachweisbaren Zersetzungsprodukte hängt erwartungsgemäß von der gewählten Prüfatmosphäre ab. Dies gilt vor allem für Wasser und Kohlendioxid, welche in Luftatmosphäre in einer deutlich größeren Menge gebildet werden als unter Stickstoff.**

Die TG-Kurven unter Stickstoff und Luft zeigen, daß der Masseverlust der eingefärbten Proben erst bei höheren Temperaturen einsetzt als bei dem Copolymer ohne Farbzusatz. Dies mag einerseits dadurch bedingt sein, daß bereits das verwendetet Masterbatch eine relativ hohe Zersetzungstemperatur hat, andererseits ist natürlich auch denkbar, daß ein Bestandteil des Farbkonzentrates in der Lage ist abgespaltenes Formaldehyd chemisch zu binden und/oder daß er als Protonenakzeptor, welcher die Übertragung von Wasserstoffionen auf die Molekülkette unterbindet, wirkt. Betrachtet man die Ergebnisse in Luft, so kann man annehmen, daß beide Wirkungsweisen vertreten sind, da neben dem später einsetzenden Masseverlust ein veränderter Verlauf der TG-Kurve bei höheren Temperaturen festgestellt werden kann. Es ist bei einer Auftragung in Abhängigkeit von der Temperatur keine Verzerrung der TG-Kurve mehr vorhanden bzw. bei einer Auftragung der gemessenen Temperatur in unmittelbarer Probennähe in Abhängigkeit von der Zeit erhält man einen durchgehend linearen Verlauf entsprechend der eingestellten Heizrate. **Das verwendete Farbmasterbatch übt also eine zusätzliche Stabilisierung im Fall des thermooxydativen Abbaus**

aus. Ein Unterschiedliches Abbauverhalten zwischen GR0 und GR20 kann mit Hilfe der TGA-MS nicht ermittelt werden.

Nach der Erfassung der Werkstoffeigenschaften im Ausgangszustand wurden die verschiedenen Bauteile einer zeitraffenden Alterung unterworfen, um so die Auswirkungen der Mehrfachverarbeitung bzw. des Rezyklatzusatzes auf das Alterungsverhalten zu studieren. Nach einer thermooxydativen Alterung durch Lagerung im Wärmeschrank bei 140 °C und einer photooxydativen Alterung bei 40 °C durch Bestrahlung mit UV-Licht wurden die Proben erneut den oben beschriebenen Prüfverfahren unterzogen.

Die thermooxydativ gealterten Schulterstäbe zeigen neben Rissen auch eine zunehmende Vergilbung, die durch das zugemischte Stabilisierungssystem verursacht wird. Die Schulterstäbe aus dem Homopolymer beginnen zudem nach einer Lagerungsdauer von 8 Wochen bei 140 °C eine fleckige Oberfläche zu zeigen. Es bilden sich Bereiche aus, die sichtbar weißer als die restliche Umgebung sind. Vom optischen Eindruck erinnern diese Oberflächeneffekte an eine sogenannte „Auskreidung“ wie sie normalerweise durch die Einwirkung von UV-Strahlung auftritt. Thermooxydativer und photooxydativer Abbau von POM unterscheiden sich in erster Linie in der Initiierung (Temperatur + O_2 bzw. $h\nu$), der Abbau der Polymerkette selbst erfolgt über ähnliche Reaktionsschritte, wie aus Publikationen (verschiedener Autoren) hervorgeht. **Das bedeutet, daß unter den gegebenen Bedingungen eine durch die Hydroperoxidbildung an einem Kohlenstoffatom induzierte Kettenspaltung der wesentliche Schritt im Abbau von POM ist. Bemerkenswert ist, daß selbst nach einer achtwöchigen Lagerung im Wärmeschrank die Lautsprechergitter optisch nicht von den Originalteilen zu unterscheiden sind. Eine Rißbildung an der Oberfläche von GR0 und GR20 ist im Gegensatz zum Schulterstab C1 nicht festzustellen.**

Die DSC zeigt, daß es durch die Lagerung im Wärmeschrank bei 140 °C erwartungsgemäß bei allen untersuchten Materialien im 1. Heizlauf zu einer leichten Erhöhung des Kristallisationsgrades und der Peaktemperatur infolge einer veränderten Morphologie (z.B. Nachkristallisation) durch physikalische Alterung kommt. **Eine Auswirkung der thermooxydativen Alterung auf die thermischen Eigenschaften der eingefärbten Proben ist allerdings nicht nachweisbar. Ebenso zeigt die DSC, daß es für die Proben mit dem beigemischten Rezyklat im Vergleich zu den Proben aus dem neuwertigen Werkstoff kein abweichendes Ergebnis im Schmelz- bzw. Kristallisationsprozesses nach der Alterung gibt.**

Bei den TGA-Messungen unter N_2-Atmosphäre wirkt sich die thermooxydative Alterung beim Homopolymer in zweierlei Form aus. Zunächst wird anhand der T_{A3} deutlich, daß der Abbau mit zunehmender Dauer der Lagerung im Wärmeschrank bei immer niedrigeren Temperaturen einsetzt. Der Werkstoff wird also empfindlicher gegenüber der Einwirkung von Wärme. Auf der anderen Seite sind die TG-Kurven der gealterten Proben nicht einfach zu niedrigeren Temperaturen verschoben, da das Ende des Zersetzungsprozesses nicht in dem gleichen Ausmaß zu niedrigeren Temperaturen rückt wie der Beginn. Mit Dauer der Auslagerung verschwinden die Unterschiede in der T_{A3} zwischen H1 und H7, ebenso gleichen sich die TG-Kurven an. Damit büßt H1 mehr der ursprünglichen Wärmestabilität ein als H7. Bei H7 wurde durch die Mehrfachverarbeitung bereits mehr Stabilisator verbraucht und damit werden mögliche Eigenschaftsänderungen (Differenz zwischen Minimum und Maximum) geringer. **Damit wird aber auch deutlich, daß sich die Mehrfachverarbeitung unter den gegebenen Umständen langfristig nicht mehr bemerkbar macht, sobald die Wirksamkeit des Stabilisators aufhört.**

In Luft wirkt sich die thermooxydative Alterung ebenfalls in zweierlei Form aus. Wie unter N_2 beginnt der Masseverlust mit zunehmender Dauer der Lagerung im Wärmeschrank bei immer niedrigeren Temperaturen. Das Ende des Zersetzungsprozesses verschiebt sich allerdings zu

höheren Temperaturen. In der TG- Kurve wird ein zweistufiges Zersetzungsgeschehen, was sich auch in einem zweigipfeligen Verlauf der DTG äußert, erkennbar. **Weiters sind die Zersetzungsgeschwindigkeiten der gealterten Proben herabgesetzt, da der Abbauprozeß über einen längeren Zeitraum stattfindet als beim Originalzustand.**

Der mehrstufige Zersetzungsprozeß wird auch aus den MS-Ionenkurven ersichtlich. Im ersten Abschnitt wird hauptsächlich Formaldehyd freigesetzt, während im zweiten Abschnitt die Massenzahlen 31, 60 und 61 deutlich hervortreten.

Im Gegensatz zum Homopolymer zeigen die unter N_2-Atmosphäre gemessenen Copolymerproben keine große Veränderung im Abbauverhalten in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer im Wärmeschrank. Selbst nach der achtwöchigen Lagerung in der Wärme bei 140 °C ist die ermittelte T_{A3} statistisch gesehen (ANOVA, Signifikanzniveau 0,05) nicht von derjenigen des Ausgangszustandes zu unterscheiden. **Es sind auch keine Unterschiede im Abbauverhalten der thermooxydativ gealterten Proben in Abhängigkeit von der Anzahl der Verarbeitungszyklen festzustellen.** Damit kann angenommen werden, daß die ursprüngliche Struktur der Makromoleküle trotz künstlicher Alterung mehr oder weniger unverändert bleibt. Die TG-Kurven der künstlich gealterten Proben in Luft lassen eine Verschiebung der T_{A3} und des DTG-Maximums zu niedrigeren Temperaturen erst nach einer Lagerung im Wärmeschrank von 5 Wochen erkennen. Nach 8 Wochen ist die T_{A3} im Mittel niedriger als beim Originalzustand. Die statistische Auswertung der Einzelmessungen zeigt, daß im Gegensatz zu den Messungen unter N_2 die Erniedrigung der T_{A3} diesmal nicht vernachlässigt werden kann. Deshalb kann man annehmen, daß die Thermostabilisatoren, welche u.a. als Radikalfänger wirken, durch die beschleunigte Alterung verbraucht worden sind. Da es in der Folge keinen wirksamen „äußeren“ Schutz gegen einen Angriff des Sauerstoffes gibt, trägt nur noch das statistisch in der POM-Kette verteilte Copolymer zur Stabilisierung bei.

Bei den Proben nach der Lagerung im Wärmeschrank tritt der starke exotherme Effekt gegen Ende der Zersetzung, den die Proben im Ausgangszustand gezeigt haben, nicht mehr auf. Dies liegt vermutlich daran, daß **im Zuge der Alterung beispielsweise im Wege der Transacetalisierung auch makrozyklische Polyoxymethylene, die thermisch stabiler sind, gebildet werden.**

Die TGA-Ergebnisse der thermooxydativ gealterten Proben unter N_2 bestätigen den Eindruck des zusätzlich stabilisierend wirkenden Farbzusatzes. Beim Schulterstab aus dem naturfarbenen Copolymer ist selbst nach einer achtwöchigen Lagerung bei 140 °C kaum eine Änderung im thermischen Abbauverhalten zu erkennen. Ebenso sind in der TGA der Lautsprechergitter keine relevanten Veränderungen festzustellen. Dies ist sowohl für die Lautsprechergitter aus Neuware der Fall als auch für jene mit dem sortenreinen Rezyklatzusatz. **Die TGA-Ergebnisse in Luft zeigen, daß beim eingefärbten Copolymer erst nach einer 8 wöchigen Lagerung im Wärmeschrank eine relevante Erniedrigung der T_{A3} sowie eine Verschiebung des DTG Maximums zu verzeichnen sind. Im Vergleich zum naturfarbenen Copolymer aus dem Schulterstab sind allerdings beide Temperaturen bei höheren Werten angesiedelt. Damit zeigt sich, daß das verwendete Farbmasterbatch nicht nur die Wärmestabilität des Werkstoffes erhöht, sondern auch die Auswirkungen der Alterung verzögert.**

Die in dieser Arbeit mit Hilfe der Flynn-Wall-Methode ermittelten Aktivierungsenergien liegen im Vergleich mit den aus der Literatur bekannten Werte höher, dies liegt vermutlich am Stabilisatorsystem bzw. in der technischen Weiterentwicklung der kommerziellen Werkstoffe. **Die für einen bestimmten Abbaugrad berechnete Aktivierungsenergie ist beim Copolymer prinzipiell größer als beim Homopolymer. Weiters hat sich gezeigt, daß die Aktivierungsenergie unter Stickstoff größer ist als jene in Luft.** Die ursprüngliche Erwartung, daß die Aktivierungsenergie infolge der Mehrfachverarbeitung bzw. der Thermooxydation während der Lagerung im Wärmeschrank allmählich abnimmt, konnte mit Hilfe der durchgeführten Versuche jedoch nicht erfüllt werden. Möglicherweise

sind die gewählten Heizraten von 20 und 40 K/min bereits zu schnell gewesen, obwohl die graphische Auswertung der Daten in einem Arrhenius-Diagramm eine deutliche lineare Abhängigkeit gezeigt hat.

Das Aussehen der Proben nach der UV-Alterung hat grundsätzlich die bekannte Tatsache, daß Polyacetale gegen UV-Strahlen empfindlich und daher in nicht lichtstabilisierter Form für den Einsatz im Freien in aller Regel ungeeignet sind, bestätigt. Sowohl beim ungefärbten Homopolymer als auch bei dem Copolymer (die beiden Typen enthalten keinen zusätzlichen UV-Stabilisator) kommt es bereits nach einer Strahlungsdosis wie sie in einem Jahr in Mitteleuropa im Innenbereich auftritt zu Veränderungen an den der Strahlung exponierten Flächen. **Ebenso hat sich bestätigt, daß Copolymere weniger stark abgebaut werden als Homopolymere, da das Ausmaß der durch die UV-Strahlung induzierten Schädigung in Form von Glanzverlust und Oberflächenrissen beim Homopolymer deutlich ausgeprägter ist.**

Durch die Einfärbung des Copolymers mit dem gegenständlichen Masterbatch erhält man zu der -C-C-Bindung einen bedingten zusätzlichen Schutz gegen die Wirkungen der Photooxydation, wie das Aussehen der Lautsprechergitter zeigt. Während bei dem Schulterstab die gesamte der Strahlung ausgesetzte Fläche eine Schädigung erkennen läßt, sind beim Lautsprechergitter zunächst nur vereinzelte Bereiche der Oberfläche betroffen. Mit der Verdoppelung der Strahlungsexpositionsdauer erstreckt sich allerdings das Ausmaß der Schädigung auf die gesamte bestrahlte Oberfläche.

Anhand der durchgeführten DSC- und TGA-Messungen hat sich weiters gezeigt, daß mangels eines zusätzlichen UV-Stabilisierungssystems die Auswirkungen der Photooxydation auf die thermischen Eigenschaften deutlich stärker nachweisbar sind als diejenigen der Thermooxydation.

Die Ergebnisse der TGA zeigen anschaulich, daß das Einfärben von nicht zusätzlich UV-stabilisiertem POM zwar den Photooxydativen Abbau nicht verhindern kann, aber daß das Fortschreiten durch diese zusätzliche Maßnahme im Zuge der Verarbeitung deutlich verzögert wird.

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse von GR0 und GR20 machen deutlich, daß weder in der T_{A3} noch im Verlauf der TG-Kurven in Abhängigkeit von der Strahlungsexposition eine Unterscheidung der beiden Proben möglich ist. Damit kann ebenso wie nach der Thermooxydation auch nach der Photooxydation kein Unterschied im Abbauverhalten zwischen den Proben mit und jenen ohne Rezyklat festgestellt werden.

Aus den dargestellten Ergebnissen leiten sich unter Berücksichtigung der am Anfang angeführten Gesichtspunkte folgenden Erkenntnisse ab:

- Die Mehrfachverarbeitung wirkt sich in erster Linie auf die thermischen Eigenschaften bei dem Homopolymer infolge eines größeren Stabilisatorverbrauches bei der Verarbeitung aus, während beim Copolymer - unabhängig von der Farbe - kein Einfluß erkennbar ist.
- Nach einer längeren thermooxydativen Alterung sind beim Homopolymer keine Unterschiede mehr im Abbauverhalten zwischen einfach und mehrfach verarbeiteten Proben festzustellen.
- Die Einfärbung des Copolymers mit einem Farbmasterbatch auf PE-Basis bewirkt eine zusätzliche Stabilisierung sowohl gegen thermo- als auch gegen photooxydativen Abbau, allerdings nicht in dem Ausmaß wie es mit einem entsprechenden Additiv der Fall wäre.
- Die thermischen Analyse zeigt, sowohl vor als auch nach einer künstlichen Alterung, keine Unterschiede im Verhalten von Proben aus eingefärbten Lautsprechergittern mit einem Masseanteil von 20 % Rezyklat und jenen ohne Rezyklat.

9 Summary

Polyoxymethylene, also known as polyacetal because of its chemical structure $[–CH_2–O–]_n$, is subjected to changes in the molecular structure of the polymer chains by the influence of heat, light and oxygen from the environment leading to a change of the initial mechanical and chemical properties. The degradation processes induced in the macromolecules by the parameters specified above are generally known under the term of ageing. These degradation processes can happen in principle in all sections of a product life cycle. The degradation mechanisms occurring in the material were first examined by different authors in the 30's and later particular in 1960 to the beginning of the 70's.

However the knowledge so far about the changes caused by natural and artificial ageing in the properties of POM (polyoxymethylene) is relatively poor. One hardly finds results in the literature, which were determined on commercial homo- and copolymer standard types. The situation is similar for literature, which deals about the ageing behaviour of virgin POM mixed with multiple processed POM. Thus, the present thesis aimed to register the factors at the processing level which influence the degradation of POM.

The effects of process induced damages on the thermal characteristics by repeated feedback of the material into the production process were determined on a commercial copolymer (Ultraform® W2320 003) and a homopolymer (Delrin® 900 P). First standard tensile test specimens (type 1A according to ISO 527-2) with an approximate length of 145 mm, width of 10 mm and thickness of 4 mm were made from the natural coloured pellets by injection moulding. A part of the specimens was put aside after this processing step, while the remaining specimens were shredded and injection moulded again in order to obtain specimens consisting of 100 % recycled material. In further consequence this procedure was so many times repeated that specimens of the 1st to the 7th processing step existed at the end for the mechanical and thermal analysis of the material properties. In practice usually the wall thickness and geometry of components parts made of POM differs significantly from those of the tensile test specimen. Additional it is not usual so far to produce component parts having to satisfy high requirements from 100 % recycled material. Besides particularly for visible component parts coloured POM is used. Thus, additional to the specimens mentioned above a from the processing point of view sophisticated component part was made from a coloured copolymer. The component part was a loudspeaker grill like it is used in the car indoor area to cover the loudspeakers. The round loudspeaker grill with a diameter of approx. 17 cm and a wall thickness of the bars of approx. 1.3 mm was realised in 2 versions: one made of virgin material (like it is demanded for example from the automotive industry) and one of virgin material mixed with a mass fraction of 20 % of previously shredded loudspeaker grills.

The following methods were used to register the material properties before and after an accelerated ageing:

- Change of the mass after a storage in an oven at 140 °C
- Dynamic scanning calorimetry (DSC)
  - > Determination of the melting and crystallisation peak temperature
  - > Determination of the crystalline fraction
- Oxidative induction time (OIt)
  - > Determination of the efficiency of the stabiliser system in oxygen atmosphere at high temperatures
- Thermogravimetric analysis coupled with mass spectrometry (TGA-MS)
  - > Determination of the decomposition behaviour as a function of the test atmosphere
  - > Tracking of the evolved gases during the decomposition

> Evaluation of the activation energy

- Simultaneous thermal analysis (STA)
  > Determination of the heat flow during the degradation

The single results were evaluated with consideration of the following aspects regarding the material recycling of POM:

1. Influence of multiple processing
2. Influence of coloration and the addition of recycled material
3. Influence of multiple processing, coloration and the addition of recycled material on the ageing behaviour

During the initial examination of the single specimens after the 1st and the 7th processing step neither differences in colour or gloss reduction or another visible impairment of the surface could be determined. Both the homopolymer and the copolymer material gave whitish opaque specimens with a smooth and shining surface after the 1st and the 7th processing step. **Under the specific conditions (use of the same POM type, avoidance of external pollution during the storage and shredding of the specimens, etc..) no impairment of the optical appearance is caused by a sevenfold processing of the material. Likewise an optical differentiation between the loudspeaker grills made from virgin material and those containing recycled material was not possible.**

The well-known fact that the homopolymer has both a higher crystallinity and a higher melting temperature than the copolymer was confirmed by the results of the conventional DSC. Further in principle no difference in the course of the curve from samples, which were taken from an only one time processed material and those, which come from a sevenfold processed material could be observed. It is not possible to differentiate between the samples neither on the melting respective crystallisation temperature nor by the melt enthalpy respective by the degree of crystallinity. Hence it follows that the **mechanical stress during the shredding and the injection moulding leads to a rupture of single polymer chains, but obviously not sufficient short chains develop in order to cause a noticeable change in the melting and crystallisation behaviour after seven processing passages.**

If one compares the results of the coloured material (GR0 and GR20) with those of the uncoloured copolymer C1 in the original state, no influence of the coloration by a master batch with PE as substrate can be determined on the melting and/or crystallisation behaviour. The deviations of the single peak maximum temperature lie within 1 °C. The same applies in principle to the results of the sample containing recycled material in comparison with the results of the sample made of 100 % new material. Even in the crystallinity degree only differences from 1 % to maximally 4 % among C1, GR0 and GR20 in the original state result. **Neither the coloration nor the addition of recycled material affects the melting and/or crystallisation behaviour.**

To find out whether and in which extent the efficiency of the thermal stabilisers is impaired through multiple processing, a modified method of the DSC - the determination of the oxidation induction time (OIt) - was carried out. Comparative data for DSC OIt measurements on POM were not available in the current literature, so the endothermic reaction arising during the decomposition of POM was unexpected first as other polymers were reported to give an exothermic reaction. The endothermic reaction is probably caused by the depolymerisation as reverse reaction of the polymerisation at temperatures above the so-called ceiling temperature, while the first expected exothermic reaction is due to the oxidation. The results of the OIt measurements confirm the results of the conventional DSC as with this experiment for both the homopolymer and the copolymer it is also not possible to determine significant differences between samples coming from a one time processed

specimen and those coming from a seven times processed specimen. The determined time differences laid within the standard deviation. Further the fact that copolymers, due to the statistically distributed -C-C- bonds in the polymer chain at which the unzipping of the POM chain is stopped, have a higher stability against thermooxidative degradation can be confirmed on the basis of the OIt results.

The results of the TGA show in principle that the degradation process, independently whether it is a homopolymer or a copolymer, runs clearly faster in the presence of oxygen than in an inert atmosphere. Both the beginning of the mass loss and the end are situated in air at lower temperatures than under nitrogen. The faster degradation process occurring in the presence of oxygen is extensively described in publications about polyformaldehyde (the POM with -OH endgroups, abbreviated PFA, named occasionally POM-diol), acetylated polyoxymethylene (named also POM-diacetate) or copolymers.

The degradation of the samples is almost complete if no colour and/or fillers were used. The residue amounts usually to less than 1 % of the initially weighted-in quantity, it can be assigned to the stabilisers and other processing aids, which are incorporated to a commercial product in view of its processing and its intended application. **The higher thermal and/or thermooxidative stability of the copolymer comes out in the results of the TGA measurement too.**

Up to the TG curve with the heating rate of 2.5 K/min, the curves of H7 (homopolymer after the 7th processing step) measured under nitrogen with the higher heating rates are slightly shifted to on average lower temperatures than those of H1 (homopolymer after the 1st processing step). However no change can be noticed in the course of the single curves regarding the degradation behaviour. The multiple processing thereby does not affect the progression of the thermal degradation, however it can be accepted that it comes because of the slight shift of the degradation begin to the formation of more volatile polymer chains (or fragments) during the multiple processing.

With the single samples measured in air atmosphere no delay towards end of the degradation becomes evident contrary to the measurements under N_2. The course of the TG curve shows rather that it comes to an acceleration of the decomposition reaction after the beginning of the thermooxidative degradation. The reaction ends relatively abrupt as soon as the sample is consumed. The DTG curves show therefore a relative inclined shape: At temperatures below the maximum a gradually more inclined slope arises as a result of the progressing degradation, while the drop after trespassing the maximum is nearly vertical.

In air atmosphere a different degradation behaviour arises between H1 and H7 particularly at a heating rate of 10 K/min. On the one hand the mass loss of the multiple processed sample starts earlier, on the other hand the end of the degradation shifts to higher temperatures (however without showing a pronounced delay like under N_2). Thus a lower degradation rate, which is reflected also in the ion current curves of the MS-profile in terms of a broader and flatter course, results in comparison with H1. The mass loss of H7, starting earlier compared with H1, is assigned to the consumption of the used stabilisers and the formation of chains (or fragments) with unstable ends during the multiple processing, while the delayed degradation end is to due to chains with thermal stable groups.

Regarding the multiple processing no statistical significant difference between the results of C1 and C7 can be determined in the T_{A3} (temperature, at which 3 % of the initial sample mass was degraded). neither under N_2 nor in air atmosphere. Likewise the ion current curves of the mass spectra of C1 and C7 show a more or less identical degradation process as it can be recognised by the detected the degradation products and their temporal succession.

The copolymer decomposes in air similar to paraformaldehyde extremely fast with a release of heat. Thus it comes due to the inertia of the measuring system of the used TGA equipment to a distortion of the TG curves in a plot of TG as a function of the temperature. Although the structure of the polymer chain of the homopolymer with exception of the endgroups is identical with that one of

the paraformaldehyde, an exotherm degradation does not appear there. The reason for the fast and violent reaction of the copolymer might be to due to the clear higher decomposition temperatures in the comparison with the homopolymer. Under these conditions a multitude of chain scissions, at which the depolymersation reaction starts, develops, so that the copolymer units are not any longer sufficient for stopping the zipper mechanism. The stepwise isothermal measurements confirm this acceptance. The hold temperature of 244 °C of the copolymer is clearly higher than that of the homopolymer, but the degradation of the sample takes place in a substantially smaller time interval.

Primarily formaldehyde, carbon monoxide, carbon dioxide, water, hydrogen, formic acid, methanol as well as methyl formate and Trioxan are reported to be identified as decomposition products of POM (PFA, POM Diacetate) obtained during the different thermal and/or thermooxidative procedures described in the literature. Apart there exists a variety of linear or cyclic oligomers with methoxy substituents. The detector response at characteristic mass numbers for the mentioned compounds in the mass spectra registered simultaneous to the TGA experiments confirms the occurrence of these degradation products. However the problem of overlapping ion peaks from different origins at certain mass numbers complicates a clear assignment of these peaks to a defined chemical compound. **Nevertheless formaldehyde could be identified without any doubts as the main degradation product of POM. The extent of the formed and detectable decomposition products depends as expected on the selected test atmosphere. This is particularly true for water and carbon dioxide, which are formed in air atmosphere in a clear larger extent than under nitrogen.**

The TG curves under nitrogen and air show that the mass loss of the coloured samples begins at higher temperatures than with the copolymer without a colouring additive. This may be due on the one hand to the fact that the used master batch has already a relative high decomposition temperature, on the other hand one can naturally also assume that a component of the master batch is able to bind chemically free formaldehyde and/or that it works as proton acceptor, which prevents the transfer of hydrogen ions to the polymer chain. If one considers the results in air, then one can assume that both effects are present, since apart from delayed the mass loss begin a changed course of the TG curve can be determined at higher temperatures. Further if one plots the TG as a function of the temperature a distortion of the TG curve does no longer exist respective one obtains a linear dependency of the measured temperature in the sample's proximity in function of the time according to the selected heating rate**. Thus the used colour master batch exercises an additional stabilisation in the case of the thermooxidative degradation. A different degradation behaviour between GR0 and GR20 cannot be determined with the help of the TGA-MS.**

After the collection of the initial material properties the different component parts were subjected to an accelerated ageing to study the effects of a multiple processing and/or of the addition of recycled material on the ageing behaviour. After a thermooxidative ageing by means of a storage in an oven at 140 °C and a photooxidative ageing by means of irradiation with UV light at 40 °C the samples were subjected again to the testing methods described above.

The thermooxidative aged specimens show a increasing yellowing, which is caused by the added stabilisation system. Besides the specimens of the homopolymer begin to show a spotted surface after an oven storage duration of 8 weeks. Areas, which are visibly whiter than the surrounding, appear. From the optical impression these surface effects remind of a so-called "chalking" like it arises normally by the effect of UV radiation.

Thermooxidative and photooxidative degradation of POM differ primarily in the initiation step (temperature + O_2 and/or $h\nu$), the following degradation of the polymer chain proceeds by similar reaction steps as it is reported from publications (of different authors). **That means that under the given circumstances the chain scission induced by the formed hydroperoxides at the level of a**

carbon atom is the essential step in the degradation of POM. It is remarkable that even after a storage period of 8 weeks in the oven the loudspeaker grills do not differentiate optically from the original parts. In contrast to the specimens C1 a cracking on the surface of GR0 and GR20 can not be noticed.

The DSC reveals that it comes, as expected, after the oven storage at 140 °C in the 1st heating run to a slight increase of both the crystallisation degree and the peak temperature for all examined materials due to a changed morphology (e.g. post-crystallisation) by physical ageing. **An effect of thermooxidative ageing on the thermal characteristics of the coloured samples is not provable however. Likewise the DSC shows that there are no deviating results in the melting and/or crystallisation process after ageing for the samples with the added recycled material compared with the samples made from the virgin material.**

During the TGA measurements under N_2 atmosphere the thermooxidative ageing manifests with the homopolymer in two different forms. First on the basis of the T_{A3} it becomes clear that the degradation begins at ever lower temperatures with increasing duration of the oven storage. The material becomes thus more sensitive to the influence of heat. On the other side the TG curves of the aged samples are not simply shifted to lower temperatures, since the end of the degradation process does not move in the same extent to lower temperatures as the beginning. The differences in the T_{A3} between H1 and H7 disappear with the duration of the oven storage, equally the TG curves adapt themselves. Thus H1 loses more of the original thermal stability than H7. In the case of H7 already more stabiliser was consumed during the multiple processing and thus the range for possible changes (difference between minimum and maximum) in the properties becomes smaller. **In addition, it becomes clear that on a long-term basis the effect of multiple processing, as soon as the effectiveness of the stabiliser stops, is no longer apparent.**

In air thermooxidative ageing manifests likewise in two different forms. Like under N_2 the mass loss starts with increasing duration of the oven storage at increasingly low temperatures. The end of the degradation process shifts however to higher temperatures. In the TG-curve a two-stage degradation, which is also reflected in a course with two peaks of the DTG, can be recognised. **Further the degradation rates of the aged samples are lowered, since the degradation process takes place during a longer period than at the original state.**

The multi-stage degradation process also becomes evident from the MS-ion-curves. In the first stage mainly formaldehyde is emitted, during the second stage the *m/z* values 31, 60 and 61 show clearly a peak.

In contrast to the homopolymer the copolymer samples measured under N_2-atmosphere do not show extensive changes in the degradation behaviour in dependence of the oven ageing duration. Even after the storage period of 8 weeks is not possible to differentiate statistically (ANOVA, level of significance 0.05) the determined T_{A3} from that of the starting situation. **Also no differences in the degradation behaviour of the thermooxidative aged samples in dependence of the number of processing steps can be determined.** Thus it can be accepted that the original structure of the macromolecules remains more or less unchanged despite the artificial ageing. The TG curves in air of the artificially aged samples show a shift of the T_{A3} and the DTG maximum to lower temperatures only after an oven storage of 5 weeks. After 8 weeks the T_{A3} is on the average lower than with the original state. The statistic evaluation of the single measurements shows that contrary to the measurements under N_2 the degradation of the T_{A3} cannot be neglected this time. Therefore one can assume that the thermal stabilisers, which work among other things as radical scavenger, are consumed during the accelerated ageing. Since there is no effective "external" protection against an attack of the oxygen in the consequence, only the random distributed comonomer unit contributes to stabilisation in the POM chain.

Contrary to the starting situation, after the oven storage the strong exothermal effect towards end of the sample's decomposition does not arise. This is probably due to **the formation of macro-cyclic polyoxymethylenes, which are thermally more stable, for example by transacetalisation during the ageing.**

The TGA results under N_2 of the thermooxidative aged samples confirm the supplementary stabilising effect of the colour additive. For the specimens made from the natural coloured copolymer hardly a change in the thermal degradation behaviour can be recognised after a 8 weeks oven storage at 140 °C. Likewise no relevant changes can be determined in the TGA of the loudspeaker grills. This is true both for the loudspeaker grills from virgin material and for those from recycled material. **The TGA results in air show that for the coloured copolymer only after 8 weeks oven storage a relevant depression of the T_{A3} as well as a shift of the DTG of maximum can be registered. In comparison with the non-coloured copolymer from the specimen however both temperatures are located at higher values. Thus the used colour master batch does not only increase the thermal stability of the material, but retards also the effects of ageing.**

The activation energies determined in this work by the Flynn-Wall method are higher in comparison with published data from the literature, this is probably due to the stabiliser system and/or to the technical enhancement of the commercial materials. **The activation energy calculated for a certain degree of degradation is higher in principle for the copolymer than for the homopolymer. Further under nitrogen the activation energy is higher than in air.** However the initial idea, that the activation energy decreases gradually because of the multiple processing and/or the thermal oxidation during the oven storage, could not be confirmed by means of the accomplished experiments. Probably the selected heating rates of 20 K/min and 40 K/min were already too fast, although the graphic evaluation of the data showed a clear linear dependence in an Arrhenius plot.

The appearance of the samples after UV ageing confirmed in principle the well-known fact that polyacetals are sensible to UV radiation and that therefore they are unsuitable for the outdoor application in all rule in not light-stabilised form. Both for the non-coloured homopolymer and for the copolymer (the two types do not contain an additional UV stabiliser) it comes already after a radiation dose like it occurs in one year in the interior in Central Europe to changes on the radiation exposed surfaces. **Likewise it was confirmed that copolymers are lesser degradable than homopolymers, since the extent of the damage induced by the UV radiation is clearly more pronounced as gloss loss and surface cracks for the homopolymers.**

As the appearance of the loudspeaker grills one receives apart from the -C-C- bonds a complementary protection against the effects of the photo-oxidation shows by the coloration of the copolymer with the master batch. While for the specimens the whole surface exposed to radiation shows a damage, for the loudspeaker grills only isolated areas of the surface are affected first. With the duplication of the radiation exposure duration however the extent of the damage extends to the entire irradiated surface.

On the basis the accomplished DSC and TGA measurements it can be show that because of the lack of an additional UV stabilisation system the effects of the photo-oxidation are clearly more provable on the thermal characteristics than those of the thermo-oxidation.

The results of the TGA manifest that the coloration of not additionally UV-stabilised POM cannot prevent the photo-oxidative degradation, but that the progress is clearly retarded by this additional step during the processing.

The comparison of the results of GR0 and GR20 makes clear that neither in the T_{A3} nor in the course of the TG curves in dependence of the radiation exposure a distinction between the two samples is possible. Thus, just like after the thermo-oxidation also no difference in the degradation behaviour between the samples made from virgin material and those from recycled material can be determined after the photo-oxidation.

From the results obtained so far the following conclusions are derived with consideration of the aspects stated at the beginning:

- The multiple processing does primarily affect the thermal properties of the homopolymer due to a larger stabiliser consumption during the processing, while for the copolymer - independent of the colour - no influence is provable.
- After a longer thermo-oxidative ageing the differences in the degradation behaviour between simple and several times processed samples of the homopolymer vanish.
- The coloration of the copolymer with a colour master batch on PE substrate causes an additional stabilisation both against thermal and against photo-oxidative degradation, however not in the extent like it would be the case with an appropriate additive.
- The thermal analysis does not show differences in the behaviour of coloured samples from loudspeaker grills with a mass fraction of 20 % recycled material and those from grills without recycled material, both before and after an artificial ageing.

10 Compte rendu

La chaleur, la lumière et l'oxygène ambiant induisent dans le polyoxyméthylène, appelé aussi polyacetal à cause du motif $[–CH_2–O–]_n$, une altération dans la structure moléculaire du polymère. Cette modification structurale entraîne un changement des propriétés mécaniques et chimiques. Les mécanismes de dégradation des macromolécules initiés par les paramètres mentionnés ci-dessus sont en général connus sous la notion de vieillissement. En principe ils peuvent intervenir à tout moment dans le cycle de vie d'un produit. Ceux ayant lieu dans le matériau lui-même ont fait l'objet d'étude de différents chercheurs, d'abord dans les années trente et plus particulièrement de 1960 au début des années soixante-dix.

Toutefois, jusqu'à présent en ce qui concerne les recherches au niveau du changement de propriétés du POM provoqués par un vieillissement naturel ou artificiel, le nombre de rapports scientifiques est relativement restreint. De plus, on trouve peu de résultats obtenus à partir de types standards d'homopolymère ou de copolymère commerciaux. De même, les publications qui traitent du comportement face au vieillissement, et plus particulièrement qui concernent les matériaux ayant subit une mise en œuvre répétée au cours du recyclage, sont quasi inexistantes. Dans le cadre de la thèse actuelle, il était donc question de déterminer les facteurs entrant en jeu au niveau du procédé de la mise en œuvre et conduisant à la dégradation du polyoxyméthylène (POM).

Un copolymère (Ultraform® W2320 003) et un homopolymère (Delrin® 900 P) commerciaux ont été utilisés pour déterminer l'endommagement induit par une mise en œuvre répétée du matériau. Dans un premier temps des éprouvettes de traction (type 1A d'après ISO 527-2) avec les dimensions suivantes longueur 145 mm, largeur 10 mm et épaisseur 4 mm ont été moulées par injection à partir de granules non-colorés. Ensuite une partie des éprouvettes a été mise de côté tandis que le reste a été broyé et réinjecté en tant que matériau recyclé à 100 %. Ce procédé a été répété suffisamment de façon à obtenir des éprouvettes issues de la 1ère à la 7ème mise en œuvre par injection disponibles pour une analyse mécanique et thermique des matériaux.

Dans la vie pratique cependant on fabrique des pièces en POM dont l'épaisseur et la géométrie sont en général clairement différents de celles des éprouvettes. Par ailleurs actuellement il n'est pas courant de fabriquer des pièces à partir de matériel recyclé à 100 %, du fait que les pièces en POM doivent généralement répondre à des exigences de qualité élevées. De plus on utilise en pratique du POM coloré pour les pièces qui restent visibles au consommateur. Pour cette raison, en dehors des

éprouvettes mentionnées ci-dessus, une pièce exigeante au niveau de la mise en œuvre a été fabriquée à partir d'un copolymère coloré. La pièce en question est une grille utilisée à l'intérieur de véhicules pour recouvrir les haut-parleurs. La grille de haut-parleur, ronde avec un diamètre d'environ 17 cm et une épaisseur de paroi des barres d'environ 1,3 mm a été fabriquée en 2 versions: une à partir de matériau vierge (tel qu'il est revendiqué par exemple de la part de l'industrie automobile) et une version à partir de matériau vierge auquel 20 % en masse de grilles déchiquetées auparavant ont été ajoutés lors de la transformation.

Les méthodes suivantes ont été utilisées pour déterminer des propriétés des matériaux avant et après un vieillissement accéléré (thermooxydation et photooxydation):

- Changement de masse après un stockage à 140 °C dans une étuve
- Calorimétrie différentielle dynamique (DSC)
  - > Détermination de la température de cristallisation et de fusion
  - > Détermination de la fraction cristalline
- Détermination du temps d'induction de l'oxydation (OIt)
  - > Évaluation de l'efficacité du système stabilisant dans une atmosphère d'oxygène à des températures élevées
- Analyse thermogravimétrique couplée avec la spectrométrie de masse (TGA-MS)
  - > Détermination du comportement de décomposition en fonction de l'atmosphère expérimentale
  - > Suite des produits de dégradation libérés lors de la décomposition
  - > Détermination de l'énergie d'activation
- Analyse thermique simultanée (STA)
  - > Détermination du flux de chaleur pendant la décomposition

Les différents résultats ont été évalués en considérant les aspects suivants à l'égard de la réutilisation matérielle du POM:

1. Influence de la mise en œuvre répétée
2. Influence de la coloration et de l'ajout de matériel recyclé
3. Influence de la mise en œuvre répétée, de la coloration et de l'ajout de matériel recyclé face au vieillissement

Lors de l'examen visuel initial des différentes éprouvettes après la 1ère et la 7ème mise en œuvre, aucun changement de couleurs ni perte de brillance ou autre atteinte visible de la surface n'ont pu être constatés. Les éprouvettes blanchâtres et opaques de l'homopolymère et du copolymère présentent toutes une surface lisse et brillante après la 1ère et la 7ème mise en œuvre. **Dans ces conditions spécifiques (utilisation du même type de POM, éviter une souillure lors du stockage et de la fragmentation des éprouvettes, etc.) aucune atteinte de l'aspect optique du matériel n'est donnée même par une mise en œuvre répétée jusqu'à sept fois. De même, une distinction optique entre les grilles de haut-parleur faites à partir de matériau vierge et celles qui contenaient du matériau recyclé n'a pas été possible.**

L'utilisation de la méthode conventionnelle en DSC a confirmé le fait connu, que l'homopolymère possède un taux de cristallinité et une température de fusion plus élevée que le copolymère. De plus, en principe aucune différence n'apparaît dans l'allure de la courbe entre les échantillons prélevés sur une éprouvette moulée seulement une fois et ceux prélevés sur une éprouvette injectée sept fois. Les échantillons ne sont pas différentiables selon leur nombre de mises en œuvre par la température de fusion et/ou de cristallisation ou par l'enthalpie ainsi que par le taux de cristallinité. Il en résulte que la contrainte mécanique lors de la fragmentation et lors du procédé de mise en œuvre provoque certes la rupture de certaines chaînes macromoléculaires, mais

apparemment même après sept passages de fragmentation suivis par le moulage à injection, il ne se forme pas suffisamment de chaînes courtes pour aboutir à un changement sensible du comportement de cristallisation et de fusion.

Si on compare les résultats du matériau coloré (GR0 et GR20) avec ceux du copolymère non coloré (C1), aucune influence de la part de la coloration avec un mélange maître ayant un PE comme substrat ne peut être constatée sur le comportement de cristallisation et/ou de fusion à l'état d'origine. Les déviations respectives du pic de fusion ou de cristallisation se situent dans un écart de 1 °C. Il en vaut de même en principe en ce qui concerne l'influence de l'ajout de matériel recyclé, en comparant les résultats de l'échantillon fabriqué à partir de 100 % de matériau vierge avec ceux des échantillons ayant subits un retraitement. Même au niveau du taux de cristallinité seules des différences de 1 % à 4 % au maximum ressortent à l'état d'origine pour C1, GR0 et GR20. **Ni la coloration et ni l'ajout de matériel recyclé ont donc une influence sur le comportement de cristallisation et/ou de fusion.**

Pour déterminer si et dans quelle ampleur l'efficacité des stabilisateurs est entravée par un traitement répété, une méthode dérivée de la DSC, le temps d'induction de l'oxydation (OIt), a été utilisé. Dans la littérature courante des données conçernant de mesures DSC-OIt sur POM n'ont pas pu être trouvées, si bien que la réaction endothermique observée lors de la décomposition du POM fut tout d'abord inattendu en raison d'une réaction exothermique observée pour des polymères autres que le POM. La réaction endothermique est probablement due à la dépolymerisation en tant qu'inversement de la polymérisation au-dessus d'une température dite température de plafond (ceiling-temperature), alors que la réaction exothermique résulte de l'oxydation. Les résultats des mesures OIt confirment ceux qui ont été obtenus avec la méthode conventionnelle DSC. Même au moyen de l'OIt on ne peut pas constater de différences significatives pour l'homopolymère aussi bien que pour le copolymère entre les échantillons originaires d'une éprouvette de la 1ère mise en œuvre et ceux d'une éprouvette après un retraitement répété. Les différences de temps déterminées se situent dans l'écart type. De plus, par l'intermédiaire des mesures OIt le fait connu de la résistance supérieure des copolymères face à la dégradation par thermooxydation, conséquence de la répartition statistique des liaisons -C-C- dans la chaîne macromoléculaire aux quelles la réaction de dépolymerisation est arrêtée, a pu être confirmé.

Les résultats de la TGA ont révélé qu'en principe le processus de décomposition se déroule nettement plus vite en présence d'oxygène que dans une atmosphère inerte indépendamment si le matériau en question est un homopolymère ou un copolymère. Le début aussi bien que la fin de la perte de masse se situent dans l'air à des températures plus basses que dans l'azote. La décomposition plus rapide en présence d'oxygène est aussi décrite dans de nombreuses publications sur le polyformaldéhyde (POM avec des groupes terminaux -OH, abr. PFA, aussi désigné comme POM-diol), le polyoxyméthylène acétylé (désigné aussi comme POM-diacétate) ainsi que sur les copolymères.

De plus, la dégradation des échantillons est presque complète à condition que ni charges ni colorants n'ont été incorporé dans le matériau. Le résidu s'élève généralement à moins de 1% de la masse initiale, il se compose d'additifs et d'autres adjuvants facilitant la transformation qui sont incorporés dans un produit commercial en vue de la mise en œuvre et de du champs d'application. **La stabilité thermique et/ou thermooxydative supérieure du copolymère se manifeste aussi dans les résultats de la TGA.**

Á l'exception de la courbe TG enregistrée avec un taux de chauffage de 2,5 K/min, les courbes de H7 (homopolymère après la 7ème mise en œuvre par injection) déterminées avec les taux de chauffage plus élevés dans l'azote sont en moyenne légèrement décalées vers des températures plus basses que ceux de H1 (homopolymère après la 1ère injection). Toutefois aucune modification n'apparaît dans l'aspect des différentes courbes en ce qui concerne le comportement de dégradation. La mise en œuvre répétée n'affecte donc pas réellement le cours de la dégradation thermique,

toutefois on peut supposer qu'il se forme des enchaînements (fragments) de polymères plus volatiles au cours d'un retraitement répété en vue du décalage léger du commencement de la dégradation.

Contrairement aux mesures dans l'azote, dans l'atmosphère aérienne les courbes TG des différents échantillons ne présentent aucun ralentissement de la dégradation vers la fin. L'allure des courbes TG montre en revanche qu'après le commencement de la dégradation par thermooxydation, on peut observer une accélération de la réaction de décomposition. La réaction se termine de manière relativement brusque, aussitôt que l'échantillon est consommé. Les courbes DTG montrent de ce fait une forme relativement oblique: La progression de la dégradation cause une hausse devenant de plus en plus raide à des températures en dessous du maximum, tandis qu'après avoir atteint le maximum la chute de la DTG est presque verticale.

Dans l'atmosphère aérienne, surtout avec un taux de chauffage de 10 K/min, on peut distinguer un comportement de dégradation différent entre H1 et H7. D'une part, la perte de masse de l'échantillon ayant subit une mise en œuvre répétée commence plus tôt, d'autre part la fin de la décomposition est décalée vers des températures plus élevées (sans montrer toutefois un ralentissement prononcé comme dans N_2). Il en résulte une vitesse de décomposition plus faible en comparaison avec H1. Ceci se reflète aussi dans le traçage MS sous forme de l'aspect des courbes du courant d'ion dont le cours devient plus large et plus plat. La perte de masse de H7, qui commence plus tôt en comparaison avec H1, est due d'une part à la consommation des stabilisateurs utilisés et d'autre part à la formation d'enchaînements (fragments) avec groupes terminaux instables au cours du retraitement répété. Le déplacement de la fin de décomposition vers des températures plus élevées résulte par contre de la formation d'enchaînements avec des groupes terminaux stables face à la chaleur.

En ce qui concerne l'influence du retraitement répété, ni dans l'atmosphère aérienne ni dans l'azote on peut constater une différence statistiquement significative au niveau de T_{A3} (la température, à laquelle l'échantillon présente une perte 3 % de la masse initiale) entre les résultats de C1 et ceux de C7. De même, les traces du courant d'ion des spectres de masse de C1 et de C7 montrent un cours de décomposition plus ou moins identique comme on peut voir au moyen des produits de décomposition détectés et de leur succession temporelle.

Le copolymère se décompose dans l'air d'une manière extrêmement rapide avec un dégagement de chaleur semblable au paraformaldéhyde. De ce fait on obtient, suite à l'inertie du système de contrôle de l'appareil TGA en question, une distorsion de la courbe TG lors d'une représentation en fonction de la température. Bien que l'enchaînement de l'homopolymère soit identique avec celui du paraformaldéhyde à l'exception groupes terminaux, on n'observe pas de décomposition exothermique dans le cas de l'homopolymère. Les températures de décomposition nettement plus supérieures face à l'homopolymère pourraient être la raison de la réaction rapide et violente du copolymère. Dans ces conditions, une multitude de coupures de chaînes à partir desquelles la réaction de dépolymerisation débute, apparaît de sorte que les motifs copolymère ne suffisent plus à arrêter la dégradation progressant selon un mécanisme de fermeture à éclair. Les mesures isothermes par étapes confirment cette adoption. Ainsi la température isotherme des copolymères est avec 244 °C clairement supérieure à celle de l'homopolymère, mais la décomposition de l'échantillon a lieu dans une période de temps largement plus courte.

Les principaux composés issus de la décomposition du POM (PFA, POM-diacétate) obtenus à partir des différentes procédures thermiques et/ou thermooxydative décrites dans la littérature sont le formaldéhyde, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'eau, l'hydrogène, l'acide formique, le méthanol ainsi que le formiate de méthyle et le trioxane. En outre il existe encore un certain nombre d'oligomères linéaires ou cycliques avec des substituants méthoxy. L'apparition de masses caractéristiques pour les composés mentionnés dans les spectres de masse enregistrés simultanément avec la TGA confirme la formation de ces produits de décomposition. Le problème de

la superposition d'ions de différentes origines à certains nombres de masses complique toutefois une attribution claire de ces pics à un composé chimique défini. **Cependant le formaldéhyde a pu être identifié sans aucun doute en tant que composé principal issu de la décomposition du POM. L'ampleur des composés de décomposition formés et leur détection dépend de l'atmosphère expérimentale choisie. Cela est particulièrement valable pour l'eau et le dioxyde de carbone que l'on observe dans une quantité nettement plus abondante dans l'atmosphère aérienne que dans l'azote.**

Les courbes TG dans l'azote et dans l'air montrent que la perte de masse des échantillons colorés commence à des températures plus élevées comparé au copolymère non-coloré. Cela peut être dû d'une part au fait que le mélange maître utilisé a déjà une température de décomposition relativement élevée, d'autre part on peut naturellement aussi imaginer qu'un ingrédient du mélange maître est en mesure de lier chimiquement le formaldéhyde libéré et/ou d'agir comme accepteur de proton empêchant ainsi le transfert des ions hydrogène sur la chaîne moléculaire. Si on considère les résultats obtenus dans l'air, on peut supposer que les deux effets sont présents, puisqu'à côté d'une perte de masse plus tardive on peut constater un cours modifié de la courbe TG à des températures plus élevées. Par ailleurs lorsque l'on trace la courbe TG en fonction de la température il n'existe pas de distorsion, on obtient en revanche une dépendance linéaire de la température mesurée à proximité de l'échantillon en fonction du temps conformément au taux de chauffage prévu. **La coloration par le mélange maître utilisé exerce donc une stabilisation supplémentaire dans le cas de la dégradation par thermooxydation. Une différence dans le comportement de décomposition de GR0 et GR20 ne peut pas être déterminé au moyen de la TGA-MS.**

Après l'enregistrement des propriétés de départ des matériaux, les différentes pièces ont été soumises à un vieillissement accéléré pour étudier ainsi l'influence de la mise en œuvre répétée et/ou de l'ajout de matériel recyclé sur le comportement face au vieillissement. Après un vieillissement par thermooxydation réalisé par le stockage dans une étuve à 140 °C et un vieillissement par photooxydation au moyen de l'irradiation à la lumière UV à 40 °C, les échantillons ont été soumis de nouveau aux essais décrits en haut.

Les éprouvettes soumises au vieillissement thermooxydatif montrent en dehors d'une fissuration de la surface aussi un jaunissement progressant, qui est causé par le système stabilisant incorporé. Les éprouvettes en homopolymère commencent en outre à avoir une surface tachetée après une durée de stockage à l'étuve de 8 semaines. Des secteurs visiblement plus blancs que l'entourage se forment. Du point de vue de l'impression optique cette atteinte de la surface rappelle le «farinage» comme il apparaît normalement sous l'influence du rayonnement UV.

La thermooxydation et la photooxydation du POM se différencient principalement dans l'initiation (température + O_2 et/ou $h\nu$), la décomposition de la chaîne macromoléculaire s'effectuant elle-même par des étapes de réaction semblables, comme le décrivent certaines publications (de différents auteurs). **Cela signifie que dans des conditions données, une coupure de chaîne au niveau de l'atome de carbone par l'intermédiaire des hydroperoxides est l'étape essentielle dans la dégradation du POM. Il est à remarquer que les grilles de haut-parleur ne se distinguent pas visuellement des pièces originales même après une durée de stockage à l'étuve de 8 semaines. Contrairement aux éprouvettes C1 une fissuration à la surface de GR0 et de GR20 ne peut pas être constatée.**

La DSC montre, comme attendu, que tous les matériaux examinés sont sujets à une augmentation légère du taux de cristallinité et de la température de pic lors du 1er chauffage suite à une morphologie modifiée (par exemple post-cristallisation) par un vieillissement physique après le stockage à l'étuve à 140 °C. **Toutefois le vieillissement par thermooxydation ne se manifeste pas dans les propriétés thermiques des échantillons colorés. De même les résultats de la DSC**

révèlent qu' il n'y a pas de déviation après le vieillissement dans le comportement de fusion et/ou de cristallisation des échantillons contenants du matériel recyclé comparé à celui des échantillons en matériau vierge.

Lors de la TGA dans l'atmosphère N_2, le vieillissement thermooxydatif se manifeste chez l'homopolymère sous deux formes. D'abord, en considérant T_{A3} il devient clair que la dégradation débute à des températures toujours de plus en plus basses au cours de la durée du stockage à l'étuve. Le matériau devient ainsi plus sensible à l'égard de la chaleur. D'autre part les courbes TG des échantillons vieillis ne sont pas simplement décalées vers des températures plus basses, puisque la fin du processus de décomposition ne se déplace pas vers des températures plus basses dans la même ampleur qu'au début. Avec la durée du stockage dans l'étuve les différences dans la T_{A3} entre H1 et H7 disparaissent, de même les courbes s'adaptent. De cette façon, H1 perd plus de la résistance originale à la chaleur qu'H7. Chez H7, plus de stabilisant a déjà été consommé lors de la mise en œuvre répétée et ainsi les possibilités dans le changement de propriétés (différence entre le minimum et le maximum) diminuent. **Ainsi, il devient clair qu'à long terme sitôt que le système stabilisant n'est plus efficace l'influence de la mise en œuvre répétée ne se manifeste plus.**

Dans l'air, le vieillissement thermooxydatif se fait sentir également sous deux formes. Comme préalablement dans l'azote la perte de masse commence à des températures toujours de plus en plus basses au cours de la durée du stockage dans l'étuve. La fin du processus de décomposition se déplace toutefois vers des températures plus élevées. L'allure de la courbe TG montre une décomposition en deux étapes qui se reflète aussi dans un cours à deux pics de la DTG. **De plus, les vitesses de dégradation des échantillons vieillis sont plus lentes, puisque le processus de décomposition a lieu durant une période plus étendue qu'à l'état d'origine.**

Le processus de décomposition à plusieurs étapes apparaît aussi clairement dans l'allure des courbes du courant d'ion des spectres de masses. Le formaldéhyde est principalement dégagé dans la première partie, tandis que dans la deuxième partie ce sont particulièrement les nombres de masses 31, 60 et 61 qui montrent clairement un pic.

Les échantillons du copolymère mesurés dans une atmosphère azote ne laissent pas reconnaître de grands changements dans le comportement de dégradation en fonction de la durée du stockage dans l'étuve contrairement à l'homopolymère. Même après une durée de stockage dans l'étuve de 8 semaines, il est impossible de déterminer statistiquement (ANOVA, niveau 0,05) une différence dans T_{A3} face à la situation de départ. **De plus, les échantillons soumis à un vieillissement par thermooxydation ne sont pas différentiable selon le nombre des mises en œuvre dans le comportement de dégradation.** Ainsi, on peut supposer que la structure originale des macromolécules reste plus ou moins inchangée malgré le vieillissement artificiel. Les courbes TG dans l'air des échantillons soumis à un vieillissement artificiel montrent un décalage vers des températures plus basses de T_{A3} et du maximum de DTG après seulement une durée de stockage de 5 semaines dans l'étuve. Après 8 semaines la T_{A3} est en moyenne plus faible qu'à l'état d'origine. L'évaluation statistique des résultats individuels révèle que, contrairement aux mesures dans l'azote, cette fois-ci la baisse de T_{A3} ne peut plus être négligée. Par conséquent, on peut supposer que les stabilisants, qui agissent entre autres comme capteurs de radicaux libres, ont été consommé durant le vieillissement accéléré. Comme par la suite il n'existe plus de protection "extérieure" efficace contre une attaque de l'oxygène, il n'y a plus que le motif comonomère réparti de manière statistique dans la chaîne du POM qui contribue à la stabilisation.

En revanche de la situation de départ, après le stockage dans l'étuve les échantillons ne montrent plus vers fin de la dégradation un effet exothermique prononcé. On peut donc supposer que par exemple **des polyoxyméthylènes macrocycliques avec une résistance supérieure à la chaleur se forment par transacetalisation au cours du vieillissement.**

Les résultats de la TGA dans l'azote des échantillons vieillis par thermooxydation confirment l'effet stabilisant supplémentaire obtenu par l'incorporation d'un colorant. Pour l'éprouvette en copolymère non-coloré, même après un stockage de 8 semaines à 140 °C on peut à peine déceler un changement dans le comportement de dégradation. De même, la TGA des grilles de haut-parleur indique aucun changement remarquable, ni pour les grilles fabriquée à partir de matériau vierge ni pour celles contenant du matériau recyclé du même type. **Les résultats de la TGA dans l'air révèlent que pour le copolymère coloré un abaissement remarquable de T_{A3} ainsi qu'un décalage du maximum de DTG ne peuvent être constatés qu'après une durée de stockage dans l'étuve de 8 semaines seulement. La comparaison avec les résultats du copolymère non-coloré prélevé sur l'éprouvette montre que les deux températures sont toutefois situées à des valeurs plus élevées. Il s'avère donc que le mélange maître de couleurs utilisé augmente non seulement la stabilité de chaleur du matériau, mais aussi qu'il retarde les effets du vieillissement.**

Les énergies d'activation déterminées à l'aide de la méthode de Flynn et Wall dans ce travail comparées à celles que l'on trouve dans la littérature sont plus élevées, ceci est probablement dû au système de stabilisants employé et/ou au développement technique des matériaux commerciaux. **L'énergie d'activation calculée pour un certain degré de dégradation est en principe supérieure pour le copolymère en comparaison avec l'homopolymère. De plus, il s'est avéré que l'énergie d'activation dans l'azote est plus élevée que celle dans l'air.** Cependant l'idée de départ que l'énergie d'activation diminue progressivement au cours de la mise en œuvre répétée respectivement en fonction de la durée du vieillissement par thermooxydation ne pouvait pas être confirmée par l'intermédiaire des essais exécutés. Probablement les taux de chauffage choisis de 20 et 40 K/min ont été trop rapides, bien que l'évaluation graphique des données dans un diagramme d'Arrhenius ait clairement montré une dépendance linéaire.

L'aspect des échantillons après le vieillissement par photooxydation a confirmé en principe le fait connu que les polyacétals sont sensibles à l'égard des rayons UV et qu'ils sont donc normalement inadéquats pour l'application à l'extérieur s'ils ne sont pas protégés par des stabilisants spécifiques. Pour l'homopolymère non-coloré aussi bien que pour le copolymère (les deux types ne contiennent pas de stabilisants supplémentaires contre le rayonnement UV) on observe après une dose équivalente de rayonnement à l'intérieur en Europe centrale d'une année déjà des modifications des surfaces exposées au rayonnement. **De même, il s'est avéré que les copolymères sont moins dégradés que les homopolymères, puisque l'ampleur de l'endommagement induit par les rayons UV est clairement plus prononcé sous forme de perte de brillance et de fissurations de surface pour l'homopolymère.**

Comme le montre l'aspect des grilles de haut-parleur on obtient une certaine protection complémentaire au liaisons -C-C- contre les effets de l'oxydation photochimique par la coloration du copolymère avec le mélange maître. Alors que pour les éprouvettes la totalité de la surface exposée au rayonnement montre un endommagement, en revanche chez les grilles de haut-parleur des parties isolées de la surface sont seulement atteints au préalable. Cependant le dédoublement de la durée d'exposition au rayonnement UV entraine que l'ampleur du dommage atteint toutefois la totalité de la surface irradiée.

Par ailleurs les essais DSC et TGA ont révélés, que faute d'un système de protection contre le rayonnement UV, les effets de la photooxydation sont nettement plus prononcés sur les propriétés thermiques que ceux de la thermooxydation.

Les résultats de la TGA montrent clairement que la coloration lors de la mise en œuvre d'un POM sans protection supplémentaire contre le rayonnement UV ne peut pas empêcher l'oxydation photochimique, mais qu'elle est en mesure de retarder la progression.

Lors de la comparaison des résultats de GR0 et de GR20 il devient claire qu'il est impossible de différentier les deux échantillons par l'intermédiaire de la T_{A3} ou de l'allure de TG en fonction de la durée de l'exposition au rayonnement. Ainsi, comme auparavant après la thermooxydation, aucune différence dans le comportement de dégradation ne peut être constatée après la photooxydation entre les échantillons en matériau vierge et ceux contenants du matériau recyclé.

En tenant compte des aspects mentionnés au départ, les conclusions suivantes peuvent être tirées des résultats obtenus:

- Une mise en œuvre répétée se répercute principalement sur les propriétés thermiques de l'homopolymère, suite à une consommation plus importante de stabilisants lors de la transformation, alors que pour le copolymère - indépendamment de la couleur - aucune influence est repérable.
- Pour l'homopolymère, après un vieillissement par thermooxydation prolongé, les échantillons ne sont pas différentiables selon leur nombre de mises en œuvre par le comportement de dégradation.
- La coloration du copolymère avec un mélange maître colorant à substrat en PE entraîne une stabilisation supplémentaire aussi bien contre une dégradation par thermooxydation que contre une dégradation par photooxydation, mais l'ampleur reste toutefois modeste comparée à celle d'un additif spécifique.
- L'analyse thermique montre que les échantillons ne sont pas différentiables selon leur origine (prélevés sur des grilles de haut-parleur colorées en matériau vierge ou sur des grilles de haut-parleur colorées contenants du matériau recyclé) aussi bien avant qu'après un vieillissement artificiel.

11 Literatur

[1] A. Butlerow: Ueber einige Derivate des Jodmethylens. Annalen der Chemie und Pharmacie 111 (1859), 242-252

[2] H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, G. Mie und J. Hengstberg: Der polymere Formaldehyd, ein Modell der Zellulose. Z. physik. Chem. 126 (1927) 425-488

[3] H. Staudinger, R. Signer, H. Johner, M. Lüthy, W. Kern, D. Russidis und O. Schweitzer: Über hochpolymere Verbindungen, 18. Mitteilung: Über die Konstitution der Polyoxymethylene. Justus Liebig's Annalen der Chemie 474 (1929), 145

[4] E. Sauter: Über hochpolymere Verbindungen, 71. Mitteilung: Röntgenometrische Untersuchungen an hochmolekularen Polyoxymethylenen. Z. physikal. Chem. (B) 18 (6) (1932), 417-435

[5] E. Sauter: Ein Modell der Hauptvalenzkette im Makromolekülgitter der Polyoxymethylene. Z. physikal. Chem. (B) 21 (1933), 186-197

[6] E. Ott: Bestimmung des Polymerisationsgrades einiger Modifikationen des Polyoxymethylens mit Hilfe röntgenometrischer Methoden. Z. physik. Chem. (B) 9 (1930), 378-400

[7] W. Kern und V. Jaacks: Die Bedeutung der Polyoxymethylene für die Entwicklung der makromolekularen Chemie. Kolloid Z. und Z. Polymere 216-217 (1967), 286-298

[8] H. Staudinger, R. Signer und O. Schweitzer: Über hochpolymere Verbindungen, 49. Mitteil.: Über die Einwirkung von Basen auf Formaldehyd-Lösungen. Ber. dtsch. chem. Ges. 64 (1931) Band 1, 398-405

[9] H. Staudinger und W. Kern: Über hochmolekulare Verbindungen, 84. Mitteil.: Über die Konstitution der Polyoxymethylene. Ber. dtsch. chem. Ges. 66 (1933) Band 2, 1863-1866

[10] H.W. Kohlschütter und L. Sprenger: Über die Umwandlung kristallisierten Trioxymethylens zu hochmolekularem Polyoxymethylen. Z. physik. Chem. (B) 16 (1932), 284-302

[11] W. Kern, H. Cherdron und V. Jaacks: Polyoxymethylene. Angew. Chem. 73 (6) (1961), 177-186

[12] W. Kern und H. Cherdron: Der Abbau von Polyoxymethylenen. Makromol. Chem. 40 (1960), 101-117

[13] C.E. Schweitzer, R.N. McDonald und J.O. Punderson: Thermally Stable High Molecular Weight Polyoxymethylenes. J. Appl. Polym. Sci. 1 (2) (1959), 158-163

[14] C.F. Hammer, T.A. Koch und J.F. Whitney: Fine Structure of Acetal Resins and Its Effect on Mechanical Properties. J. Appl. Poly. Sci. 1 (2) (1959), 169-178

[15] W.H. Linton und H.H. Goodman: Physical Properties of High Molecular Weight Acetal Resins. J. Appl. Polym. Sci. 1 (2) (1959), 179-184

[16] R.G. Alsup, J.O. Punderson und G.F. Leverett: The Effect fo Solvents on High Molecular Weight, Stable Acetal Resins. J. Appl. Polym. Sci. 1 (2) (1959), 185-191

[17] T. Olcese, J. Ackermann, P. Radici und U. Bianchi: Column Fractionation of Poly(oxymethylene diacetate). Makromol. Chem. 174 (1973), 137-147

[18] B. Wunderlich und R. Bopp: Decomposition of Stabilized Polyoxymethylene. Makromol. Chem. 147 (1971), 79-89

[19] H.D. Sabel, H. Schlaft, P. Unger und U. Ziegler: Polyacetale in L. Bottenbruch (Hrsg.): Technische Thermoplaste: Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester. Kunststoff-Handbuch 3. (1992) Carl Hanser Verlag, München Wien. S. 300-395 ISBN 3-446-16368-9

[20] J. Eckenberger: Polyoxymethylen (POM). Kunststoffe 86 (1996), 1514-1516

[21] K. Matsuzaki, T. Hata, T. Sone und J. Masamoto: New Polyacetal Process from Formaldehyde Polymerization in the Presence of a Chain Transfer Agent. Bull. Chem. Soc. Japan 67 (1994), 2560-2566

[22] K. Weißermel, E. Fischer, K. Gutweiler und H.D. Hermann: Zur Copolymerisation des Trioxans. Kunststoffe 54 (1964), 410-415

[23] J. Masamoto: Modern polyacetals. Progr. Polym. Sci., 18 (1993), 1-84

[24] M. Weber: Polyoxymethylene (polyacetal, POM). Kunststoffe 88 (1998), 1700-1706

[25] H. Cherdron, K. Burg, F. Kloos, E. Reske und G. Sexto: Technical developments in Polyoxymethylene from an industrial point of view. Makromol. Chem., Makromol. Symp. 13/14 (1988), 289-300

[26] T.J. Pecorini, R.W. Hertzberg und J.A. Manson: Stucture-property relations in an injection-moulded, rubber-toughened, semicrystalline polyoxymethylene. J. Mater. Sci. 25 (1990), 3385-3395

[27] S.L. Madorsky: Thermal degradation of organic polymers. In: H.F. Mark/E.H. Immergut: Polymer Reviews (1964). John Wiley & Sons Inc. New York, 228-237

[28] В.Р. Алишоев, М.Б. Нейман, Б.М. Коварская, В.В. Гуръянова: Термоокислительная деструкция и стабилизация полиформальдегида. Высокомолек. соед. 5 (1963), 644-648 (V. R. Alishoev, M. B. Neiman, B. M. Kovarskaya, V. V. Guryanova: Thermooxidative degradation and stabilization of polyformaldehyde. Polym. Sci. U.S.S.R. 4 (1963), 1340-1346)

[29] V. Jaacks, H. Baader und W. Kern: Über die Darstellung von Polyoxymethylenen mit thermisch stabilen Endgruppen durch Übertragung der kationischen Polymerisation des Trioxans. Makromol. Chem. 83 (1965), 56-70

[30] V. Jaacks, H. Deibig und W. Kern: Über die Verätherung der Endgruppen von Polyoxymethylendiolen. Makromol. Chem. 113 (1968), 42-63

[31] H. Frank, V. Jaacks und W. Kern: Über die Bestimmung des Zahlenmittels des Molekulargewichts von Polyoxymethylenen. Makromol. Chem. 114 (1968), 92-112

[32] H. Pennewiss, V. Jaacks und W. Kern: Über den thermischen und thermisch-oxydativen Abbau von Polyoxymethylenen in Lösung. Makromol. Chem. 100 (1967) 271-275

[33] W. Kern: Chemische Elementarvorgänge bei der Alterung von Kunststoffen. Chemiker-Ztg./Chem. Apparatur 91 (1967), 255-262

[34] В.Р. Алишоев, В.В. Гуръянова, Б.М. Коварская und М.Б. Нейман: Неаддитивный эффект при стабилизации полиформальдегида добавками полиамидов и антиоксидантов. Высокомолек. соед. 4 (1962), 1887 (V. R. Alishoev, V. V. Guryanova, B. M. Kovarskaya und M. B. Neiman: Non-additive effect in the stabilization of polyformaldehyde by the addition of polyamides and antioxidants. Vysokomol. soyed. 4 No. 12 (1962), 1887)

[35] Л.А. Дудина und Н.С. Ениколопян: Термическая и термоокнслительная деструкция полиформальдегида. I. О порядке реакции при термической деструкции. Высокомолек. соед. 5 (1963), 861-867 (L.A. Dudina und N.S. Enikolopyan: Thermal and thermo-oxidative degradation of polyformaldehyde. I. Order of the thermal degradation reaction. Polym. Sci. U.S.S.R. 4 (1963), 1580-1587

[36] Л.А. Дудина und Н.С. Ениколопян: Термическая и термоокнслительная деструкция полиформальдегида. II. О температурной зависимости скорости термического разложения. Высокомолек. соед. 5 (1963), 986-993 (L.A. Dudina und N.S. Enikolopyan: Thermal and thermo-oxidative degradation of polyformaldehyde. II. Temperature dependence on thermal degradation rate. Polym. Sci. U.S.S.R. 5 (1964), 36-45

[37] Л.А. Дудина und Н.С. Ениколопян: Термическая и термоокнслительная деструкция полиформальдегида. III. О реакции передачи цепи термической деструкции.

Высокомолек. соед. 5 (1963), 1135-1139 (L.A. Dudina und N.S. Enikolopyan: Thermal and thermo-oxidative degradation of polyformaldehyde. III. Chain transfer reaction in the thermo-oxidative degradation. Polym. Sci. U.S.S.R. 5 (1964), 195-200)

[38] Л.А. Дудина, Л.В. Кармилова und Н.С. Ениколопян: Термическая и термоокнслительная деструкция полиформальдегида. IV. О кинетике тероокислитльной деструкции. Высокомолек. соед. 5 (1963), 1160-1164 (L.A. Dudina, L.V. Karmilova und N.S. Enikolopyan: Thermal and thermo-oxidative degradation of polyformaldehyde. IV. Kinetics of the thermo-oxidative reaction. Polym. Sci. U.S.S.R. 5 (1964), 225-227)

[39] Л.А. Дудина, Л.А. Агаянц, Л.В. Кармилова und Н.С. Ениколопян: Термическая и термоокнслительная деструкция полиформальдегида. V. Ропь муравьиной кислоты при термоокислительной деструкции. Высокомолек. соед. 5 (1963), 1245-1249 (L.A. Dudina, L.A. Agayants, L.V. Kamilova und N.S. Enikolopyan: Thermal and thermo-oxidative degradation of polyformaldehyde. V. Role of formic acid in thermal-oxidative degradation. Polym. Sci. U.S.S.R. 5 (1964), 316-322)

[40] L.A. Dudina, T.E. Zharova, L.V. Karmilova und N.S. Yenikolopyan: The kinetics of thermal-oxidative degradation of polyformaldehyde. Polym. Sci. U.S.S.R. 6 (1964), 2132-2137

[41] Л.А. Дудина, Т.Э. Жарова, Л.В. Кармилова und Н.С. Ениколопян: О действии стабилизирующих добавок при деструкции полиформальдегида. Высокомолек. соед. 6 (1964), 1931-1936 (L.A. Dudina, T.E. Zharova, L.V. Karmilova und N.S. Enikolopyan: The effect of stabilizing additives in the degradation of polyformaldehyde. Polym. Sci. U.S.S.R. 6 (1964), 2137-2144)

[42] V.V. Guryanova, B.M. Kovarskaya, M.B. Neiman und O.N. Nitche: Accelerated degradation of the polyformaldehyde chain on oxidation. Polym. Sci. U.S.S.R. 8 (1966), 1968-1972

[43] A.B. Blyumenfeld, M.B. Neiman und B.M. Kovarskaya: Products of the thermo-oxidative degradation of polyformaldehyde. Polym. Sci. U.S.S.R. 8 (1966), 2199-2206

[44] L.L. Ivanova, N.A. Grebennikova, G.P. Sokolova, L.A. Dudina, V.I. Irzahk und N.S. Yenikolopyan: Heat stability of a formaldehyde-1,3-dioxolane copolymer. Polym. Sci. U.S.S.R. 8 (1966), 1050-1057

[45] L.L. Ivanova, N.A. Grebennikova, G.P. Sokolova, L.A. Dudina und N.S. Yenikolopyan: Specific features of the polymerization of formaldehyde in aromatic solvents. Polym. Sci. U.S.S.R. 17 (1975), 1407-1413

[46] L.L. Ivanova, N.A. Grebennikova, G.P. Sokolova, L.A. Dudina und N.S. Yenikolopyan: The molecular weight of the polymer formed during the cationic polymerization of formaldehyde. Polym. Sci. U.S.S.R. 17 (1975), 2617-2623

[47] L.L. Ivanova, N.A. Grebennikova, G.P. Sokolova, L.A. Dudina und N.S. Yenikolopyan: Kinetic features of the copolymerisation of formaldehyde and 1,3-dioxolane in benzene solution. Polym. Sci. U.S.S.R. 18 (1976), 2088-2096

[48] A.P. Pivovarov, Yu.V. Gak und A.F. Lukovnikov: The photosensitizing action of aromatic compounds in translucent polymers. Polym. Sci. U.S.S.R. 15 (1973), 2243-2249

[49] A.B. Blyumenfeld, M.V. Kotrelev und B.M. Kovarskaya: The thermal degradation of polyformaldehyde (PFA). Polym. Sci. U.S.S.R. 12 (1970), 94-103

[50] J. Sedlář und M. Kučera: Der thermooxydative Abbau von Polyformaldehyd. Makromol. Chem. 102 (1967), 245-258

[51] V. Jaacks und W. Kern: Darstellung von Block- und Pfropf-Copolymeren des Trioxans. Makromol. Chem. 83 (1965), 71-79

[52] V. Jaacks: Über die Möglichkeit der Bildung makrocyclischer Polyoxymethylene. Makromol. Chem. 99 (1966), 300-302

[53] G. Wegner, M. Rodriguez-Baeza, A. Lücke und G. Lieser: Kinetik und Mechanismus der kationischen Polymerisation von Trioxan: Ein katalysierter Kristallwachstumsprozeß.Die Makromol. Chem. 181 (1980), 1763-1790

[54] M. Hasegawa, K. Yamamoto, T. Shiwaku und T. Hashimoto: Formation of Macrocyclic Poly(oxymethylene) with Narrow Molecular Weight Distribution on the Lamellar Crystals. Macromolecules 23 (1990), 2629-2636

[55] H.D. Hermann und K. Weissermel: Die Copolymerisation von Formaldehyd mit cyclischen Formalen. Makromol. Chem. 94 (1966), 91-102

[56] G. Opitz: Untersuchungen zur Kopolymerisation von Trioxan und 1,3-Dioxolan. Plaste u. Kautschuk 20 (1971), 597-599

[57] K. Weissermel, E. Fischer, K. Gutweiler, H.D. Hermann und H. Cherdron: Polymerisation von Trioxan. Angew. Chem. 79 (1967), 512-520

[58] K.H. Burg, E. Fischer und K. Weissermel: Bausteinanalyse bei Homo- und Copolymerisaten des Trioxans mit Hilfe der katalystischen Pyrolysegaschromatographie. Makromol. Chem. 103 (1967), 268-278

[59] W. Eifert: Einige Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Polyformaldehyd im Hinblick auf seine Verarbeitbarkeit. Plaste u. Kautschuk 14 (1967), 562-564

[60] J. Baudisch und H. Zimmermann: Zur Untersuchung der thermischen Stabilität von Formaldehyd-Homo- und Formaldehyd-Kopolymerisaten mit Hilfe des Derivatographen. Plaste u. Kautschuk 15 (1968), 549-554

[61] V. Jaacks und W. Kern: Über die Polymerisation bei der Sublimation des Trioxans. Makromol. Chem. 52 (1962), 37-47

[62] M. Day, J.D. Cooney, C. Touchette-Barrette und S.E. Sheehan: Pyrolysis of mixed plastics used in the electronics industry. J. Anal. Appl. Pyr. 52 (1999), 199-224

[63] H. Cherdron, L. Höhr und W. Kern: Der acidolytische Abbau von Polyoxymethylenen. Makromol. Chem. 52 (1962), 48-58

[64] A. Giefer, V. Jaacks und W. Kern: Darstellung eines reinen monomeren Formaldehyds durch acidolytische Depolymerisation von Trioxan. Makromol. Chem. 74 (1964), 46-54

[65] A. Giefer und W. Kern: Die acidolytische Depolymerisation von Trioxan in der stationären Phase. Makromol. Chem. 74 (1964), 39-45

[66] V. Jaacks und H. Pennewiss: Über die Depolymerisation von Polyoxymethylendiolen, katalysiert durch Carbonsäuren. Makromol. Chem. 124 (1969), 59-69

[67] S. Igarashi, I. Mita und H. Kambe: Thermogravimetric Analysis of Polyoxymethylene. Bull. Chem. Soc. Japan 37 (1964), 1160-1165

[68] Z. Sobiczewski und M. Wajnryb: Untersuchungen über Depolymerisation und Zersetzung von Polyformaldehyd. Plaste u. Kautschuk 12 (1965), 270-273

[69] N. Grassie und R.S. Roche: The Thermal Degradation of Polyoxymethylene. Makromol. Chem. 112 (1968), 16-33

[70] M. Rätzsch und G. Eckhardt: Zur Bestimmung von Molekulargewichten und Molekulargewichtsverteilungen von Polyoxymethylendihydraten und Polyoxymethylendieazetaten. Plaste u. Kautschuk 20 (1973), 285-288

[71] M. Rätzsch und G. Eckhardt: Abbaureaktionen von Polyoxymethylenen und Änderungen in der Molekulargewichtsverteilung durch diese Reaktionen II. Plaste und Kautschuk 20 (1973), 424-432

[72] M. Rätzsch und G. Eckhardt: Zur Umsetzung von Polyoxymethylendihydraten mit Essigsäureanhydrid III. Plaste u. Kautschuk 20 (1973), 520-523

[73] M. Michailow und L. Terlemezjan: Thermooxydativer Abbau von Formaldehyd-homopolymeren im Temperaturbereich ihres Übergangs vom festen zum geschmolzenen Zustand. Plaste u. Kautschuk 21 (1974), 653-655

[74] G. Opitz, G. Bürger und P. Steinmann: Zum thermischen Abbau von Polyoxymethylen und seinen Copolymeren mit 1,3-Dioxolan I – Über den Abbau von Polyoxymethylen. Plaste u. Kautschuk 27 (1980), 124-128

[75] G. Opitz: Zum thermischen Abbau von Polyoxymethylen und seinen Copolymeren mit 1,3-Dioxolan II – Über den Abbau von kationisch hergestelltem Polyoxymethylen und von Copolymeren aus Trioxan und 1,3-Dioxolan. Plaste u. Kautschuk 28 (1981), 15-19

[76] M. Mucha: Thermooxidation rate of diacetate terminated polyoxymethylene with various morphological structures. Colloid & Polymer Sci 262 (1984), 841-850

[77] M. Mucha: Isothermal thermogravimetric studies of molten diacetate terminated polyoxymethylene in nitrogen and air. Colloid & Polymer Sci 262 (1984), 851-855

[78] M. Choczyński, J.M. Necki und A. Juszkiewicz: Determination of rate constants and activation energies for emission of organic compounds from polyoxymethylene. Acta Chromatographica 14 (2004), 37-48

[79] N. Grassie und R.S. Roche: Some Preliminary Studies of the Photo and Photo-oxidative Degradation of Polyoxymethylene. Makromol. Chem. 112 (1968), 34-39

[80] J.-L. Gardette, H.-D. Sabel und J. Lemaire: Photooxidation of polyacetal copolymer I. Angew. Makromol. Chem. 188 (1991), 113-128

[81] R. Veselý und M. Kalenda: Das Bewitterungsverhalten von Polyacetal. Kunststoffe 59 (1969), 107-110

[82] H. Schmidt und E. Wolters: Verhalten von Acetalcopolymerisaten bei natürlicher und künstlicher Belichtung. Kunststoffe 61 (1971), 261-265

[83] H. Cottin, M.-C. Gazeau, J.-F. Doussin und F. Raulin: An experimental study of the photodegradation of polyoxymethylene at 122, 147 and 193 nm. J. Photochem. Photobiol. A 135 (2000) 53-64

[84] C.A. Garber und P.H. Geil: Polyoxymethylene Single Crystals: I. The Effect of Copolymer Content on Morphology. Makromol. Chem. 113 (1968), 236-245

[85] M. Jaffe und B. Wunderlich: Melting of Polyoxymethylene. Kolloid Z. und Z. Polymere 216-217 (1967), 203-216

[86] C.A. Garber und P.H. Geil: Polyoxamethylene Single Crystals: II. The Effect of Substrate on Annealing Behavior. Makromol. Chem. 113 (1968), 246-250

[87] M. Inoue: Crystallization and Melting of Copolymers of Polyoxymethylene. J. Appl. Polymer Sci 8 (1964), 2225-2238

[88] L. Bohn: Über die Einfriertemperatur des Polyoxymethylens Kolloid Z. und Z. Polymere 201 (1) (1965), 20-23

[89] M. Dröscher, K. Hertwig, M. Rodriguez und G. Wegner: Extended-chain Crystals of Poly(oxy-methylene-)Copolymers: The Heat of Melting. Makromol. Chem. 177 (1976), 2793-2796

[90] H. Wilski: Die spezifische Wärme des Polyoxymethylens. Kolloid Z. und Z. Polymere 248 (1-2) (1971), 867-870

[91] H. Wilski: Der kristalline Anteil des Polyoxymethylens. Makromol. Chem. 150 (1971), 209-222

[92] H. Suzuki, J. Grebowicz und B. Wunderlich: Heat capacity fo semicrystalline, linear poly(oxymethylene) and poly(oxyethylene) Macromol. Chem. 186 (1985), 1109-1119

[93] A. Kaito, K. Nakayama und H. Kanetsuna: Roller Drawing fo Polyoxymethylene. J. Appl. Polym. Sci. 32 (1986), 3499-3513

[94] A. Siegmann und S. Kenig: Simoultaneous residual stresses and crystallinity changes during ageing of polyoxymethylene. J. Mater. Sci. Lett. 5 (1986), 1213-1215

[95] J.R. White: Effect pf secondary crystallization on residual stresses in moulded polymers. J. Mater. Sci. Lett. 9 (1990), 100-101

[96] M. Kobayashi, H. Morishita und M. Shimokura: Pressure-induced phase transition of poly(oxymethylene) from the trigonal to the orthorhombic phase: Effect of morphological structure Macromolecules 22 (1989), 3726-3730

[97] R.A. Sorensen, W.B. Liau, L. Kesner und R.H. Boyd: Prediction of Polymer Crystal Structures and Properties. Polyethylene and Polyoxymethylen. Macromolecules 21 (1988), 200-208

[98] K. Nakamae, T. Nishino, Y. Shimizu und K. Hata: Temperatur dependence fo the elastic modulus fo crystalline regions of polyoxymethylene. Polymer 31 (1990),1909-1918

[99] A. Franbourg und F. Rietsch: Influence of the melt temperature on the thermoplastics crystallization process. Polym. Bull. 24 (1990), 445-450

[100] R. Phillips und J.-A. E. Manson: Prediction and Analysis of Nonisothermal Crystallization of Polymers. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 35 (1997), 875-888

[101] T. Aya und T. Nakayama: Influence of Environmental Temperature on Yield Stess of Polymers. JSME Intern. J. A 40 (3) (1997), 343-348

[102] K. Tashiro und M. Kobayashi: Molecular theoretical study of the intimate relationships between structure and mechanical properties of polymer crystals. Polymer 37 (10) (1996), 1775-1786

[103] C.J.G. Plummer, P. Menu, N. Coudré-Mauroux und H.-H. Kausch: The Effect of Crystallization Conditions on the Properties of Polyoxymethylene. J. Appl. Polym. Sci. 55 (1995), 489-500

[104] A. Dahoun, C. G'sell, M.J. Philippe, G.R. Canova und A. Molinari: Development of orientation and damage during the plastic deformation of semicrystalline polyoxymethylene. Material Science Forum 157-162 (1994), 645-652

[105] C. Krebs, M.-A. Avondet und K. Leu: Langzeitverhalten von Thermoplasten: Alterungsverhalten und Chemikalienbeständigkeit. (1999) Carl Hanser Verlag, München, Wien. S. 139-150 ISBN 3-446-19328-6

[106] H. Gysling: Verhalten der polymeren Werkstoffe gegen klimatische und technoklimatische Einwirkungen. In: H. Batzer (Hrsg.): Polymere Werkstoffe. Band 1. Chemie und Physik. (1985) Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York. S. 502-593 ISBN 3-13-648101-1

[107] G. W. Ehrenstein und K. Kuhmann: Recycling von Thermoplasten. Literaturrecherche. (1993) Hrsg. Süddeutsches Kunststoffzentrum, Würzburg ISBN 3-9802740-3-9

[108] J. White und A. Turnbull: Review Weathering of polymers, mechanisms of degradation and stabilisation, testing strategies and modelling, J. Mat. Sci. 29 (1994) 584-613

[109] F.R. Stohler und K. Berger: Stabilization of polyacetals. Angew. Makromol. Chem. 176/177 (1990), 323-332

[110] Delrin® Produkteinführung und Eigenschaften von DuPont

[111] Produktbeschreibung Ultraform® von BASF

[112] DIN EN ISO 527-2 (1996): Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften.

[113] DuPont: Spritzgießanleitung TRD 30 – Teil 1, Delrin® Anleitung zur Spritzgießverarbeitung (10.97).

[114] DIN 53383 (1983):Prüfung von Kunststoffen; Prüfung der Oxidationsstabilität durch Ofenalterung

[115] G. Kämpf: Industrielle Methoden in der Kunststoffcharakterisierung. (1996) Carl Hanser Verlag, München, Wien.

[116] G.W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel: Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen. 2. Auflage. (2003) Carl Hanser Verlag, München.

[117] DIN 53 765 (1994): Prüfung von Kunststoffen und Elastomeren: Thermische Analyse – Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK)

[118] L. Woo, A. Khare, H.P. Blossom, C. Sandford und S.Y. Ding: Application of the oxidative induction test to depolymerizing systems. Thermochimica Acta 367-368 (2001), 113-118

[119] ASTM D 3895-02 (2002): Standard Test Method for Oxidative-Induction Time of Polyolefins by Differential Scanning Calorimetry

[120] V.-M. Archodoulaki: Eigenschaftsänderungen von Polyoxymethylen induziert durch Verarbeitung, Alterung und Recycling. Fortschritt-Berichte VDI Reihe 5 Nr. 705 (2005). VDI Verlag GmbH, Düsseldorf

[121] EN ISO 11358 (1997): Kunststoffe – Thermogravimetrie (TG) von Polymeren – Allgemeine Grundlagen

[122] T. Hatakeyama und F.X. Quinn: Thermal Analysis – Fundamentals and Applications to Polymer Science. 2nd Edition, (1999) John Wiley & Sons Ltd., Chicester.

[123] J. Carnecki und J. Šesták: Practical Thermogravimetry. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 60 (2000), 759-778

[124] C.L. Beyler und M.M. Hischler: Thermal Decomposition of Polymers. In: P.J. DiNenno (Hrsg.): Ther SFPE Handbook of Fire Protection Engineering. 3. Auflage (2001). NFPA, Quincy, MA. S. 110-131

[125] D. Dollimore, G.A. Gamlen und T.J. Taylor: Mass Spectrometric Evolved Gas Analysis – An Overview. Thermochimica Acta 75 (1984), 59-69

[126] M.R. Holdiness: Evolved Gas Analysis by Mass Spectrometry: A Review. Thermochimica Acta 75 (1984), 361-399

[127] K.G.H. Raemaekers und J.C.J. Bart: Applications of simultaneous thermogravimetry-mass spectrometry in polymer analysis. Thermochimica Acta 295 (1997), 1-58

[128] G. Montaudo und R.P. Lattimer: Mass Spectrometry of Polymers. (2002) CRC Press LLC, Boca Raton (USA)

[129] F.W. McLafferty und F. Tureček: Interpretation von Massenspektren. (1995) Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.

[130] D.M. Price, D.J. Hourston und F. Dumont: Thermogravimetry of Polymers. In: R.A. Meyers (Hrsg.): Encyclopedia of Analytical Chemistry. (2000) John Wiley & Sons Ltd, Chichester. S. 8094-8105

[131] J.H. Flynn und L.A. Wall: A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. J. Polym. Sci. B, Polym. Lett. 4 (1966), 323-328

[132] Thermal Analysis Application Brief: Estimation of Polymer Lifetime by TGA Decomposition Kinetics. CD TA-Instruments Thermal Analysis Technical Library (2002) TA-075

[133] S. Sauerbrunn und P. Grill: Decomposition kinetics using TGA. CD TA-Instruments Thermal Analysis Technical Library (2002) TA-125

[134] D.W. van Krevelen: Properties of polymers. (1990) Third Edition, Elsevier Science B.V., Amsterdam

[135] S. Lüftl, V.-M. Archodoulaki und S. Seidler: Ageing Behaviour of Multiple Processed Poly(oxymethylene). Polymerwerkstoffe 2002, Halle (Saale); 25.09.2002-27.09.2002; in: "Polymerwekstoffe 2002"; (2002), S. 118.

[136] N.C. Billingham: Degradation and Stabilization of Polymers. In: M. Schütze (Hrsg): 19. Corrosion and environmental degradation vol. 1. (2000) Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim. S. 469-507

[137] M. Bastard, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, D. Piccoz und A. Quenin: Thermo oxidative mechanisms of POM. Third International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilisation (MoDeSt 3), Lyon, France; 29.08.2004-02.09.2004; in: "MoDeSt 3. Third International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilisation", (2004), 4 S.

[138] F. Gugumus: Antioxidantien. Kunststoffe 77 (1987), 1070-1073

[139] E. Epacher, E. Fekete, M. Gahleitner und B. Pukánsky: Chemical reactions during the processing of stabilized PE: 1. Discolouration and stabilizer consumption. Polym. Degrad. Stab. 63 (1999), 489-497

[140] S. Hasegawa, H. Takeshita, F. Yoshii, T. Sasaki, K. Makuuchi und S. Nishimoto: Thermal degradation behavior of gamma-irradiated acetyloxy end poly(oxymethylene). Polymer 41 (2000), 111-120

[141] S. Lüftl, V.-M Archodoulaki, S. Seidler und M. Glantschnig: Influence of the Specimen Shape on Physical Testing Results of Polyoxymethylene (POM) Exposed to Thermooxidative Stresses; 18th Bratislava International Conference on Modified Polymers (ModPol 2003), Stara Lesna (Slovakia); 05.10.2003-08.10.2003; in: "18th Bratislava International Conference on Modified Polymers (ModPol 2003)", Stara Lesna (Slovakia) (2003), 80-968433-2-X; S. 31.

[142] Jahresbericht des Instituts für Werkstoffkunde und Materialprüfung der Technischen Universität Wien zum FFF-Projekt: Einfluß der Verarbeitungsbedigungen auf das Abbauverhalten von Polyoxymethylen. März 2000.

[143] V.-M Archodoulaki, S. Lüftl und S. Seidler: Influence of coloration on the thermal degredation behaviour of artificially aged Polyoxymethylene (POM); Third International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilisation (MoDeSt 3), Lyon, France; 29.08.2004-02.09.2004; in: "MoDeSt 3. Third International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilisation", (2004), 4 S.

[144] S. Lüftl, V.-M. Archodoulaki und S. Seidler: Thermal-oxidative induced degradation behaviour of Polyoxymethylene (POM) copolymer detected by TGA/MS. Polym. Degrad. Stab. in Druck

12 Danksagung

Der Versuchstechnische Teil der vorliegenden Arbeit baut teilweise auf Messungen auf, die im Rahmen der FFF-Projekte (Forschungsförderungsfond der gewerblichen Wirtschaft) Project 801168 & 802526: Analyse des Materialzustandes von Kunststoffen am Beispiel des POMs zur Beurteilung der stofflichen Qualität: 1. der Bauteilqualität, 2. der Abfälle für das stoffliche Recycling, und Project 804522: Analyse des Materialzustandes von Lautsprechergittern aus POM zur Beurteilung der stofflichen Qualität in der Anwendung, insbesondere 1. des Langzeit- und Kristallisationsverhaltens durch den Einsatz von Farb-Batches, 2. der Abfälle für das stoffliche Recycling durchgeführt worden sind. Mein Dank gebührt zunächst dem FFF für die Finanzierung der Projekte sowie den Herren M. Spitzbart und M. Glantschnig, die die Herstellung der Schulterstäbe und Lautsprechergitter übernommen haben. Für die Unterstützung bei den unzähligen DSC- und TGA-Messungen bedanke ich mich bei Frau T. Tuba, Herrn M. Spitzbart, Herrn B. Schleidt, Herrn R. Malvezin, Frau M.-P. Moutrille und Frau I. Chalupar.

Bei meinen weiteren nicht namentlich genannten Arbeitskollegen bedanke ich mich für die moralische und tatkräftige Unterstützung bei der Lösung der kleinen und größeren Probleme, die so im Laufe der Zeit aufgetreten sind.

Vor allem Frau Dr. V.-M. Archodoulaki, auf deren Initiative diese Arbeit zustande gekommen ist, danke ich sowohl für die Hilfe bei der Bewältung der vielen Messungen als auch für die anregenden Diskussionen, die mitgeholfen haben Licht in die Vorgänge bei der thermo- und photooxydativen Alterung von POM zu bringen.

Herrn Prof. A. Kettrup danke ich für die Möglichkeit ergänzende Messungen am Institut für Ökologische Chemie des GSF-Forschungszentrums in Neuherberg bei München durchführen zu können. Herrn Dr. G. Matuschek gebührt mein Dank für die Betreuung während meines Aufenthaltes am IÖC. Die Finanzierung des Forschungsaufenthaltes erfolgte dankenswerterweise über ein STIPENDIUM FÜR KURZFRISTIGE WISSENSCHAFTLICHE ARBEITEN IM AUSLAND der TU Wien.

Mein Dank gilt ganz besonders Frau o. univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. S. Seidler für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit während meiner Tätigkeit am Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie (ehemals Institut für Werkstoffkunde und Materialprüfung) sowie für die kritische Durchsicht der gegenwärtigen Arbeit. Ebenso bedanke ich mich bei Frau ao. Prof. Dr. F. Tataruch für die diversen Anregungen und Kommentare.

13 Wissenschaftlicher Lebenslauf

Name:	Dipl.-Ing., Mag. rer. nat. Sigrid Lüftl
Geboren:	26.11.1966, Wien
Staatsbürgerschaft:	Österreich
Schulbildung:	Lycée Français de Vienne September 1971 bis Juni 1985 Abschluß mit französischem Baccalauréat (série D) und Matura
Akademische Ausbildung:	Montanuniversität Leoben Oktober 1985 bis Dezember 1991 Studienrichtung Kunststofftechnik mit Wahlfach chemische und physikalische Technologie Titel der Diplomarbeit: Ein Beitrag zum Einsatz von gebrauchtem und neuwertigem Polyethylen in Bitumen zur Herstellung von Asphaltbelägen Betreuer: ao. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Ernst Wogrolly Universität Wien Oktober 1995 bis Dezember 2001 Biologie mit Studienrichtung Zoologie, Wahlfach Ökologie Titel der Diplomarbeit: Umweltschadstoffe und Fledermäuse Betreuer: ao. Prof. Dr. Frieda Tataruch
Zusätzliche Ausbildung:	Staatlich befugte und beeidete Ingenieurkonsulentin für Kunststofftechnik, August 1995. Speziallehrgang für Berufstätige für Umwelttechnik am Technologischen Gewerbemuseum (TGM) in Wien September 1997 bis Juni 1998. Abschluß mit ausgezeichnetem Erfolg Projektstudie: FE-Analysen in Extrusionswerkzeugen Höhere Lehranstalt - Kolleg für Berufstätige für Wirtschaftsingenieurwesen in gemeinsamer Führung mit der Höheren Lehranstalt für Werkstoffingenieurwesen; Ausbildungsschwerpunkt: Europäische Umweltbeauftragte - European Environmental Experts am TGM. September 1998 bis Juli 1999. Abschluß mit ausgezeichnetem Erfolg
Bisherige Berufspraxis:	Technikerin bei einem Zivilingenieur für Bauwesen Jänner 1992 bis Februar 1992 Laborleiterin eines Bitumen- und Asphaltlabors März 1992 bis März 1997 Laborantin im Bereich Forschung und Entwicklung von bauchemischen Dispersionen, Assistenz der Geschäftsleitung Jänner 1998 bis Juli 1999 Demonstrator am Institut für Histologie und Embryologie der Universität Wien. Semesterweise Oktober 2000 bis Jänner 2003 Dissertantin am Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie (ehemals Institut für Werkstoffkunde und Materialprüfung), Technische Universität Wien, Arbeitsgruppe Nichtmetallische Werkstoffe, Institutsvorstand o. univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Sabine Seidler Seit März 2000

Wien, im Juni 2005