



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

DIPLOMARBEIT

Master Thesis

Einfluss von Oxidations- und UV-Stabilisatoren auch die mechanischen und thermischen Eigenschaften des Polypropylens

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieurs(Dipl.-Ing.)

unter der Leitung von

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

und

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

E308 - Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie

Eingereicht an der

Technische Universität Wien -

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Andrea Zisser BSc

1025777 / E066482

15. November 1991 / Oberwart

A handwritten signature in black ink that reads 'Andrea Zisser'.

Andrea Zisser BSc. Wien, 27.01.2016

i. Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.



Andrea Zisser BSc. Wien, 27.01.2016

ii. Danksagung

Als erstes möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich bei meiner Diplomarbeit unterstützt und mich motiviert haben.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei folgenden Personen:

Bei meiner Hauptbetreuerin Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Vasiliki-Maria Archodoulaki für die Unterstützung und Beratung bei offenen Fragen und während der Erstellung der Arbeit. Weiters möchte ich mich bei Ihnen für die unkomplizierte Abwicklung der Arbeit bedanken.

Bei Univ.Ass. Dipl.-Ing. Dr.techn. Bernadette Duscher und Univ.Ass. Dipl.-Ing. Florian Kamleitner, die mich sowohl bei der Herstellung der Proben und bei den Versuchen als auch bei allgemeinen Fragen zur Arbeit jederzeit unterstützt haben. Danke ebenfalls für die Geduld und die wertvollen Hinweise, die Ihr mir im Laufe der Arbeit gegeben habt.

Bei meinen Eltern, die mir das Studium durch ihre finanzielle Unterstützung erst ermöglicht haben.

iii. Kurzfassung

Das Ziel der Diplomarbeit ist es, chemische und mechanische Eigenschaften von bereits verwendeten Kunststoffen aus Polypropylen (PP), sogenannten Nachgebrauchskunststoffen, zu bestimmen. Weiters wird die Auswirkung, aufgrund der Beimengung verschiedener Additive zu einem unstabilierten Polypropylen, auf die thermisch-oxidative Beständigkeit, analysiert. Es werden dabei ein Oxidationsstabilisator (Irganox 1010) und zwei UV-Absorber (Tinuvin 770 und Chimassorb 2020) mittels Miniextruder beigemischt. Weiters wird die gegenseitige Beeinflussung zweier Additive (Irganox 1010 und Tinuvin 770) in Polypropylen untersucht. Zusätzlich wird versucht die natürliche Alterung des Nachgebrauchskunststoffes mittels Veränderung des Extrusionsvorganges (Dauer) und der Variation der Additivkonzentration nachzustellen.

Für die Bestimmung der Materialeigenschaften werden Zugversuche und gängige Methoden der thermischen Analyse durchgeführt. Des Weiteren soll durch die FTIR Messung eine Standardreihe mit bekannter Additivkonzentration in Polypropylen erstellt werden, mit Hilfe der die Additivkonzentration einer unbekanntes Polypropylenprobe bestimmt werden kann. Zusätzlich wird mittels FTIR Spektroskopie eine Veränderung des Additivs und eine Veränderung des chemischen Aufbaues des Polypropylens, während einer Wärmebehandlung einer mit Irganox 1010 stabilisierten Polypropylenprobe, aufgezeigt.

Mit dem Zugversuch sollen mögliche Veränderungen der mechanischen Eigenschaften des Kunststoffes aufgrund variierender Extrusionszeiten durch eine mögliche Degradierung des Materials erfasst werden. Die thermischen Methoden werden angewendet um im Polypropylen in Abhängigkeit der Additive und deren Konzentrationen die Auswirkungen durch thermische und oxidative Vorgänge zu untersuchen.

Sowohl an den Ergebnissen der OIT- (Oxidation-Induction-Time) als auch an jenen der TGA-Messung (Thermogravimetrische Analyse), der mit Irganox 1010 stabilisierten Proben, kann eine lineare Abhängigkeit zwischen der Konzentrationssteigerung der Additive (bis 3 wt.-%) und der Verbesserung der thermischen Beständigkeit erkannt werden. Die thermisch-oxidative Stabilität hat sich mit zunehmender Additivmenge sichtbar erhöht. Des Weiteren kann mittels Thermogravimetrischer Analyse nachgewiesen werden, dass sich die thermische Beständigkeit bei einem mit Irganox 1010 (0,4 wt.-%) stabilisierten Polypropylen mit zunehmender Tinuvin 770 Konzentration (bis 1 wt.-%), entgegen den Erwartungen, verschlechtert.

iv. Abstract

The aim of this work is to characterise the chemical and mechanical properties of an already used polypropylene (PP), so called post-consumer-PP. Furthermore, the influence on the thermal-oxidative resistance by adding different additives on an unstabilised polypropylene is analysed. Therefore the antioxidant Irganox 1010 and the two UV-stabilisers: Tinuvin 770 and Chimassorb 2020 are added by using a mini extruder. The synergetic influence of an antioxidant and an UV-aborber (Irganox 1010 and Tinuvin 770) in polypropylene is also analysed. Additionally, the aging of the post-consumer-PP is imitated by a variation of the extrusion time.

Tensile tests and common methods of thermal analysis are performed for determination of the material properties. Furthermore, by means of FTIR analysis a standard series with known concentrations of additives in polypropylene were conducted in order to evaluate the additive concentration of unknown polypropylene samples. Additionally, the FTIR spectroscopy is used to detect a possible alteretion of the additive used and degradation effects of the polypropylene during a heat treatment of the samples stabilised with Irganox 1010.

With the tensile test changes of the mechanical properties of the polymer should be detected. Such differences occur because of a variation of extrusion time and because of a possible degradation of the materials. The thermal analysis methods are used to analyse the influence of the additives and their concentration on polypropylene in case of a thermal and oxidative attack.

In the results of the OIT- (Oxidation-Induction Time) as well as in those of the TGA-measurement (Thermogravimetric analysis) of a PP-sample stabilised with Irganox 1010, a linear dependence between the increase in the additive concentration (up to 3 wt.-%) and the improvement of the thermal resistance is shown. The thermal-oxidative stability thus improved with increasing additive concentration. Furthermore, the results of the thermalgravimetric analysis show -contrary to expectation- a decrease of thermal resistance by using the additive Irganox 1010 (0,4 wt.-%) and additionally by increasing the Tinuvin 770 concentration (up to 1 wt.-%).

v. Inhaltsverzeichnis

i. Eidesstattliche Erklärung ----- i

ii. Danksagung ----- ii

iii. Kurzfassung ----- iii

iv. Abstract ----- iv

v. Inhaltsverzeichnis ----- v

vi. Abkürzungsverzeichnis ----- viii

1. Einleitung ----- 1

2. Stand der Technik ----- 3

2.1 Einführung ----- 3

 2.1.1 Eigenschaften von Polymeren ----- 5

 2.1.2 Herstellung von Polymeren ----- 6

2.2 Überblick über die Thermoplaste ----- 7

2.3 Alterung von Kunststoffen ----- 9

2.4 Stabilisatoren und andere Additive ----- 10

 2.4.1 Oxidationsschutzmittel ----- 11

 2.4.2 UV Stabilisatoren ----- 14

 2.4.3 Kombination von Additiven ----- 17

2.5 Verwendete Additive ----- 19

 2.5.1 Chimassorb 2020 ----- 19

 2.5.2 Tinuvin 770 ----- 21

 2.5.3 Irganox 1010 ----- 22

2.6 Methoden ----- 24

 2.6.1 DSC (Differential Scanning Calorimetry) ----- 24

 2.6.2 DSC - OIT (Oxidation Induction Time) ----- 26

 2.6.3 TGA (Thermogravimetrische Analyse) ----- 27

 2.6.4 FTIR (Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie) ----- 29

 2.6.5 Zugversuch ----- 31

2.7	Methoden in der Literatur -----	33
3.	Versuchsvorbereitung -----	36
3.1	Hilfsmittel zur Probenherstellung -----	36
3.2	Materialien -----	37
3.3	Hergestellte Proben und Mischverhältnisse -----	38
4.	Ergebnisse -----	41
4.1	Vergleich von PP und Nachgebrauchskunststoff -----	41
4.2	Einfluss der Additive und der Extrusionszeit auf die Eigenschaften des PPs -----	44
4.2.1	Ergebnisse FTIR -----	45
4.2.1.1	Tinuvin 770-----	45
4.2.1.2	Chimassorb 2020-----	46
4.2.1.3	Irganox 1010-----	47
4.2.1.4	Chemische Veränderung von PP während einer Wärmebehandlung-----	48
4.2.2	Ergebnisse DSC -----	49
4.2.2.1	Chimassorb 2020 -----	49
4.2.2.2	Tinuvin 770-----	50
4.2.2.3	Irganox 1010-----	51
4.2.3	TGA -----	52
4.2.3.1	Tinuvin 770-----	52
4.2.3.2	Chimassorb 2020 -----	53
4.2.3.3	Irganox 1010-----	54
4.2.3.4	Irganox 1010 und Tinuvin 770 -----	56
4.2.4	OIT -----	59
4.2.4.1	Tinuvin 770-----	59
4.2.4.2	Chimassorb 2020 -----	60
4.2.4.3	Irganox 1010-----	61
4.2.4.4	Irganox 1010 und Tinuvin 770 -----	62
4.2.5	Zugversuchsergebnisse in Abhängigkeit der Additivkonzentration -----	64
4.2.5.1	Tinuvin 770-----	64
4.2.5.2	Chimassorb 2020 -----	65
4.2.5.3	Irganox 1010-----	66
4.2.6	Zugversuchsergebnisse in Abhängigkeit der Extrusionszeit-----	67
5.	Diskussion -----	69

6. Schlussfolgerung	74
Abbildungsverzeichnis	i
Tabellenverzeichnis	iii
Literaturverzeichnis	v

vi. Abkürzungsverzeichnis

HALS	Hindered Amine Light Stabilizers
DSC	Differential Scanning Calorimetry
TGA	Thermogravimetrische Analyse
OIT	Oxidation Induction Time
FTIR	Fourier – Transformations – Infrarotspektroskopie
FDA	Food and Drug Administration
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PA	Polyamide
POM	Polyacetal
PU	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
PMMA	Polymethylmethacrylat

1. Einleitung

Kunststoffe werden erst seit wenigen Jahrzehnten hergestellt und haben sich seitdem zu einem der wichtigsten Werkstoffe in fast allen Bereichen entwickelt. 2011 wurden in Europa 47 Tonnen des Kunststoffes hergestellt (1). Dieselbe Menge muss natürlich auch entsorgt, recycelt oder vernichtet werden. Aufgrund der zunehmenden Sensibilisierung der Öffentlichkeit steigt der Prozentsatz an recyceltem Material an.

Die Veränderungen der Kunststoffabfallsrecycling- und Rückgewinnungsmengen zwischen 2006 und 2011 können der Abbildung 1-1 entnommen werden.

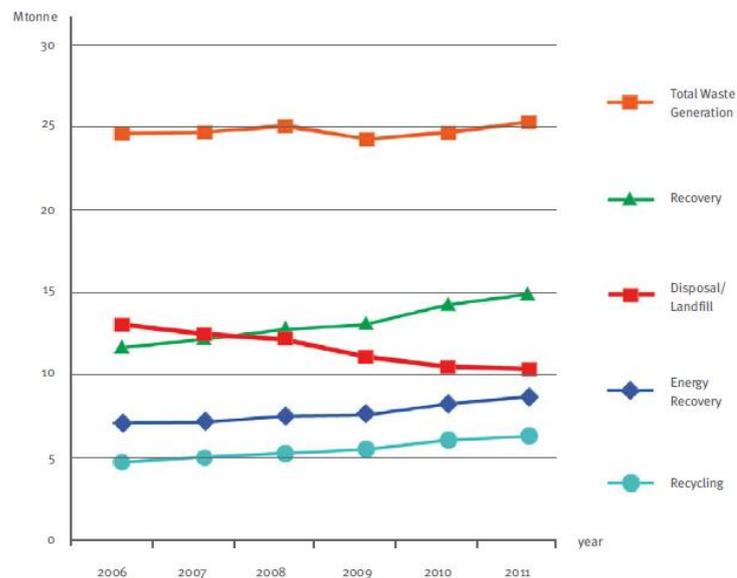


Abbildung 1-1: Gesamte Kunststoffabfallwiederaufbereitung und -wiedergewinnung zwischen 2006-2011 (1) S10

Die folgende Arbeit wird im Rahmen des Projektes „Innovatives PP-Recycling“ verfasst. Im speziellen soll hier der Einfluss der Additive auf das Abbauverhalten des Polypropylens (PP) untersucht werden. Zur Charakterisierung der Polypropylenproben werden neben der Spektroskopie mechanische und thermisch-analytische Methoden angewendet.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem Stand der Technik. Zuerst wird ein Überblick über die Thermoplaste und das Polypropylen gegeben. Anschließend wird auf den Einfluss von verschiedenen Additiven und deren Wirkungsweise eingegangen. Weiters werden die drei verwendeten Additive: Irganox 1010, Tinuvin 770 und Chimassorb 2020 näher erklärt. Der

letzte Teil des Kapitels beschäftigt sich mit der Methodik und der Theorie hinter den, im Zuge der Arbeit, angewendeten Prüfverfahren.

Im dritten Kapitel werden die Probenvorbereitung, die verwendeten Materialien und die hergestellten Proben beschrieben. Das Mischen und Herstellen der Proben erfolgt mittels Extrusion. Jene für den Zugversuch werden danach noch spritzgegossen, um die entsprechende Form zu erhalten.

Im vierten Kapitel werden die Ergebnisse der Versuche grafisch dargestellt und mittels einer kurzen Beschreibung näher erläutert. Begonnen wird mit dem Vergleich zwischen PP und Nachgebrauchskunststoff. Danach kommen jene der DSC und DSC-OIT Messung, gefolgt von jenen der TGA. Weites folgen die Ergebnisse der FTIR Spektroskopie und des Zugversuchs.

Im letzten Kapitel werden die Ergebnisse diskutiert.

2. Stand der Technik

2.1 Einführung

Polymere und demnach auch Polypropylen werden erst seit wenigen Jahrzehnten hergestellt. Unter dem Begriff Polymer versteht man Stoffe, die aus Makromolekülen (Ketten-, vernetzte oder verzweigte Moleküle) mit gleichartigen Einheiten aufgebaut sind. Zur Gruppe der Polymere gehören sowohl natürliche Polymere (Wolle, Zellulose) als auch die synthetischen Polymere (Kunststoffe) (2).

Eine große Bedeutung kommt den Kunststoffen, aufgrund ihrer vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten in den unterschiedlichsten Bereichen der Technik, zu. Je nach chemischer Beschaffenheit oder dem Aufbau ihrer Ketten auf inter- und intramolekularer Ebene, ergeben sich die unterschiedlichen Anwendungsmöglichkeiten dieser Materialien.

In folgender Abbildung 2-1 ist der Kunststoffbedarf dargestellt. Polypropylen (19%) ist nach Polyethylen (29%) der am zweithäufigsten eingesetzte Kunststoff in Europa (1). Weiters ist PP der Massenkunststoff mit dem stärksten Wachstum. Mittlerweile wird z.B. mehr als ein Drittel der synthetischen Fasern auf PP-Basis erzeugt (3).

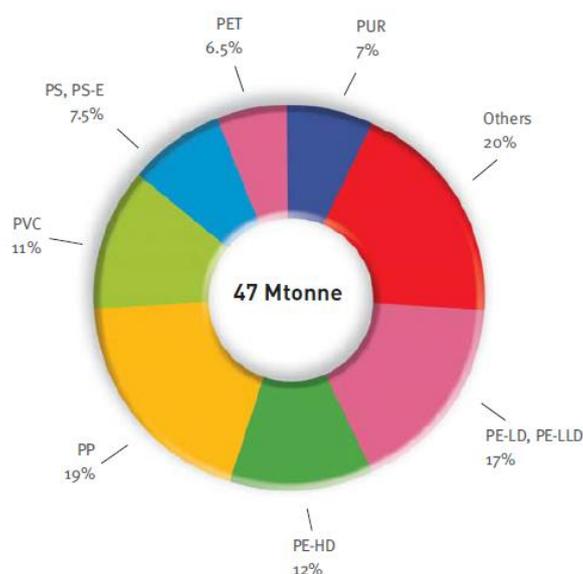


Abbildung 2-1: Kunststoffbedarf in Europa (1) - Seite 8

Eine grobe Einteilung der Kunststoffe kann nach ihrer Formgebungsmöglichkeit durchgeführt werden (4).

Duromere:

Diese müssen während der Verarbeitung in Form gebracht werden. Wenn sie einmal unter Bildung einer Vielzahl von Vernetzungspunkten ausgehärtet sind, können sie auch bei hohen Temperaturen nicht mehr erweicht werden (die Glasübergangstemperatur liegt häufig über der Zersetzungstemperatur). Dadurch sind weitere Umformungen nicht mehr möglich, und es können Abfälle aus Duromeren nicht recycelt werden. Mechanische Eigenschaften wie die Festigkeit sinken bei zunehmender Temperatur demnach nicht so stark ab (5). Beispiele für Duromere sind Epoxid- und Phenolharze (2).

Thermoplaste:

Diese sind, aufgrund ihrer unvernetzten, linearen oder verzweigten Molekülstruktur, im Gegensatz zu den Duroplasten, wiederholt erweichbar und plastisch verformbar (der Verformungsvorgang ist reversibel). Die Moleküle liegen amorph oder in einem teilkristallinen Gefüge vor (5). Thermoplaste können somit gut durch Extrusion oder Spritzguss verarbeitet werden, da sie sich in einem bestimmten Temperaturbereich leicht verformen lassen (2).

Elastomere:

Die Elastomere sind sowohl bei tiefen Temperaturen (jedoch über der Glasübergangstemperatur) als auch bei hohen Temperaturen, bis zum Erreichen der Zersetzungstemperatur gummielastisch, was auf die geringeren Vernetzungsstellen im Vergleich zu den Duroplasten zurückzuführen ist. Die Folge davon ist ein geringer Schubmodul (5). Elastomere sind aufgrund ihrer chemischen Vernetzung der Makromoleküle nicht schmelzbar und können daher auch kaum wiederverwendet werden. Anwendung finden sie für Reifen, Gummibänder und Dichtungen (2).

Neben den oben genannten Faktoren sind 2 weitere Faktoren wesentlich zur Unterscheidung zwischen den Kunststoffen: die inter- und intramolekulare Bindungsart und die Molmasse.

Bindungstypen von Kunststoffen:

Die Gebrauchstemperatur von Kunststoffen ist abhängig von der Art der Bindung in der Hauptkette und in der Seitengruppe. Je höher die Bindungsenergie ist, desto höher ist die thermische Stabilität der Kunststoffe. Man unterscheidet die Bindungen entlang der Kette und die Bindungen zwischen den Ketten (2).

Die Bindungen entlang der Kette sind kovalente Bindungen, die eine hohe Bindungsenergie aufweisen (348 kJ/mol für die C-C Bindung) (2).

Die Bindungen zwischen den Ketten sind Van-der-Waals-, Dipol- oder Wasserstoffbrückenbindungen, die eine geringe Bindungsenergie aufweisen (2).

Molekulare Masse:

Die molekulare Masse ist die Summe aller Atommassen in einem Molekül. Bei Kunststoffen ist die Gewichtsverteilung nicht eindeutig definiert. Es wird daher ein mittleres Molekulargewicht (M_w) angegeben. Dieses Gewicht ist von Bedeutung, da sehr viele Eigenschaften von der Größe der Moleküle abhängen. Als weitere wichtige Größe in diesem Zusammenhang gibt es das Zahlenmittel M_n . Aus dem Verhältnis dieser beiden Größen (M_w und M_n) kann das Verhältnis gebildet werden. Dieses Verhältnis ist die Polydispersität (D), mit dem die „Einheitlichkeit“ der Verteilung beschrieben wird (2).

$$M_n = \frac{\sum m_i}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i} \quad (\text{Glg. 2-1})$$

$$M_w = \frac{\sum m_i \cdot M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i} \quad (\text{Glg. 2-2})$$

$$D = \frac{M_w}{M_n} \quad (\text{Glg. 2-3})$$

2.1.1 Eigenschaften von Polymeren

Kunststoffe zeichnen sich durch eine sehr geringe Dichte im Vergleich zu den Metallen aus. Weiters bestehen zwischen der Dichte der einzelnen Kunststoffsorten kaum Unterschiede. Sie liegt zwischen $0,9 \text{ g/cm}^3$ und $1,5 \text{ g/cm}^3$ (4).

Die Wärmeleitfähigkeit liegt im Allgemeinen zwischen $0,15 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ und $0,3 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$. Da sich diese bei steigenden Temperaturen auch kaum erhöht sind diese Materialien sehr gut als Isolatoren geeignet.

Zusätzlich haben Kunststoffe folgende Eigenschaften (5), (4):

- gute chemische Beständigkeit bei Raumtemperatur,
- niedriges spezifisches Gewicht
- niedriger bis mittlerer E-Modul
- Sprödigkeit bei tiefer Temperatur
- geringere Festigkeit im Vergleich zu anderen Konstruktionswerkstoffen
- geringe Festigkeit und chemische Beständigkeit bei hoher Temperatur
- gute Verarbeitbarkeit durch plastisches Fließen bei relativ niedriger Temperatur

Weiter bietet sich die Möglichkeit, die geringen mechanischen Eigenschaften (im Vergleich zu den anderen Konstruktionswerkstoffen) durch Hinzugabe von Fasermaterialien (Glas-, Karbonfaser,...) sehr stark zu steigern.

2.1.2 Herstellung von Polymeren

Im Zuge der Herstellung von Polymeren verbinden sich Monomeren und bilden somit vernetzte, verzweigte oder unverzweigte Molekülketten. Es bestehen Unterschiede aufgrund der Anordnung nicht symmetrischer Monomere im Molekül. Die räumliche Anordnung der Seitengruppen an die Hauptkette (Taktizität) bestimmt nämlich maßgeblich die chemischen, mechanischen und physikalischen Eigenschaften eines Polymers (2). Zum Beispiel besitzt PP an jedem zweiten Kohlenstoffatom eine Methylgruppe. Die Anordnung der Seitenketten kann isotaktisch (gleichseitige Anordnung), syndiotaktisch (alternierende Anordnung) oder ataktisch (regellose Anordnung) sein. Da ein Kristall eine Periodizität in alle Raumrichtungen aufweist, ist eine Kristallisation nur bei Kunststoffen mit einem isotaktischen und syndiotaktischen Aufbau möglich (2). Thermoplasten, die kristallisieren können, weisen aber keine 100%ige Kristallinität auf, sondern sind teilkristallin (2). Beispiele für teilkristalline Kunststoffe sind Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE). Näheres dazu folgt in Kapitel 2.2.

Gebildet werden Polymere durch eine der drei folgenden Polyreaktionen:

1) Polymerisation:

Dabei wächst die, durch einen Initiator gestartete Polymerkette durch Anlagerung einzelner Monomermoleküle in einer Kettenwachstumsreaktion. Kettenstart, Kettenwachstum, Kettenabbruch sind die drei ablaufenden Teilvorgänge während einer Polymerisation.

2) Polykondensation:

Die Polykondensation bezeichnet eine Stufenreaktion, bei der sich Polymere, durch eine Vereinigung von Monomeren und unter Abspaltung niedermolekularer Nebenprodukte, bilden. Die Voraussetzung dafür sind Monomere mit mindestens zwei reaktionsfähigen funktionellen Gruppen. Dabei bilden sich lineare, verzweigte oder vernetzte Polymere.

3) Polyaddition:

Bei der Polyaddition findet eine Additionsreaktion von verschiedenartigen Monomeren, unter gleichzeitiger Wanderung von H-Atomen, statt. Diese Reaktion ist ebenfalls eine Stufenreaktion und im Gegensatz zur Polykondensation findet hier keine Abspaltung von niedermolekularen Reaktionsprodukten statt.

2.2 Überblick über die Thermoplaste

Charakteristisch bei Thermoplasten ist, dass die Moleküle unvernetzt vorliegen. Unterhalb der Glasübergangstemperatur (T_g) sind diese Kunststoffe spröde. Bei hohen Temperaturen (über T_g für amorphe bzw. über T_m für teilkristalline Kunststoffe) sind sie hingegen durch ihr viskoses Fließen leicht zu verformen (6). Um die Eigenschaften der Thermoplaste an eine entsprechende Anwendung anzupassen, werden zusätzlich auch nichtpolymere Stoffe wie Weichmacher, Stabilisatoren, antistatische Additive oder Pigmente hinzugefügt (5).

Glaszustand und Glasübergangstemperatur (T_g) (2):

Bei tiefen Temperaturen sind Kunststoffe hart und spröde, ähnlich wie Glas. Sie liegen dabei im Glaszustand vor. In diesem Zustand sind die Bewegungen der Moleküle in den Ketten eingefroren, und das bewirkt eine Bruchdehnung von wenigen Prozent. Beim Glasübergang (beim Absinken der Temperatur unter T_g) erstarren die amorphen Bereiche, und das Materialverhalten ändert sich von duktil zu spröde (2).

Kristalliner Zustand/Schmelztemperatur (T_m) (2):

Aufgrund der Kristalle in einem teilkristallinen Thermoplast, sind diese Materialien auch oberhalb der Glasübergangstemperatur noch einsatzfähig und besitzen hier auch noch eine hohe Steifigkeit und Festigkeit. Bei Erreichen des Schmelzbereichs (der Schmelztemperatur) schmelzen die kristallinen Anteile, und die thermischen und mechanischen Eigenschaften des Materials nehmen somit signifikant ab (2).

Amorphe Thermoplaste:

Wie in Abbildung 2-2 a) zu sehen ist, werden diese unterhalb der Glasübergangstemperatur verwendet. Darüber ist eine Verwendung des Bauteils nicht mehr möglich. Eine Formänderung an einem Thermoplast (über T_g) bleibt nur nach sofortigem Abkühlen unter die Glasübergangstemperatur erhalten. Einige Beispiele von amorphen Thermoplasten sind Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA) (6).

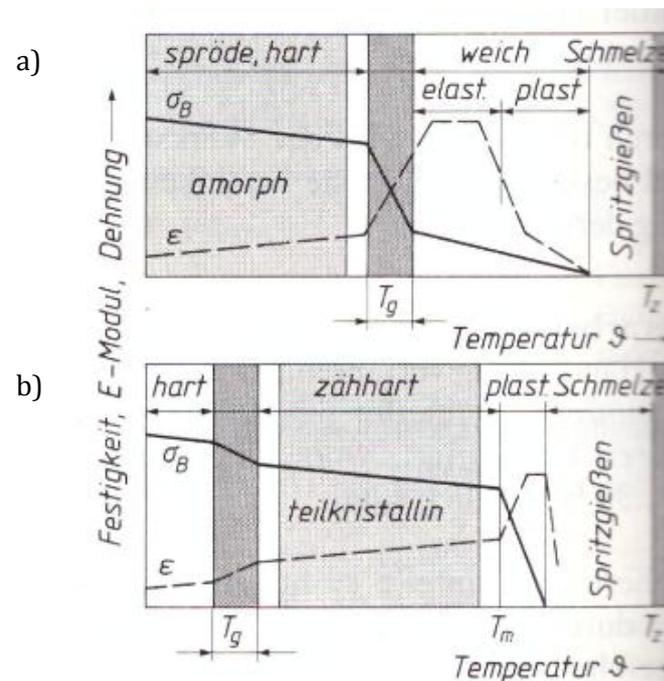


Abbildung 2-2: Festigkeit und Dehnung von a) amorphen und b) teilkristallinen Thermoplasten (6)
Seite 256

Teilkristalline Thermoplaste:

Der Einsatzbereich dieser Thermoplaste liegt oberhalb der Glasübergangstemperatur (siehe Abbildung 2-2 b)). Die amorphen Bereiche sind hier nicht mehr erstarrt, aber durch den kristallinen Anteil sinkt die Festigkeit bis zum Kristallitschmelzpunkt nicht merklich ab. Beispiele für teilkristalline Thermoplaste sind PP und PE (6).

Die mechanischen Eigenschaften von teilkristallinen Thermoplasten können in einem Spannungsdehnungs-Diagramm abgelesen werden (siehe Abbildung 2-3).

- 1) Die erste und zweite Kurve weisen einen steilen Anstieg und eine geringe Bruchdehnung auf. Das deutet auf ein sprödes und formsteifes Polymer hin (6).
- 2) Die dritte Kurve zeigt einen zäh-elastischen und schlagfesten Werkstoff, der relativ hohe Spannungen aushält und nach Erreichen der Streckgrenze nicht sofort bricht. Damit ist er für stoßartige Belastungen geeignet, da er durch plastische Verformung die aufbrachten Spannungen kompensiert und somit abbaut (6).

Die Kurve kann in drei Bereiche eingeteilt werden:

I: Bereich der Gleichmaßdehnung; Dieser Bereich ist gekennzeichnet durch eine homogene Verformung der Probe, und es tritt noch keine plastische Verformung auf. Bis zu einer Dehnung von 1% ist der Bereich der elastischen Dehnung bei Kunststoffen (2).

II: Hier kommt es zu einer Einschnürung der Probe und zu einer signifikanten Querschnittsabnahme. Die wahre Spannung (Spannung bezogen auf den aktuellen Querschnitt) nimmt laufend zu, aber die technische Spannung (Spannung bezogen auf den Ausgangsquerschnitt) nimmt hier ab (2).

III: In diesem Bereich kommt es zur Verfestigung aufgrund der Streckung der noch vorhandenen Verschlaufungen (2).

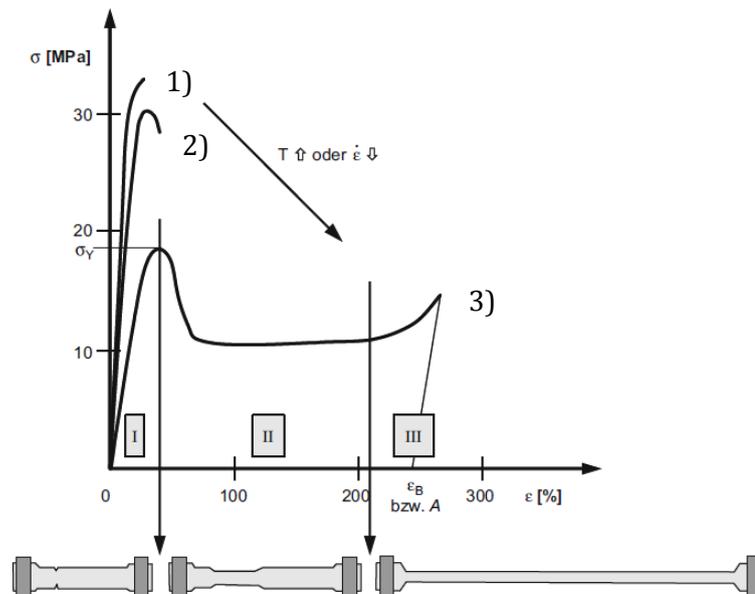


Abbildung 2-3: Spannungs-Dehnungskurve von teilkristallinen Thermoplasten bei unterschiedlichen Temperaturen bzw. Dehngeschwindigkeiten (2) - Seite 62

2.3 Alterung von Kunststoffen

Aufgrund von externen Einflüssen, wie UV-Strahlung, Sauerstoff oder atmosphärischer Belastung, kommt es zu einer Alterung von Kunststoffen. Dabei wird grundsätzlich zwischen zwei Arten von Alterung unterschieden (7):

1) Chemische Alterung:

Diese wird durch äußere Einflüsse wie Sauerstoff, Licht oder Wärme verursacht. Bei der chemischen Alterung kommt es zu einem Kettenabbau oder einer -vernetzung, wodurch eine irreversible Schädigung des Polymers eintritt. Diese Form der Alterung hat Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften eines Kunststoffes (7).

2) Physikalische Alterung:

Im Gegensatz zur chemischen Alterung bleibt hier die chemische Struktur der Molekülketten erhalten, und es wird die Morphologie des Kunststoffes beeinflusst, in dem es beispielsweise zu Nachkristallisationen oder zu Platzwechselfvorgängen kommt. Daher ist die physikalische Alterung ein reversibler Vorgang. Diese Form der Alterung entsteht durch Temperatureinwirkung in der Anwendung (7).

2.4 Stabilisatoren und andere Additive

Die Eigenschaften von Kunststoffen verändern sich während der Nutzungsdauer durch chemische Alterung sehr stark. Grund dafür sind Einflüsse wie Sauerstoff, Temperatur, UV-Strahlung und atmosphärische Belastung (7). Um einem frühzeitigen Versagen der Bauteile entgegenzuwirken, werden Additive beigemischt, die zu einer Erhöhung der Langzeitstabilität des Werkstoffes beitragen.

Die Zumengung dieser Stabilisatoren erfolgt während des Verarbeitungsprozesses. Je nach Additiv erhält man eine mehr oder weniger starke Verbesserung gegen Oxidation und gegen Abbau durch UV Strahlung (8). Die Wirkung der Additive ist abhängig von der Löslichkeit im jeweiligen Polymer.

Einen kurzen Überblick über die verwendeten Additive in Polypropylen gibt folgende Aufzählung (8), (9):

- Oxidationsschutzmittel
- Lichtstabilisator
- Wärmestabilisator
- Säurebinder
- Metalldeaktivatoren
- Nukleierungsmittel (kristallkeimbildende Mittel)
- Flammenhemmer
- Färbemittel
- Härter
- Verdickungsmittel und Gleitmittel
- Schmiermittel
- Beschleuniger, Aktivatoren

Auf zwei der oben genannten Gruppen wird im Folgenden näher eingegangen. Diese sind die Oxidationsschutzmitteln und die Lichtstabilisatoren.

2.4.1 Oxidationsschutzmittel

Zum autokatalytischen Abbau der Polymere kommt es aufgrund der Reaktion der Polymerketten mit Luftsauerstoff, hervorgerufen durch Wärme, UV-Strahlung, Scherbeanspruchung während der Verarbeitung oder durch metallische Verunreinigungen. Dadurch kommt es zu chemischen Reaktionen, die eine Spaltung oder Vernetzung in einem Polymer hervorrufen und so die molare Masse verändern. Ist die Reaktion einmal gestartet, läuft sie sehr schnell und selbstständig ab (2).

Auf Abbildung 2-4 ist der Ablauf einer autokatalytischen Kettenabbaureaktion dargestellt. In (2) auf Seite 111 ist dieser Ablauf folgendermaßen beschrieben:

„Bei ausreichender Energiezufuhr durch z.B. UV-Strahlung oder Wärme kann es zu einer Spaltung der Kette kommen. Hierbei entstehen zwei Alkyldradikale. Ohne weitere Aktivierungsenergie können diese Radikale mit Luftsauerstoff zu Peroxyradikalen reagieren. Bei weiterer Energiezufuhr abstrahiert dieses Peroxyradikal ein Wasserstoffatom aus einer Alkylkette, was zu einem Hydroperoxid und einem Alkyldradikal führt. Das Alkyldradikal reagiert wiederum mit Sauerstoff zu einem Peroxyradikal. Durch diesen Prozess werden zunächst Hydroperoxide gebildet, die unter Bruch der O-O-Bindung zu je einem Alkoxyradikal und Hydroxyradikal zerfallen können. Auch die Geschwindigkeit dieses Prozesses nimmt mit steigender Temperatur deutlich zu. Diese Radikale können weitere C-H-Bindungen brechen und dadurch Alkohol bzw. Wasser und Alkyldradikale bilden. Letztere reagieren wiederum mit Sauerstoff zu Peroxyradikalen.“

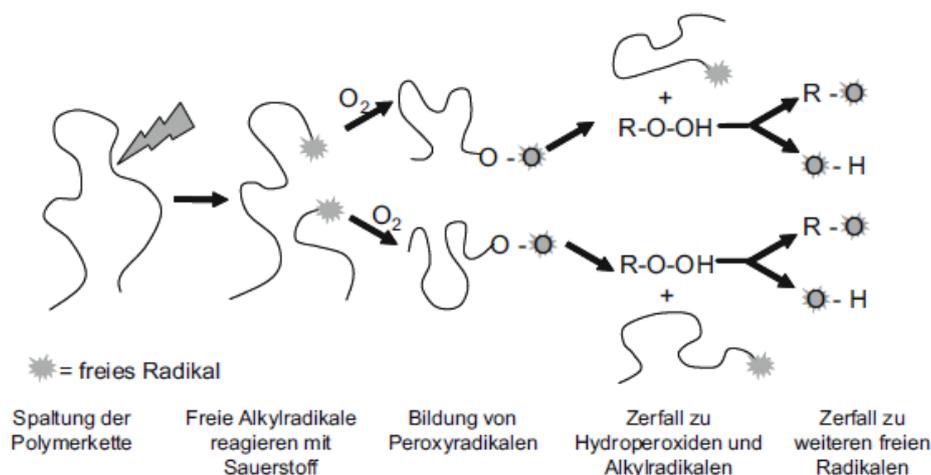


Abbildung 2-4: Kettenreaktion beim Abbau von Kunststoffen (2) – Seite 111

Je nach Anwendungsbereich, der Gebrauchstemperatur und der Eigenschaften der Antioxidantien ist die Wirksamkeit der Additive sehr unterschiedlich (9).

Die Oxidationsschutzmittel kann man in drei Gruppen unterteilen (2):

- H-Donatoren: Die Peroxidradikale reagieren mit Wasserstoff zu Hydroperoxid. Die Additive stellen dem Peroxidradikal ein Wasserstoffatom zur Verfügung. Dadurch werden die Polymerketten nicht angegriffen. H-Donatoren sind also Verbindungen, die leicht Wasserstoffatome abspalten. Beispiele dafür sind aromatische Amine und Phenole (2).
- Hydroperoxidzersetzer: Die Hydroperoxide werden hierbei in nichtreaktive, stabile Produkte, z.B. zu Alkohol, umgewandelt. Beispiele für Hydroperoxidzersetzer sind Phosphite und Trioester. Sie werden oft zusammen mit H-Donatoren verwendet (2).
- Radikalfänger: Diese stoppen die Alkylradikale gleich nach deren Entstehung. Beispiele für Radikalfänger sind gehinderte Amine, Hydroxylamine und Benzofurane.

Eine Mischung von zwei Antioxidantien, wobei eine Komponente ein Radikalfänger und die andere Komponente ein Peroxidzersetzer ist, erhöht die stabilisierende Wirkung im Gegensatz zu einem einzigen Additiv. Dieser Effekt ist zu beobachten, wenn die beiden Additive eine Synergiewirkung aufeinander ausüben und somit wechselseitig reagieren (9).

Der oxidative Abbau von Polypropylen ist erkennbar an der Verringerung des molekularen Gewichtes, der damit verbundenen Verringerung der Viskosität, der Versprödung, der Verringerung der mechanischen Eigenschaften und an der Entstehung von Oberflächenbrüchen. Der Abbau des Materials wird durch eine Verfärbung und den Verlust der Transparenz optisch sichtbar (8).

Die thermischen Oxidationsprodukte des PPs bei hohen Temperaturen sind Methylketone. Durch die thermische Oxidation von PP bilden sich H_2O , CO , CO_2 , Aceton, Ester und Säuren (9).

Abbildung 2-5 zeigt eine kurze Übersicht einiger Antioxidantien und ihrer bevorzugten Anwendungsbereiche. Im Folgenden sind diese Antioxidantien kurz beschrieben.

Gehinderte Phenolharze sind jene Antioxidantien, die am häufigsten zur Stabilisierung von Polypropylen verwendet werden. Je nach Anwendungsfall gibt es diese Additive mit geringem molekularem Gewicht für geringe und solche mit höherem molekularem Gewicht für hohe Einsatztemperaturen (8).

Weiters gibt es die sekundären aromatischen Amine. Der Unterschied zu den gehinderten Aminen besteht in der reaktiven Gruppe, die bei den gehinderten Phenolharzen eine OH- und bei den sekundären aromatischen Aminen eine NH-Gruppe darstellt. Diese reaktiven Gruppen

stellen jeweils ein Wasserstoffatom dem Kohlenstoff oder dem Sauerstoff zur Verfügung, wodurch ein stabiles und inaktives Produkt entsteht (8).

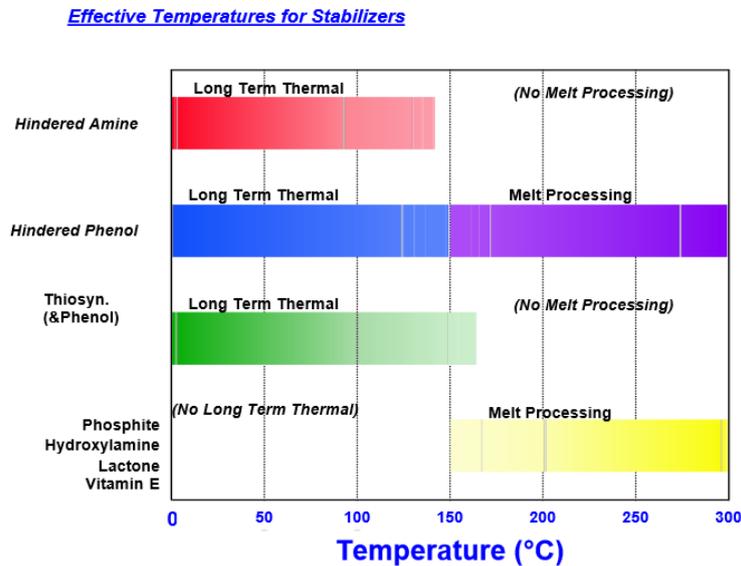


Abbildung 2-5: Anwendungsbereiche der sekundären und primären Antioxidantien (10)

Phosphite und Thioester reduzieren die Hydroperoxide in einer Oxidationsreduktionsreaktion zu einem stabilen Alkohol. Die Phosphite oxidieren zu Phosphaten und die Thioester zu Sulfoxiden. Die beschriebenen Reaktionen sind in Abbildung 2-6 dargestellt (8).

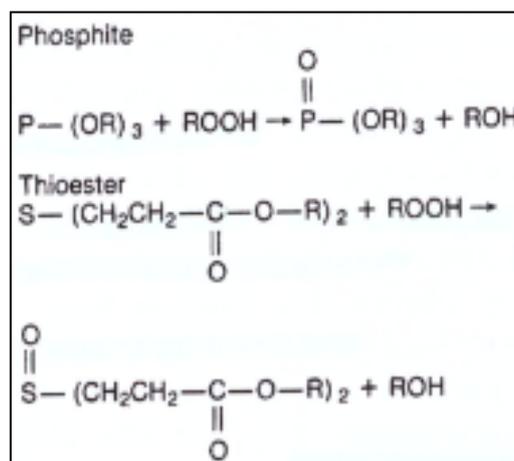


Abbildung 2-6: Stabilisationsreaktion der sekundären Antioxidantien (8) - Seite 28

Phosphite werden sehr häufig eingesetzt, da sie unter anderem FDA-Zertifiziert sind und somit auch im Bereich der Lebensmittelindustrie verwendet werden. Weiters verfärben sie das Polypropylen nicht. Ein Nachteil dieser Additive stellt die Anfälligkeit für Wasser dar. In

Kombination mit diesem reagiert sie zu einer Säure. Allgemein findet dieser Stabilisator Anwendung in Polyolefinen mit einem Anteil von 0,05 wt.-% - 0,2 wt.-% (8).

Die oben erwähnten Thioester werden hauptsächlich für Anwendungen unter langzeitiger thermischer Belastung verwendet. Sie sind ebenfalls nicht färbend und FDA-zugelassen aber haben den Nachteil, dass sie den UV-stabilisierenden sekundären aromatischen Aminen entgegenwirken. Der Anteil dieses Additivs reicht in Polyolefinen von 0,1 wt.-% bis 0,3 wt.-% (8).

2.4.2 UV Stabilisatoren

Unter UV-Einstrahlung bilden sich freie Radikale durch die Anregung bestimmter funktioneller Gruppen im Polymer. Dieser Prozess ist abhängig von der Energie des Lichtes und der Struktur des Polymermoleküls. Es kann durch die Anwesenheit UV-aktiver Substanzen aus der Produktion, Verarbeitung oder Lagerung wie Katalysatorresten, Hydroperoxiden oder Carbonylgruppen, zu zahlreichen photochemischen Reaktionen unter Bildung freier Radikale kommen (11). Die Auswirkungen auf das Material sind Risse, Versprödung, Verfärbung und der Verlust seiner mechanischen Eigenschaften wie Schlagfestigkeit, Zugfestigkeit und Bruchdehnung. Als Beispiel dafür wird in (8) angeführt: Die Restdehnung nach Bruch eines auf Druck belasteten Polypropylenteils (1mm) reduziert sich um 50% nach einer 1000 stündigen Bestrahlung mit ultraviolettem Licht.

Diese Schädigung des Kunststoffes tritt nicht nur im Freien durch die direkte Sonneneinstrahlung, sondern auch bei Anwendungen im Inneren durch die indirekte Einstrahlung, auf. Schuld dafür ist das ultraviolette Licht im Wellenlängenbereich von 290 – 400 nm (8).

Die Einteilung der UV-Stabilisatoren erfolgt in drei Gruppen (2):

- UV Absorber: Diese absorbieren ultraviolettes Licht und wandeln dieses in Wärme um. Einer der günstigsten und effektivsten UV-Absorber ist Ruß (2).
- Sterisch gehinderte Amine (HALS): Diese agieren als „Radikalfänger“ und „Peroxidzersetzer“. HALS verhindern die Reaktionen von Photooxidationsprodukten. Zu den Photooxidationsprodukten gehören Radikale und Peroxide (2).
- UV-Quencher: Diese stabilisieren, indem sie die Radikale „deaktivieren“ und die Energie in Form von Wärme abgeben. Beispiele für diese Gruppe sind Nickel-Verbindungen (2).

Lichtstabilisatoren werden, je nach Art der Stabilisierung, der Bauteilstärke, dem Zusatz weiterer Additive und je nach Anwendungsfall, in unterschiedlicher Menge zugemischt. Die

zugemischte Menge für eine ausreichende Stabilisierung liegt allgemein zwischen 0,05 wt.-% – 2 wt.-% (8). Welcher Stabilisator schlussendlich eingesetzt wird hängt vor allem auch von der Region ab, in der der Kunststoff angewendet werden soll. Die durch die Sonne eingestrahlte Energie kann sich bis um den Faktor zwei unterscheiden (2).

UV Absorber:

Diese wirken ähnlich wie ein optischer Filter, indem sie ultraviolettes Licht absorbieren und die dabei entstandene Wärme freisetzen. Im Wellenlängenbereiche zwischen 290 nm und 400 nm weisen diese Additive das höchste Absorptionsvermögen auf, und dieses sinkt über 400 nm wieder sehr stark ab. Die absorbierte Strahlung wird in Wärme umgewandelt (8).

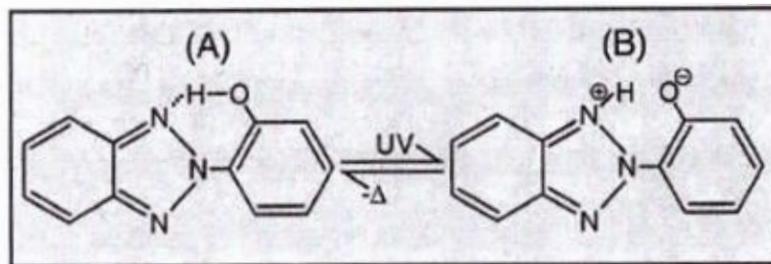


Abbildung 2-7: Tautomerie in UV Absorbern (8) – Seite 31

UV Absorber sind, wie in Abbildung 2-7 dargestellt, Tautomere. Die Absorption von UV Licht verändert die Elektronenverteilung in den Molekülen von A nach B. B gibt die Energie als Wärme frei und bildet sich so zurück zu Form A. Danach beginnt der Vorgang wieder von vorne (8).

Einige wichtige UV Absorber sind: (8)

- **Benzophenone:** Diese weisen ein gutes Absorptionsvermögen zwischen 230 nm und 390 nm auf.
- **Benzotriazole:** Diese weisen ein gutes Absorptionsvermögen bei Wellenlängen zwischen 280 nm und 390 nm auf. Bei gleichem Anteil sind diese Absorber effektiver als Benzophenone.
- **Phenyl Ester:** Sie haben ein gutes Absorptionsvermögen zwischen 230 nm und 320 nm. Diese Additive sind FDA-Zugelassen und können somit auch für Anwendungen im Lebensmittelbereich verwendet werden. Sie sind günstiger als andere Stabilisatoren, weisen aber eine schlechtere Lichtstabilisierung auf.

Quencher:

Die Quencher übernehmen die absorbierte Energie und geben diese in Form Fluoreszenz an die Umgebung ab (2). Sie führen zu einer grünen, gelben oder braunen Farbe und können somit nur für Anwendungen, bei denen die Farbe des Kunststoffes nicht relevant ist, verwendet werden (8). Weiters wirken diese Stabilisatoren unabhängig von der Kunststoffdicke und können so für Filme und Fasern verwendet werden (2). Quencher werden gerne in Kombination mit UV Absorbern eingesetzt (8).

Sterisch gehinderte Amine:

Diese Stabilisatoren werden auch HALS (Hindered Amine Light Stabilizer) genannt und verhindern den durch Photooxidation hervorgerufenen Kettenabbau. Im Gegensatz zu anderen Additiven werden HALS während der Wirkung nicht verbraucht und bieten somit einen Langzeitschutz gegen den Abbau durch UV-Einstrahlung (2). Der chemische Aufbau von HALS ist in Abbildung 2-8 ersichtlich.

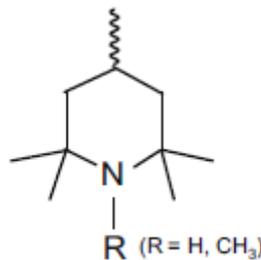


Abbildung 2-8: Chemischer Aufbau der UV-aktiven Gruppe von sterisch gehinderten Aminen (2) - Seite 118

Die Wirkungsweise der sterisch gehinderten Amine wird in (2) auf Seite 118 wie folgt beschrieben:

„Sterisch gehinderte Amine werden unter photooxidativen Bedingungen wenigstens zum Teil in Nitroxylradikale umgewandelt. Die Nitroxylradikale fungieren als Alkylradikalfänger. Da jedoch die Polymeralterung normalerweise unter Luft stattfindet, konkurrieren die Nitroxylradikale mit dem Luftsauerstoff um die Alkylradikale. Nitroxylradikale können aber zudem aus ihren Reaktionsprodukten, den Hydroxylaminen und den Hydroxylaminethern, regeneriert werden, wodurch die Stabilisierungswirkung weiter verbessert wird. Dies geschieht, indem sie selbst in den Autooxidationsmechanismus eingreifen und schädliche Peroxidradikale deaktivieren.“

2.4.3 Kombination von Additiven

Durch eine Kombination der verschiedenen Additive erreicht man Stabilisierungen für die unterschiedlichen Anwendungen. Hoch stabilisiertes Polypropylen enthält zum Beispiel einen Absorber für ultraviolettes Licht, einen Phosphit Stabilisator und HALS. Im Gegensatz zu den Antioxidantien werden Lichtstabilisatoren in höheren Konzentrationen verwendet, sodass auf die Kompatibilität mit dem Kunststoff geachtet werden muss. Wenn eine Kompatibilität nicht gegeben ist, kommt es zu einer Vertrübung des Materials (8).

Kombination eines HALS und eines Antioxidants:

Polypropylen reagiert sehr empfindlich auf Hitze, Sauerstoff und Solarstrahlung. Aufgrund der immer häufiger und populärer werdenden Anwendung dieser Stoffe im Freien, müssen sie gegen die oben genannten Faktoren optimal stabilisiert werden, um ein frühzeitiges Versagen des Bauteils zu verhindern. Um diese optimale Stabilisierung zu erreichen, werden primäre und sekundäre Antioxidantien mit UV stabilisierenden Additiven gemischt. UV Stabilisatoren erhöhen schon in sehr geringen Konzentrationen die Langzeitstabilität des Polymers unter Sonneneinstrahlung. Aber sie erfüllen nicht die nötigen Anforderungen, um den Kunststoff während der Verarbeitung hinreichend zu schützen. Die Antioxidantien stabilisieren das Polypropylen sowohl bei einer Hochtemperatur-Verarbeitung als auch bei Anwendungen unter leicht erhöhter Temperatur. Interaktionen zwischen den Komponenten haben teilweise die Eigenschaft, dass sie unterstützende Mechanismen für Antioxidantien bilden, was die Langzeitstabilität unter Wärme und Sauerstoffeinfluss positiv beeinträchtigt (10).

In (12) wird die Interaktion zwischen HALS und Antioxidantien beschrieben. Die Interaktionen während einer thermischen Oxidation sind, bis auf eine paar Ausnahmen, synergetisch. Der Grad der Stabilisierung ist im Allgemeinen abhängig von der Stabilität der Antioxidantien. Dem gegenüber sind jene während einer Photooxidation im Allgemeinen antagonistisch.

Im Folgenden sind einige Antioxidantien in Kombination mit Tinuvin 770, mit absteigendem stabilisierendem Effekt unter thermischer Oxidation, aufgelistet:

Irganox 1010 > Cyanox 1790 > Irganox 1076 > Goodrite 3114 > Topanol CA > Cyanox 2246 (12)

Tinuvin 7070 zusammen mit Cyanox 1790 weist demnach schlechtere thermische Eigenschaften auf als eine Kombination mit Irganox 1010.

Bei Antioxidantien, die gute thermische Stabilisatoren sind, sind vermehrt antagonistische Effekte bei einer Kombination mit einem HALS, während einer Photooxidation, zu beobachten.

Der Grad der Stabilisierung ist somit gegensätzlich zur Stabilität der Antioxidantien. Im Folgenden sind einige Antioxidantien in Kombination mit Tinuvin 770, mit absteigendem stabilisierendem Effekt unter Photooxidation, aufgelistet:

Goodrite 3114 > Topanol CA > Irganox 1076 > Weston 618 > Cyanox 1790 > Irganox 1010 (12)

Unter Photooxidation ist somit eine Stabilisierung mit Tinuvin 770 in Kombination mit Irganox 1010 weniger geeignet als mit einem anderen oben angeführten Antioxidant.

Zum besseren Vergleich der einzelnen Additive und deren Kombinationen sind die Abbauezeiten während einer thermischen Oxidation und einer Photooxidation in Abbildung 2-9 gegenübergestellt.

TABLE 5.8
Embrittlement times for oven-aged (130°C) and irradiated PP films (processed 10 min at 200°C)

<i>Additive, 0.1% w/w</i>	<i>Embrittlement time (h)^a</i>	
	<i>Oven ageing</i>	<i>Photooxidation</i>
Tinuvin 770	4.5	2 090
Chimassorb 944	2.0	1 090
Cyasorb UV 3346	2.5	810
Tinuvin 622	11	2 130
Topanol CA	75	385
Topanol CA + Tinuvin 770	175 (79.5)	2 750 (2 475)
Topanol CA + Chimassorb 944	520 (77)	950 (1 475)
Topanol CA + Cyasorb UV 3346	670 (77.5)	1 400 (1 195)
Topanol CA + Tinuvin 622	725 (86)	1 250 (2 515)
Irganox 1010	250	600
Irganox 1010 + Tinuvin 770	435 (254.5)	2 280 (2 690)
Irganox 1010 + Chimassorb 944	320 (252)	1 020 (1 690)
Irganox 1010 + Cyasorb UV 3346	290 (292.5)	1 300 (1 410)
Irganox 1010 + Tinuvin 622	580 (261)	1 790 (2 730)
Weston 618	5	100
Weston 618 + Tinuvin 770	16 (9.5)	2 640 (2 190)
Weston 618 + Chimassorb 994	2 (7)	560 (1 190)
Weston 618 + Cyasorb UV 3346	3 (7.5)	610 (910)
Weston 618 + Tinuvin 622	24 (16)	1 610 (2 230)
STDP	2	55
STDP + Tinuvin 770	4.5 (6.5)	1 500 (2 145)
STDP + Chimassorb 944	5 (4)	590 (1 145)
STDP + Cyasorb UV 3346	4 (4.5)	320 (856)
STDP + Tinuvin 622	47 (13)	1 320 (2 185)

^aAdditive effect (h) is shown in parentheses.

Abbildung 2-9: Versprödungszeit von PP in Kombination mit verschiedenen Additiven

Name	Chemische Formel
Topanol CA	1,1,3-Tri(2'-methyl-4'-hydroxy-5'tert.-butyl-phenyl)butane
Cyanox 1790	1,3,5-Tri(4-tert.-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethyl-benzyl)isocyanurate
Cyanox 2246	1,2'-Methylenebis(6-tert.-buthyl-4-methylphenol)
Irganox 1076	Stearyl 3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate
Goodrite 3114	1,3,5-Tri(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxylbenzyl)-isocyanurate
Weston 618	Distearyl pentaerythrityl diphosphite
Plastanox STDP	Distearyl thiodipropionate

2.5 Verwendete Additive

2.5.1 Chimassorb 2020

Dieses hochmolekulare Additiv wird als UV Stabilisator und zur Erhöhung der thermischen Langzeitstabilität verwendet und gehört zur Gruppe der HALS (hindered amine light stabilizers). Die chemische Struktur dieses Stoffes kann der Abbildung 2-10 entnommen werden. Anwendung findet dieses Additiv als UV Stabilisator in Polyolefinen (PP und PE), Polyamiden (PA), Polyacetal (POM), Polyurethan (PU) und Polyvinylchlorid (PVC) (14).

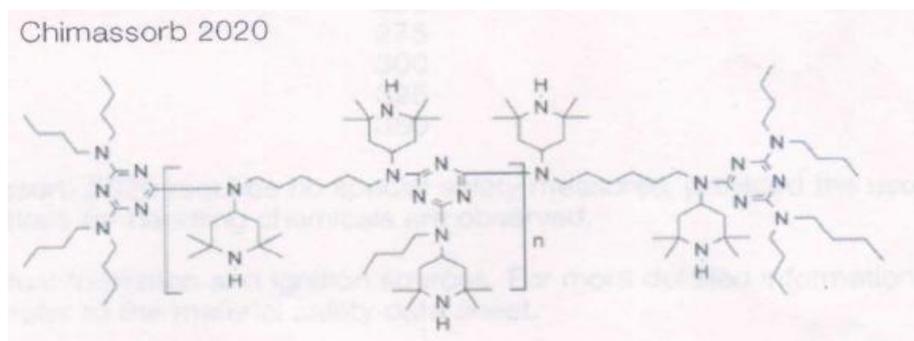


Abbildung 2-10: Struktur von Chimassorb 2020 (14)

Chimassorb ist sehr effektiv als thermischer Langzeitstabilisator sowohl in dünnen als auch in dicken Werkstücken. Weitere Eigenschaften können der Tabelle 2-1 entnommen werden.

Je nach Verwendungszweck variiert der Prozentsatz der von diesem Additiv zugesetzt werden soll um eine UV- und thermische Stabilisation von PP zu gewährleisten. Dieser reicht von 0,05-1,0% für dickere Querschnitte bis zu 0,1-1,4% für Fasern (14).

Tabelle 2-1: Eigenschaften Chimassorb 2020 (14)

Eigenschaften	Chimassorb 2020 FDL
Chemischer Name	1,6-Hexanediamine, N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-polymer with 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine, reaction products with N-butyl-1-butanamine and N-butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinamine
Physikalische Eigenschaften	
Schmelzbereich	120-150°C
Spezifische Dichte (bei 20°C)	1,91 g/cm ³
Siedepunkt	-
Verflüchtigung (Gewichtsverl. in %)	Reinsubstanz: TGA Daten bei 10 K/min an Luft
0,7	250°C
0,8	275°C
1,1	300°C
1,7	325°C
3,6	350°C
Molmasse	2600-3400 g/mol
Erscheinung	Hellgelbes Granulat
Anwendungsmenge	Je nach PP-Produkt Beimengung zwischen 0,05%-1,4 wt.-%
Besonderheiten	UV- und thermischer Stabilisator

2.5.2 Tinuvin 770

Tinuvin 770 ist ein niedermolekulares Additiv und wird als UV Absorber und zur Erhöhung der thermischen Langzeitstabilität verwendet und gehört ebenfalls zur Gruppe der HALS. Die chemische Struktur dieses Additivs kann der Abbildung 2-11 entnommen werden. Tinuvin 770 findet Anwendung bei der Erhöhung der thermischen Langzeitstabilität, unter anderem in PP, Polystyrol (PS), POM und PA (15).

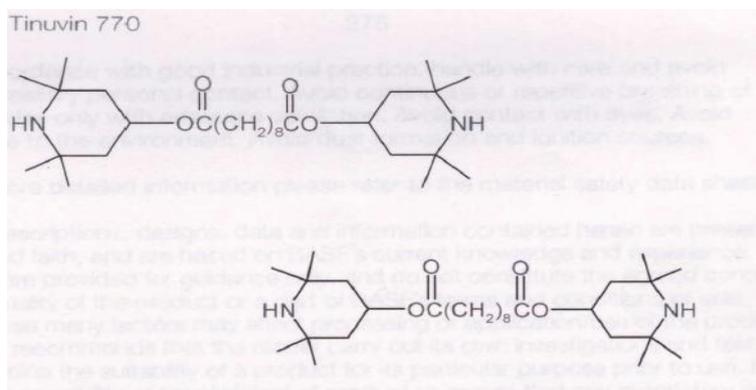


Abbildung 2-11: Struktur von Tinuvin 770 (15)

Das Additiv sorgt für eine gute Langzeitstabilität, speziell von dicken Bauteilen und von Strukturen mit großer Oberfläche, wie z.B. Filme und Bänder, da die Effektivität des Stabilisators nicht von der Bauteildicke abhängt. Ein Vorteil dieses Stoffes ist weiters, dass Tinuvin 770 mit dem geringen Korndurchmesser leicht und fein im Polymer verteilt werden kann (15).

Die empfohlene Konzentration dieser Substanz liegt zwischen 0,1% - 1,0% je nach Substrat, Verarbeitungsbedingungen und Anwendung (15).

Einige weitere Eigenschaften von Tinuvin können der Tabelle 2-2 entnommen werden.

Tabelle 2-2: Eigenschaften Tinuvin (15)

Eigenschaften	Tinuvin 770 DF
Chemischer Name	Bis(2,2,6,6,-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate
Physikalische Eigenschaften	
Schmelzbereich	81 – 85°C
Spezifische Dichte (bei 20°C)	1,05 g/cm ³
Siedepunkt	>150°C
Verflüchtigung (Gewichtsverl. in %)	Reinsubstanz: TGA Daten bei 10 K/min an Luft
0,7	150°C
0,7	175°C
1,0	200°C
2,1	225°C
7,2	250°C
19,8	275°C
Molmasse	481 g/mol
Erscheinung	Weißer, feine Körner
Anwendungsmenge	Zwischen 0,1 wt % - 1,0 wt %
Besonderheiten	Gut feinverteilt, auch für große Oberflächen geeignet, Effektivität des Additives ist nicht abhängig von der Dicke des Bauteils

2.5.3 Irganox 1010

Irganox ist ein Additiv zur Erhöhung der Langzeitstabilität, und es schützt das Polymer vor thermisch-oxidativem Abbau. Es gehört zu den primären phenolischen Oxidationsschutzmitteln, ist nicht verfärbend und wird für organische Substanzen, wie Kunststoffe, synthetische Fasern, Elastomere oder Kleber, verwendet. Weiters weist Irganox eine hohe Kompatibilität in Verbindung mit anderen Additiven, wie z.B. Costabilisator und UV Absorber auf (16).

Die chemische Formel für Irganox 1010 kann der Abbildung 2-12 entnommen werden.

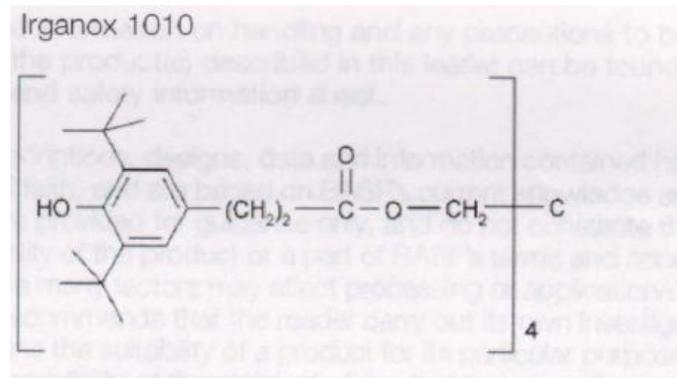


Abbildung 2-12: Chemische Formel für Irganox 1010 (16)

Schon 0,05%-0,1% des Additives bewirken eine Langzeitstabilität der Polymere. Je nach Anwendungsfall und je nach Anforderungen an das Endprodukt kann jedoch die Konzentration bis zu einigen Prozent gehen. Als Zusatz zu Polyolyfinen wird normalerweise ein Prozentsatz zwischen 0,05%-0,4% verwendet, abhängig vom Substrat, den Anwendungsbedingungen und den Langzeitstabilitätsanforderungen (16).

Anwendung findet Irganox unter anderem in PP, PE und Polybuten (PB).

Einige weitere Eigenschaften von Irganox können der Tabelle 2-3 entnommen werden.

Tabelle 2-3: Eigenschaften von Irganox 1010 (16)

Eigenschaften	Irganox 1010 FF
Chemischer Name	Pentaerythritol tetrakis (3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)proplonate)
Physikalische Eigenschaften	
Schmelzbereich	110-125°C
Dichte (bei 20°C)	1,15 g/ml
Siedepunkt	297°C
Molmasse	1178 g/mol
Erscheinung	Weißes, fließfähiges Granulat
Anwendungsmenge	Zwischen 0,05 wt % - 0,4 wt %
Besonderheiten	Gute Kompatibilität mit anderen Substanzen, hohe Zugfestigkeit, niedrige Flüchtigkeit , Geruch- und Geschmacklosigkeit

2.6 Methoden

2.6.1 DSC (Differential Scanning Calorimetry)

Bei der DSC Messung werden die Enthalpie und die spezifische Wärme in Abhängigkeit der Temperatur ermittelt, und es wird somit das Schmelz- und Kristallisationsverhalten untersucht. Der Kurvenverlauf zeigt eine für den jeweiligen Zustand charakteristische Änderung. In Abbildung 2-13 ist die charakteristische Aufheizkurve eines teilkristallinen Polymers dargestellt. Anhand dieser Kurven kann der Glasübergang, die Kristallisations-, Schmelz-, und Zersetzungstemperatur bestimmt werden. Diese Temperaturen sind charakteristisch für die verschiedenen Polymere und können unter anderem durch Additive beeinflusst werden.

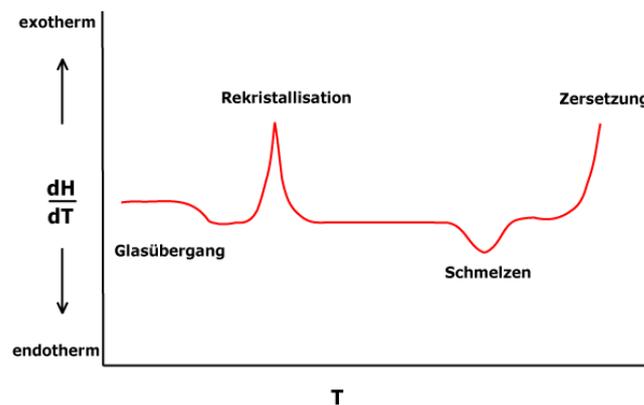


Abbildung 2-13: charakteristische Aufheizkurve eines teilkristallinen Polymers (17)

Der Prozentsatz des kristallinen Anteils wird berechnet aus der Schmelzenthalpie (ΔH_m) und der Enthalpie von 100% kristallinen PP (ΔH_m^0) (siehe Glg. 2-1) (18).

$$\text{Kristallinität [\%]} = (\Delta H_m) / (\Delta H_m^0) * 100 \quad (\text{Glg. 2-4})$$

Für die Versuche verwendetes Gerät:

DSC – TA Q2000

Programm für die DSC Messung:

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

Probenpräparation:

Es werden etwa 5 mg der zu untersuchenden Probe in einen Aluminium Standardtiegel gegeben, der anschließend mit einem Lid verschlossen wird.

Auswertung:

In Abbildung 2-14 ist der Schmelzpeak einer extrudierten PP Probe dargestellt. Wie anhand der Ableitung ersichtlich ist, wurde die Probe 2x erwärmt. Für die Auswertung herangezogen wird jeweils der Schmelzpeak aus der zweiten Erwärmung, da dieser normalerweise eine höhere Reproduzierbarkeit aufweist. Die höhere Reproduzierbarkeit resultiert daher, da eine vergleichbare Abkühlung der stattgefunden hat. Die Schmelzenthalpie wird durch die Integration der Schmelzpeaks ermittelt. Ausgehend davon wird die Kristallinität mit (Glg 2-1) berechnet. Für ΔH_m^0 wird 207 J/g (18) gewählt.

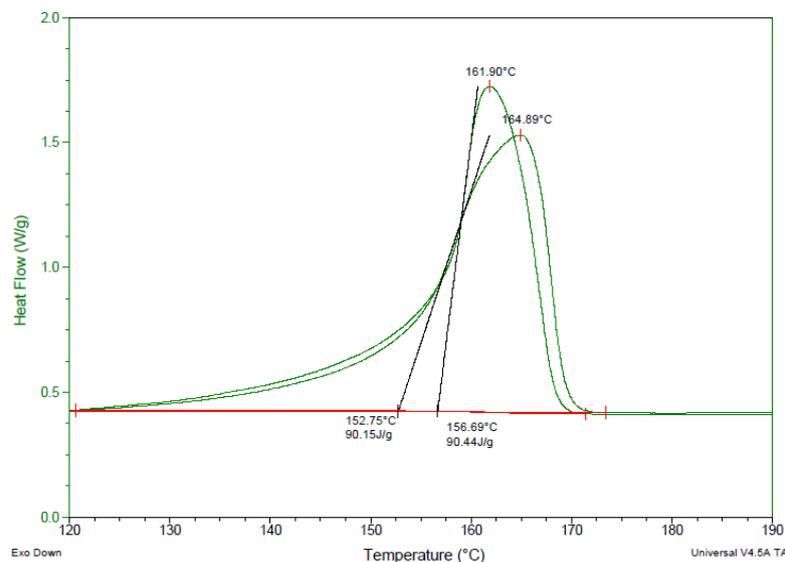
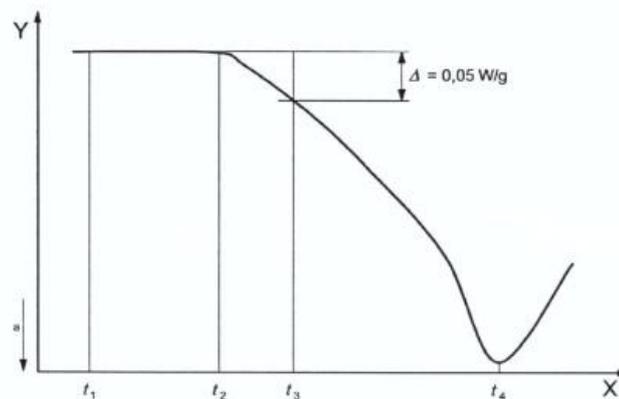


Abbildung 2-14: Schmelzpeak von PP

2.6.2 DSC - OIT (Oxidation Induction Time)

OIT Messungen werden zur Ermittlung der Oxidationsstabilität angewendet. Es gibt dafür zwei genormte Verfahren und zwar die dynamische und die isotherme OIT-Analyse. Bei der dynamischen OIT-Analyse wird die Temperatur in oxidierender Atmosphäre konstant erhöht. Im Gegensatz dazu wird bei der isothermen Methode die Temperatur bis zum Erreichen der Untersuchungstemperatur in inerter Atmosphäre erhöht und anschließend in oxidierender Atmosphäre konstant gehalten.



- X Zeit
- Y Wärmestrom
- t₁ Umschaltpunkt auf Sauerstoff oder Luft
- t₂ Einsetzen der Oxidation
- t₃ Oxidations-Induktionszeit nach dem Offset-Verfahren
- t₄ Zeitpunkt des Oxidationspeaks
- a Exotherme Richtung

Abbildung 2-15: Kurve OIT Messung (19)

Die OIT-Messung in der vorliegenden Arbeit wird nach der Norm DIN EN ISO 11357-6 durchgeführt. Der Probenkörper wird in einer Inertgasumgebung mit einer konstanten Rate aufgeheizt. Sobald die gewünschte Temperatur erreicht ist, wird die Stickstoffatmosphäre durch Luft ersetzt. Die Probe wird jetzt so lange auf der Temperatur gehalten, bis eine Oxidationsreaktion eintritt. Die isotherme OIT ist somit die Zeitspanne zwischen dem Umschalten auf Luft und dem Auftreten der Oxidation. Auf Abbildung 2-15 ist eine schematische Darstellung einer OIT Kurve mit den wichtigen Zeiten zu sehen (19).

Für die Versuche verwendets Gerät:

DSC – TA Q20

Programm für die OIT Messung:

- Temperatur einstellen auf 30°C
- Temperatur 3 Minuten halten
- Erhitzen mit 20 K/min auf 220°C unter N₂ Atmosphäre
- 3 Minuten halten
- umschalten auf Luftatmosphäre
- Temperatur für 60 Minuten halten

Probenpräparation:

Ca. 5 mg des zu untersuchenden Materials werden in einen Aluminium Standardtiegel genau eingewogen und mit einem Lid, das mit zwei Löchern versehen ist, verschlossen.

Auswertung:

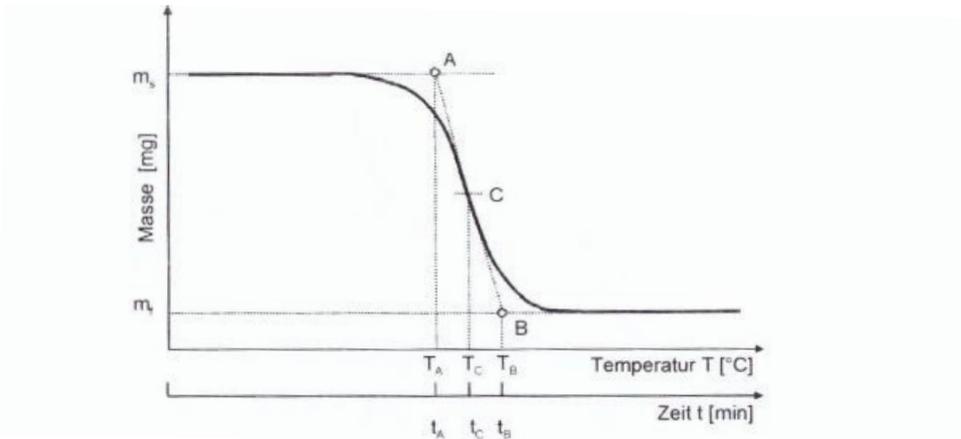
Zur Auswertung herangezogen wird die Zeit t_1 (Umschaltung auf Luft) und die Zeit t_3 (Oxidations-Induktionszeit nach dem Offsetverfahren – $\Delta 0,05$ W/g). Die in den Ergebnissen angeführte OIT wird mittels unten angeführter Gleichung berechnet:

$$\text{Oxidations-Induktionszeit [min]} = t_3 - t_1 \quad (\text{Glg. 2-5})$$

2.6.3 TGA (Thermogravimetrische Analyse)

Die TGA wird angewendet, um eine Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der Zeit aufzunehmen. Die Massenänderungen können durch chemische Reaktionen, Zersetzung oder Verdampfung verursacht werden und treten je nach verwendetem Spülgas und je nach Probenmaterial unterschiedlich auf (20).

Eine Möglichkeit der Auswertung einer einstufigen Massenänderung kann der Abbildung 2-16 entnommen werden. Hier ist die Masse über die Temperatur bzw. die Zeit aufgetragen. Mittels Tangentenkonstruktion erhält man die Punkte A, B und C, die Temperaturen T_A , T_B , T_C und die Zeiten t_A , t_B und t_C . Die jeweiligen Bedeutungen für die Temperaturen und Zeiten können der Abbildung entnommen werden (20). Eine weitere Möglichkeit der Auswertung ist, dass man die Temperatur nach einer gewissen Massenabnahme (z.B. 5% Masseverlust) auswertet. Dieses Verfahren wird in dieser Arbeit angewendet und wird im Anschluss unter „Auswertung“ kurz beschrieben.



A	Anfangspunkt
B	Endpunkt
C	Mittelpunkt
T_A, t_A	Anfangspunkttemperatur, -zeit
T_B, t_B	Endpunkttemperatur, -zeit
T_C, t_C	Mittelpunkttemperatur, -zeit
m_s	Ausgangsmasse
m_f	Endmasse

Abbildung 2-16: Auswertung einer typischen Messkurve mit einstufiger Massenabnahme nach DIN EN ISO 11358 (20)

Für die Versuche verwendetes Gerät:

TA-Instruments - TGA 2050

Programm für die TGA Messung

- Temperatur einstellen auf 30°C
- Temperatur 3 Minuten halten
- Erhitzen mit 10 K/min auf 600°C

Je nach Versuch wird als Spülgas Stickstoff oder Luft verwendet.

Probenpräparation:

Für die TGA Messung werden ca. 10 mg der Probe in einen Keramiktiegel gegeben.

Auswertung:

Die TGA Kurve wird, wie in Abbildung 2-17 dargestellt ausgewertet. $T_{95\%}$ beschreibt die Temperatur, bei der 5% der Masse abgebaut ist.

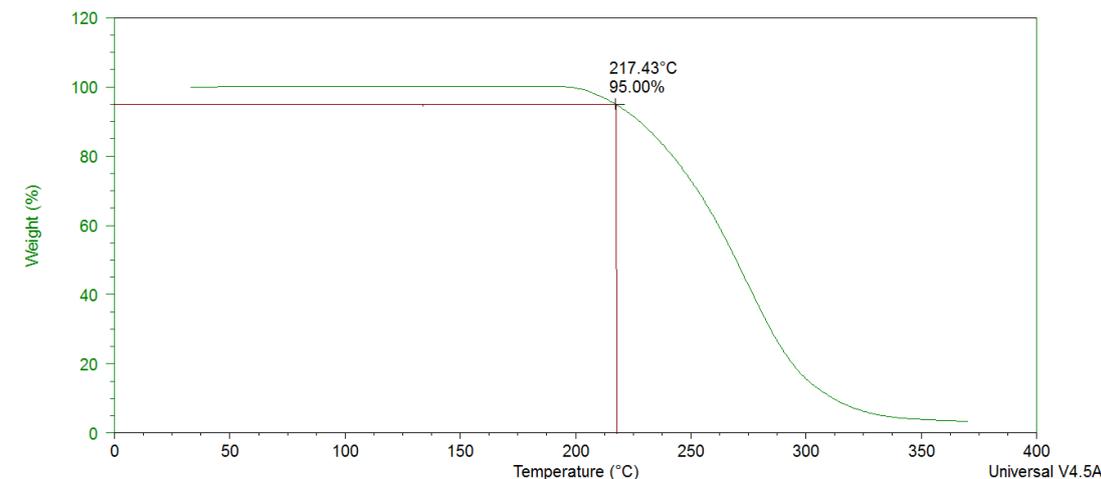


Abbildung 2-17: Auswertung der TGA Kurve

2.6.4 FTIR (Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie)

Mit der Infrarot Spektroskopie wird der chemische Aufbau einer Probe ermittelt. Sie stellt somit eine quantitative Methode zur Bestimmung von bekannten und unbekannt Substanzen, unter Verwendung eines Referenzspektrums, dar.

Die FTIR Technik basiert auf dem Michelson Interferometer, das in Abbildung 2-18 dargestellt ist.

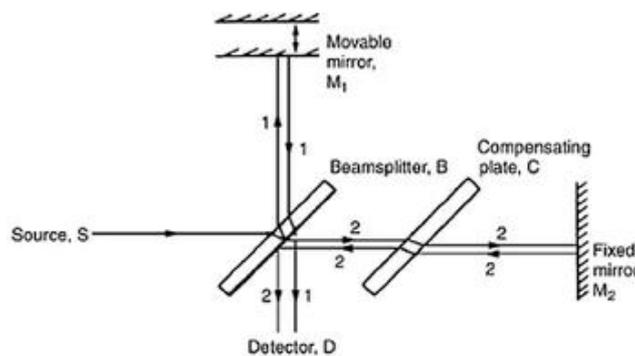


Abbildung 2-18: Michelson Interferometer (21)

Das Licht, das von der Lichtquelle kommt (S), geht durch einen Strahlteiler (B), der das Licht in gleiche Teile aufteilt. Ein Teil des Lichtes geht somit durch einen fixierten Spiegel (M₂) und der andere durch einen beweglichen Spiegel (M₁). Der Strahl wird dabei am Spiegel reflektiert und geht zurück zum Strahlteiler. Wenn die Weglänge zwischen den Spiegeln dieselbe ist, wird eine konstruktive Interferenz am Detektor (D) auftreten. Konstruktive und destruktive Interferenzen

entstehen durch die Bewegung der Spiegel, und es bildet sich somit ein Interferogramm (21). Die Absorption des Lichtes in der Probe kann mittels Lambert-Beer Gleichung berechnet werden:

$$A = \ln \frac{I_0}{I} = c * l * \varepsilon \quad (\text{Glg. 2-6})$$

I	Lichtintensität nachdem der Strahl die Probe durchlaufen hat
I_0	Lichtintensität bevor der Strahl die Probe durchlaufen hat
ε	Absorptionskoeffizient
c	Konzentration
l	Weglänge vom Strahl

Für die Versuche verwendetes Gerät:

Brucker - Tensor 27

Programm der FTIR Messung:

Transmission, 4000-600 cm^{-1}

Auflösung: 4 cm^{-1} , 32 Messungen

Probenpräparation

Die Probe wird mit einer Stärke von 140 μm mit einem Mikrotom geschnitten, zwischen 2 Magnetplatten geklemmt und in das Infrarotspektrometer eingespannt.

Auswertung:

Für die korrekte Auswertung und um die Ergebnisse unabhängig von der Dicke der Proben zu machen, wird das Verhältnis $A_{\text{Add}}/A_{\text{PP}}$ gebildet.

A_{Add} : Fläche unter einer charakteristischen Bande vom Additiv

A_{PP} : Fläche unter einer charakteristischen Bande von PP (Referenzbande)

In Abbildung 2-19 ist das Transmissionsspektrum einer extrudierten PP Probe dargestellt.

Als Referenzbande (A_{PP}) werden die Absorptionsbanden bei 3246 cm^{-1} [$\nu(\equiv \text{C} - \text{H})$] und 3097 cm^{-1} [$\nu(\text{=C} - \text{H})$] integriert. Die Banden sind in der folgenden Abbildung rot markiert. Die gewählten Banden für die jeweiligen Additive sind im Kapitel Ergebnisse angeführt. Das berechnete Verhältnis von $A_{\text{Add}}/A_{\text{PP}}$ wird für die Auswertung auf die y-Achse und der jeweilige Additivgehalt auf die x-Achse aufgetragen.

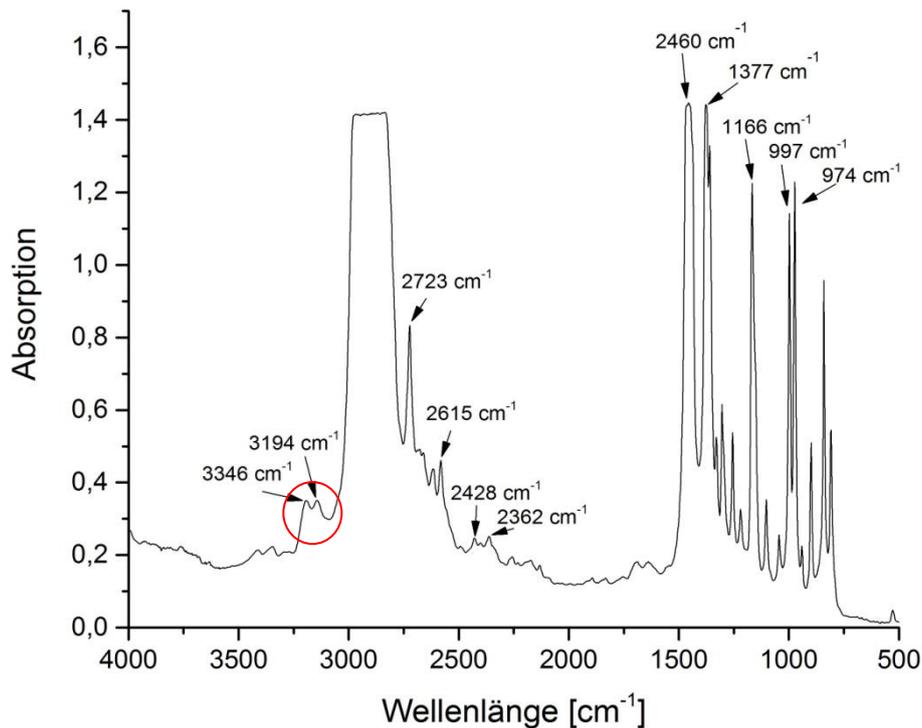


Abbildung 2-19: Transmissionsbande vom extrudierten PP

Aufgrund zu hoher Probendicken liegen die für PP typischen C-H-Banden außerhalb der detektierbaren Intensitäten ($3000\text{-}2750\text{ cm}^{-1}$)

2.6.5 Zugversuch

Der Zugversuch dient zur Ermittlung der mechanischen Kennwerte eines Materials, die hauptsächlich für Vergleichszwecke eingesetzt werden. Die Norm für den Zugversuch für Kunststoffe ist die ISO 527-1 und die ISO 527-2. Während des Versuchs nimmt die Zugkraft in Probenlängsrichtung laufend zu und dehnt dabei die Probe bis zum Bruch. Die Veränderungen der Länge und die vorherrschende Zugkraft werden gemessen und aufgezeichnet. Die Darstellung der Ergebnisse folgt in einem Spannungs-Dehnungs-Diagramm (Siehe Abbildung 2-20)

Einige charakteristische Größen des Zugversuchs sind:

- Zugspannung: Aktuelle Kraft referenziert auf den Anfangsquerschnitt
- Dehnung: Aktuelle veränderte Probenlänge (Messlänge) referenziert auf die Anfangs(mess)länge
- E-Modul: Spannungsanstieg referenziert auf die Zunahme der Dehnung, solange noch keine Querschnittsverformung auftritt.

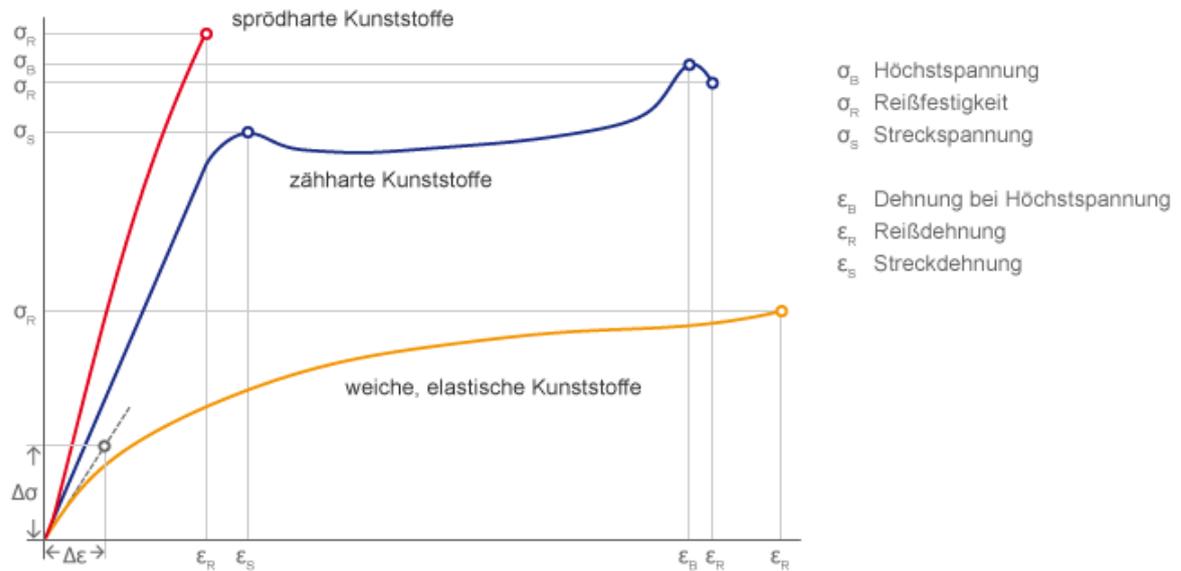
Spannungs-Dehnungsdiagramm

Abbildung 2-20: Spannungs-Dehnungs-Kurven von Kunststoffen (22)

Für die Versuche verwendete Maschine:

Zwick - Z050

Programm:

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

Gestaltung der Proben:

Die Flachproben für den Zugversuch werden durch Spritzguss aus dem PP Granulat, dem Nachgebrauchskunststoff und aus dem extrudierten PP hergestellt. Die Form der Zugversuchsproben kann in Abbildung 2-21 gesehen werden.

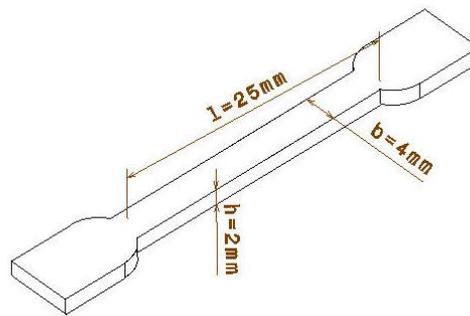


Abbildung 2-21: Zugversuchsproben

Auswertung:

E-Modul, Bruchdehnung und maximale Spannung werden automatisch von der Software ausgegeben.

2.7 Methoden in der Literatur

In (23) werden OIT und TGA Messungen zur Analyse des PP-Abbaus eingesetzt. Bei diesen Experimenten wird der Einfluss der Extrusion auf die Eigenschaften des PPs untersucht. Die OIT (Oxidation Induction Time) nimmt hier mit der Anzahl der Extrusionen ab. Bei den TGA Ergebnissen unter Stickstoffatmosphäre, ist ein konstanter Abfall der Degradierungstemperatur ersichtlich. Unter Luftatmosphäre fällt die Degradierungstemperatur der ersten vier Extrusionen sehr stark ab, danach schwächt sich der Abfall ab. Mit der TGA Messung kann somit deutlich die oxidative Stabilität des PPs untersucht werden.

In (23) und (24) wird gezeigt, dass mittels OIT Messung eine schnelle Ermittlung des Antioxidantien-Gehaltes im PP möglich ist. Hier wird die Oxidations-Induktionszeit in Abhängigkeit der Irganox 1010 Konzentration ermittelt und grafisch dargestellt. Die OIT erhöht sich linear mit dem Additivgehalt und kann mit folgender Ausgleichsgeraden (24) beschrieben werden:

$$y = 1,2 + 394 * x \quad (\text{Glg. 2-7})$$

$$R^2 = 0,93 \quad (\text{Glg. 2-7})$$

In ähnlicher Weise kann mittels FTIR Messung eine Kalibrationsgerade erstellt werden, indem eine Konzentrationsreihe PP/Irganox hergestellt und geprüft wird. In (25) ist dafür folgende Formel für die Ermittlung des Irganox 1010 - Gehaltes, also der Kalibrationsgeraden, beschrieben:

$$\text{wt. -\% Irganox 1010} = M * \frac{A(\text{Irg})}{A(\text{PP})} + N \quad (\text{Glg. 2-8})$$

A(Irg)	Absorption von Irganox 1010 (Fläche unter der Absorptionsbande)
A (PP)	Absorption von PP (Fläche unter der Absorptionsbande)
M	Kalibrierkonstante
N	Achsenabstand
wt.-% Irganox 1010	Gewichtsanteil des Irganox 1010 im PP

In (25) wird die Absorption der Irganox 1010 Bande bei 1745cm^{-1} und jene für die Referenzbande des PPs bei 4062 cm^{-1} gemessen. Um eine Kalibrierung vornehmen zu können und die Ergebnisse unabhängig von der Dicke der Probe vergleichbar zu machen, wird das Verhältnis von Additivbande zu Referenzbande gebildet und in Abhängigkeit der Additivkonzentration aufgetragen.

Die Ausgleichsgerade von Irganox lautet somit (25):

$$y = 1,519x + 0,063 \quad (\text{Glg. 2-9})$$

$$R^2 = 0,999 \quad (\text{Glg. 2-9})$$

Der Vorteil der FTIR Spektroskopie im Vergleich zur OIT ist, dass die Durchführung weniger zeitintensiv und die Reproduzierbarkeit sogar höher ist (24). In (18) wird die FTIR Spektroskopie eingesetzt um die Gruppen, die durch den oxidativen Abbau im PP entstehen, zu untersuchen.

In (24) wird zusätzlich die Diffusion eines thermischen Stabilisators aufgezeigt und experimentell bestätigt. Mittes FTIR Spektroskopie können somit jene Produkte, die während des PP- und Additivabbaus entstehen, identifiziert werden. Die chemischen Veränderungen im PP (bei einer Stabilisierung mit 1 wt.-% Irganox 1010) aufgrund natürlicher Umwelteinflüsse sind in (26) beschrieben. Es entstehen durch den oxidativen Abbau Carbonylbanden des Ketons bei 1775 cm^{-1} und 1718 cm^{-1} (siehe auch Abbildung 2-18)

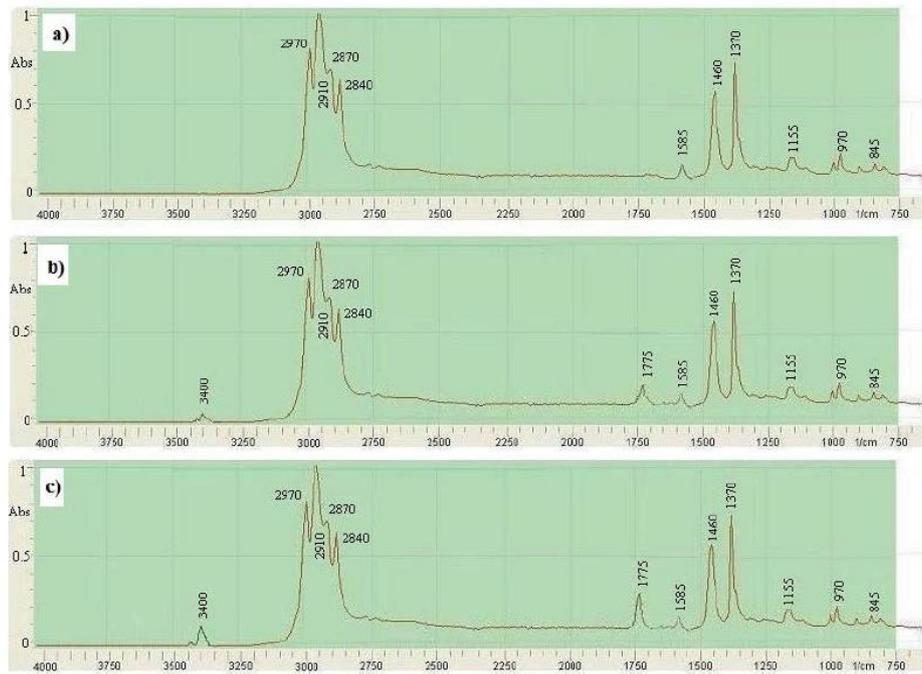


Abbildung 2-22: PP mit 1 wt.-% Irganox 1010; a) vor- b) nach 7 Tagen c) nach 2 Monaten unter natürlichem Wettereinfluss (26)

3. Versuchsvorbereitung

Die jeweiligen Maschinen für die Versuchsvorbereitung befinden sich im Institut für Werkstoffwissenschaften und Werkstofftechnologie der TU-Wien. Die angeführten Daten dazu kommen von der Webseite des Institutes (27)

3.1 Hilfsmittel zur Probenherstellung

Extrudieren

Miniextruder (27):

Hersteller: Haake

Modell: MiniLab 2

Beschreibung: Mini-Doppelschnecken-Extruder zur Kompoundierung geringer Probenvolumina

Verwendungszweck: Probenherstellung

Technische Daten:

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

Spritzguss

Spritzgussmaschine (27):

Hersteller: Haake

Modell: MiniJet

Beschreibung: Mini-Spritzgussmaschine

Verwendungszweck: Probenherstellung aus Kunststoffgranulat, -pulver oder -schmelze

Technische Daten: Probenmasse ab 5 g

3.2 Materialien

Im Folgenden befindet sich eine Auflistung, aller im Zuge der Arbeit verwendeten Werkstoffe.

Polypropylen

PP Granulat – HD601CF

Das Granulat stammt von der Firma Boralis AG und weist folgende Eigenschaften auf (28):

- Biegemodul:	1400 MPa (ISO 1133)
- Schmelztemperatur:	162°C (ISO 11357-3)
- Molmasse:	Medium
- Bruchdehnung :	650% (ISO 527-3)
- Zugfestigkeit:	40 MPa (ISO 527-3)
- E-Modul:	800 MPa (ISO 527-3)

Unstabilisiertes PP

Das PP Granulat wird in Xylol in Siedehitze aufgelöst und anschließend in Aceton gefällt. Durch dieses Verfahren werden die Additive, die zur Grundstabilisierung des PP Granulats beigemischt wurden, entfernt.

extrudiertes PP

Zur Herstellung dieser Probe werden dieselben Verarbeitungsparameter gewählt wie zur Präparation der stabilisierten Proben: Das PP Granulat wird 4 Minuten bei 195°C extrudiert. Der Einfluss der Extrusion, ohne Zugabe von Additiven, soll hiermit untersucht werden.

Additive

Chimassorb 2020

Tinuvin 770

Irganox 1010

Diese drei Additive stammen von der Firma BASF. Genauere Informationen zu deren Wirkungsweisen und deren Anwendung können in Kapitel 2.5 nachgelesen werden.

Nachgebrauchskunststoff

Dieses Granulat wurde hergestellt von der Firma Kruschitz GmbH. Dabei handelt es sich um PP mit einem unbekanntem PE Anteil. Die dazu bekannten Daten können im Folgenden nachgelesen werden.

- | | |
|-------------|--------------------------|
| - Material: | Krublend Regranulat Bunt |
| - Nummer: | P214/2591 |
| - Datum: | 28.11.2014 |

3.3 Hergestellte Proben und Mischverhältnisse

Das Polypropylen Granulat wird in einem Extruder, zusammen mit den jeweiligen Additiven, bei 195°C und einer Variation der Extrusionsdauer eingeschmolzen:

- 0 Minuten: Ausgangszustand; Es findet keine Extrusion statt.
- 4 Minuten: Übliche Verweilzeit bei einer Extrusion im Miniextruder zur Herstellung der Proben mit variierender Additivkonzentration (Prozess zum Einmischen der Additive).
- 7 - 25 Minuten: Damit soll die Abhängigkeit der Extrusionsdauer auf das Material (mittels Zugversuchen) evaluiert werden.

Die jeweiligen Additivanteile können der Tabelle 3-1 entnommen werden. Die Proben, mit variierender Extrusionsdauer, sind in Tabelle 3-2 dargestellt. Die Zugprüfkörper werden zusätzlich (nach erfolgter Extrusion) mit der Spritzgussmaschine hergestellt. Die Proben für die DSC, TGA, OIT und FTIR Messungen werden ungeformt extrudiert.

Tabelle 3-1: Proben mit variierender Additivkonzentration

Probennummer	Anteil Irganox [%]	Anteil Tinuvin [%]	Anteil Chimassorb [%]	Zeit im Extruder [min]
I1	0,05	0	0	4
I2	0,22	0	0	4
I3	0,4	0	0	4
I4	0,57	0	0	4
I5	0,75	0	0	4
I6	0,91	0	0	4
I7	1,5	0	0	4

Probennummer	Anteil Irganox [%]	Anteil Tinuvin [%]	Anteil Chimassorb [%]	Zeit im Extruder [min]
I8	2	0	0	4
I9	2,5	0	0	4
I10	3	0	0	4
T11	0	0,1	0	4
T12	0	0,25	0	4
T13	0	0,4	0	4
T14	0	0,65	0	4
T15	0	0,7	0	4
T16	0	1	0	4
T17	0	1,5	0	4
T18	0	2,0	0	4
T19	0	2,5	0	4
T20	0	3,0	0	4
CH21	0	0	0,05	4
CH22	0	0	0,25	4
CH23	0	0	0,5	4
CH24	0	0	0,75	4
CH25	0	0	0,95	4
CH26	0	0	1,4	4
CH27	0	0	1,5	4
CH28	0	0	2,0	4
CH29	0	0	2,5	4
CH30	0	0	3,0	4
IT31	0,05	0,1	0	4
IT32	0,22	0,53	0	4
IT33	0,4	1,0	0	4
IT34	2,0	2,0	0	4
IT35	2,5	2,5	0	4
IT36	3,0	3,0	0	4
IT37	0,4	0,1	0	4
IT38	0,4	0,4	0	4
IT39	0,4	0,7	0	4

Tabelle 3-2: Proben mit variierender Extrusionsdauer

Probennummer	Anteil Irganox	Anteil Tinuvin	Anteil Chimassorb	Zeit im Extruder
Z40	PP- Granulat			0
Z41	Nachgebrauchskunststoff			0
Z42	0,4	0	0	7
Z43	0,4	0	0	10
Z44	0,4	0	0	13
Z45	0,4	0	0	19
Z46	0,4	0	0	25
Z47	0,4	0,4	0	7
Z48	0,4	0,4	0	10
Z49	0,4	0,4	0	13
Z50	0,4	0,7	0	7
Z51	0,4	0,7	0	10
Z52	0,4	0,7	0	13
Z53	0,4	1,0	0	7
Z54	0,4	1,0	0	10
Z55	0,4	1,0	0	13
Z56	0,4	1,0	0	19

4. Ergebnisse

4.1 Vergleich von PP und Nachgebrauchskunststoff

Zugversuch:

Die Flachproben für den Zugversuch wurden mittels Spritzguss hergestellt. Das PP Granulat und das Granulat vom Nachgebrauchskunststoff wurden dafür direkt in der Spritzgussmaschine erweicht.

Die Ergebnisse des Zugversuchs sind in Tabelle 4-1 dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass die maximale Spannung (σ_M), die Bruchdehnung (ϵ_B) und auch der E-Modul (E) vom Nachgebrauchskunststoff geringer als beim PP Granulat sind. Am deutlichsten fällt der Unterschied beim E-Modul auf, der beim PP Granulat fast doppelt so hoch ist. Die maximale Spannung ist um ca. 27% höher, und am geringsten fällt der Unterschied bei der Bruchdehnung mit 14% aus. Grund dafür ist, wie man in weiterer Folge anhand der Ergebnisse der DSC Messungen sehen wird, dass der Nachgebrauchskunststoff aus PP und PE besteht. Die mechanischen Kennwerte von PE sind im Allgemeinen deutlich schlechter als die von PP.

Tabelle 4-1: Vergleich der Zugversuchsergebnisse – PP Granulat & Nachgebrauchskunststoff

Nummer	Bezeichnung	σ_M [MPa]	ϵ_B [%]	E [N/mm ²]
Z40	Mittelwert: Polypropylen	38,76	843,45	839,83
Z40	Standardabweichung [%]: Polypropylen	3,57	5,23	4,73
Z41	Mittelwert: Nachgebrauchskunststoff	28,49	726,00	463,74
Z41	Standardabweichung [%]: Nachgebrauchskunststoff	2,84	4,21	2,15

DSC:

In Tabelle 4-2 ist die Schmelzenthalpie des Nachgebrauchskunststoffes im Vergleich zum PP dargestellt. Der Nachgebrauchskunststoff besteht sowohl aus PP mit einer Schmelzenthalpie von 29,07 J/g als auch aus PE mit einer Schmelzenthalpie von 38,37 J/g. Das PP Granulat weist im Vergleich dazu eine Schmelzenthalpie von 81,69 J/g auf. Das extrudierte PP hat eine Schmelzenthalpie von 81,84 J/g und das unstabilierte PP 83,40 J/g. Die Kristallinität kann nur für die drei PP Proben aber nicht für den Nachgebrauchskunststoff angegeben werden, da man bei diesem kein genaues Mischverhältnis von PE zu PP kennt.

Tabelle 4-2: Schmelzenthalpie und Kristallinität im Vergleich – PP und Nachgebrauchskunststoff

Bezeichnung	Schmelzenthalpie PP [J/g] (Standardabw. [%])	Schmelzenthalpie PE [J/g] (Standardabw. [%])	Kristallinität [%]
Nachgebrauchskunststoff	29,07 (1,50)	38,37 (9,81)	
Extrudiertes PP	81,84 (3,45)		38,07%
PP Granulat	81,69 (1,79)		38,00%
Unstabilisiertes PP	83,40 (1,48)		39,00%

TGA :

Die Ergebnisse der TGA Versuche können der Tabelle 4-3 entnommen werden. Unter Luftatmosphäre beginnt der Abbau beim Nachgebrauchskunststoff ($T_{95\%}$) bei 283,8°C, also über dem vom PP Granulat mit 255,44°C. Unter Stickstoffatmosphäre ist ein deutlicherer Unterschied erkennbar. Beim PP Granulat beträgt $T_{95\%}$ 375,32°C und beim Nachgebrauchskunststoff 427,95°C. Dieses Ergebnis lässt zwei Interpretationen zu: Einerseits, dass der Nachgebrauchskunststoff mit einem Hitze- und Oxidationsstabilisator behandelt ist. Und andererseits kann diese erhöhte $T_{95\%}$ auf die bessere thermische Beständigkeit von PE zurückgeführt werden. In Abbildung 4-1 sind die TGA Ergebnisse für das PP-Granulat und den Nachgebrauchskunststoff noch einmal gegenübergestellt. Sehr gut zu sehen ist hier, dass der Nachgebrauchskunststoff in Luftatmosphäre mehrstufig abbaut. Das liegt einerseits daran, dass PP und PE unterschiedliche $T_{95\%}$ Temperaturen haben und andererseits daran, dass PE zweistufig abbaut.

Ein Unterschied in der Temperaturbeständigkeit vom PP Granulat und dem unstabilisierten PP ist weder unter Luft- noch unter Stickstoffatmosphäre (Tabelle 4-3), zu erkennen. Laut diesen Ergebnissen, ist die Grundstabilisierung des PP-Granulats sehr gering. Wenn man das extrudierte PP mit dem PP Granulat und dem unstabilisierten PP vergleicht fällt auf, dass $T_{95\%}$ unter Stickstoffatmosphäre für das extrudierte PP um fast 30°C geringer ist. Somit wird deutlich, dass durch Extrusion der Stabilisator verbraucht wird.

Tabelle 4-3: Temperaturbeständigkeit des Nachgebrauchskunststoffes im Vergleich zu PP

Bezeichnung	$T_{95\%}$ [°C] – Luft (Standardabw.)	$T_{95\%}$ [°C] – Stickstoff (Standardabw.)
Nachgebrauchskunststoff	283,82 (3,84)	427,95 (3,68)
Extrudiertes PP	257,54 (4,33)	348,33 (0,04)
PP Granulat	255,44 (3,52)	375,32 (2,65)
Unstabilisiertes PP	253,29 (3,02)	371,20 (2,69)

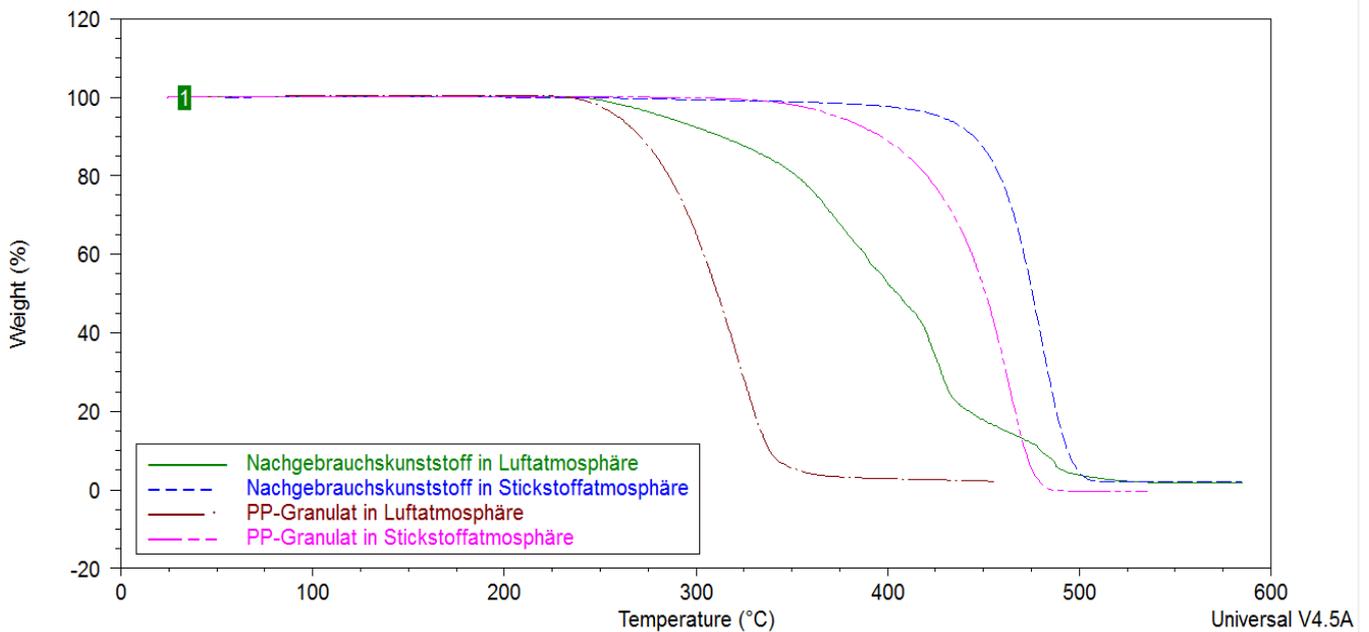


Abbildung 4-1: Vergleich PP Granulat und Nachgebrauchskunststoff

OIT:

Wie in Tabelle 4-4 ersichtlich, liegt die Oxidations-Induktionszeit des Nachgebrauchskunststoffes mit 1,48 min über der des PP Granulates mit 0,74 min. Ein Vergleich zwischen den unterschiedlichen PP Proben zeigt, dass auch hier kaum Unterschiede in Bezug auf die OIT auftreten. Man kann also davon ausgehen, dass diese Ergebnisse keine Aussagen auf die thermische Stabilität der beiden untersuchten Materialien zulassen. Aufgrund der sehr geringen OIT Zeiten kann gesagt werden, dass die Temperatur von 220°C zu hoch gewählt ist.

Tabelle 4-4: Oxidations-Induktionszeit im Vergleich – PP und Nachgebrauchskunststoff

Bezeichnung	Oxidations-Induktionszeit [min]	Standardabweichung [min]
Nachgebrauchskunststoff	1,48	0,10
Extrudiertes PP	0,77	0,16
PP Granulat	0,74	0,08
Unstabilisiertes PP	0,54	0,09

4.2 Einfluss der Additive und der Extrusionszeit auf die Eigenschaften des PPs

Das PP Granulat wird mittels Stabilisatoren gegen UV-Strahlung und Oxidation stabilisiert. Im Folgenden sind die Ergebnisse mit unterschiedlichen Stabilisatoren und variierenden Konzentrationen dieser Stabilisatoren dargestellt.

Begonnen wird mit den Ergebnissen der FTIR Analyse. Es wird mit bekannter Stabilisatorkonzentration eine Standardreihe erstellt. Weiters wird die chemische Veränderung von einem mit 0,4 wt.-% Irganox stabilisierten PP während einer Wärmebehandlung auf einer Heizplatte dargestellt. Anschließend wird mittels TGA, DSC und OIT die Stabilität gegen oxidativen Abbau untersucht. Zur Ermittlung des Einflusses der thermomechanischen Vorgeschichte auf die mechanischen Eigenschaften des PPs wird die Verweilzeit im Extruder erhöht und mit den erhaltenen Proben Zugversuche durchgeführt. Durch diese Verarbeitung soll zusätzlich die Beanspruchung des Nachgebrauchskunststoffes simuliert werden.

Eine genaue Nachstellung des Nachgebrauchskunststoffes ist aber nicht so einfach möglich, da der unbekante PE-Anteil im Nachgebrauchskunststoff große Auswirkungen auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften ausübt, wie in Kapitel 4.1 zu sehen ist.

4.2.1 Ergebnisse FTIR

4.2.1.1 Tinuvin 770

In der Tabelle 4-5 und der Abbildung 4-2 wird das Verhältnis einer charakteristischen Tinuvin-Bande (Carbonylbande) zwischen 1763 -1665 cm^{-1} und der Referenzbande zwischen 3246-3097 cm^{-1} miteinander verglichen. Das Verhältnis $A_{\text{Additiv}}/A_{\text{PP}}$ nimmt mit steigender Tinuvin-Konzentration linear zu. Diese lineare Zunahme ist zusätzlich noch mit der Ausgleichsgeraden (Glg. 4-1) beschrieben. Unter einem Tinuvingehalt von 0,25 wt.-% ist eine eindeutige Auswertung kaum möglich, wie man anhand der Schwankungen der Ergebnisse gut sehen kann.

Tabelle 4-5: Mittels FTIR ermittelter Additivanteil in Abhängigkeit der Tinuvin Konzentration

Nummer	Tinuvin Konzentration [wt.-%]	$A_{\text{Additiv}}/A_{\text{PP}}$
T11	0,10	0,300
T12	0,25	0,222
T13	0,40	0,334
T14	0,65	0,392
T15	0,70	0,442
T16	1,00	0,487
T17	1,50	0,788
T18	2,00	0,927
T19	2,50	1,205

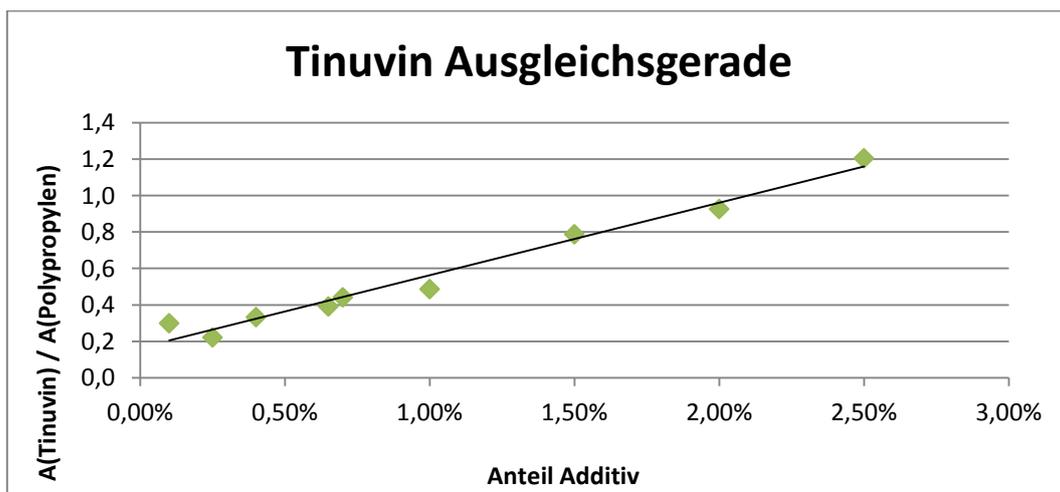


Abbildung 4-2: Veränderung des Chimassorbanteils in Abhängigkeit der zugemischten Additiv Konzentration

$$y = 39,771x + 0,1644 \quad (\text{Glg. 4-1})$$

$$R^2 = 0,9756 \quad (\text{Glg. 4-1})$$

4.2.1.2 Chimassorb 2020

In der Tabelle 4-6 und der Abbildung 4-3 wird das Verhältnis der charakteristischen Chimassorbbande (Iminbande), zwischen 1553-1515 cm⁻¹ und der Referenzbande zwischen 3246-3097 cm⁻¹ miteinander verglichen. Das Verhältnis $A_{\text{Additiv}}/A_{\text{PP}}$ nimmt mit steigender Chimassorbkonzentration linear zu. Diese lineare Zunahme ist zusätzlich noch mit der Ausgleichsgeraden (Glg. 4-2) beschrieben.

Tabelle 4-6: Mittels FTIR ermittelter Additivanteil in Abhängigkeit der Tinuvin Konzentration

Nummer	Chimassorb Konzentration [wt.-%]	$A_{\text{Additiv}}/A_{\text{PP}}$
CH21	0,05	0,114
CH22	0,25	0,206
CH23	0,50	0,446
CH24	0,75	0,694
CH25	0,95	0,830
CH26	1,40	1,094
CH27	1,50	1,113
CH28	2,00	1,750
CH29	2,50	1,834

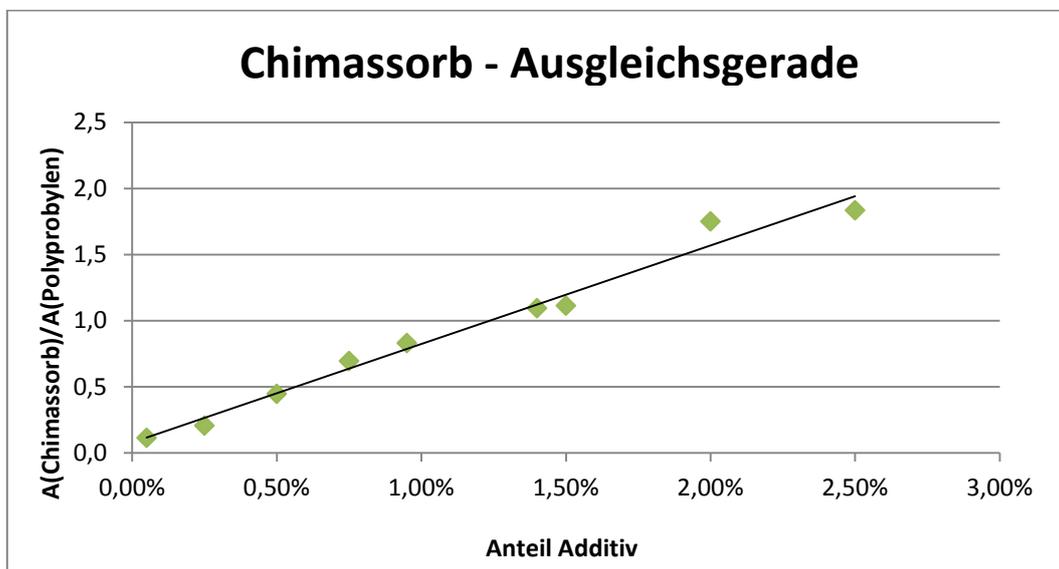


Abbildung 4-3: Veränderung des Chimassorbanteils in Abhängigkeit der zugemischten Additiv Konzentration

$$y = 74,519x + 0,0784 \quad (\text{Glg. 4-2})$$

$$R^2 = 0,98 \quad (\text{Glg. 4-2})$$

4.2.1.3 Irganox 1010

In der Tabelle 4-7 und der Abbildung 4-4 wird das Verhältnis einer charakteristischen Irganox-Bande (Carbonylbande) 1763-1725 cm⁻¹ und der Referenzbande zwischen 3246-3097 cm⁻¹ miteinander verglichen. Das Verhältnis $A_{\text{Additiv}}/A_{\text{PP}}$ nimmt mit steigender Irganoxkonzentration linear zu. Diese lineare Zunahme ist zusätzlich noch mit der Ausgleichsgeraden (Glg. 4-3) beschrieben. Wie anhand der Ausgleichsgeraden auf Abbildung 4-4 ersichtlich ist, weichen die Ergebnisse unter 0,22 wt.-% von der Ausgleichsgerade ab. Konzentrationen <0,22% sind mittels FTIR nicht detektierbar.

Tabelle 4-7: Mittels FTIR ermittelter Additivanteil in Abhängigkeit der Irganox 1010 Konzentration

Nummer	Irganox 1010 Konzentration [wt.-%]	$A_{\text{Additiv}}/A_{\text{PP}}$
I1	0,05	0,009
I2	0,22	0,010
I3	0,40	0,053
I4	0,57	0,117
I5	0,74	0,160
I6	0,91	0,282
I7	1,50	0,510
I8	2,00	0,743
I9	2,50	0,968

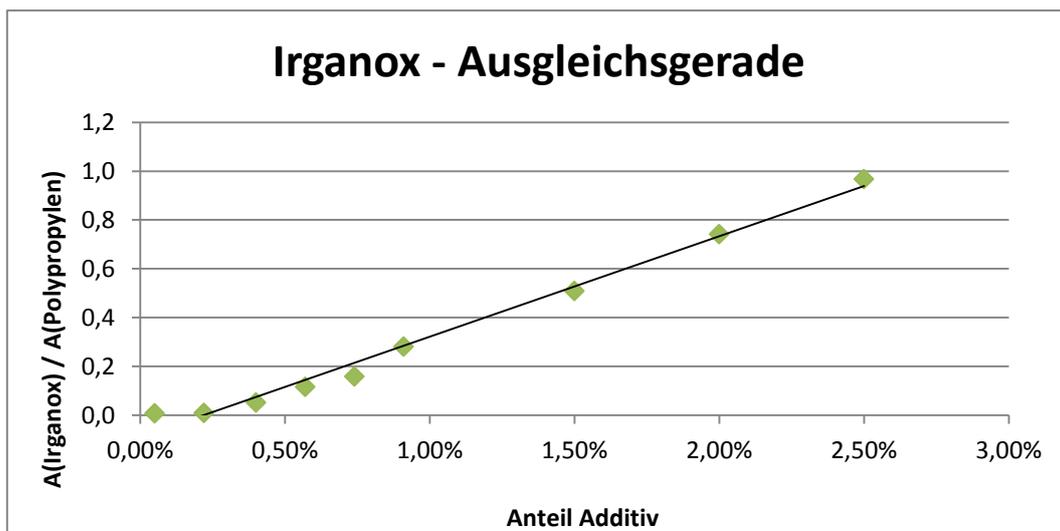


Abbildung 4-4: Veränderung des Irganoxanteils in Abhängigkeit der zugemischten Additiv Konzentration.

$$y = 41,201x + 0,0902 \quad (\text{Glg. 4-3})$$

$$R^2 = 0,988 \quad (\text{Glg. 4-3})$$

4.2.1.4 Chemische Veränderung von PP während einer Wärmebehandlung

Um zu untersuchen, wie sich die chemische Zusammensetzung während einer Wärmebehandlung verändert, wird das PP mit 0,4 wt.-% Irganox-Stabilisierung auf einer Wärmeplatte unter Luftatmosphäre erhitzt, und es werden in einer Zeitpanne von 30 Minuten 7 Proben entnommen.

In Abbildung 4-5 sind die chemischen Veränderungen in einer mit Irganox stabilisierten PP Probe während einer Wärmebehandlung dargestellt. Die Proben werden dafür auf einer konstanten Temperatur von 220°C gehalten. Von 0-12 min sinkt die Intensität der Carbonylbande des Esters bei 1735 cm^{-1} laufend ab (siehe 1)). Ab diesem Zeitpunkt treten eine Carbonylbande eines Ketons bei 1715 cm^{-1} 2) und eine zusätzliche Carbonylbande des Ketons, nach 16 Minuten, bei 1775 cm^{-1} 3), auf. Die Intensität von 2) und 3) nimmt mit der Zeit zu. Damit konnte der Verbrauchs vom Stabilisator gezeigt werden.

In (26) wurde die Probe nicht auf 220°C gehalten sondern natürlichen Umwelteinflüssen für 2 Monate ausgesetzt. Es werden aber hinsichtlich der Carbonylbande gleiche Ergebnisse erzielt.

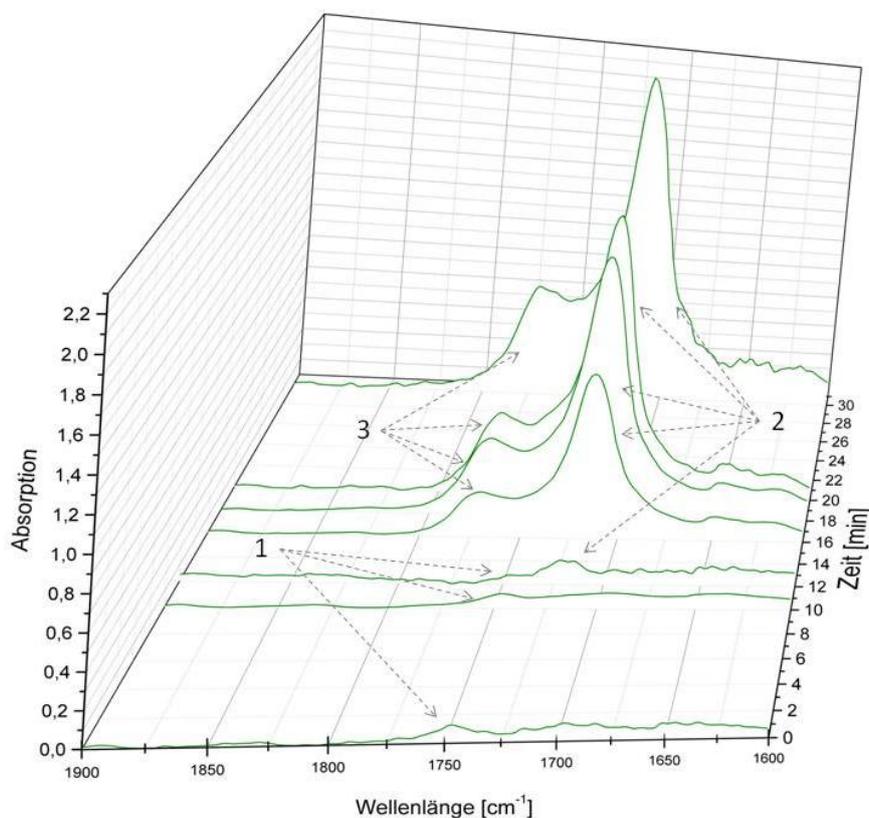


Abbildung 4-5: Chemische Veränderung während einer Oxidation – PP + 0,4% Irganox

4.2.2 Ergebnisse DSC

4.2.2.1 Chimassorb 2020

Sowohl in Tabelle 4-8 als auch in Abbildung 4-6 ist die Abhängigkeit der Schmelzenthalpie und der Kristallinität von PP, von der Chimassorb 2020 Konzentration, dargestellt. Unter Berücksichtigung der Standardabweichung in die Auswertung ist ersichtlich, dass es keine Abhängigkeit der Schmelzenthalpie von der Erhöhung der Additivkonzentration gibt. Bei einem Vergleich der Kristallinität von einer Probe ohne Stabilisierung (extrudiertes PP) mit den weiteren 5 Proben (Nummer CH21-CH30), zeigt sich eine klare Erhöhung der Kristallinität und der Schmelzenthalpie.

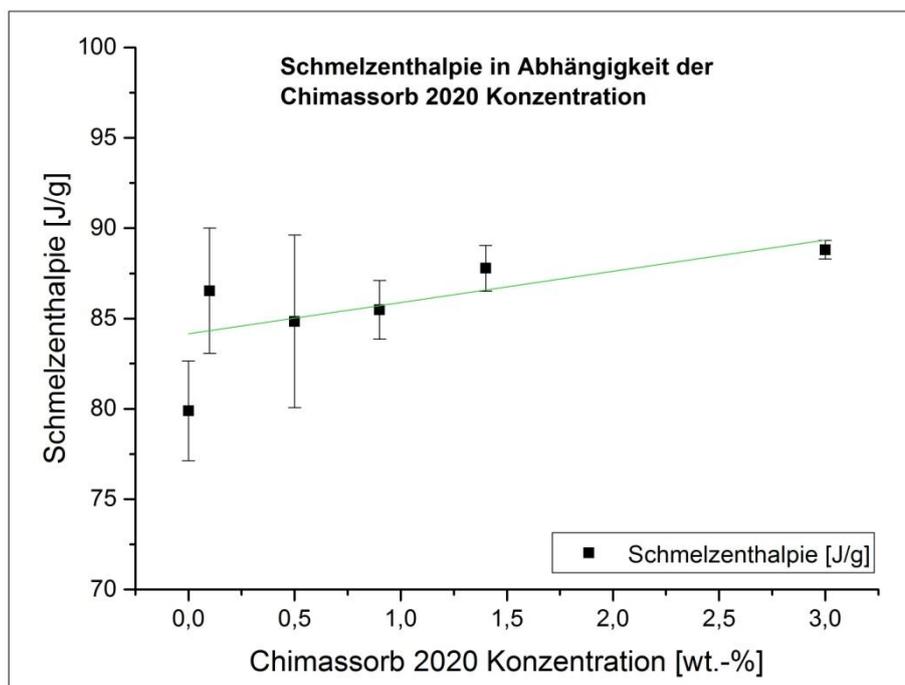


Abbildung 4-6: Verlauf der Schmelzenthalpie in Abhängigkeit der Chimassorb 2020 Konzentration

Tabelle 4-8: Schmelzenthalpie und Kristallinität in Abhängigkeit der Chimassorb 2020 Konzentration

Nummer	Chimassorb 2020 Konzentration [wt.-%]	Schmelzenthalpie [J/g]	Kristallinität [%]
Extrudiertes PP	0,00	81,84	38%
CH21	0,05	86,54	40%
CH23	0,50	84,84	39%
CH25	0,95	85,49	40%
CH26	1,40	87,79	41%
CH30	3,00	88,81	41%

4.2.2.2 Tinuvin 770

Wie auch schon bei Chimassorb 2020 zu sehen ist, erhöht sich die Kristallinität durch die Beimengung des Additivs von 38%, bei einer Probe ohne Stabilisierung (extrudiertes PP) auf bis zu 42% bei der Probe T20. Aber eine Abhängigkeit der Schmelzenthalpie und der Kristallinität von der beigefügten Tinuvin 770 Konzentration ist nicht zu erkennen, wie man sowohl anhand der Tabelle 4-9 als auch an der Abbildung 4-7 sehen kann.

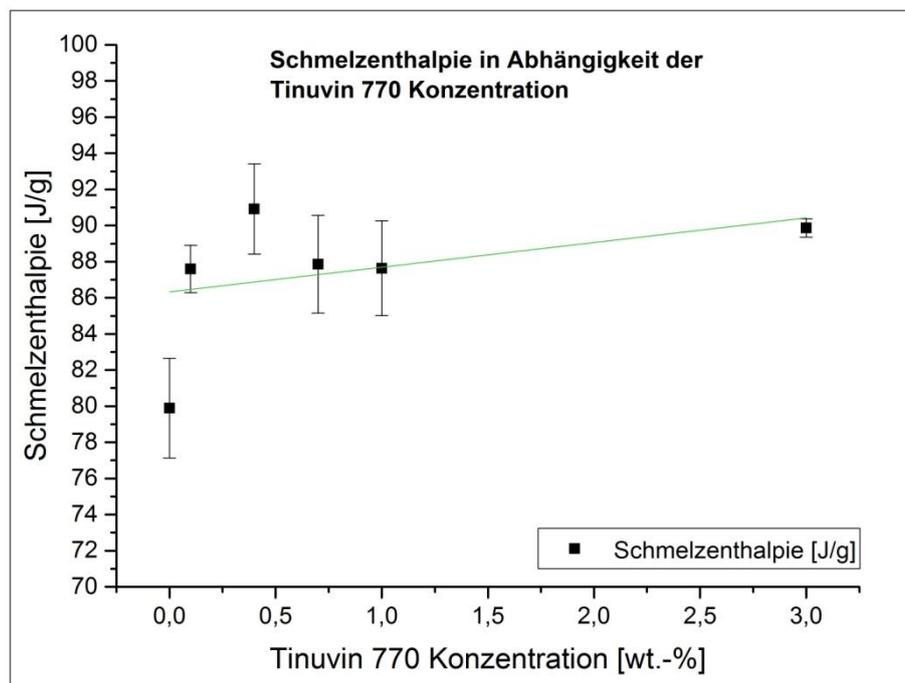


Abbildung 4-7: Verlauf der Schmelzenthalpie in Abhängigkeit der Tinuvin 770 Konzentration

Tabelle 4-9: Schmelzenthalpie und Kristallinität in Abhängigkeit der Tinuvin 770 Konzentration

Nummer	Tinuvin 770 Konzentration [wt.-%]	Schmelzenthalpie [J/g]	Kristallinität [%]
Extrudiertes PP	0,00	81,84	38%
T11	0,10	87,60	41%
T13	0,40	90,92	42%
T15	0,70	87,86	41%
T16	1,00	87,64	41%
T20	3,00	89,86	42%

4.2.2.3 Irganox 1010

In Tabelle 4-10 ist die Schmelzenthalpie und die Kristallinität von PP in Abhängigkeit der Irganox 1010 Konzentration dargestellt. Hier ist, wie auch schon bei den Ergebnissen davor, ein Unterschied zwischen extrudiertem PP (ohne Stabilisierung) und einer stabilisierten Probe sichtbar. Die Kristallinität des stabilisierten PPs (I1-I10) hat sich von 38% (extrudiertes PP) auf bis zu 42% erhöht. Diese Tatsache kann ebenfalls der Abbildung 4-8 entnommen werden. Eine Abhängigkeit der beigefügten Irganox Menge ist nicht zu erkennen.

Tabelle 4-10: Schmelzenthalpie und Kristallinität in Abhängigkeit der Irganox 1010 - Konzentration

Nummer	Irganox 1010 Konzentration [wt.-%]	Schmelzenthalpie [J/g]	Kristallinität [%]
Extrudiertes PP	0,00	81,84	38%
I1	0,05	88,75	41%
I2	0,22	90,98	41%
I3	0,40	90,98	42%
I4	0,57	88,50	41%
I10	3,00	90,82	42%

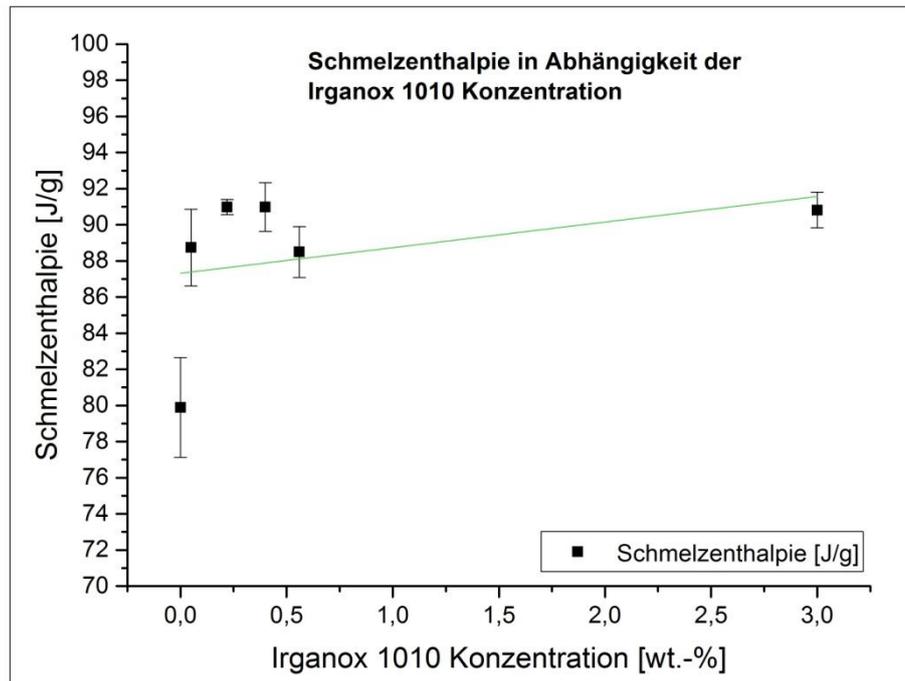


Abbildung 4-8: Verlauf der Schmelzenthalpie in Abhängigkeit der Irganox 1010 Konzentration

4.2.3 TGA

4.2.3.1 Tinuvin 770

In Tabelle 4-11 sind die Ergebnisse der TGA Versuchsreihe für $T_{95\%}$ für PP mit dem Stabilisator Tinuvin 770, unter Luftatmosphäre und unter Stickstoffatmosphäre, dargestellt. Wie zu erwarten war, ist ein deutlicher Temperaturunterschied zwischen den beiden Versuchsreihen zu erkennen. $T_{95\%}$ unter Stickstoffatmosphäre ist durchschnittlich um 80°C höher als jene unter Luftatmosphäre. Zusätzlich kann gezeigt werden, dass sich eine Erhöhung der TinuvinKonzentration weder in Luft- noch in Stickstoffatmosphäre auf die Stabilität des PPs unter Temperatureinfluss auswirkt, was an den fast horizontal verlaufenden Ausgleichsgeraden in Abbildung 4-9 zu erkennen ist.

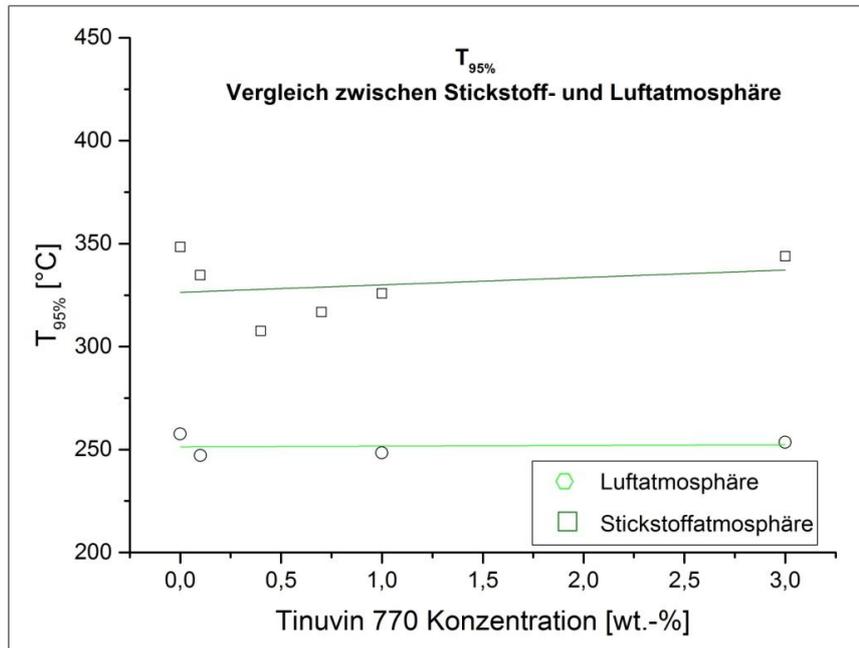


Abbildung 4-9: Temperaturverlauf, bei dem 5% der Probenmasse abgebaut sind - Vergleich zwischen Luft- und Stickstoffatmosphäre - Tinuvin 770

Tabelle 4-11: Temperaturabhängigkeit von PP in Abhängigkeit des Tinuvin 770 Gehaltes unter Luft- und Stickstoffumgebung

Nummer	Additive Gehalt [wt.-%]	$T_{95\%}$ [°C] - Luft	$T_{95\%}$ [°C] - Stickstoff
Extrudiertes PP	0,00	257,54	348,33
T11	0,10	247,10	334,70
T13	0,40	250,00	307,63
T15	0,70	248,48	316,81
T16	1,00	253,56	325,87
T20	3,00	253,56	343,86

4.2.3.2 Chimassorb 2020

Tabelle 4-12 zeigt eine Auflistung der TGA Ergebnisse bei Verwendung des Stabilisators Chimassorb 2020. Es ist hier die Temperatur bei 5% Masseverlust ($T_{95\%}$), in Abhängigkeit der Chimassorb 2020 Konzentration dargestellt. Was auffällt ist, dass die Chimassorbkonzentration keinen Einfluss auf die Eigenschaften unter Temperatureinfluss hat. Die Temperaturen innerhalb der Versuchsreihen verändern sich weder unter Luft- noch unter Stickstoffatmosphäre merklich. Grafisch dargestellt wird das in Abbildung 4-10. Es kann aber

gezeigt werden, dass die thermische Stabilität des PPs unter Lufteinfluss deutlich niedriger ist als in Stickstoffatmosphäre.

Tabelle 4-12: Temperaturabhängigkeit von PP in Abhängigkeit des Chimassorb 2020 Gehaltes unter Luft- und Stickstoffumgebung

Nummer	Additive Gehalt [wt.-%]	T _{95%} [°C] - Luft	T _{95%} [°C] - Stickstoff
Extrudiertes PP	0,00	257,54	348,33
CH21	0,05	259,50	342,52
CH23	0,50		326,92
CH25	0,95		308,78
Ch26	1,40	253,24	322,39
Ch30	3,00	259,68	358,58

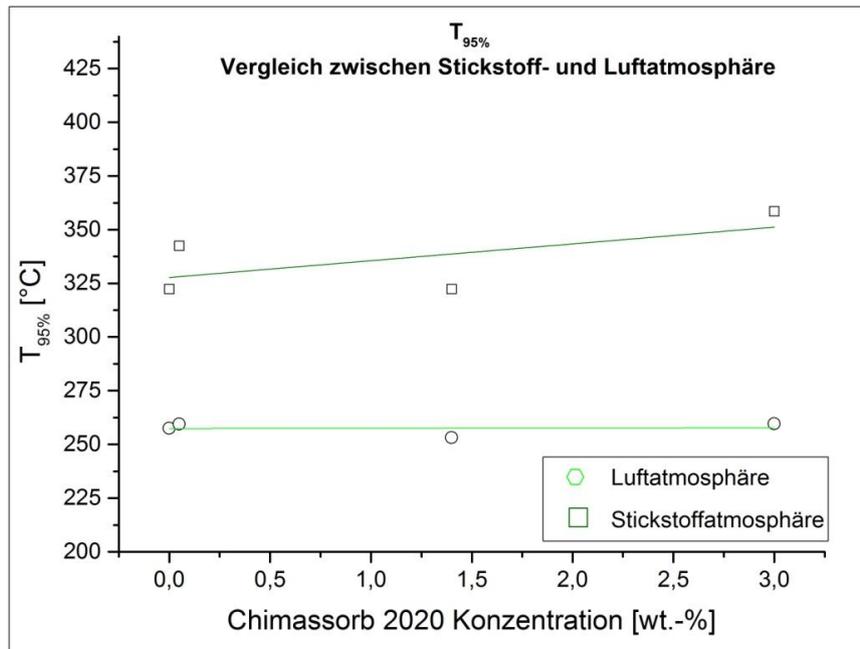


Abbildung 4-10: Temperaturverlauf, bei dem 95% der Probenmasse vorhanden ist - Vergleich zwischen Luft- und Stickstoffatmosphäre - Chimassorb 2020

4.2.3.3 Irganox 1010

In der folgenden Tabelle 4-13 sind die Ergebnisse der TGA-Analyse, bei einer Stabilisierung mit Irganox 1010, aufgelistet. Die Tabelle zeigt T_{95%} unter Luftatmosphäre und unter Stickstoffatmosphäre. Wie man anhand der Tabelle sieht, erhöht sich T_{95%} unter Luftatmosphäre mit zunehmender Irganox 1010 Konzentration. Unter Luftatmosphäre steigt diese Temperatur von 257,54°C bei 0 wt.-% Irganox 1010 auf 300,70°C bei 3 wt.-% beigemengtem Additiv. Man

sieht zusätzlich sehr deutlich, dass unter Luftatmosphäre, $T_{95\%}$ bei 2,5 wt.-% Irganox 1010 über jener mit 3 wt.-% liegt. Eine weitere Erhöhung des Irganox 1010 Gehaltes führt somit zu keiner weiteren Steigerung von $T_{95\%}$. Grafisch dargestellt ist das Ergebnis in Abbildung 4-11.

Unter Stickstoffatmosphäre fällt die Temperatursteigerung etwas geringer aus. Sie erhöht sich von 348,33°C bei 0 wt.-% Irganox auf 382,71°C bei 3 wt.-%. Weiters ist auf Abbildung 4-10 eine große Schwankung von $T_{95\%}$ (unter Stickstoffatmosphäre) zu erkennen. Eine klare Abhängigkeit von der Irganox 1010 Konzentration kann hier also nicht hergestellt werden.

Wie auch schon bei den Ergebnissen zuvor, sieht man die Temperaturdifferenz zwischen Luft- und Stickstoffatmosphäre. Unter Lufteinfluss tritt der Masseverlust ca. 90°C früher ein.

Tabelle 4-13: Temperaturabhängigkeit der Probe in Abhängigkeit des Irganox 1010 Gehaltes unter Luft- und Stickstoffumgebung

Nummer	Irganox 1010 Gehalt [wt.-%]	$T_{95\%}$ [°C] - Luft	$T_{95\%}$ [°C] - Stickstoff
Extrudiertes PP	0,00	257,54	348,33
I1	0,05	263,12	342,50
I2	0,22	276,27	391,97
I3	0,40	278,01	396,66
I4	0,57	274,3	367,38
I6	0,91	290,40	
I7	1,50	293,77	
I9	2,50	303,52	407,55
I10	3,00	300,70	382,71

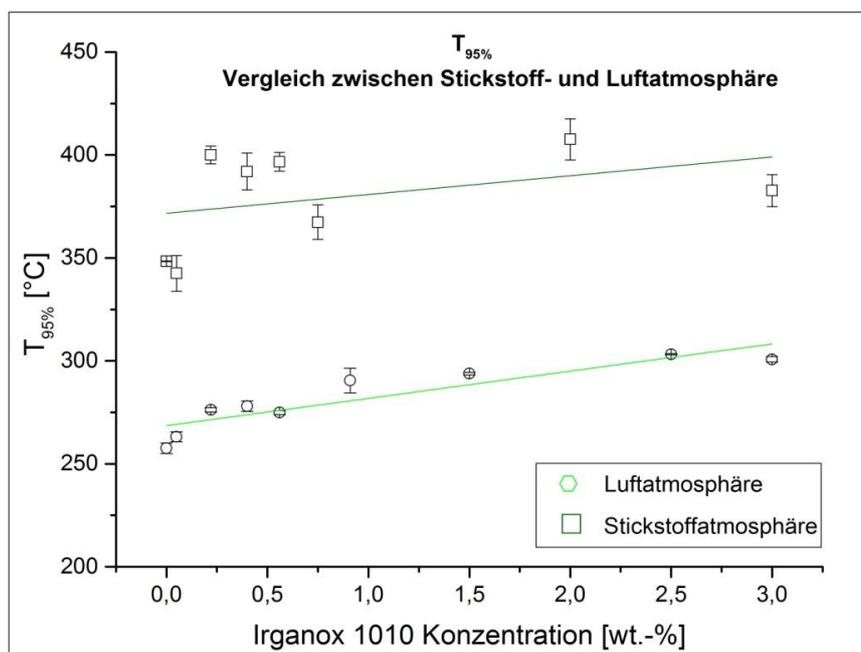


Abbildung 4-11: Temperaturverlauf, bei dem 95% der Probenmasse vorhanden ist - Vergleich zwischen Luft- und Stickstoffatmosphäre - Irganox 1010

4.2.3.4 Irganox 1010 und Tinuvin 770

Im Folgenden (Tabelle 4-14) sind die TGA Ergebnisse der PP Proben, die sowohl mit Irganox 1010 als auch mit Tinuvin 770 stabilisiert sind, dargestellt. $T_{95\%}$ steigt in Luftatmosphäre von 257,54°C auf 304,57°C. In Stickstoffatmosphäre erhöht sich $T_{95\%}$ von 348,33°C auf 385,44°C. Wie auch schon bei den Ergebnissen unter Kapitel 4.2.3.3 sind die Schwankungen von $T_{95\%}$ in Stickstoffatmosphäre groß. Eine klare Abhängigkeit von den Additivkonzentrationen kann daher nicht hergestellt werden.

Wichtig bei diesem Versuch ist der Vergleich zum reinen Irganox und wie sich die zusätzliche Tinuvinkonzentration auf $T_{95\%}$ auswirkt. Das Ergebnis dafür ist in Abbildung 4-12 grafisch dargestellt. Sowohl der Irganoxgehalt als auch der Tinuvingehalt werden dabei von 0 wt.-% auf 3 wt.-% gesteigert. In orange sieht man hier die Ausgleichsgeraden bei einer Kombination der beiden Stabilisatoren Irganox 1010 und Tinuvin 770. Grün zeigt zum Vergleich jene, bei reiner Stabilisierung mit Irganox 1010 alleine. An der Abbildung ist erkennbar, dass sich ab einem gewissen Irganox- bzw. Tinuvinverhältnis, die Kurven in Luftatmosphäre annähern. Das ist, wie man anhand der Tabelle sieht, bei den Proben IT34, IT35 und IT36 der Fall. Bei diesen drei Proben wurde jeweils die gleiche prozentuale Menge Irganox und Tinuvin zugemischt. (12) und (13) beschäftigen sich ebenfalls mit der Kombination von UV-Absorbern und Antioxidantien. Es wird dabei jeweils mit einem Additivgehalt von 0,1 wt.-% Irganox 1010 und Tinuvin 770 gearbeitet. Darin wird gezeigt, dass sich die thermische Stabilität bei diesem Verhältnis sogar erhöht hat.

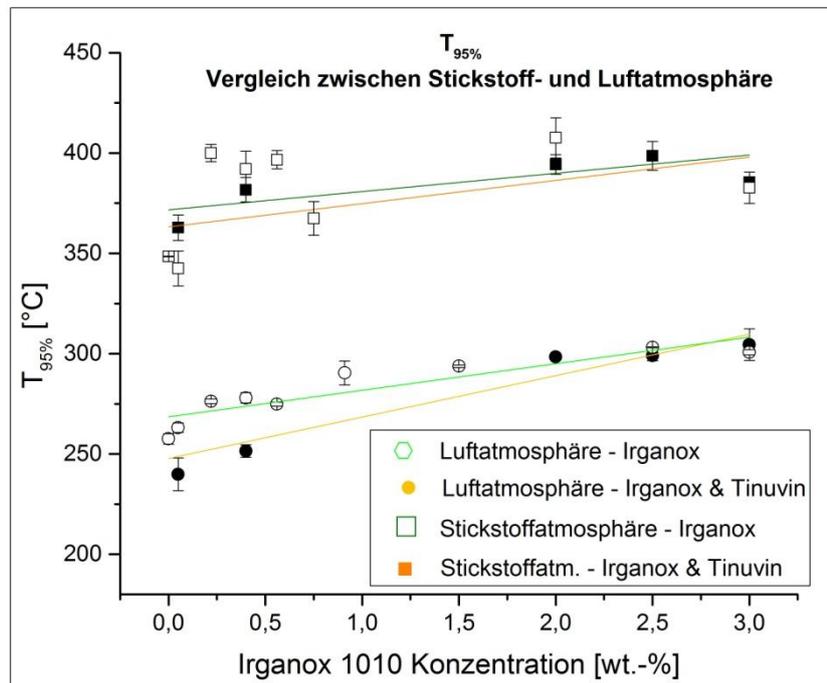


Abbildung 4-12: $T_{95\%}$ bei einer Kombination von Irganox 1010 und Tinuvin 770 - Vergleich zwischen Luft- und Stickstoffatmosphäre; Tinuvingehalt siehe Tabelle 4-14.

Tabelle 4-14: Temperaturabhängigkeit von PP in Abhängigkeit des Irganox 1010 und Tinuvin 770 Gehaltes unter Luft- und Stickstoffumgebung

Nummer	Irganox 1010 Gehalt [wt.-%]	Tinuvin 770 Gehalt [wt.-%]	$T_{95\%}$ [°C] - Luft	$T_{95\%}$ [°C] – Stickst.
Extrudiertes PP	0,00	0,00	257,54	348,33
IT31	0,05	0,10	239,85	362,79
IT33	0,40	1,00	249,86	381,79
IT34	2,00	2,00	298,36	394,35
IT35	2,50	2,50	298,99	398,60
IT36	3,00	3,00	304,57	385,44

Anhand der Tabelle 4-15 und der Abbildung 4-13 wird der oxidative Abbau unter Luftumgebung bei konstant gehaltenem Irganox 1010 Gehalt und steigender TinuvinKonzentration untersucht. Irganox wurde mit 0,4 wt.-% zugemischt, da das die obere Gebrauchsgrenze darstellt. $T_{95\%}$ bei 0 wt.-% Tinuvin liegt bei 278,05°C und sinkt auf 249,86°C bei einem Gehalt von 1 wt.-% Tinuvin 770. Eine steigende TinuvinKonzentration bei konstantem Irganoxgehalt führt daher zu einer linearen Verschlechterung der thermisch-oxidativen Stabilität es PPs. Der Abfall der Kurve ist bedingt durch das ansteigende Tinuvin/Irganox-Verhältnis.

Es fällt aber auf, dass bei einer Kombination von 0,4 wt.-% Irganox und 0,4 wt.-% Tinuvin, $T_{95\%}$ deutlich niedriger ist, als bei einer Stabilisierung mit 0,4 wt.-% Irganox alleine (I3). Das spricht gegen die Ergebnisse in Tabelle 4-14 (hier wurden sowohl Irganox als auch Tinuvin mit unterschiedlichen Konzentrationen kombiniert). Die thermische Stabilität bei einem Verhältnis von 1:1 (Irganox 1010 : Tinuvin 770) sollte demnach zumindest ident zu einer reinen Stabilisierung mit Irganox 1010 bleiben. Aufgrund der Ergebnisse in (12) und (13) war ein anderes Ergebnis zu erwarten.

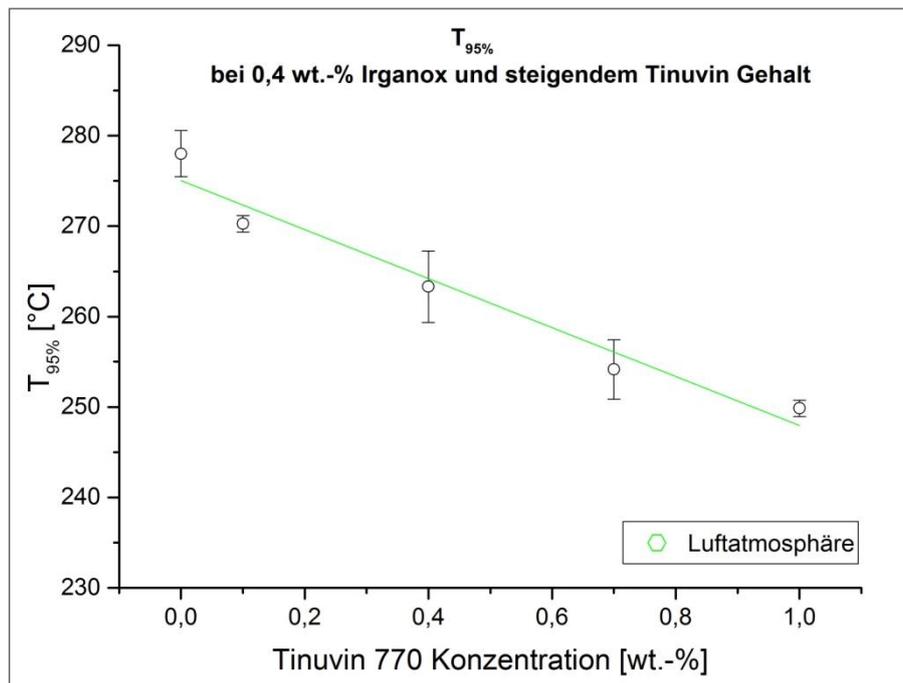


Abbildung 4-13: Temperaturverlauf, bei dem 95% der Probenmasse vorhanden ist – 0,4% Irganox und steigende TinuvinKonzentration

Tabelle 4-15: Temperaturabhängigkeit der Probe bei 0,4% Irganox steigendem Tinuvin 770 Gehalt unter Luftumgebung

Nummer	Irganox 1010 Gehalt [wt.-%]	Tinuvin 770 Gehalt [wt.-%]	$T_{95\%}$ [°C] - Luft
I3	0,4	0,00	278,05
IT37	0,4	0,10	270,27
IT38	0,4	0,40	263,31
IT39	0,4	0,70	254,16
IT33	0,4	1,00	249,86

4.2.4 OIT

4.2.4.1 Tinuvin 770

In Tabelle 4-16 sind die Ergebnisse der OIT Analyse von den PP Proben mit Tinuvin 770 Stabilisierung zu sehen. Der Zusatz von Tinuvin 770 verringert die ohnehin sehr geringe OIT, was ebenfalls in Abbildung 4-14 zu sehen ist. Die Zeit bis zum Abbau des Kunststoffes beträgt jeweils nur wenige Sekunden, sowohl beim reinen PP als auch bei der überstabilisierten Probe mit 3 wt.-% Additivzusatz. Es findet hier keine Stabilisierung gegen thermisch-oxidativen Abbau statt. Für deutlichere Ergebnisse müsste man die Temperatur von 220°C reduzieren und die Versuche damit wiederholen.

Tabelle 4-16: Oxidations-Induktionszeit in Abhängigkeit der Tinuvin 770 Konzentration

Nummer	Tinuvin 770 Konzentration [wt.-%]	Oxidations – Induktionszeit [min]
Extrudiertes PP	0,00	0,77
T11	0,10	0,92
T16	1,00	0,41
T20	3,00	0,41

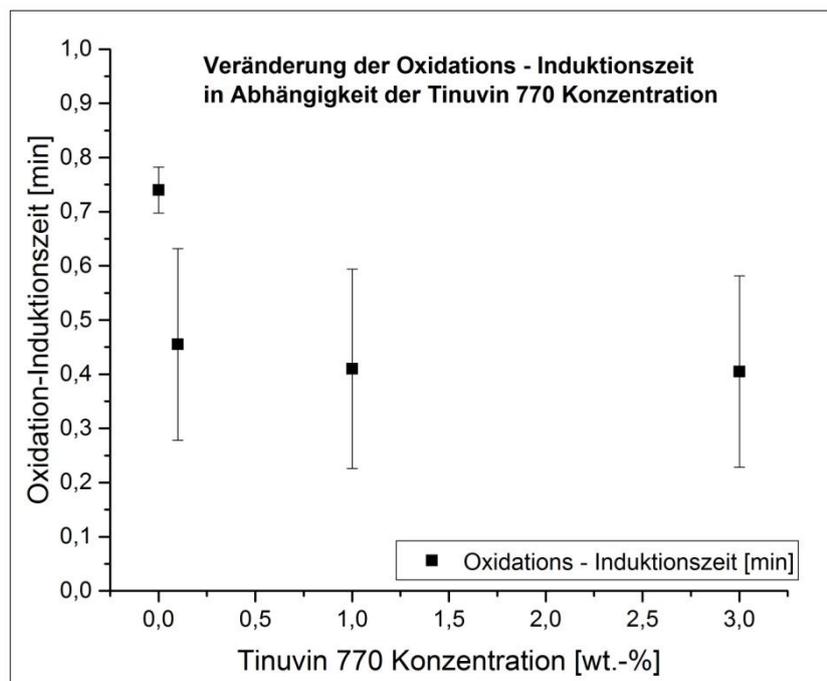


Abbildung 4-14: Oxidations-Induktionszeit in Abhängigkeit der Tinuvin 770 Konzentration

4.2.4.2 Chimassorb 2020

In der Tabelle 4-17 und in Abbildung 4-15 ist die Abhängigkeit der Oxidations – Induktionszeit von der Chimassorb 2020 Konzentration zu sehen. Wie man erkennt, ändert sich die OIT nicht mit steigender Stabilisierung, und es ist somit keine Abhängigkeit von der Additivkonzentration erkennbar. Wie auch schon bei den Ergebnissen mit Tinuvin 770 als Stabilisator ist hier die Temperatur von 220°C zu hoch gewählt. Die Versuche müssen mit einer niedrigeren Temperatur wiederholt werden.

Tabelle 4-17: Oxidations-Induktionszeit in Abhängigkeit der Chimassorb 2020 Konzentration

Nummer	Chimassorb 2020 Konzentration [wt.-%]	Oxidations – Induktionszeit [min]
Extrudiertes PP	0,00	0,77
CH21	0,05	0,33
CH26	1,40	0,35
Ch30	3,00	0,40

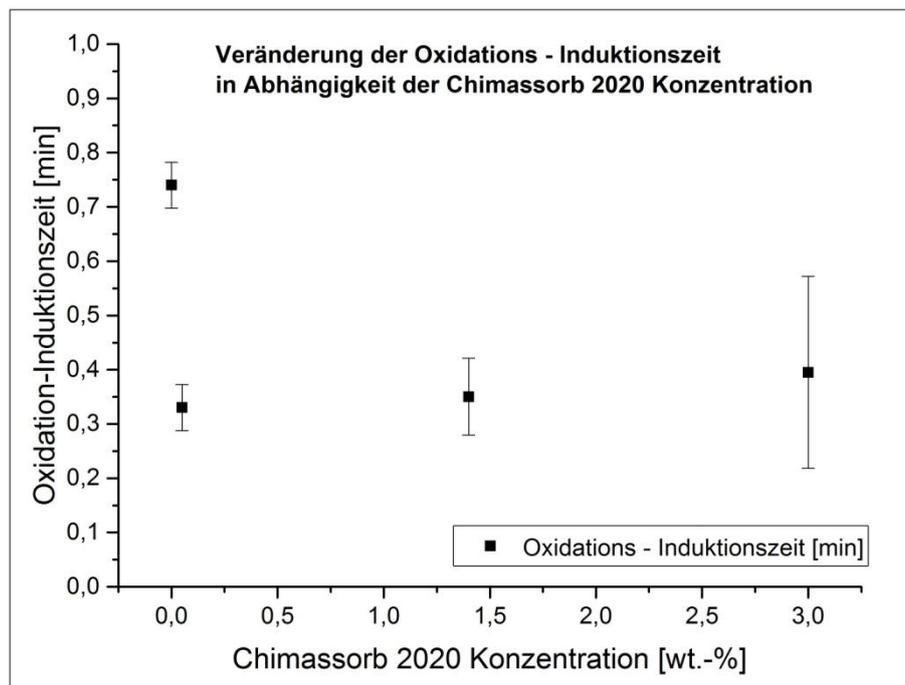


Abbildung 4-15: Oxidations-Induktionszeit in Abhängigkeit der Chimassorb 2020 - Konzentration

4.2.4.3 Irganox 1010

In Tabelle 4-18 ist die Oxidations-Induktionszeit in Bezug auf den Irganox 1010 Gehalt dargestellt. Hier ist eine deutliche lineare Abhängigkeit erkennbar. Bei einem Gehalt von über einem Prozent liegt die OIT schon bei mehr als 1,5 Stunden. Die Ergebnisse bei einer Konzentration von 0 wt.-% bis 0,91 wt.-% sind in Abbildung 4-16 grafisch dargestellt. Die Oxidations-Induktionszeit erhöht sich dabei von 0,74 min auf 50,41 min. Die lineare Abhängigkeit kann mit einer Ausgleichsgeraden (Glg. 4-4) beschrieben werden.

Tabelle 4-18: Oxidations-Induktionszeit in Abhängigkeit der Irganox 1010 Konzentration

Nummer	Additive Gehalt [wt.-%]	Oxidations-Induktionszeit [min]
Extrudiertes PP	0,00	0,77
I1	0,05	2,61
I3	0,40	35,05
I4	0,57	42,62
I5	0,75	50,41
I6	0,91	90,40
I10	3,00	>170

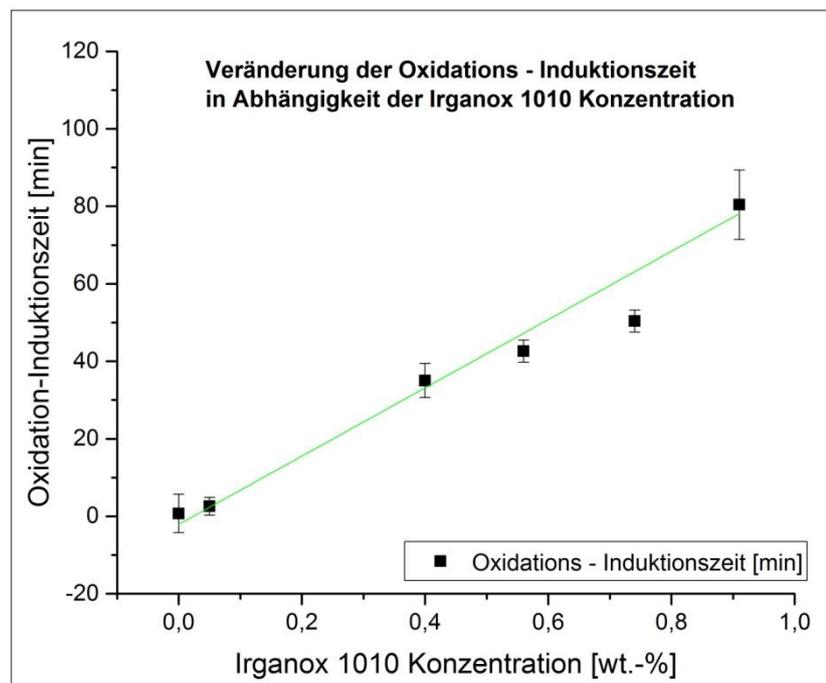


Abbildung 4-16: Oxidations-Induktionsdiagramm in Abhängigkeit der Irganox Konzentration

$$y = 88,08x - 2,0817 \quad (\text{Glg. 4-4})$$

$$R^2 = 0,938 \quad (\text{Glg. 4-4})$$

4.2.4.4 Irganox 1010 und Tinuvin 770

In Tabelle 4-19 ist die Oxidations-Induktionszeit von PP-Proben dargestellt, die mit einer konstanten Menge Irganox 1010 (0,4 wt.-%) und steigender Menge Tinuvin 770 (0,1 wt.-% - 1 wt.-%) versetzt wurden. Hier ist gut erkennbar, dass die Oxidations-Induktionszeit mit zunehmender Tinuvin 770 Menge absinkt, was ebenfalls in Abbildung 4-17 zu sehen ist. Bei einem Tinuvingehalt von 0 wt.-% liegt die Oxidations-Induktionszeit noch bei 35,05 min. Diese sinkt mit steigender Konzentration ab auf 1,61 min bei 0,7 wt.-% beigemengtem Tinuvin. Dadurch wird deutlich, dass die Zumengung des UV Absorbers die Zeit bis zum oxidativen Abbau deutlich verringert. Dieses Ergebnis unterstreicht das TGA Ergebnis.

Was sowohl anhand der Grafik als auch an der Tabelle sofort auffällt ist, dass sich die OIT bis hin zu einem Tinuvinanteil von 1 wt.-% wieder leicht erhöht. Die OIT nimmt ab einem Mischverhältnis Irganox 1010 zu Tinuvin 770 von 0,57 wieder zu. Dieser Anstieg ist aber voraussichtlich darauf zurückzuführen, dass die Temperatur von 220°C zu hoch gewählt ist.

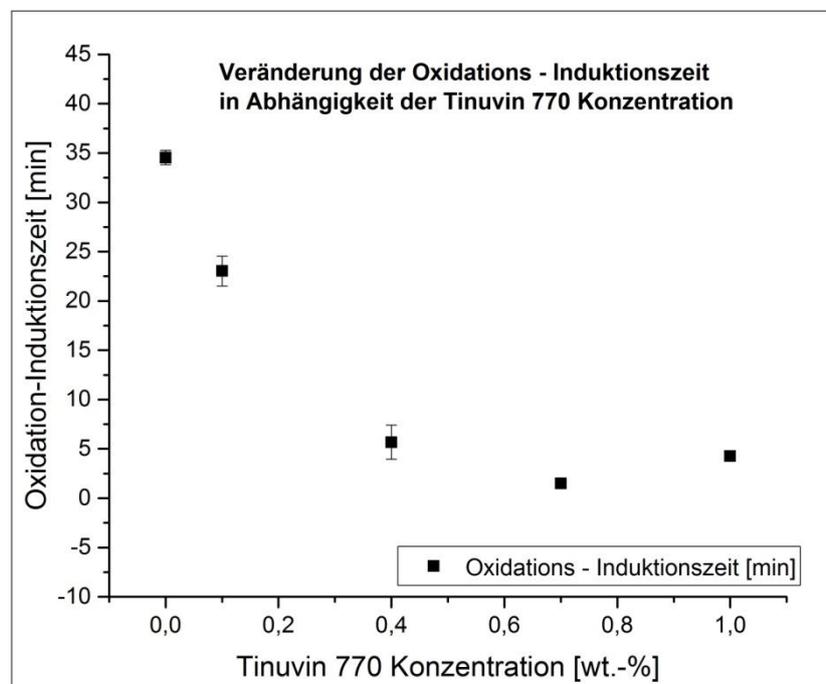


Abbildung 4-17: Oxidations-Induktionszeit in Abhängigkeit der Tinuvin Konzentration und konstantem Irganoxgehalt

Tabelle 4-19: Oxidations-Induktionszeit in Abhängigkeit der Tinuvin Konzentration und konstantem Irganox Gehalt

Nummer	Irganox Konzentration [wt.-%]	Tinuvin Konzentration [wt.-%]	Oxidations - Induktionszeit [min]
I3	0,40	0,00	35,05
IT37	0,40	0,10	24,09
IT38	0,40	0,40	6,90
IT39	0,40	0,70	1,61
IT33	0,40	1,00	4,03

4.2.5 Zugversuchsergebnisse in Abhängigkeit der Additivkonzentration

Für die Zugversuche wurde das 4 Minuten bei 195°C extrudierte und mit Stabilisatoren versehene PP spritzgegossen, um die Zugversuchskörper zu erhalten. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird in den folgenden Diagrammen jeweils nur eine Funktion je Additivgehalt dargestellt. Auf eine Angabe der Standardabweichung wird, aufgrund der geringen Probenmenge (2-3 Zugversuche je Additivkonzentration), verzichtet.

4.2.5.1 Tinuvin 770

Wie Abbildung 4-18 und Tabelle 4-20 zeigen, sind die mechanischen Kennwerte über die variierende Tinuvinkonzentration (0,1 – 3 wt.-%) fast ident. Die einzige Probe, die heraussticht, ist jene mit 3 wt.-% Tinuvin, deren Bruchdehnung und Elastizitätsmodul deutlich unter den anderen liegt.

Tabelle 4-20: Festigkeitswerte bei Verwendung von Tinuvin 770 als Stabilisator

	PP	0,1 wt.-% Tinuvin	1 wt.-% Tinuvin	3 wt.-% Tinuvin	Einheit
Dehnung bei Bruch	912,16	913,38	965,69	797,45	%
Max Spannung σ_{max}	40,80	38,80	42,69	35,57	N/mm ²
Elastizitätsmodul	968,22	859,06	821,89	770,52	N/mm ²

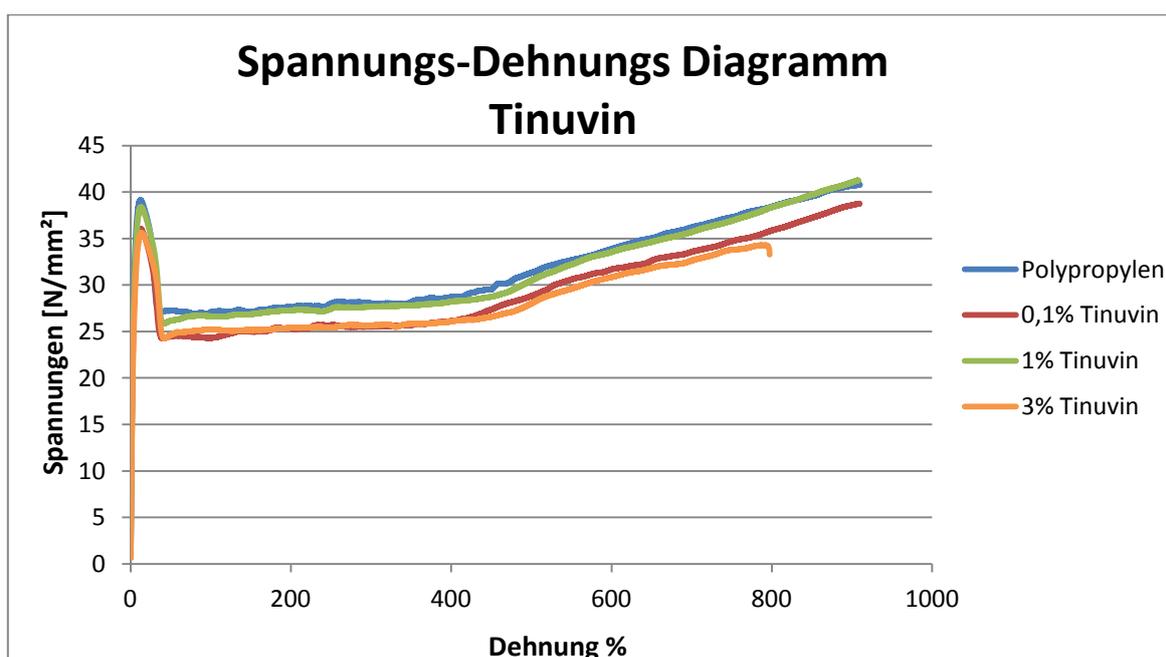


Abbildung 4-18: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von PP mit Tinuvin 770 als Stabilisator

4.2.5.2 Chimassorb 2020

Auf Tabelle 4-21 und Abbildung 4-19 sind die repräsentativen Kennwerte jener Polypropylen Proben dargestellt, die mit dem Additiv Chimassorb 2020 stabilisiert sind. Bei der Bruchdehnung sind keine großen Unterschiede aufgrund der Additivkonzentration erkennbar. Wo aber deutliche Differenzen zu sehen sind, ist der Elastizitätsmodul und die maximale Spannung. Diese beiden Festigkeitswerte sind bei der 0,05 wt.-% und der 1,4 wt.-% Chimassorbprobe deutlich unter den Ergebnissen der anderen beiden Konzentrationen.

Tabelle 4-21: : Festigkeitswerte bei Verwendung von Chimassorb 2020 als Stabilisator

	PP	0,05 wt.-% Chimassorb	1,4 wt.-% Chimassorb	3 wt.-% Chimassorb	Einheit
Dehnung bei Bruch	912,16	921,55	929,13	959,16	%
Max Spannung σ_{max}	40,80	36,74	37,72	39,32	N/mm ²
Elastizitätsmodul	968,22	838,67	876,63	905,36	N/mm ²

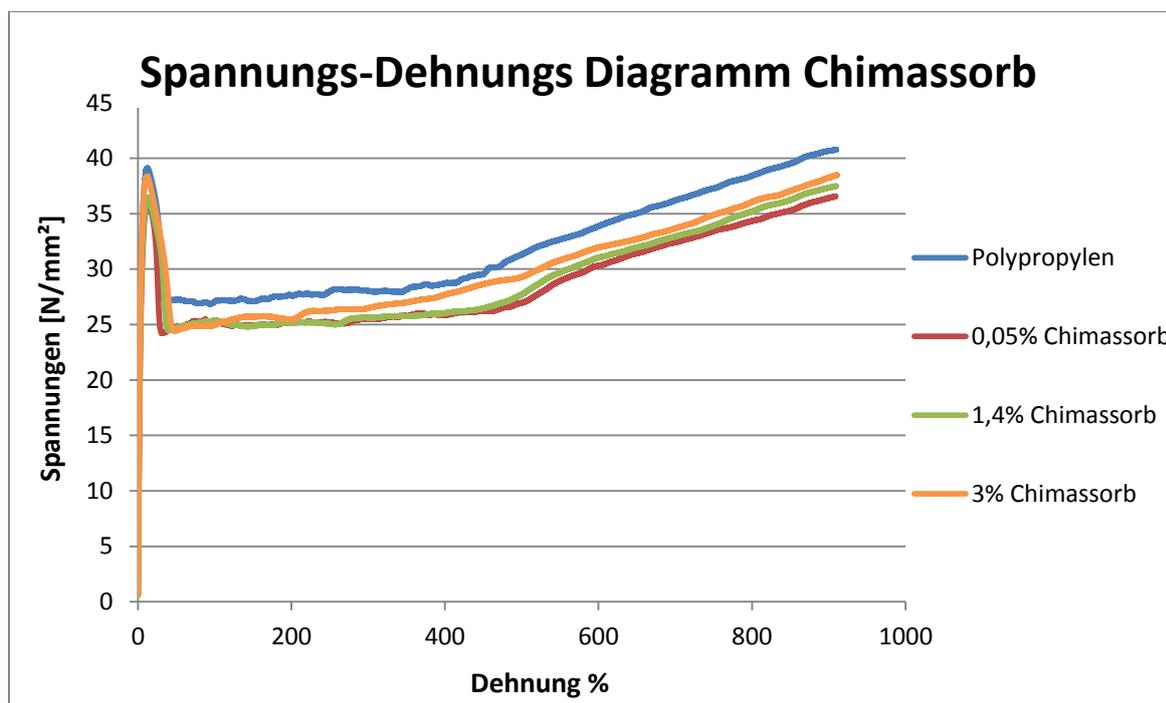


Abbildung 4-19: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von PP mit Chimassorb 2020 als Stabilisator

4.2.5.3 Irganox 1010

Auf Tabelle 4-22 und Abbildung 4-20 sind die Festigkeitswerte der mit Irganox 1010 stabilisierten PP Proben dargestellt. Weder beim Elastizitätsmodul noch bei den maximalen Spannungen sind Unterschiede aufgrund der Additivkonzentration erkennbar. Differenzen treten aber bei der Bruchdehnung auf. Die reine PP Probe weist hierbei die höchste Bruchdehnung auf, gefolgt von jener mit 3 wt.-% Irganox, 0,05 wt.-% Irganox und jener mit 0,4 wt.-% Irganox.

Tabelle 4-22: Festigkeitswerte bei Verwendung von Irganox 1010 als Stabilisator

	PP	0,05 wt.-% Irganox	0,4 wt.-% Irganox	3 wt.-% Irganox	Einheit
Dehnung bei Bruch	912,16	726,51	590,54	771,73	%
Max Spannung σ_{max}	40,80	38,15	37,96	38,09	N/mm ²
Elastizitätsmodul	968,22	995,95	990,16	992,15	N/mm ²

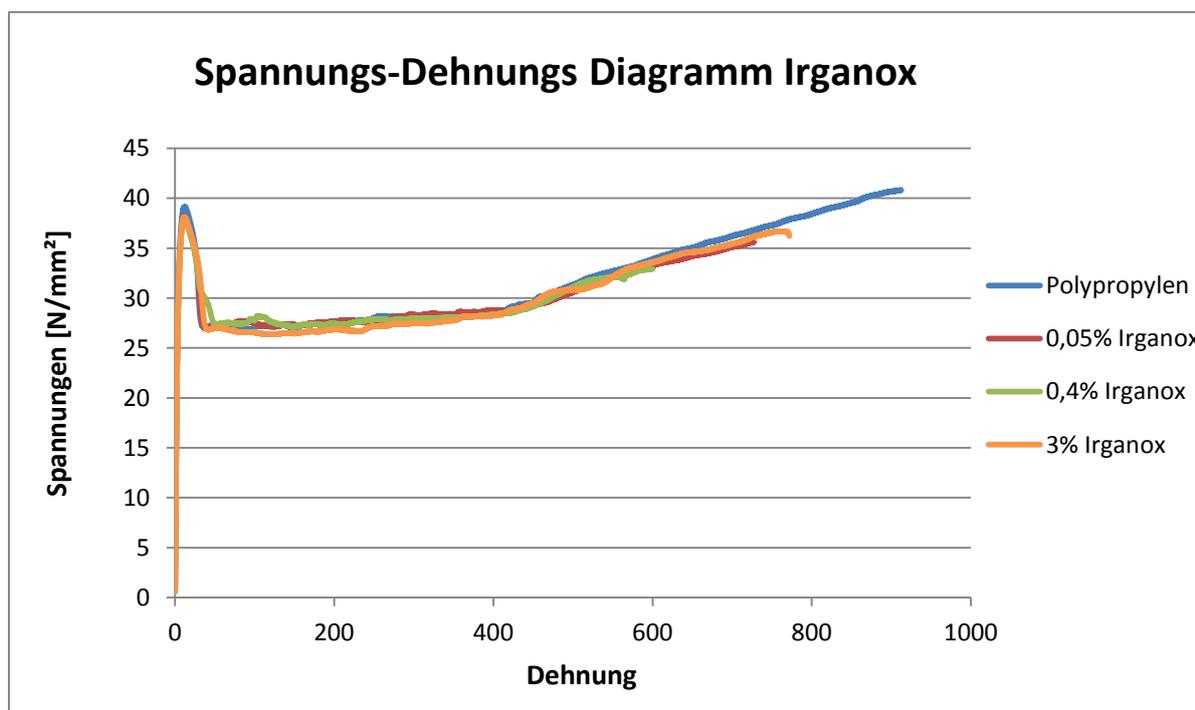


Abbildung 4-20: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von PP mit Irganox 1010 als Stabilisator

4.2.6 Zugversuchsergebnisse in Abhängigkeit der Extrusionszeit

Bei den Proben auf der Heizplatte war eine deutliche Degradierung ersichtlich. Um zu überprüfen welche Auswirkungen eine thermische Degradierung auf die Festigkeit des Materials hat, werden an Proben mit unterschiedlicher Verweilzeit im Extruder Zugversuche durchgeführt. Die Zugversuchsproben werden unmittelbar nach der Extrusion mittels Spritzguss hergestellt. Die Ergebnisse dafür sind in Tabelle 4-23 dargestellt.

Wie man aber anhand der Tabelle sieht, gibt es bis auf eine Ausnahme keine Unterschiede in Abhängigkeit der Extrusionsdauer. Ein Unterschied der anhand der Tabelle ersichtlich ist, ist die Abnahme des E-Moduls von Probe Z1 bis Probe Z16 (Stabilisierung mit 0,4 wt.-% Irganox 1010 mit steigender Extrusionszeit). Bei Erhöhung der Extrusionszeit von 7 Minuten auf 25 Minuten verringert sich dieser von 948,8 N/mm² auf 824,1 N/mm²

Eine Abhängigkeit der mechanischen Festigkeitswerte von einer thermischen Degradierung im Extruder ist bei einer Erhöhung der Tinuvinkonzentration (0,1 wt.-% - 1 wt.-%) nicht ersichtlich, wie in Tabelle 4-23 (Z4-Z15) dargestellt ist.

Tabelle 4-23: Zugversuchsergebnisse in Abhängigkeit der Temperaturbehandlung

Nr.	Bezeichnung	σ_M [MPa]	ϵ_B [%]	E [N/mm ²]
Z1	μ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 - 7min extrudiert	41,32	916,97	948,80
	σ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 - 7min extrudiert	2,06	0,84	1,13
Z2	μ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 - 10min extrudiert	37,84	816,69	929,71
	σ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 - 10min extrudiert	8,28	14,28	8,21
Z3	μ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 - 13min extrudiert	41,69	946,73	823,74
	σ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 - 13min extrudiert	0,74	0,22	0,26
Z13	μ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 - 19min extrudiert	42,79	945,99	836,27
	σ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 - 19min extrudiert	1,65	0,14	0,12
Z16	μ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 - 25min extrudiert	41,07	973,37	824,08
	σ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 - 25min extrudiert	0,83	0,05	0,40
Z4	μ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 & 0,4 wt.-% Tinuvin 770 - 7min extrudiert	40,80	921,76	914,21
	σ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 & 0,4 wt.-% Tinuvin 770 - 7min extrudiert	2,20	3,79	3,30
Z5	μ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 & 0,4 wt.-% Tinuvin 770 - 10min extrudiert	39,79	897,13	945,55
	σ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 & 0,4 wt.-% Tinuvin 770 - 10min extrudiert	2,68	0,75	4,05
Z6	μ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 & 0,4 wt.-% Tinuvin 770 - 13min extrudiert	37,77	887,76	882,09
	σ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 & 0,4 wt.-% Tinuvin 770 - 13min extrudiert	2,96	1,36	6,85
Z7	μ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 & 0,7 wt.-% Tinuvin 770 - 7min extrudiert	39,90	891,02	887,71
	σ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 & 0,7 wt.-% Tinuvin 770 - 7min extrudiert	1,37	2,81	1,60

Nr.	Bezeichnung	σ_M [MPa]	ϵ_B [%]	E [N/mm ²]
Z8	μ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 & 0,7 wt.-% Tinuvin 770 - 10min extrudiert	41,18	935,15	902,69
	σ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 & 0,7 wt.-% Tinuvin 770 - 10min extrudiert	2,39	2,36	8,79
Z9	μ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 & 0,7 wt.-% Tinuvin 770 - 13min extrudiert	42,93	963,98	929,17
	σ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 & 0,7 wt.-% Tinuvin 770 - 13min extrudiert	0,89	2,65	1,04
Z10	μ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 & 1 wt.-% Tinuvin 770 - 7min extrudiert	38,93	866,07	866,55
	σ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 & 1 wt.-% Tinuvin 770 - 7min extrudiert	5,85	8,31	5,43
Z11	μ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 & 1 wt.-% Tinuvin 770 - 10min extrudiert	39,72	881,99	866,90
	σ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 & 1 wt.-% Tinuvin 770 - 10min extrudiert	8,78	6,18	6,96
Z12	μ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 & 1 wt.-% Tinuvin 770 - 13min extrudiert	36,70	831,20	877,16
	σ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 & 1 wt.-% Tinuvin 770 - 13min extrudiert	5,03	7,08	8,25
Z15	μ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 & 1 wt.-% Tinuvin 770 - 19min extrudiert	43,73	972,27	824,06
	σ : 0,4 wt.-% Irganox 1010 & 1 wt.-% Tinuvin 770 - 19min extrudiert	1,72	3,84	4,45

5. Diskussion

Beurteilung der Methoden

Die FTIR Spektroskopie ist eine gute Methode, um einen unbekanntes Additivgehalt in einer Probe zu bestimmen. Aber es dürfen die Grenzen dieser Methode nicht vernachlässigt werden. Ein sehr geringer Gehalt des Additivs ist nicht detektierbar. Unter ca. 0,2 wt.-% sind die charakteristischen Stabilisatorbanden nur schwer vom „Rauschen“ zu unterscheiden. Die Verwendung von Standardreihen und Ausgleichsgeraden zur Bestimmung von Stabilisatorkonzentrationen wird auch in Literatur 25 beschrieben. Dieser Vergleich war nicht so einfach möglich, da für die Auswertung unterschiedliche PP Banden verwendet werden.

Mittels FTIR konnte sowohl der Abbau von Irganox 1010 als auch der Abbau von PP bei konstanter Temperatur (220°C) in Abhängigkeit der Zeit gezeigt werden. Während die Carbonylbande des Irganox 1010 mit anhaltender Wärmebehandlung abnimmt, bilden sich im Zuge des PP Abbaus zwei weitere Carbonylbanden, deren Intensität mit der Zeit weiter zunimmt. Dieser PP Abbau und die sich dabei bildenden Carbonylbanden sind ebenfalls in Literatur (26) mittels FTIR Spektroskopie mit einem gleichen Ergebnis untersucht worden.

Ebenfalls sehr aussagekräftige und gute Ergebnisse mit geringen Standardabweichungen liefern die TGA- und OIT-Messung. Diese Methoden werden in der Arbeit angewendet, um zwei Fragen zu beantworten. Einerseits wird untersucht, wie sich die Temperatur ($T_{95\%}$) und die Zeit (OIT), bei der sich das PP beginnt abzubauen, verändern, bei unterschiedlichen Konzentrationen der verwendeten Additive. Andererseits wird analysiert, wie sich diese Abbautemperatur und -zeit verändern, bei einer Kombination eines HALS und eines Antioxidants. Die Ergebnisse dafür sind in Abbildung 5-1 und Abbildung 5-2 zu sehen. Was die OIT Messung betrifft, war die Temperatur von 220°C für die Irganox 1010 Proben richtig gewählt. Für den Nachgebrauchskunststoff und bei Stabilisierung mit den UV Stabilisatoren Chimassorb 2020 und Tinuvin 770 hingegen müssten die Versuche mit einer geringeren Temperatur wiederholt werden, um bessere Ergebnisse zu erzielen.

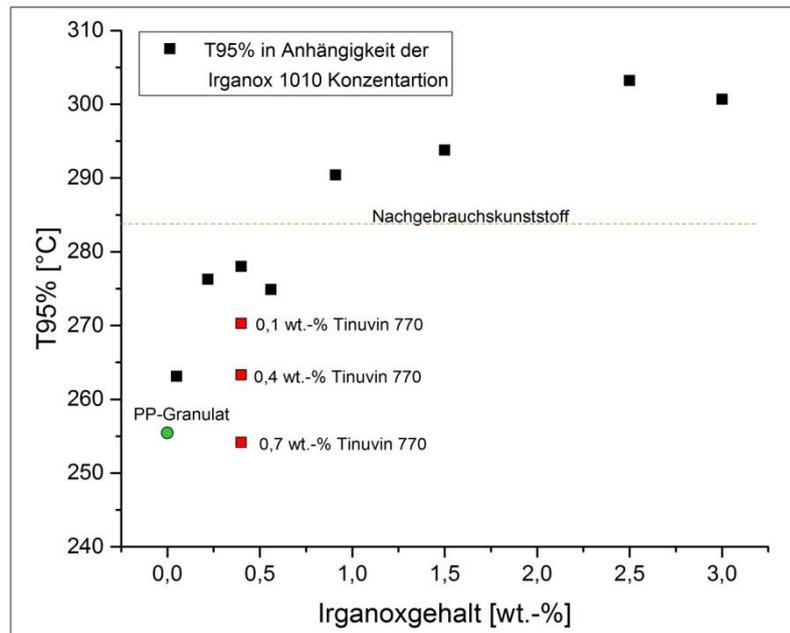


Abbildung 5-1: TGA Ergebnisse zusammengefasst

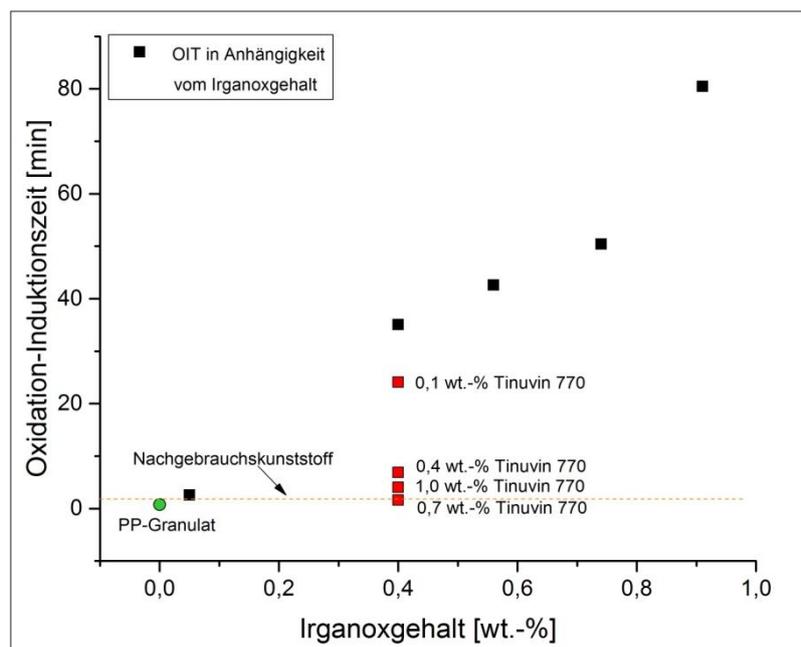


Abbildung 5-2: OIT Ergebnisse zusammengefasst

Beim Zugversuch ist ein leichter Abfall des E-Moduls, für die mit 0,4 wt.-% Irganox stabilisierten Proben, mit steigender Extrusionszeit, zu sehen (Z1, Z2, Z3, Z13, Z16 – In Tabelle 5-2). Diese Methode ist aber nicht dafür geeignet um die Güte der Additive zu beurteilen. Eine Abhängigkeit der mechanischen Werte von der Art und Menge der Stabilisatoren konnte nach einer Extrusionsdauer von 4 Minuten, noch nicht nachgewiesen werden. Hier müsste die

Extrusionsdauer merklich erhöht werden, wie man anhand des vorhin erwähnten Ergebnisses (Tabelle 5-2) sieht.

Als ungeeignet erweist sich die dynamische DSC Messung unter Inertgas Atmosphäre für die durchgeführten Versuche. Mittels DSC kann zwar nachgewiesen werden, dass sich die Schmelzenthalpie und Kristallinität durch den Stabilisatorzusatz erhöht haben gegenüber einem nicht stabilisierten PP, eine Abhängigkeit vom Grad der Stabilisierung ist nicht ersichtlich.

Versuchsergebnisse vom Nachgebrauchskunststoff

Beim Nachgebrauchskunststoff handelt es sich um eine Mischung aus PP und PE ohne eine Angabe von Mischungsverhältnissen. Diese Tatsache erschwert die Interpretation der TGA Ergebnisse. Die deutlich höhere $T_{95\%}$ des Nachgebrauchskunststoffes gegenüber dem PP kann somit auf zwei Gründe zurückgeführt werden. Der erste Grund ist der Zusatz von PE, das eine höhere thermische Beständigkeit aufweist als PP. Als zweites darf ein Zusatz von Oxidationsstabilisatoren nicht vernachlässigt werden, die, wie man an Irganox 1010 sieht, die thermische Beständigkeit merklich erhöhen (siehe auch TGA und OIT Ergebnisse in Abbildung 5-1 und Abbildung 5-2).

Weiters kann davon ausgegangen werden, dass es während der vorhergegangenen Nutzung in irgendeiner Form zu einer Schädigung des Materials gekommen ist. Beim Vergleich der Zugversuchsergebnisse, vom PP Granulat und dem Nachgebrauchskunststoff fällt auf, dass die mechanischen Eigenschaften sehr unterschiedlich sind. Der E-Modul, die Bruchdehnung und die maximale Spannung sind beim Nachgebrauchskunststoff sehr viel geringer. In Tabelle 5-1 ist jeweils der E-Modul zum Vergleich dargestellt.

Tabelle 5-1: Vergleich PP Granulat und Nachgebrauchskunststoff

Nummer	Bezeichnung	E-Modul [N/mm ²]
Z40	PP Granulat	839,83
Z41	Nachgebrauchskunststoff	463,74

Tabelle 5-2: E-Modul in Abhängigkeit der Extrusionsdauer

Nummer	Bezeichnung	E-Modul [N/mm ²]
Z1	0,4 wt.-% Irganox 1010 Extrusionsdauer: 7 min	948,80
Z2	0,4 wt.-% Irganox 1010 Extrusionsdauer: 10 min	929,71

Nummer	Bezeichnung	E-Modul [N/mm ²]
Z3	0,4 wt.-% Irganox 1010 Extrusionsdauer: 13 min	823,74
Z13	0,4 wt.-% Irganox 1010 Extrusionsdauer: 19 min	836,27
Z16	0,4 wt.-% Irganox 1010 Extrusionsdauer: 25 min	824,08

Ein Vergleich zwischen der E-Modul-Differenz in Tabelle 5-1 und der E-Modulabnahme, dargestellt in Tabelle 5-2 (E-Modul in Abhängigkeit der Extrusionsdauer bei 195°C), zeigt, dass Oxidationsstabilisatoren der Abnahme des E-Moduls gut entgegenwirken. Der E-Modul nach 25 Minuten unter 195°C im Extruder (Z16 in Tabelle 5-2) ist nämlich um einiges höher als jener des Nachgebrauchskunststoffes. Mit diesem Wissen kann davon ausgegangen werden, dass die schlechten mechanischen Eigenschaften des Nachgebrauchskunststoffes hauptsächlich auf das PE zurückzuführen sind. Um den Nachgebrauchskunststoff in weiterer Folge besser charakterisieren zu können, müssen noch weitere OIT Messungen mit verringerter Temperatur durchgeführt werden, um signifikante Unterschiede zu erhalten.

Beurteilung der Additive

Die Entfernung der Grundstabilisierung des PP Granulats hat kaum Auswirkungen auf T_{95%} und die Oxidations-Induktions-Zeit (siehe Tabelle 5-3). Daher kann davon ausgegangen werden, dass diese Grundstabilisierung die weiteren Ergebnisse in Anhängigkeit der Additivkonzentration nicht verfälscht.

Tabelle 5-3: Vergleich PP Granulat mit unstabiliertem PP

Bezeichnung	OIT [min]	T _{95%} in Luftatmosphäre [°C]
PP Granulat	0,74	255,44
Unstabiliertes PP	0,54	253,29

Sehr deutlich fällt der Unterschied bei den Ergebnissen aus, wenn man den Oxidationsstabilisator Irganox 1010 mit den beiden UV-Absorbern Tinuvin 770 und Chimassorb 2020 vergleicht. Wie zu erwarten war, hat sowohl Tinuvin 770 als auch Chimassorb 2020 (beides UV-Stabilisatoren) keine stabilisierende Wirkung gegen thermo-oxidative Beanspruchung. Bei einem Zusatz von Irganox 1010 sieht man anhand der TGA- und OIT Ergebnisse (dargestellt in Abbildung 5-1 und Abbildung 5-2) hingegen eine deutliche

Steigerung der thermischen Beständigkeit mit zunehmendem Additivgehalt. Die Steigung der Ausgleichsgeraden der OIT-Messung, in Abhängigkeit des Irganoxgehaltes, ist um einiges geringer als die, die in (24) angegeben ist. Ein Grund dafür könnte eine schlechte Verteilung der Additive aufgrund des unterschiedlichen Schüttgewicht vom PP Granulat und dem Irganox 1010 Pulver sein. Eine Lösung dafür wäre, dass man das PP Granulat vor der Extrusion mahlt.

Zusammengefasst kann eine Stabilisierung mit Irganox 1010 für Anwendungen unter Temperatur- und Sauerstoffeinwirkung empfohlen werden.

Eine Kombination eines HALS und eines Antioxidants wirkt sich auf die thermische Beständigkeit insofern aus, als dass sowohl $T_{95\%}$ unter Luftatmosphäre als auch die OIT deutlich absinken mit steigendem Tinuvin 770 Gehalt. Bei einem Irganox/Tinuvin Verhältnis von 1 (aber < 4wt.-% je Stabilisator) unterscheidet sich $T_{95\%}$ kaum von jenem Ergebnis bei Stabilisierung mit Irganox 1010 alleine (siehe Abbildung 5-3 rote Kreise). (12) und (13) beschäftigen sich ebenfalls mit der Kombination von UV-Absorbern und Antioxidantien. Es wird dabei jeweils mit einem Additivgehalt von 0,1 wt.-% gearbeitet. Darin wird gezeigt, dass sich die thermische Stabilität bei dieser mengenmäßigen Kombination (Irganox/Tinuvin-Verhältnis von 1) sogar leicht erhöht hat. In Folge wären hier noch weitere Untersuchungen mit einem Irganox/Tinuvin Verhältnis von 1 und variierenden Additivkonzentrationen nötig.

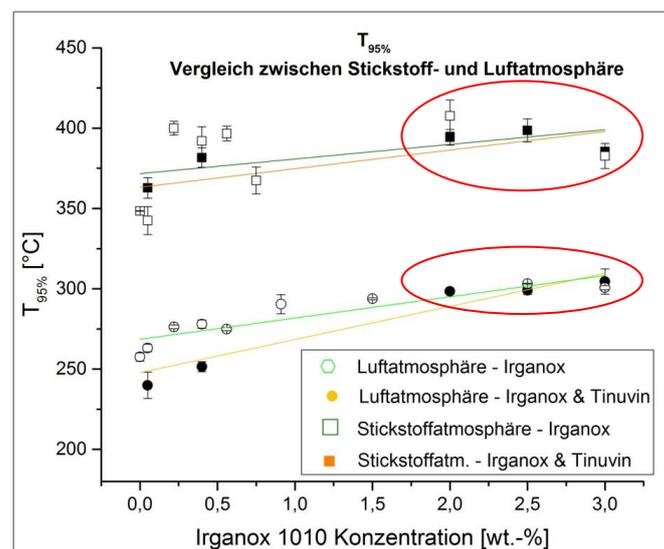


Abbildung 5-3: $T_{95\%}$ bei einer Stabilisierung mit Irganox alleine (grün) und einer Kombination von Irganox und Tinuvin (orange)

6. Schlussfolgerung

Das Ziel der Diplomarbeit war es, den Nachgebrauchskunststoff der Firma Kruschitz GmbH zu charakterisieren, die Auswirkungen des Oxidationsstabilisators Irganox 1010 und der beiden HALS Tinuvin 770 und Chimassorb 2020 auf die thermisch-oxidative Beständigkeit des PPs zu untersuchen und den Nachgebrauchskunststoff mittels Variation der Additivkonzentration und der Extrusionsdauer nachzustellen.

- Beim Nachgebrauchskunststoff handelt es sich um einen Blend aus PE und PP mit unbekannter Zusammensetzung.
- Die mechanischen Kennwerte vom Nachgebrauchskunststoff sind ca. um die Hälfte geringer als jene des PP Granulates (unbearbeitetes Material von der Firma Kruschitz GmbH)
- OIT und $T_{95\%}$ des Nachgebrauchskunststoffes sind, bedingt durch die bessere thermische Beständigkeit des PEs gegenüber dem PP, höher.
- Es kann für alle drei verwendeten Additive eine linear ansteigende Ausgleichgerade (Standardreihe) mittels FTIR Spektroskopie aufgestellt werden, die ab einem Stabilisatorgehalt von 0,22 wt.-% verwendet werden kann.
- Mittels FTIR-Spektroskopie sind Stabilisatoren unter 0,05 wt.-% nicht deutlich nachweisbar.
- Die dynamische DSC-Messung unter Inertgasatmosphäre ist für diese Art der Charakterisierung von PP Proben nicht geeignet.
- Mittels TGA- und OIT-Messung wird die stabilisierende Wirkung gegen thermisch-oxidativen Abbau von Irganox 1010 nachgewiesen
- $T_{95\%}$ steigt linear mit steigendem Irganox 1010 Gehalt in Luftatmosphäre an.
- Bei einer Stabilisierung mit Tinuvin 770 und Chimassorb 2020 (beides UV Stabilisatoren) kann weder mit TGA- noch mit OIT-Messungen eine Veränderung der thermischen Beständigkeit bei steigendem Stabilisatorgehalt im PP nachgewiesen werden.
- Die TGA Messung unter Luftatmosphäre zeigt, dass bei einer Kombination von Irganox 1010 (0,4 wt.-%) und Tinuvin 770, $T_{95\%}$ linear mit steigendem Tinuvin 770 Gehalt (0,1-1 wt.-%) absinkt.
- Anhand der OIT Messung kann gezeigt werden, dass eine Kombination von 0,4 wt.-% Irganox 1010 und Tinuvin 770 einen Abfall der Oxidations-Induktionszeit, bis zu einem Tinuvingehalt von 0,7 wt.-%, bewirkt. Danach ist ein leichter Anstieg ersichtlich (über 0,7 wt.-% Tinuvin 770).

- Sowohl der Abbau des PPs als auch jener des Irganox 1010, kann mittels FTIR Spektroskopie beobachtet werden.
- Bei 0,4 wt.-% Irganox 1010 Zusatz und 25 Minuten im Extruder (übliche Verweilzeit beträgt 4 min) bei 195°C, haben sich die Festigkeitseigenschaften kaum verschlechtert.
- Die Nachstellung des Nachgebrauchskunststoffes gestaltete sich schwierig, da sowohl die mechanischen als auch die thermisch-oxidativen Eigenschaften sehr stark vom unbekanntem PE-Anteil beeinflusst werden.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Gesamte Kunststoffabfallwiederaufbereitung und -wiedergewinnung zwischen 2006-2011 (1)	
S10.....	1
Abbildung 2-1: Kunststoffbedarf in Europa (1) - Seite 8.....	3
Abbildung 2-2: Festigkeit und Dehnung von a) amorphen und b) teilkristallinen Thermoplasten (6) Seite 256.....	8
Abbildung 2-3: Spannungs-Dehnungskurve von teilkristallinen Thermoplasten bei unterschiedlichen Temperaturen bzw. Dehngeschwindigkeiten (2) – Seite 62.....	9
Abbildung 2-4: Kettenreaktion beim Abbau von Kunststoffen (2) – Seite 111.....	11
Abbildung 2-5: Anwendungsbereiche der sekundären und primären Antioxidantien(10).....	13
Abbildung 2-6: Stabilisationsreaktion der Sekundären Antioxidantien (7) - Seite 28.....	13
Abbildung 2-7: Tautomerie in UV Absorbern (7) – Seite 31.....	15
Abbildung 2-8: Chemischer Aufbau von sterisch gehinderten Aminen (2) – Seite 118.....	16
Abbildung 2-9: Versprödungszeit von PP in Kombination mit verschiedenen Additiven.....	18
Abbildung 2-10: Struktur von Chimassorb 2020 (14).....	19
Abbildung 2-11: Struktur von Tinuvin 770(15).....	21
Abbildung 2-12: Chemische Formel für Irganox 1010 (16).....	23
Abbildung 2-13: charakteristische Aufheizkurve eines teilkristallinen Polymers (17).....	24
Abbildung 2-14: Schmelzpeak von PP.....	25
Abbildung 2-15: Kurve OIT Messung (19).....	26
Abbildung 2-16: Auswertung einer typischen Messkurve mit einstufiger Massenabnahme nach DIN EN ISO 11358 (20).....	28
Abbildung 2-17: Auswertung der TGA Kurve.....	29
Abbildung 2-18: Michelson Interferometer (21).....	29
Abbildung 2-19: Transmissionsbande vom extrudierten PP.....	31
Abbildung 2-20: Spannungs-Dehnungs-Kurven von Kunststoffen (22).....	32
Abbildung 2-21: Zugversuchsproben.....	33
Abbildung 2-22: PP mit 1 wt.-% Irganox 1010; a) vor- b) nach 7 Tagen c) nach 2 Monaten unter natürlichem Wettereinfluss (26).....	35
Abbildung 4-1: Vergleich PP Granulat und Nachgebrauchskunststoff.....	43
Abbildung 4-2: Veränderung ATinuvin/APP in Abhängigkeit der zugemischten Additivkonzentration.....	45
Abbildung 4-3: Veränderung des Chimassorbanteils in Abhängigkeit der zugemischten Additiv Konzentration .	46
Abbildung 4-4: Veränderung des Irganoxanteils in Abhängigkeit der zugemischten Additiv Konzentration.....	47
Abbildung 4-5: Chemische Veränderung während einer Oxidation – PP + 0,4% Irganox.....	48
Abbildung 4-6: Verlauf der Schmelzenthalpie (Kristallinität) in Abhängigkeit der Chimassorb 2020 Konzentration	49

Abbildung 4-7: Verlauf der Schmelzenthalpie (Kristallinität) in Abhängigkeit der Tinuvin 770 Konzentration.....	50
Abbildung 4-8: Verlauf der Schmelzenthalpie (Kristallinität) in Abhängigkeit der Irganox 1010 Konzentration ..	52
Abbildung 4-9: Temperaturverlauf, bei dem 5% der Probenmasse abgebaut sind - Vergleich zwischen Luft- und Stickstoffatmosphäre – Tinuvin 770.....	53
Abbildung 4-10: Temperaturverlauf, bei dem 95% der Probenmasse vorhanden ist - Vergleich zwischen Luft- und Stickstoffatmosphäre – Chimassorb 2020.....	54
Abbildung 4-11: Temperaturverlauf, bei dem 95% der Probenmasse vorhanden ist - Vergleich zwischen Luft- und Stickstoffatmosphäre – Irganox 1010	55
Abbildung 4-12: T _{95%} bei einer Kombination von Irganox 1010 und Tinuvin 770 - Vergleich zwischen Luft- und Stickstoffatmosphäre	57
Abbildung 4-13: Temperaturverlauf, bei dem 95% der Probenmasse vorhanden ist – 0,4% Irganox und steigende TinuvinKonzentration	58
Abbildung 4-14: Oxidations-Induktionszeit in Abhängigkeit der Tinuvin 770 Konzentration.....	59
Abbildung 4-15: Oxidations-Induktionszeit in Abhängigkeit der Chimassorb 2020 - Konzentration	60
Abbildung 4-16: Oxidations-Induktionsdiagramm in Abhängigkeit der Irganox Konzentration	61
Abbildung 4-17: Oxidations-Induktionszeit in Abhängigkeit der Tinuvin Konzentration und konstantem Irganoxgehalt.....	62
Abbildung 4-18: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von PP mit Tinuvin 770 als Stabilisator.....	64
Abbildung 4-19: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von PP mit Chimassorb 2020 als Stabilisator.....	65
Abbildung 4-20: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von PP mit Irganox 1010 als Stabilisator	66
Abbildung 5-1: TGA Ergebnisse zusammengefasst	70
Abbildung 5-2: OIT Ergebnisse zusammengefasst	70
Abbildung 5-3: T _{95%} bei einer Stabilisierung mit Irganox alleine (grün) und einer Kombination von Irganox und Tinuvin (orange)	73

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 2-1: Eigenschaften Chimassorb 2020 (14)</i>	20
<i>Tabelle 2-2: Eigenschaften Tinuvin (15)</i>	22
<i>Tabelle 2-3: Eigenschaften von Irganox 1010 (16)</i>	23
<i>Tabelle 3-1: Proben mit variierender Additivkonzentration</i>	38
<i>Tabelle 3-2: Proben mit variierender Extrusionsdauer</i>	40
<i>Tabelle 4-1: Vergleich der Zugversuchsergebnisse – PP Granulat & Nachgebrauchskunststoff</i>	41
<i>Tabelle 4-2: Schmelzenthalpie und Kristallinität im Vergleich – PP und Nachgebrauchskunststoff</i>	42
<i>Tabelle 4-3: Temperaturbeständigkeit des Nachgebrauchskunststoffes im Vergleich zu PP</i>	42
<i>Tabelle 4-4: Oxidations-Induktionszeit im Vergleich – PP und Nachgebrauchskunststoff</i>	43
<i>Tabelle 4-5: Mittels FTIR ermittelter Additivanteil in Abhängigkeit der Tinuvin Konzentration</i>	45
<i>Tabelle 4-6: Mittels FTIR ermittelter Additivanteil in Abhängigkeit der Tinuvin Konzentration</i>	46
<i>Tabelle 4-7: Mittels FTIR ermittelter Additivanteil in Abhängigkeit der Irganox 1010 Konzentration</i>	47
<i>Tabelle 4-8: Schmelzenthalpie und Kristallinität in Abhängigkeit der Chimassorb 2020 Konzentration</i>	50
<i>Tabelle 4-9: Schmelzenthalpie und Kristallinität in Abhängigkeit der Tinuvin 770 Konzentration</i>	51
<i>Tabelle 4-10: Schmelzenthalpie und Kristallinität in Abhängigkeit der Irganox 1010 -Konzentration</i>	51
<i>Tabelle 4-11: Temperaturabhängigkeit von PP in Abhängigkeit des Tinuvin 770 Gehaltes unter Luft- und Stickstoffumgebung</i>	53
<i>Tabelle 4-12: Temperaturabhängigkeit von PP in Abhängigkeit des Chimassorb 2020 Gehaltes unter Luft- und Stickstoffumgebung</i>	54
<i>Tabelle 4-13: Temperaturabhängigkeit der Probe in Abhängigkeit des Irganox 1010 Gehaltes unter Luft- und Stickstoffumgebung</i>	55
<i>Tabelle 4-14: Temperaturabhängigkeit von PP in Abhängigkeit des Irganox 1010 und Tinuvin 770 Gehaltes unter Luft- und Stickstoffumgebung</i>	57
<i>Tabelle 4-15: Temperaturabhängigkeit der Probe bei 0,4% Irganox steigendem Tinuvin 770 Gehalt unter Luftumgebung</i>	58
<i>Tabelle 4-16: Oxidations-Induktionszeit in Abhängigkeit der Tinuvin 770 Konzentration</i>	59
<i>Tabelle 4-17: Oxidations-Induktionszeit in Abhängigkeit der Chimassorb 2020 Konzentration</i>	60
<i>Tabelle 4-18: Oxidations-Induktionszeit in Abhängigkeit der Irganox 1010 Konzentration</i>	61
<i>Tabelle 4-19: Oxidations-Induktionszeit in Abhängigkeit der Tinuvin Konzentration und konstantem Irganox Gehalt</i>	63
<i>Tabelle 4-20: Festigkeitswerte bei Verwendung von Tinuvin 770 als Stabilisator</i>	64
<i>Tabelle 4-21: : Festigkeitswerte bei Verwendung von Chimassorb 2020 als Stabilisator</i>	65
<i>Tabelle 4-22: Festigkeitswerte bei Verwendung von Irganox 1010 als Stabilisator</i>	66
<i>Tabelle 4-23: Zugversuchsergebnisse in Abhängigkeit der Temperaturbehandlung</i>	67

<i>Tabelle 5-1: Vergleich PP Granulat und Nachgebrauchskunststoff.....</i>	<i>71</i>
<i>Tabelle 5-2: E-Modul in Abhängigkeit der Extrusionsdauer</i>	<i>71</i>
<i>Tabelle 5-3: Vergleich PP Granulat mit unstabilisiertem PP.....</i>	<i>72</i>

Literaturverzeichnis

1. **Plastics Europe - Association of Plastics Manufacturers.** *Plastic - the Facts 2012.* s.l. : Plastics Europe, 2012.
2. **M. Bonnet.** *Kunststofftechnik - Grundlagen, Verarbeitung, Werkstoffauswahl und Fallbeispiele.* Wiesbaden : Springer Vieweg, 2009.
3. **Kunststoffe.de.** [Online] [Cited: 26 August 2015.]
<https://www.kunststoffe.de/themen/basics/standardthermoplaste/polypropylen-pp/artikel/polypropylen-pp-644901>.
4. **H.-J. Bargel; P. Chardinal; H. Hilbrans; G. Schulze; G. Wurzel.** *Kunststoffe. Werkstoffkunde.* Düsseldorf : VDI-Verlag GmbH, 1983, pp. 285-286.
5. **E. Hornbogen.** *Werkstoffe - Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen.* Heidelberg : Springer-Verlag, 1994.
6. **W. Weißbach.** *Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung.* Wiesbaden : Vieweg, 1994.
7. **G. Kaiser; S. Schmölder.** Prüfung der Altersbeständigkeit von Kunststoffen mit thermischer Analyse (pp 26-29). [book auth.] Heitzel A., Knorra U. and Pudenz. *Leightweight Design - Fachzeitschrift für den Leichbau (Volume 5).* s.l. : Springer Automotive Media, 2012, pp. 26-29.
8. **C. Maier; T. Haber.** *Polypropylene - The Definitive User's Guide and Databook.* [book auth.] Theresa Haber Clive Maier. *A Volume in Plastics Design Library.* Unbekannt : Elsevier Inc, April 1998, pp. 27-34.
9. **P. Eyerer; T. Hirth; P. Elsner.** *Polymer Engineering - Technologien und Praxis.* Berlin Heidelberg : Springer- Verlag, 2008.
10. **Ampacet - Managing the Elements of Success.** Technical Service Report. [Online] [Cited: 2015 Juli 13.] <http://www.ampacet.com/usersimage/File/tutorials/Antioxidants.pdf>.
11. **Zweifel, H.** *Plastics Additives Handbook, 5th ed.* . München : Hanser Publications, 2001.
12. **F.-J. Rabek .** *Photostabilization of Polymers - Principles and Applications.* London : Elsevier Science Publishers LTD, 1990.
13. **N.-S. Allen, M. Edge.** *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilisation.* London : Elsevier Science Publishers LTD, 1992.
14. **D-BASF - The Chemical Company.** *Technical Information (Chimassorb 2020).* November 2010.

15. **D-BASF - The Technical Company.** *Technical Information (Tinuvin 770)*. November 2010.
16. **D-BASF - The Chemical Company.** *Technical Information (Irganox 1010)*. September 2010.
17. **Chemgapedia.de.** [Online] 2015. [Cited: 02 07 2015.]
http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/9/mac/polymere_werkstoff/molekulare_ordnung/glastemperatur/glastemperatur.vlu/Page/vsc/de/ch/9/mac/polymere_werkstoff/molekulare_ordnung/glastemperatur/dsc.vscml.html.
18. **C. Longo; M. Savaris; M. Zeni; R.-N. Brandalise; A.-M. Coulon Grisa.** Degradation study of polypropylene (PP) and bioriented polypropylene (BOPP) in environment. *Materials Research (Vol. 14 No. 4)*. Sao Carlos : s.n., 2011.
19. **DIN - Deutsches Institut für Normung.** DIN EN ISO 11357-6. Berlin : Beuth Verlag GmbH, 04/2013.
20. **Uni Erlangen - Leseprobe.** Uni-Erlangen Publikationen. [Online] [Cited: 10 Juli 2015.]
http://www.lkt.uni-erlangen.de/publikationen/buecher/Leseprobe_ptak.pdf.
21. **C.-A. Rice.** *Jet - FTIR Spectroscopy of Biomolecular Model Systems*. Göttingen : Cuvillier Verlag, 2007.
22. **Ensinger.** [Online] [Cited: 24 Dezember 2015.]
<http://www.ensinger-online.com/de/technische-kunststoffe-informa/kunststoffeigenschaften/mechanische-eigenschaften/elastizitaetsmodul>.
23. **W. Camacho; S. Karlsson.** Assessment of thermal and thermo-oxidative stability of multiextruded recycled PP, HDPE and a blend thereof. *Polymer Degradation and Stability 78 (S. 385-391)*. Stockholm : Elsevier, 2002.
24. **G. Geertz; R. Brüll; J. Wieser; R. Maria; M. Wenzel; K. Engelsing; J. Wüst; M. Bastian; M. Rudschuck.** Stabiliser diffusion in long-term pressure tested polypropylene pipes analysed by IR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability 94 (S. 1092-1102)*. Darmstadt; Würzburg; Offenbach : Elsevier, 2009.
25. **C. Wayne; J. Seelenbinder; F. Higgins.** *Determination of Irganox 1010 in polypropylene by infrared spectroscopy*. Wilmington; Danbury : Agilent Technology, 2012.
26. **L. Barbes; C. Radulescu, C. Stihl.** *ATR-FTIR Spectrometry Characterisation of Polymeric Materials*. Constanta : Romanian Reports in Physics, Vol. 66, Seiten 765-777, 2014.
27. **TU - Wien; Institut für Werkstoffwissenschaften.** Ausstattung. [Online] 28. Juni 2015. [Zitat vom: 28. Juni 2015.] <http://www.tuwien.ac.at/ausstattung>.
28. **Borealis AG.** *Datenblatt: Polypropylene HD601CF*. Wien : s.n., 2010.

29. **Institut für Werkstoffwissenschaften.** Zugversuch. *Laborübung Werkstoffprüfung 1 (308.861)*. Wien : Technische Universität Wien, SS 2012.
30. **Institut für Chemie.** Institut für Chemie - Equipment. [Online] [Cited: 23 August 2015.] <http://www.ias.tuwien.ac.at/equipment/rheology/>.
31. **D. Vyprachticky; J. Pospisil; J. Sedlar.** Possibilities for Cooperation in Stabilizer Systems Containing a Hindered Piperidine and a Phenolic Antioxidant - A Review. *Polymer Degradation and Stability (S.227-255)*. England : Elsevier Science Publishers, 1990.
32. **E. Klein; V. Lukes; Z. Cibulkova.** *On the Energetics of Phenol Antioxidants Activity*. Bratislava : Petroleum & Coal, 1. Juli 2005.
33. **T.-G. Mezger.** *Das Rheologie Handbuch*. Hannover : Vincentz Network GmbH & Co. KG, 2010.
34. **J. Mitera; J. Michal; J. Kubát; V. Kubelka.** *Analysis of Thermo-Oxidation Products of Polypropylene and Polyethylene by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry*. s.l.: Springer Verlag, 1976.