

# Die „Falten“ der Kunststoffe nach Alterung

## Thermooxidative Alterung von Polypropylen und Polyamid 6

Kunststoffe unterliegen während der Verarbeitung, der Anwendung und des Gebrauchs der Alterung. Die Alterungsmechanismen sind vom Polymer und den Umgebungsbedingungen abhängig. So vergilben beispielsweise viele Kunststoffe, werden spröde und brüchig. Während sich die Alterungsfront bei Polypropylen durch lokale Spots über das Volumen ausbreitet, verläuft sie bei Polyamid 6 flächig von außen nach innen. Vergleichende Untersuchungen zeigten, dass dies nicht die einzigen Unterschiede sind.

Versprödetes, bröckeliges Polypropylen nach 76 Tagen thermooxidativer Alterung bei 140 °C. Der Ausfall des Materials äußert sich in einer massiven Vergilbung und dem Zerfall der Probekörper bereits durch das Eigengewicht (© Kunststoff-Zentrum in Leipzig)



In vielen Anwendungen sind Kunststoffe immer wiederkehrenden Wärmebelastungen ausgesetzt. Ein gutes Beispiel dafür ist das Automobil, in dem beispielsweise thermische Belastungen im Motorraum auftreten. Durch den Einsatz bei hohen Anwendungstemperaturen können thermooxidative Alterungsprozesse im Material initiiert werden. Um Aussagen zur Lebensdauererwartung der Kunststoffbauteile treffen zu können, ist es notwendig, das Alterungsverhalten der verwendeten Polymerwerkstoffe zu kennen. Die Charakterisierung des thermooxidativen Alterungsverhaltens von Kunststoffen erfolgt derzeit nach DIN EN ISO 2578:1998-10, bei der als Kriterium der Temperatur-Index (TI) und das Halbwert-

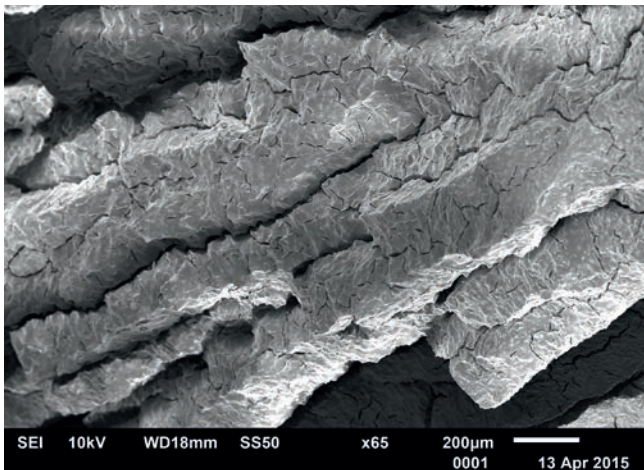
intervall (HIC) auf Grundlage des Arrheniusansatzes bestimmt werden [1].

Das Kunststoff-Zentrum in Leipzig untersuchte in einem Forschungsprojekt das thermooxidative Alterungsverhalten von Polypropylen (PP) und Polyamid 6 (PA6). Dazu wurden spritzgegossene Platten in Wärmealterungsöfen (Typ: FP 115-S, Hersteller: Binder GmbH, Tuttlingen) hängend gelagert (**Titelbild**). Die Wärmealterungsöfen mit forcierter Umluft entsprechen den Anforderungen der oben genannten Norm. Nach verschiedenen Alterungszeiten wurden Platten aus den Wärmeschränken entnommen und die mechanischen Eigenschaften bestimmt. Der Werkstoff PA6 wurde im trockenen Zustand untersucht. Die trockenen Plat-

ten lagerten nach dem Spritzgießen bzw. nach der Alterung im Exsikkator über Trockenmittel. Das vermeidet die Wasseraufnahme der PA6-Platten nach dem Spritzgießen bzw. nach der Alterung. Um zu verstehen, welche Prozesse und Mechanismen durch die Alterung im Material initiiert werden, kamen verschiedene analytische und thermoanalytische Untersuchungsmethoden zum Einsatz.

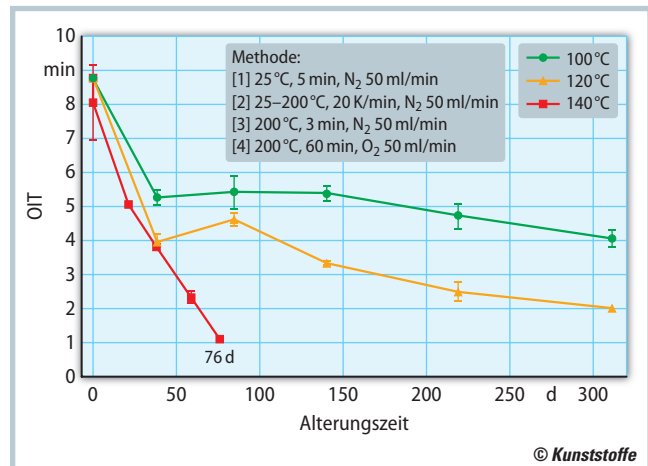
### Alterungsverhalten von Polypropylen und der thermooxidative Abbau

Es ist allgemein bekannt, dass sich viele Kunststoffe durch Alterungsprozesse verfärben. PP vergilbt durch thermooxidative Alterung. Nach 69 Tagen bei 140 °C zeigte



**Bild 1.** Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von stark versprödetem Polypropylen nach 69 Tagen thermooxidativer Alterung bei 140 °C zeigt eine Vielzahl an Rissen und Mikrorissen im Material

(© Kunststoff-Zentrum in Leipzig)



**Bild 2.** Die Oxidations-Induktionszeit in Abhängigkeit von der Alterungszeit für verschiedene Temperaturen zeigt, dass sich der Stabilisator verbraucht. Sobald kein Stabilisator mehr vorhanden ist, beginnt der radikalische Abbaumechanismus im PP (Quelle: Kunststoff-Zentrum in Leipzig)

das verwendete PP lokale Alterungssspots (gelb-braun) auf der Platte verteilt. Bis zu diesem Zeitpunkt liegen die mechanischen Eigenschaften auf einem für PP typischen Niveau. Die vereinzelt Spots wachsen mit zunehmender Alterungszeit. Im Bereich dieser Spots liegt völlig sprödes, bröckeliges Material vor.

Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (**Bild 1**) zeigt, dass sich im Bereich der Alterungssspots eine Vielzahl an Rissen und Mikrorissen im Material befinden. Mithilfe von IR-spektroskopischen Untersuchungen konnte eine deutlich ausgeprägte Carbonylbande ( $1725\text{ cm}^{-1}$  bis  $1705\text{ cm}^{-1}$ ) nachgewiesen werden. Diese Bande ist im ungealterten PP nicht nachweisbar. Durch den thermooxidativen Abbau des Materials werden die Polymerketten gespalten und Sauerstoff beispielsweise in Form von Aldehyd-, Alkohol- und Carbonsäureeinheiten in das Material eingelagert [2, 3]. Messungen mittels der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) zeigten im Vergleich zum Ausgangsmaterial ein vollkommen verändertes Schmelz- und Kristallisationsverhalten. Der Schmelzpeak liegt 8 K unterhalb der Schmelztemperatur des ungealterten PP. Dieses Ergebnis weist auf eine massive Verringerung der Polymerkettenlänge hin, was durch Scherviskositätsmessungen bei 180 °C bestätigt werden konnte. Im Vergleich zum ungealterten PP wurde ein Viskositätsunterschied im Nullscherplateau von mehr als drei Dekaden gemessen. Ein solch massiver Viskositätsunterschied bedeutet, dass die middle-

re Molmasse des spröden, bröckligen Materials um Größenordnungen niedriger ist als die des Ausgangsmaterials. Aufgrund der sehr niedrigen Molmasse stellt sich die Frage, ob es sich noch um Makromoleküle oder eher um Oligomere handelt.

Mithilfe von Messungen der Oxidations-Induktionszeit (OIT) können bei Polyolefinen Aussagen zur Materialstabilität gewonnen werden. Eine hohe Oxidations-Induktionszeit deutet auf eine gute Stabilisierung des Materials hin. Für diese Messungen wurde die Probe aus dem intakten Bereich der gealterten Platte entnommen. **Bild 2** zeigt OIT-Werte in Abhängigkeit von der Alterungszeit bei unterschiedlichen Alterungstemperaturen. Mit zunehmender Alterungszeit wird Stabilisator verbraucht, wodurch sich der OIT-Wert verringert. Dieser Prozess läuft bei höheren Temperaturen erwartungsgemäß schneller ab.

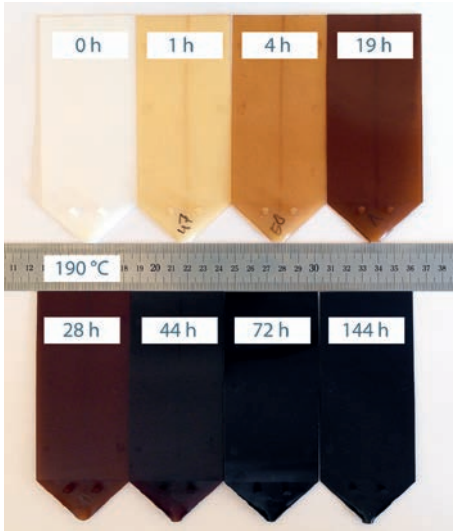
Anhand der Ergebnisse und Literatur wird das thermooxidative Alterungsverhalten von PP wie folgt diskutiert und beschrieben [4]: Der Abbaumechanismus läuft bei PP radikalisch ab. Das Stabilisatorsystem dient als Radikalfänger und verhindert die Kettenreaktion. Sobald der Stabilisator vollständig verbraucht ist, beginnt der thermooxidative Abbau der Polymerketten. Dabei werden die Ketten gespalten und Sauerstoff in unterschiedlicher Weise chemisch eingelagert [2, 3]. Ist die Zersetzungsreaktion initiiert, erfolgt der Abbau in einem sehr kurzen Zeitfenster. Die Alterung verläuft nicht homogen, sondern es bilden sich zunächst lokale

Spots, die noch intakte Bereiche weiter „infizieren“ (heterogene Alterung). Diese im Material vorliegenden Schwachstellen könnten im Zusammenhang mit der Dispergierung des Stabilisatorsystems und dessen Güte stehen.

### Chemische Alterungsprozesse in PA6 aufgrund von thermooxidativer Belastung

Im Gegensatz zu PP verläuft die thermooxidative Alterung von PA6 homogen entlang einer Front von der Außenfläche nach innen. Das bedeutet, dass sich die Plattenoberfläche gleichmäßig verfärbt (**Bild 3**). Auffällig ist, dass sich massive Effekte (Farbänderungen) schon nach kurzer Lagerdauer zeigen. Nach etwa drei Tagen Lagerdauer bei 190 °C sind die Platten vollständig schwarz verfärbt.

Die Biegefestigkeit nimmt nach einer Alterungszeit von etwa ein bis zwei Tagen sprunghaft ab (**Bild 4**). Der dafür verantwortliche Prozess im Material scheint von der Temperatur (zwischen 190 °C und 150 °C) unabhängig zu sein. Erst bei einer Alterungstemperatur von 130 °C dauert es deutlich länger bis die Biegefestigkeit ein solches niedriges Niveau annimmt. Beginnend ab einer gewissen Alterungsdauer bei 190 °C und 170 °C laufen Prozesse im Material ab, die im untersuchten Alterungszeitraum zu einer Zunahme der Biegefestigkeit führen. Die Charpy-Schlagzähigkeit reduziert sich nach sehr kurzer Alterungszeit von 1–2 Tagen massiv und pegelt sich auf ein Niveau von 2 »



**Bild 3.** Der Farbumschlag von PA6-Platten durch thermooxidative Alterung bei 190 °C zeigt eine gleichmäßige, homogene Verfärbung der Plattenoberfläche © Kunststoff-Zentrum in Leipzig

## Der Autor

**Markus Tröbs, M.Eng.„** ist als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Bereich Kunststoffprüfung an der Kunststoff-Zentrum in Leipzig gGmbH (KUZ) tätig; troebs@kuz-leipzig.de

### Dank

Wir danken Herrn Prof. Androsch (Institut für Polymerwerkstoffe e. V.) und seinem Team für die detaillierten Röntgenweitwinkeluntersuchungen. Diese Arbeit wurde gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestags (Förderkennzeichen: VF140005).

## Service

### Literatur & Digitalversion

➤ Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter [www.kunststoffe.de/3707392](http://www.kunststoffe.de/3707392)

### English Version

➤ Read the English version of the article in our magazine *Kunststoffe international* or at [www.kunststoffe-international.com](http://www.kunststoffe-international.com)

bis 6 kJ/m<sup>2</sup> ein (bei 190 °C und 170 °C). Dabei ist anzumerken, dass die ungealterten Probekörper bei der Charpy-Schlagbiegeprüfung nicht versagten und mit Nichtbruch bewertet wurden.

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen der Plattenoberfläche zeigen, dass nach eintägiger Alterung bei 190 °C bereits eine massiv ausgeprägte Carbonylbande (1725 cm<sup>-1</sup> bis 1705 cm<sup>-1</sup>) nachweisbar ist. Mit zunehmender Alterungszeit nimmt die Intensität dieser Bande zu. Außerdem werden die charakteristischen PA-Banden überlagert. Gemäß Literatur entstehen bei der thermooxidativen Zersetzung von PA6 hauptsächlich Aldehyd- und Carbonsäuregruppen [5], die für die zunehmende Intensität der Carbonylbande hauptverantwortlich sind. Durch die Mikroskopie von präparierten Querschliffen konnte beobachtet werden, dass sich die Verfärbungen von der Plattenoberfläche mit zunehmender Alterungszeit in die Querschnittsmitteln ausbreiten.

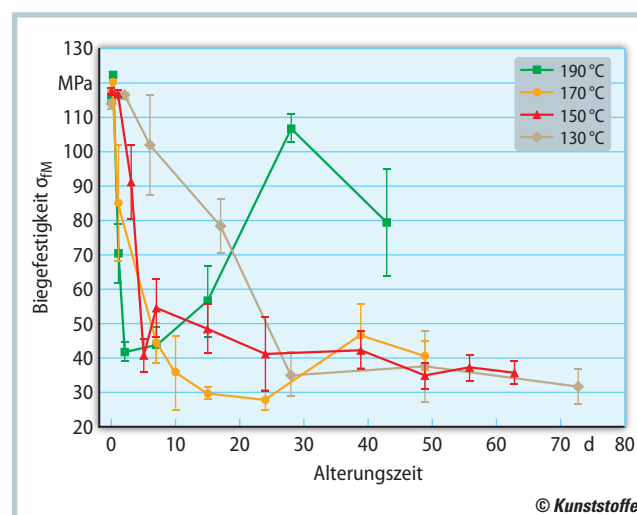
Der thermooxidative Abbau reduziert die mittlere Molmasse des Materials. Als Maß für die mittlere Molmasse von PA6 wird in der Praxis die Viskositätszahl (VZ) bestimmt. Je niedriger diese ist, umso niedriger ist auch die mittlere Molmasse des Polymers. **Bild 5** zeigt die VZ in Abhängigkeit von der Alterungszeit bei verschiedenen Temperaturen. Die Probenentnahme erfolgte über dem gesamten Plattenquerschnitt (Dicke = 4 mm). Zunächst erhöht sich die VZ mit zunehmender Alterungszeit auf ein Maximum. Dieser Effekt ist auf die Nachkondensation des PA6 zurückzuführen. Als Polykondensat ist die Polymerisation von PA6 eine Gleichgewichtsreaktion und abhängig

von dem Vorhandensein von Wasser. Ist Wasser im Material im Überschuss vorhanden, dominiert der hydrolytische Abbau. Wird das Wasser jedoch permanent abgeführt und befindet sich zudem nur eine geringe Menge Wasser im Material, verschiebt sich das Gleichgewicht der Reaktion und die Polymerketten kondensieren nach. Nach dem Maximum im Kurvenverlauf nimmt die Viskositätszahl aufgrund von Kettenabbau mit zunehmender Alterungszeit ab. Die Dauer der Nachkondensation und der Beginn des Kettenabbaus sind stark von der Temperatur abhängig.

### Physikalische Alterungsprozesse durch die Wärmebelastung

Neben den bereits geschilderten chemischen Prozessen (thermooxidativer Abbau und Nachkondensation) werden durch die reine Wärmebelastung außerdem physikalische Alterungsprozesse im PA6 hervorgerufen. Durch dynamisch-mechanische Analyse (DMA) wurde nachgewiesen, dass sich mit zunehmender Alterungszeit der Glasübergang verbreitert und zu höheren Temperaturen verschiebt. Diese Temperaturverschiebung ist bei PA6 bekannt und auf die Abgabe von Wasser zurückzuführen. Die Verbreiterung des Glasübergangs ist auf das Nachkristallisieren der amorphen Phase zurückzuführen. Dieser Befund konnte mit DSC-Messungen und Dichte-Messungen weiter untermauert werden.

Die DSC-Messungen zeigen zudem, dass sich bereits nach einer halben Stunde Alterung bei 190 °C ein Temperpeak bei ca. 193 °C ausbildet. Dieser Peak



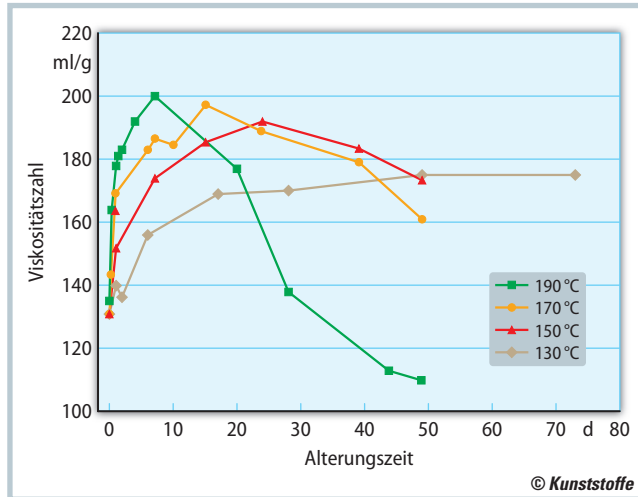
**Bild 4.** Biegefestigkeit in Abhängigkeit der Alterungszeit bei verschiedenen Temperaturen. Nach bereits 1 bis 2 Tagen Alterung nimmt die Biegefestigkeit sprunghaft ab

(Quelle: Kunststoff-Zentrum in Leipzig)

**Bild 5.** Viskositätszahl in Abhängigkeit von der Alterungszeit bei verschiedenen Temperaturen.

Der anfängliche Anstieg der Viskositätszahl ist auf die Nachkondensation von PA6 zurückzuführen. Danach setzt der Kettenabbau ein.

(Lösungsmittel: 90%-ige Ameisensäure) (Quelle: Kunststoff-Zentrum in Leipzig)



rum können die verschiedenen kristallinen Strukturen von PA6 nachgewiesen werden [7]. Bereits nach einer halbstündigen Lagerung bei 190°C ändert sich das Gefüge und es können im Beugungsdiagramm zusätzlich zum  $\gamma$ -Peak zwei charakteristische  $\alpha$ -Peaks beobachtet werden.

Die Änderung der mechanischen Eigenschaften in relativ kurzer Alterungszeit ist daher hauptsächlich auf die im Material ablaufenden physikalischen Prozesse zurückzuführen. Die thermooxidativen Abbauprozesse haben zu diesem Zeitpunkt einen geringen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften.

### Fazit

PP und PA6 sind teilkristalline Werkstoffe, die sich trotz einiger Gemeinsamkeiten massiv in ihrem Alterungsverhalten unterscheiden. Sichtbarer Ausdruck dessen ist die unterschiedliche räumliche Ausbreitung der Materialschädigung, die auf verschiedenartige Schädigungsmechanismen zurückzuführen ist. Verallgemeinerte Aussagen zum Alterungsverhalten von Kunststoffen sind damit nicht zulässig. ■

wächst zunächst mit zunehmender Alterungszeit und verschiebt sich zu höheren Temperaturen. Währenddessen nimmt der charakteristische Schmelzpeak des PA6 bei ca. 222°C ab, bis sich bei einer Alterungszeit von 6 bis 8 Tagen ein gemeinsamer Peak ausbildet.

Mithilfe von IR-Spektren der Querschnittsmittel der Proben und Röntgenweitwinkelbeugungsdiagrammen (WAXS) konnte nachgewiesen werden, dass die

Temperaturverschiebung des Schmelzpeaks mit der Umwandlung der Kristallmodifikation verbunden ist. Die metastabile, nematische  $\gamma$ -Struktur wandelt sich in die stabilere, monokline  $\alpha$ -Struktur um [6]. Die  $\gamma$ -Struktur bildet sich bevorzugt, wenn die Schmelze relativ schnell abgekühlt wird. Die  $\alpha$ -Struktur entsteht bei langsamer Kristallisation von PA6 aus der Lösung (z. B. Ameisensäure). Anhand von charakteristischen Banden im IR-Spekt-