

Auswirkungen von Verarbeitung, Alterung und Rezyklierung auf die Eigenschaften von Polyoxymethylen

**V.-M. Archodoulaki, T. Koch, S. Lüftl, S. Seidler;
Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie, Technische
Universität Wien, Favoritenstraße 9-11, A-1040 Wien**

Einleitung

Eine spezifische Eigenschaft polymerer Werkstoffe ist die Änderung der ursprünglichen Eigenschaften infolge von Verarbeitung, Gebrauch und Rezyklierung. Wegen der makromolekularen Struktur sind Schädigungen der Polymerketten durch Temperatur, Scherung und/oder UV-Strahlung zu erwarten. Dies führt, bedingt durch die dabei entstehenden Brüche in der Polymerkette, verbunden mit einer entsprechenden Minderung der mechanischen Eigenschaften, in der weiteren Folge zum Ausfall des Bauteils. Die bekannten Schädigungsmechanismen sind thermo-mechanischer, thermo-oxidativer, foto-oxidativer und/oder chemischer Natur.

Experimentelles

In dieser Studie wurden die Auswirkungen von thermo-mechanischer und thermo-oxidativer Beanspruchung sowie von ultravioletter Bestrahlung auf kommerziell vertriebenes Polyoxymethylen (POM) ermittelt. Es wurde dafür in primär eine thermo-analytische Methode, nämlich die Thermogravimetrische Analyse (TGA), angewendet. Die Probe wird dabei unter einer bestimmten Versuchsatmosphäre einem Temperaturprogramm ausgesetzt. Eine daraus resultierende Änderung der Probenmasse wird in Abhängigkeit von der Zeit oder Temperatur aufgezeichnet (TG-Kurve). Als Onset-Temperatur T_0 wird dabei jene Temperatur, bei der ein merkbarer Masseverlust einsetzt, bezeichnet. Die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften erfolgte mit einer konventionellen Zugprüfung und mit Hilfe eines Nanointenders. Die Bestimmung der Schmelzvolumenrate (MVR) und die Gelpermeationschromatographie (GPC) wurden eingesetzt, um Änderungen im Bereich der Polymerketten erfassen zu können.

Bei den untersuchten Polyoxymethylenen handelte es sich um ein Homopolymer in zwei verschiedenen Stabilisierungszuständen (wärmestabilisiert (Delrin® 900P) und wärme- & UV-stabilisiert (Delrin® 927UV)) und zwei Copolymere (Ultraform® W2320 003 und W 2320 U03 bzw. Hostaform® C27021 und C27021 LS) mit ähnlichen Stabilisierungssystemen wie das Homopolymer. Um den Einfluss des Stabilisierungssystems auf die zu beobachtenden Veränderungen der Werkstoffeigenschaften beurteilen zu können, wurden bei einem Teil der Granulate die Additive extrahiert. Dazu wurde das jeweilige Granulat in Hexafluorisopropanol (HFIP) bei 40 °C aufgelöst, anschließend wurde das POM mit Toluol gefällt, abfiltriert und getrocknet [1].

Aus den Granulaten der verschiedenen POM-Typen wurden mittels Spitzguss unterschiedlich geformte Bauteile (Schulterstäbe für die Zugprüfung, Lautsprechergritter in zwei Versionen und Drucktasten für das Sicherheitsgurtschloss im Auto) hergestellt, um den Einfluss der Bauteilgeometrie auf die thermomechanischen Eigenschaften zu ermitteln. Einige Teile wurden unter extremen Spritzgussbedingungen (hohe Einspritzgeschwindigkeit, lange Verweilzeit im Schneckenzyylinder, ...) produziert. Weiter wurden einige Teile nach der ersten Verarbeitung geschreddert und als 100 % Rezyklat bis zu 6x wiederholt verarbeitet.

Eine künstliche Alterung erfolgte einerseits durch Lagerung der produzierten Teile in einem Wärmeschrank bei 140 °C sowie durch Bestrahlung mittels Xenon-Lampe (Simulation der Sonneneinstrahlung hinter Fensterglas in Mitteleuropa für ein Jahr bzw. zwei Jahre).

Ergebnisse

Es ist bekannt, dass die Copolymere (POM-C) wegen der geringfügigen Änderung in der Kettenstruktur durch die Copolymereinheiten im Vergleich zum Homopolymer (POM-H) weniger zu einer thermo-mechanisch bzw. thermo-oxidativ bedingten Veränderung der Werkstoffeigenschaften neigen. Weiter wirken sich die statistisch in der Polymerkette verteilten Copolymereinheiten auf das Kristallisationsverhalten und damit auf die mechanischen Eigenschaften aus [2]. In dieser Hinsicht ergaben sich auch während der gesamten Studie grundlegende Unterschiede zwischen POM-C und POM-H. Die Homopolymere zeigten nicht zuletzt aufgrund des höheren Kristallinitätsgrades im Allgemeinen höhere Werte bei den mechanischen Eigenschaften (wie Härte und Zugfestigkeit) als die Copolymere, dies auch noch nach einer künstlichen Alterung (Bild 1).

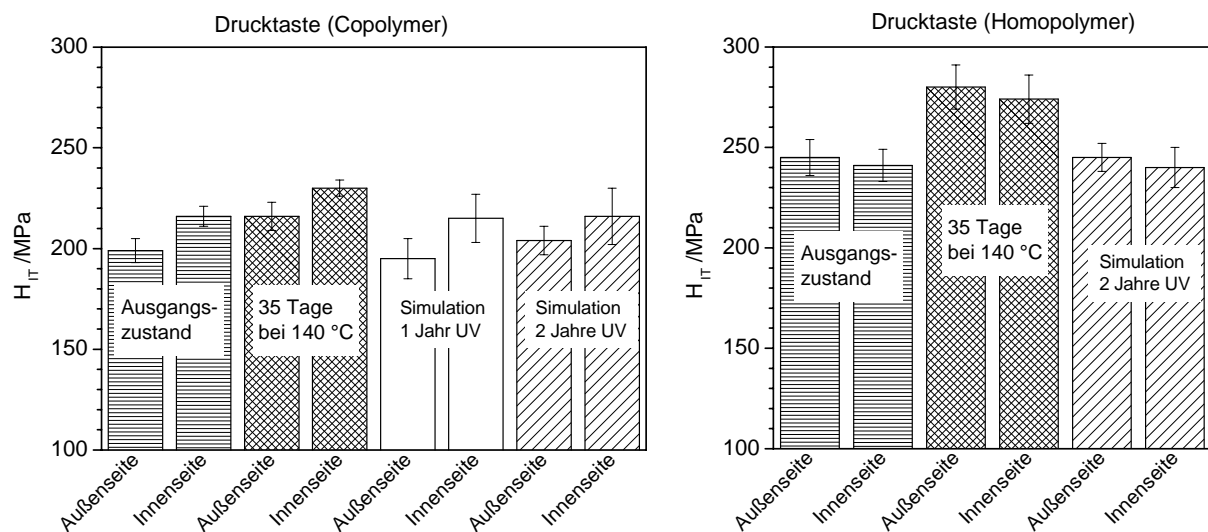


Bild 1: Mikrohärte an POM Teilen (wärme- und UV-stabilisiert) vor und nach einer künstlichen Alterung (Eindrucktiefe 1 μm , Last ca. 5 mN, Außenseite: Messung im Bereich 50 μm von der Oberfläche)

Anhand der TGA-Kurven in Bild 2 ist zu erkennen, dass sich sowohl die Mehrfachverarbeitung als auch die Lagerung im Wärmeschrank beim POM-H stärker auswirken als bei POM-C. Die Abnahme von T_0 nach einer mehrwöchigen Lagerung im Wärmeschrank bei hohen Temperaturen zusammen mit einer Änderung des Verlaufs der ersten Ableitung des TG Signals (DTG) im Hinblick auf das Auftreten einer Mehrgipfeligkeit ist ein Indikator für eine Veränderung in der Polymerkette als Folge einer thermo-oxidativen Schädigung des Werkstoffes [3, 4].

Vergleicht man die TG-Kurven des Originalgranulates mit jenen des additivextrahierten POMs wird deutlich, dass das Stabilisierungssystem ausschlaggebend zur Gewährleistung der Verarbeitungsstabilität ist. Sobald der Stabilisator allerdings aufgezehrt ist, erfolgt in Luftatmosphäre bei hohen Temperaturen ein umso schnellerer Abbau. Die mehrwöchige Alterung im Wärmeschrank bewirkt bei POM-C in erster Linie einen Verbrauch des Stabilisators, während es beim POM-H zudem zur Schädigung und zum Abbau von Polymerketten kommt. Dadurch ergibt sich der bimodale Verlauf der DTG-Kurve mit einem ersten Peak bei rund 225 °C (flüchtigere Polymerketten) und einem weiteren bei ca. 300 °C, welcher z.B. thermisch stabilen Makrozyklen [5], die sich während der Alterung gebildet haben, zugeschrieben werden kann [3, 4].

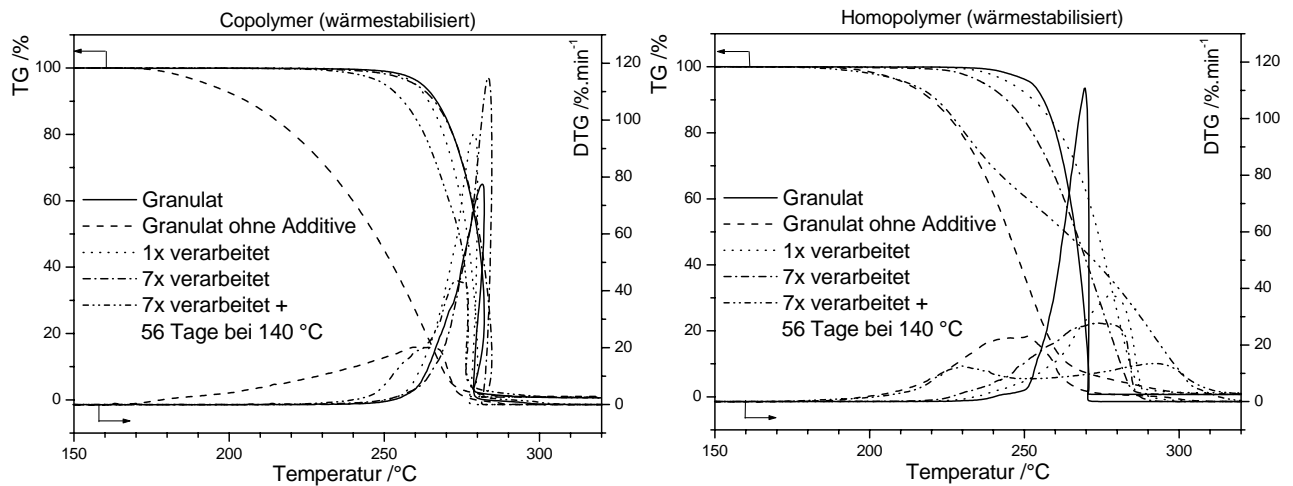


Bild 2: TGA in Luft, Heizrate 10 K/min: Das Copolymer 1 (links) zeigt auch nach der Alterung im Wärmeschrank einen einstufigen Abbau, während das Homopolymer (rechts) einen zweistufigen Abbau erkennen lässt. (Die Verzerrung der Kurven im Bereich 270 °C bis 280 °C wird durch einen stark exothermen Abbau, der die Temperaturregelung des TGA-Ofens beeinflusst, bewirkt).

Untersuchungen an unterschiedlich lange ausgelagerten Proben haben ergeben, dass mit Hilfe des DTG Signals ein frühes Stadium des Abbaus beobachtet werden kann. Im Gegensatz dazu kann man mit GPC erst spätere Stadien des Abbaus als Änderungen in der Molmassenverteilung erfassen. Während sich in der DTG-Kurve nach einer Lagerungsdauer von 21 Tagen im Wärmeschrank bereits eine Bimodalität abzeichnet, lassen die mit Hilfe der GPC ermittelten Molmassenverteilungen nur geringfügige Unterschiede zwischen den verschiedenen behandelten Homopolymer-Proben erkennen (Bild 3) [3].

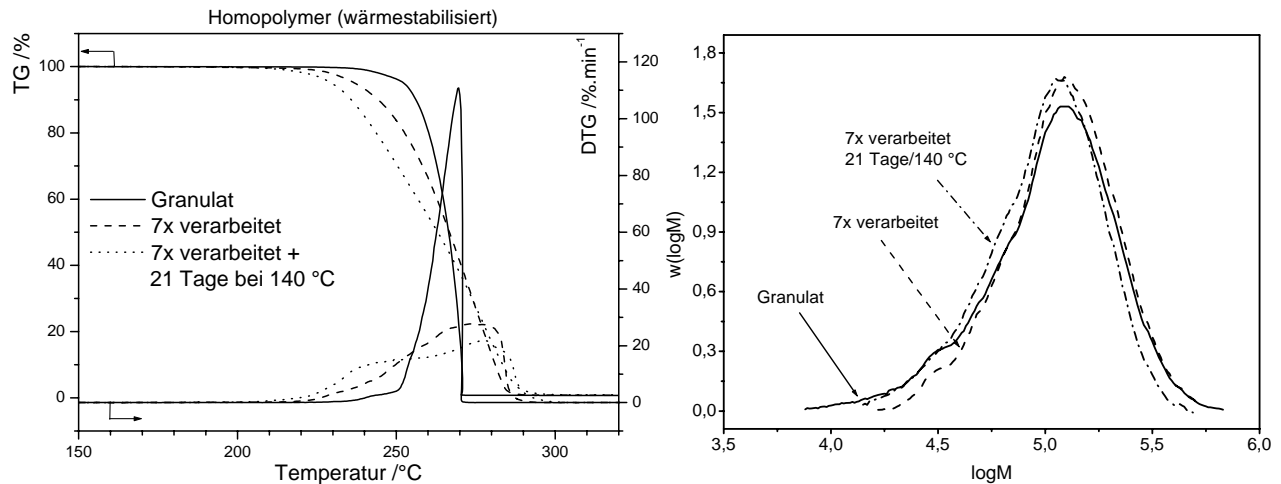


Bild 3: TGA in Luft, Heizrate 10 K/min (links) und mit Hilfe der GPC ermittelte Molmassenverteilung (rechts). Als Lösungsmittel für die GPC wurde N,N-Dimethylformamid bei 140 °C verwendet.

Durch eine Kopplung des TGA-Gerätes mit einem Massenspektrometer (MS) konnten simultan die bei der Zersetzung entstehenden gasförmigen Produkte verfolgt werden. Es zeigte sich, dass das DTG Signal mit dem Formaldehyd MS-Signal korreliert [4]. Beim Abbau von POM in Luft

wurden hauptsächlich Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Formaldehyd und Wasser nachgewiesen, daneben können auch noch geringere Mengen 1,3,5-Trioxan, niedermolekulare Methoxyoligomere und Ameisen- sowie Essigsäure gebildet werden [4, 6].

Bei den wärme- & UV-stabilisierten Typen kommt es während der Lagerung im Wärmeschrank bei 140 °C zu einer zunehmenden Vergilbung, welche durch den Abbau des UV-Stabilisators hervorgerufen wird. Ein nachträgliches Lösen und anschließendes Fällen des POMs ergibt wieder ein weißes Pulver, sodass die Bildung von chromophoren Gruppen in der Polymerkette im Zuge der Alterung ausgeschlossen werden kann. Weiter schreitet der thermo-oxidativ induzierte Abbau schneller fort (Nachweis mittels MVR und GPC) als bei den rein wärmestabilisierten Typen (Bild 4). Im Zuge der Alterung der wärme- & UV-stabilisierten Werkstoffe kommt es zu einer stärkeren Versprödung, obgleich die Oxidationsstabilität beider Stabilisierungssysteme im Ausgangszustand vergleichbar ist [3].

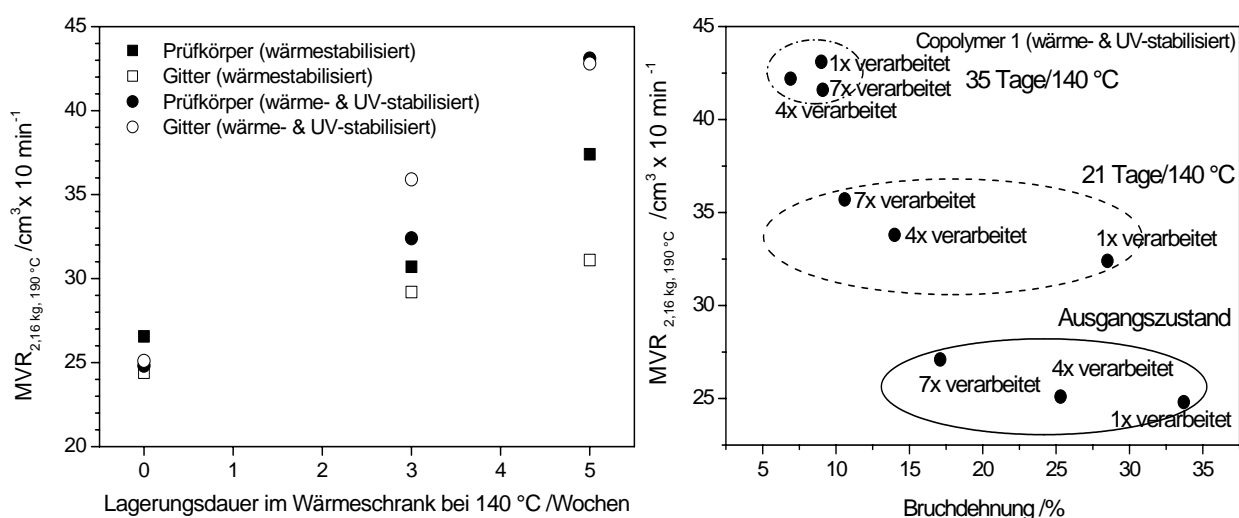


Bild 4: Copolymer 1: MVR bei 190 °C und einer Last von 2,16 kg in Abhängigkeit von der Probengeometrie, dem Stabilisierungszustand und der Lagerungsdauer bei 140 °C im Wärmeschrank (links). Zusammenhang zwischen Bruchdehnung und MVR in Abhängigkeit von der Verarbeitung und Lagerungsdauer bei 140 °C (rechts).

Eine künstliche UV-Bestrahlung bewirkt bei den wärme- & UV-stabilisierten Typen keine nachweisbare Änderung der mechanischen Eigenschaften. Bei den rein wärmestabilisierten Typen ergibt eine UV-Bestrahlung ein Schädigungsbild, das demjenigen, welches mittels mehrwöchiger Thermo-oxidation bei hohen Temperaturen erhalten wird, ähnlich ist. Die Proben zeigen zunehmend Risse und Auskredungen an der Oberfläche [4].

Zusammenfassung

Im Hinblick auf die unterschiedlichen Spritzgussbedingungen und Formnestgeometrien (wie Lautsprechergitter und Drucktaste für das Sicherheitsgurtschloss im Auto) kommt es bei POM-C, wenn ein geeignetes Additivsystem verwendet wird, zu keinen nachweisbaren Veränderungen der Molekülketten. Selbst durch hohe Scherbeanspruchungen (z.B. durch Variation der Spitzgussbedingungen) oder die Rezyklierung bzw. komplizierte Bauteilgeometrien mit dünnen Wandstärken können keine Änderungen im Abbauverhalten beobachtet werden.

Es hat sich im Rahmen der Versuche gezeigt, dass das verwendete Stabilisierungssystem einen größeren Einfluss auf die thermomechanischen Eigenschaften hat als die Bauteilgeometrie.

Literatur

1. S. Hasegawa, H. Takeshita, F. Yoshii, T. Sasaki, K. Makuuchi und S. Nishimoto. *Polymer* **41** (2000), 111-120
2. H.D. Sabel, H. Schlaft, P. Unger und U. Ziegler: Polyacetale in L. Bottenbruch (Hrsg): Technische Thermoplaste. Kunststoffhandbuch 3. (1992) Carl Hanser Verlag, München, Wien, S. 300-395
3. V.M. Archodoulaki: Eigenschaftsänderungen von Polyoxymethylenen induziert durch Verarbeitung, Alterung und Recycling. (2005) Fortschritt-Berichte VDI Reihe 5, Nr. 705, VDI-Verlag, Düsseldorf
4. S. Lüftl. Dissertation TU-Wien (2005)
5. V. Jaacks. *Makromol. Chem.* **99** (1966), 300-302
6. M. Day, J.D. Cooney, C. Touchette-Barrette und S.E. Sheehan. *J. Anal. Appl. Pyr.* **52** (1999), 199-224