



Materials Science & Technology

# OIT-Messungen an PE/EVA Blends

Christiane Löwe

# Inhalt

- Einführung Oxidative Induktionszeit
- OIT-Messungen an Rohrmaterialien
- OIT-Messungen an PE/EVA Blends
  - Motivation
  - Ergebnisse
  - Extrapolation

# Oxidative Induktionszeit - OIT

- **Alterung** von Kunststoffe während ihrer gesamten Lebensdauer
- **OIT Messung** ist ein (DSC) Verfahren, um eine vergleichende Aussage über die Stabilität von Werkstoffen gegenüber thermisch-oxidativen Angriffen treffen zu können
- **Stabilisatoren:** Antioxidantien, Verarbeitungshilfen, Lichtschutzmittel
- Gleiche Stabilisatoren vorausgesetzt kann die Stabilisatorenwirkung im DSC ermittelt werden

# Oxidative Induktionszeit

- Übertragung von OIT Ergebnissen auf den Einsatz und Wirksamkeit von Stabilisatoren in der Praxis ist nicht direkt möglich
  - PP: Phosphite und Phosphonite weniger effektiv bei tiefen Temperaturen als bei den hohen Messtemp. b. OIT
  - Niedermolekulare Phenole flüchtig unter OIT Messbeding.
  - Hochmolekulare Antioxidantien (sterisch gehinderte Phenole) OIT korreliert gut mit Konz. des Stabilisators
  - HALS bei 200°C nicht als Radikalfänger aktiv, aber bei niedrigeren Temperaturen
- OIT Zeiten erlauben keine direkten Aussagen über die Langzeitwirkung von Stabilisatoren in der Praxis

# Oxidative Induktionszeit

## Dynamisches Verfahren (OIT-Temperaturen)

mit definierten Heizrate und unter Sauerstoff aufgeheizt  
Abweichen von der Basislinie bei Oxidationsreaktion

VORTEIL: geringer Zeitaufwand, für viele Kunststoffe  
anwendbar

NACHTEIL: geringe Empfindlichkeit

# Oxidative Induktionszeit

## Statisches Verfahren (OIT Zeiten):

Aufheizen der Probe bis zur Prüftemp. (> Smp.) in Inertatmosphäre, angleichen, dann unter Sauerstoffatmosphäre, Abweichen von der Basislinie bei Oxidationsreaktion

**VORTEIL: empfindlich**

**NACHTEIL: zeitaufwändig**

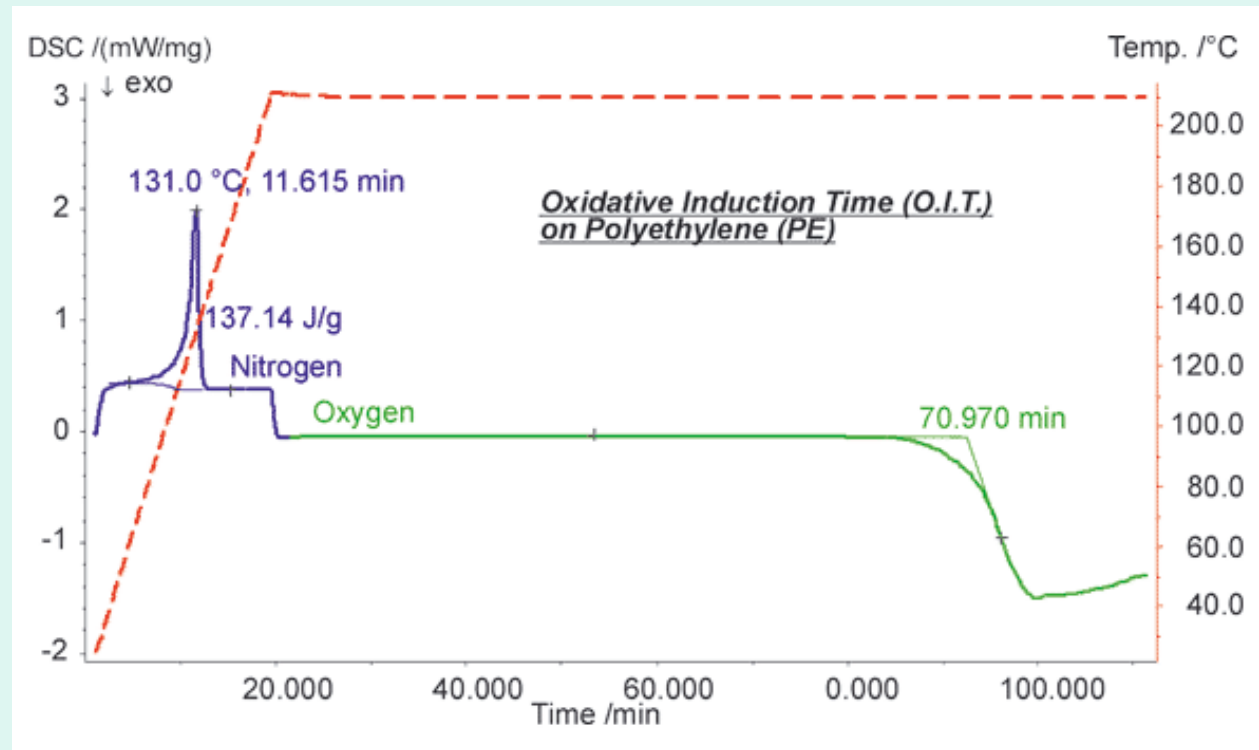


Diagramm Fa. Netzsch

# Oxidative Induktionszeit

- SN EN 728 Bestimmung der Oxidations-Induktionszeit
- Rohre und Formstücke aus Polyolefinen (meist wohl definierte Polymere, PE 100 usw.)
- Additivsystem mit einem oder mehreren Antioxidantien
- **Prinzip:** gemessen wird der Zeitraum, in dem der Werkstoff mit seinem Additivsystem eine Oxidation behindert. Der Probekörper wird dabei bei einer gleichbleibenden festgelegten Temperatur in einen Sauerstoffstrom gehalten.

# Beispiel aus der Praxis

## Fussbodenheizungsrohr, PE-x, 21 Jahre



Bilder FPC Flüeler Polymer Consulting



**Zustandsanalyse – wann sanieren?**

# Beispiele aus der Praxis

## Warmwasserleitung PEx nach 7 Jahren

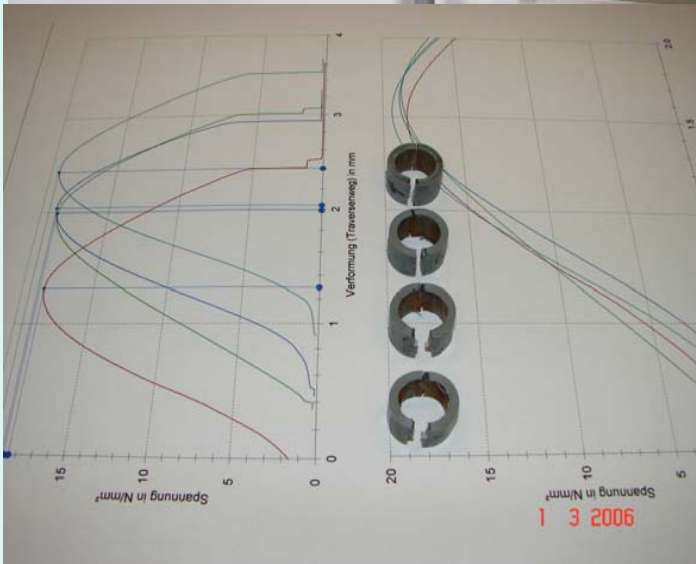


OIT	in Minuten
Riss	0
Bulk	5

# Beispiele aus der Praxis – Polybutenrohr ca. 20 Jahre alt



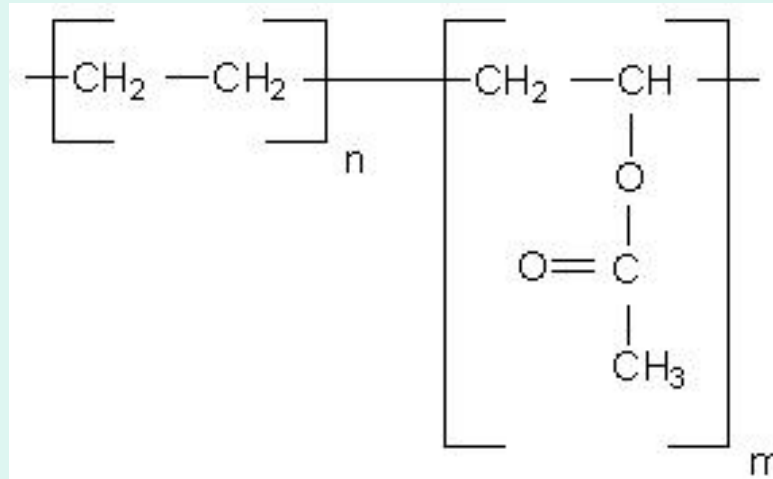
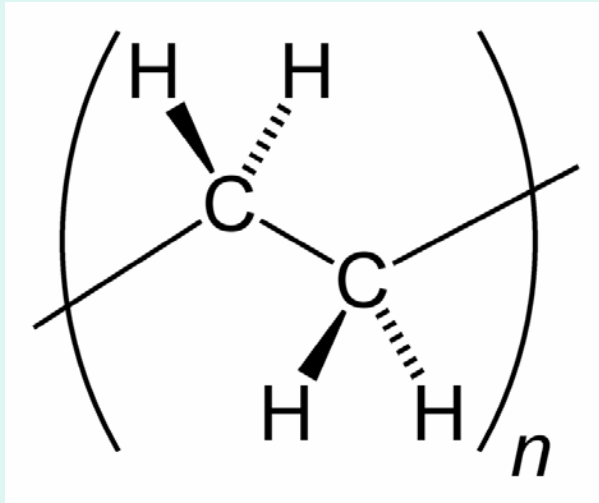
Bilder FPC, Flüeler Polymer Consulting



	OIT	in Minuten
Innen		8.8
Mitte		8.6
Aussen		8.9
Referenz		75

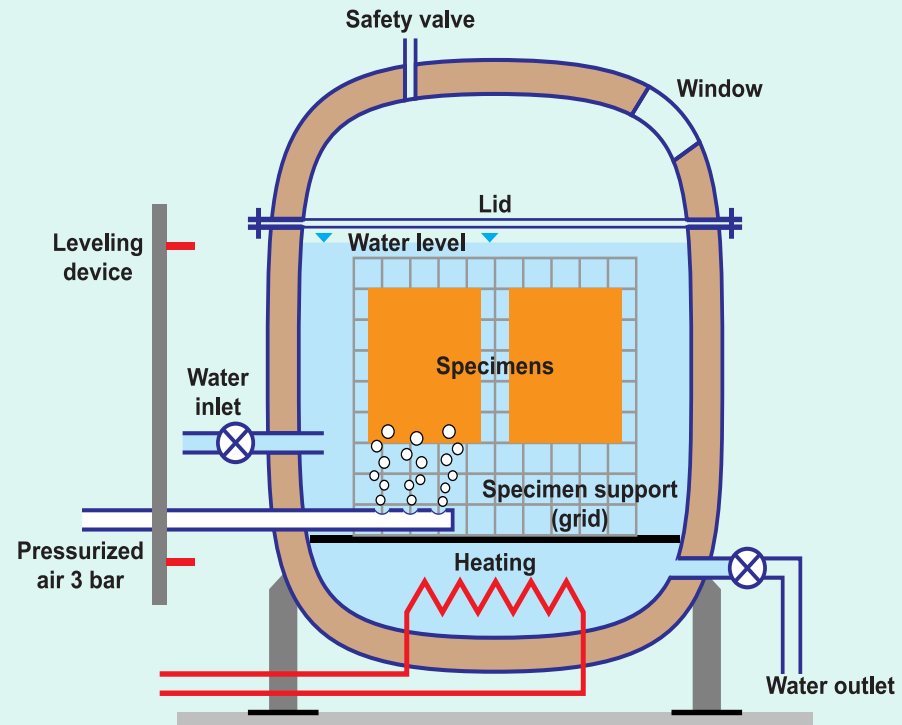
vgl. auch D.M. Biggs et.al. Adv. In Poly. Techn. 24 (3), 2005, 215

# Warum OIT-Messungen an PE/EVA Blends?



- nach 24 Monaten Lagerung in sauerstoffreichem Wasser, thermo-oxidative Zersetzung von Dichtungsbahnen auf der Basis von PE/EVA

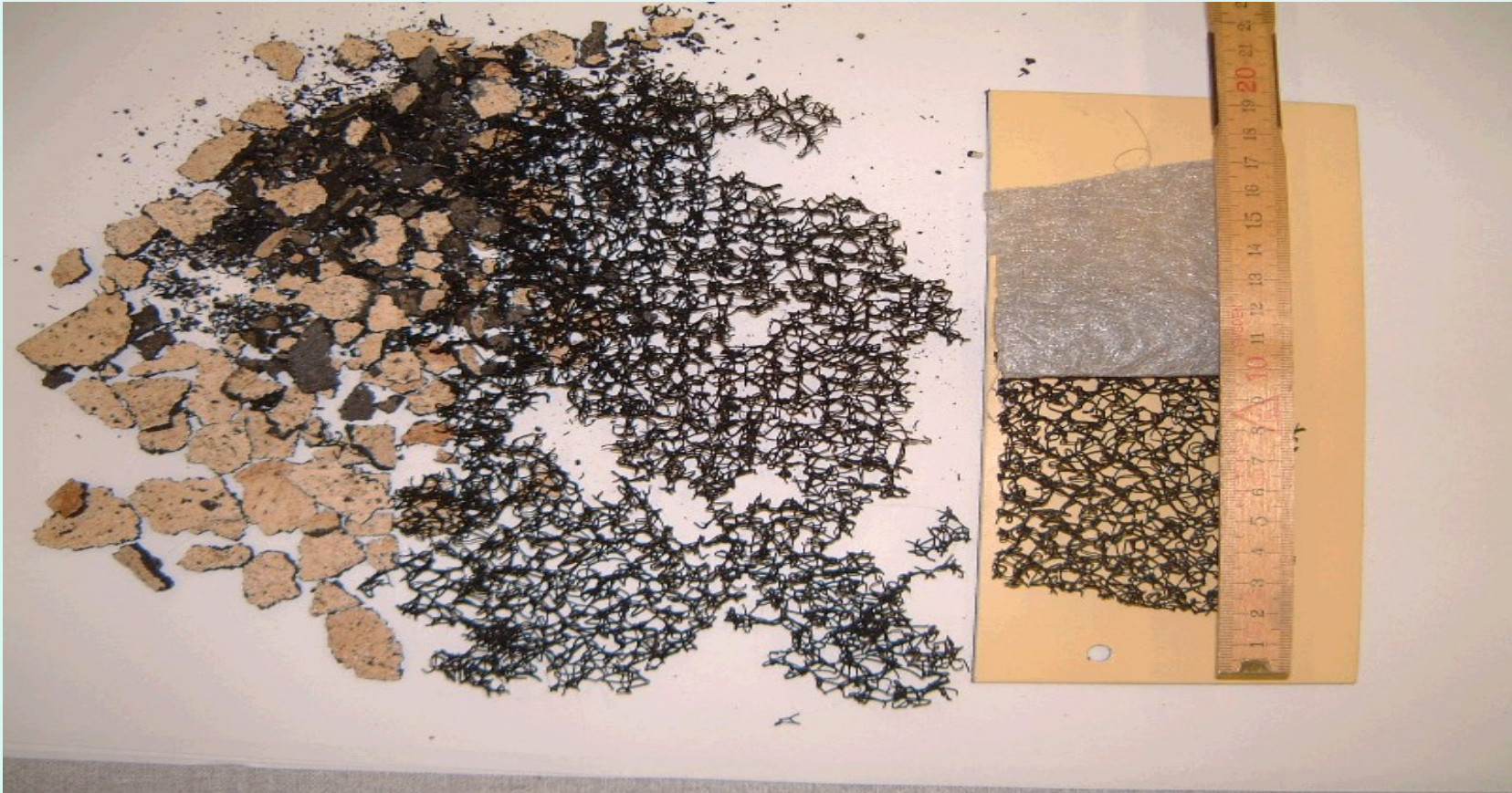
# Lagerung in sauerstoffreichem Wasser (Roxi)



Prinzipskizze des Druckgefäßes mit vertikaler, unter Wasser stehender Probenanordnung

Druckgefäß für die Sauerstoffalterung unter Druck und erhöhter Temperatur

# Warum OIT-Messungen an PE/EVA Blends?



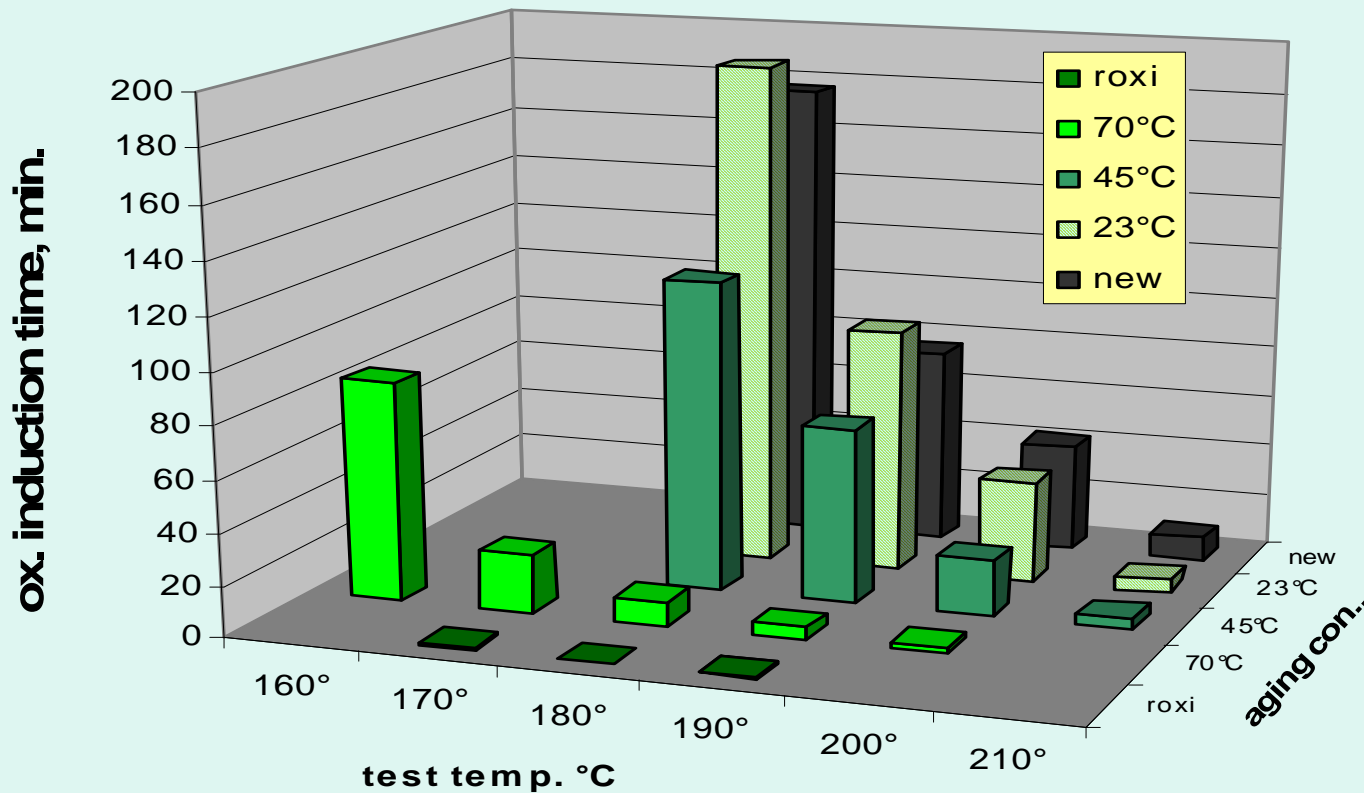
Wiederholung von 24 Monaten Prüfung aus Zeitmangel nicht möglich → OIT Messungen im Vergleich

# Messungen an modifizierten Neumaterialien

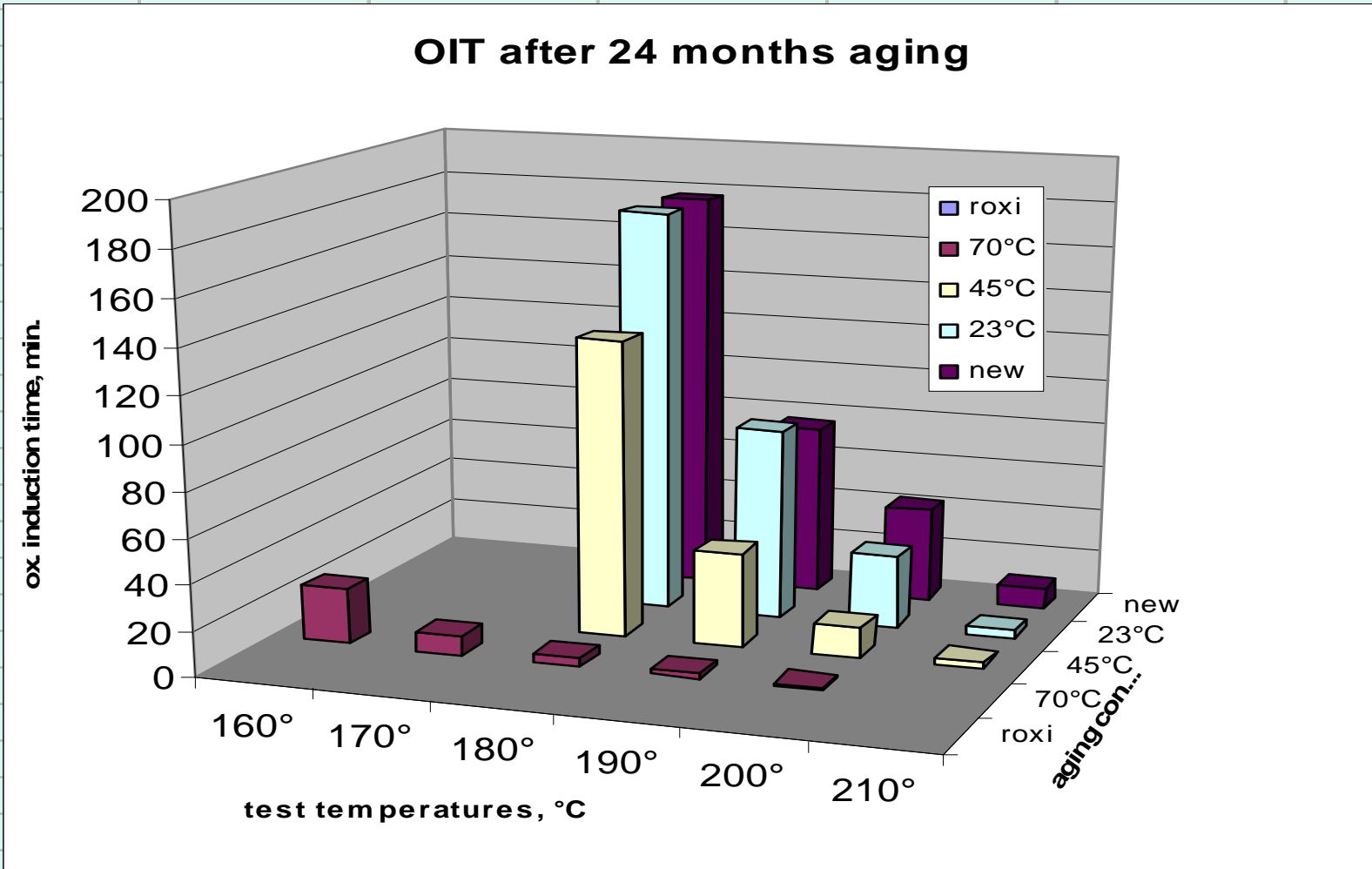
- „besser“ stabilisierte Materialien wurden mit dem ursprünglichen Material mittels OIT- Messungen bei **200°C** verglichen
- Ergebnisse:                      Original                      Verbessert
- Material 1                      39 min                      1500 min
- Material 2                      33 min                      1440 min
- Vergleichbare Ergebnisse vom Hersteller, Stabilisierung bekannt
- OIT Messungen bei höheren Temperaturen kritisch (Freisetzen von Essigsäure)

# OIT Messungen an in Wasser gealterten Proben

## OIT after 12 months exposure

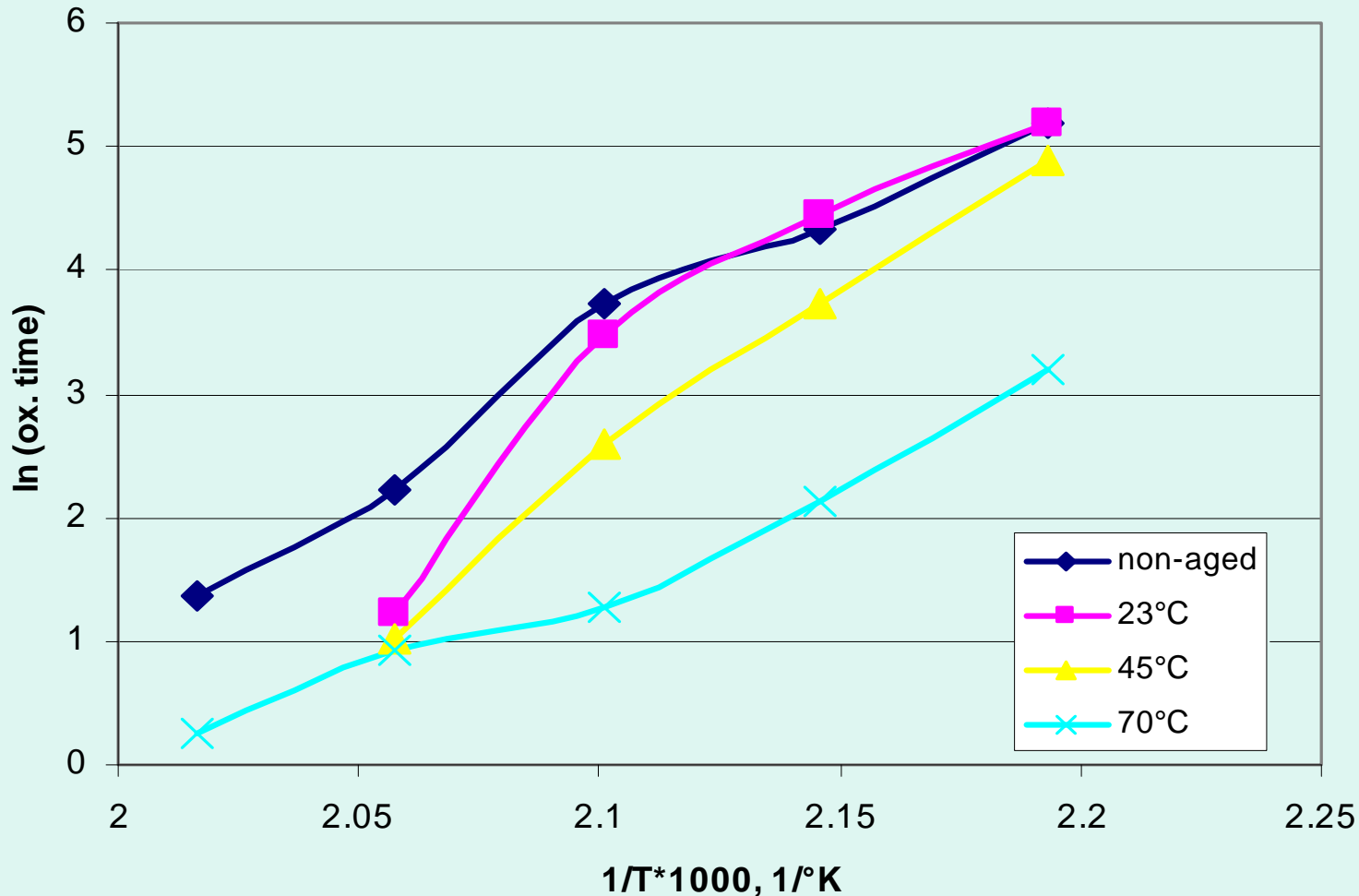


# OIT Messungen nach 24 Monaten Lagerung

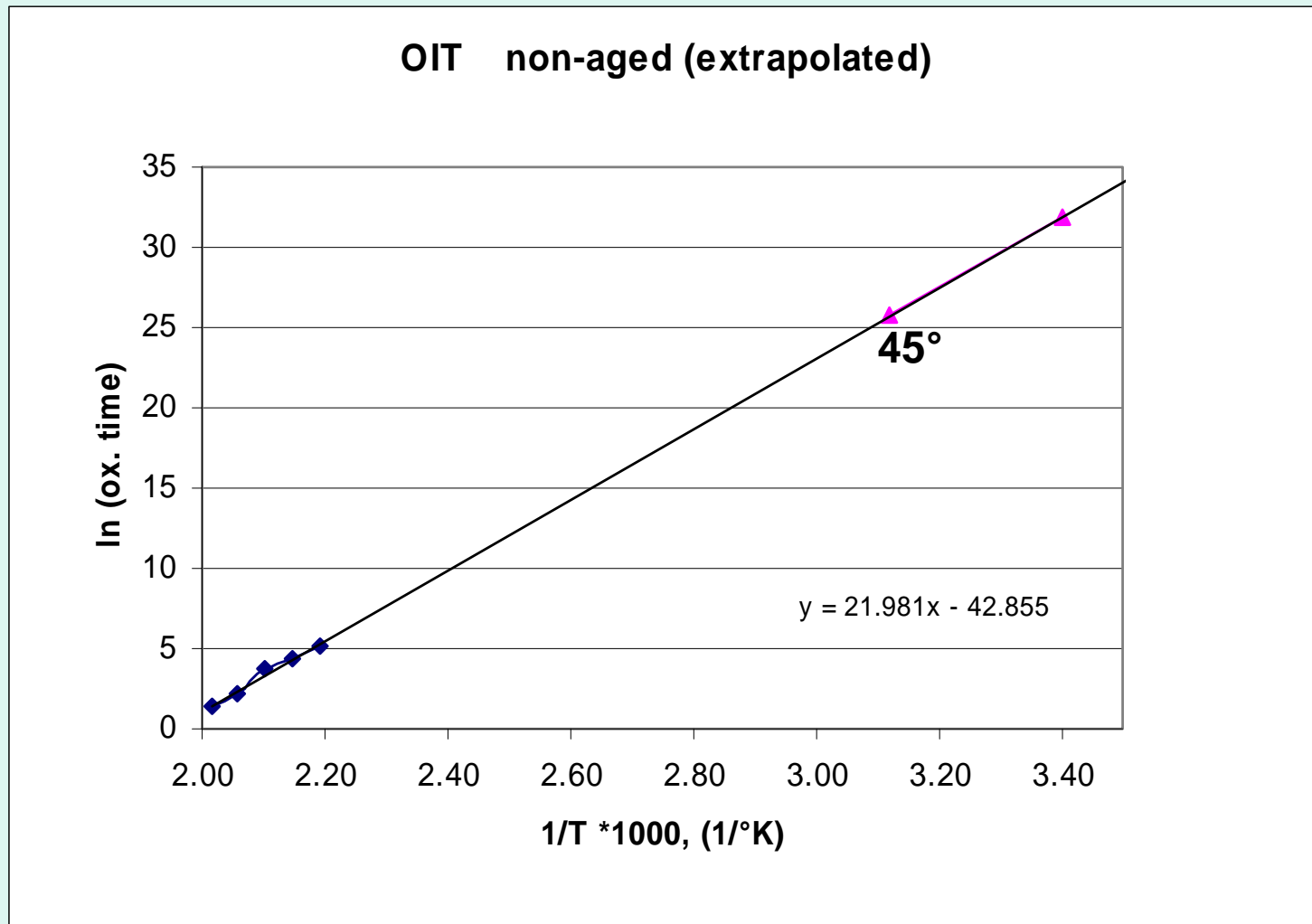


# Arrhenius Plot der OIT Zeiten

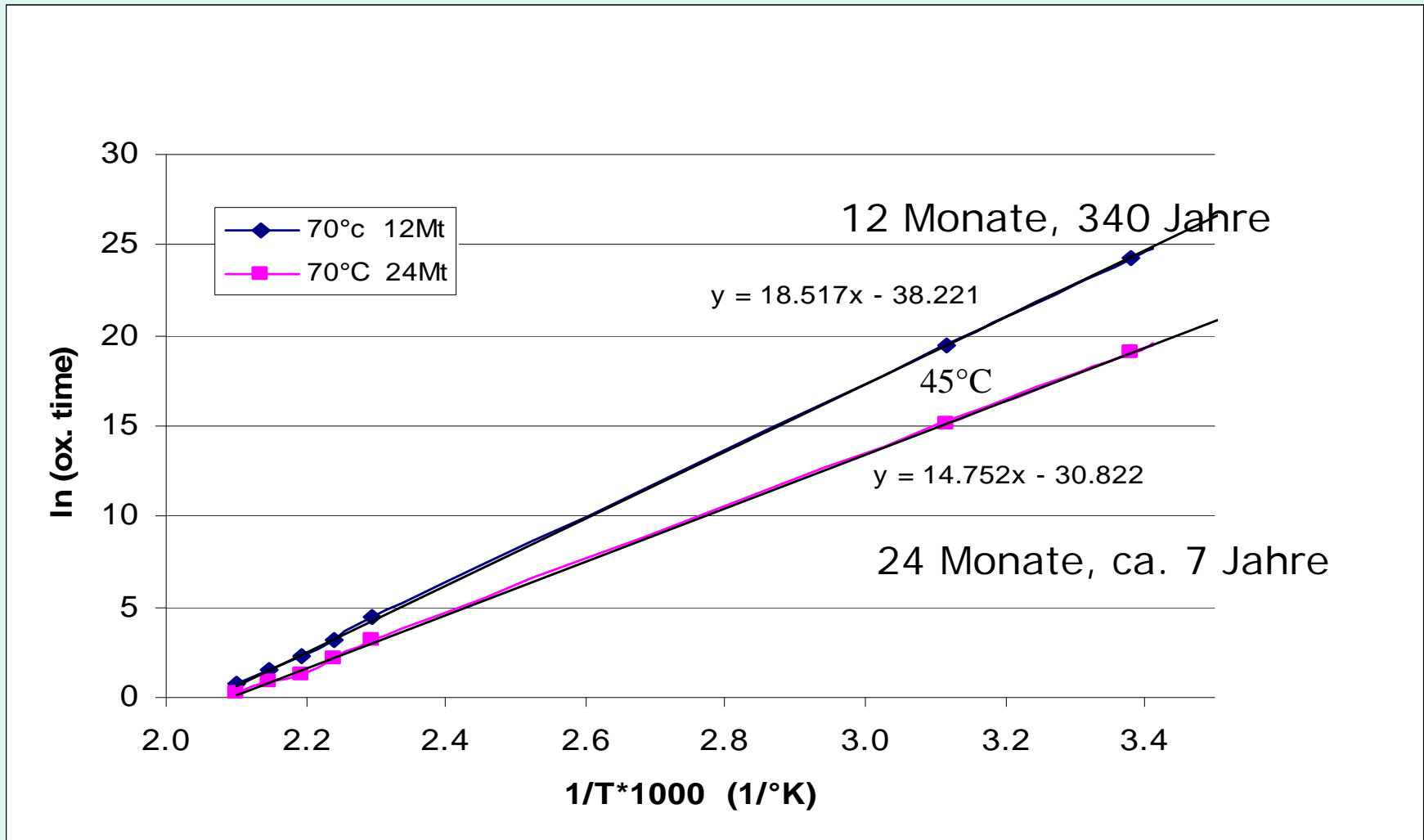
OIT nach 24 Mt Lagerung



# Extrapolierter Arrhenius Plot (Neumaterial)



# Extrapolierter Arrhenius Plot (70°C Wasser)



# Lebensdauer vorhersagen möglich?

- **Neumaterial:**

in Luft bei RT (ohne Licht und weitere Einflüsse) hohe Lebenserwartung

qualitativ (deutlich länger als technisch vorgesehene Gebrauchsdauer)

- **gealtert in Wasser bei 70°C (2 a):**

mit dieser Vorlagerung, deutliche Vorschädigungen bzw. Verbrauch von Antioxidanzien

in Luft bei RT (ohne Licht und weitere Einflüsse) nur noch kurze Lebenserwartung (> 10 a)

- Zusammen ergibt das eine Basis für eine qualitative evtl. realistische „Schätzung“ für das Abbauverhalten des Materials und seine Beständigkeit

- 2008: 10 Jahres-Proben – Vergleich mit Extrapolation möglich

# Dank

- Ehemalige Abteilung Kunststoffe/Composites der Empa
- Frau Beatrice Fischer (OIT Messungen)
- Moshe Puterman, Technion Haifa, Israel
  
- FPC Flüeler Polymer Consulting (Spin off der Empa)

**Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit**