

## DIFFERENTIALTHERMOANALYSE VON POLYÄTHYLEN

J. SICKFELD und B. HEINZE

*Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM), Berlin-Dahlem, B.R.D.*

(Eingegangen am 10. Januar 1973; in revidierter Form am 5. April, 1973)

Polyethylene (PE) samples pretreated in different ways were investigated by means of normal and isothermal DTA. Changes caused by the pretreatment were manifested as follows: In contrast to non-treated PE, the normal DTA curves taken under the influence of oxygen exhibited an isolated oxidation peak between 200 and 300°, the peak area decreasing with the increasing effect of the pretreatment on the structure of the PE. In isothermal DTA the induction times and activation energies of oxidative thermal degradation were reduced. The peak area of the oxidation peak can also be used to characterize mixtures of high and low-density PE; the amount of high-density PE is obtained quantitatively from the melting peak area measured from the peak tip up to the peak end.

Bei der Verarbeitung von Polyäthylen durch Extrudieren, Spritzgießen und andere Verfahren werden sehr leicht Temperaturbereiche erreicht, in denen besonders bei der unvermeidbaren Gegenwart von Sauerstoff eine thermisch-oxidative Veränderung des Materials eintreten kann. Mehrfach verarbeitetes Polyäthylen, sog. "Regenerat", kann durch die Vorbehandlung so stark thermisch-oxidativ geschädigt sein, daß die Gebrauchsdauer von daraus hergestellten Gegenständen vermindert ist. Dies ist auch möglich bei Mitverwendung ungeeigneter Polyäthylentypen. In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, wie sich Änderungen in der Zusammensetzung von Hoch- und Niederdruckpolyäthylenmischungen sowie in der Vorbehandlung von Niederdruckpolyäthylen auf das Verhalten bei der Differentialthermoanalyse bemerkbar machen.

### Experimentelles

Für die Durchführung der Untersuchungen stand die vollautomatische DTA-Apparatur L61/2 der Fa. Linseis KG., Selb, mit Pt-Pt/Rh-Thermoelementen zur Verfügung. In reiner Sauerstoffatmosphäre (Gasströmungsgeschw. 0.68 l/h) wurden normale DTA-Versuche (Aufheizgeschwindigkeit 10 K/min) sowie isotherme DTA-Versuche durchgeführt. Weitere Versuchsbedingungen:

Probetiegel aus Sintertonerde

Probemenge: normale DTA:  $40 \pm 2$  mg, isoth. DTA: 20 mg, mit 180 mg  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verdünnt

Vergleichssubstanz:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Als Versuchsmaterialien standen zur Verfügung:

- 2 Niederdruckpolyäthylene in Granulatform von 2 namhaften deutschen Rohstoffherstellern:  $A_G$  und  $B_G$
- 4 handelsüblich verarbeitete Polyäthylene aus den gleichen Typen:  $A_T$ ,  $B_{K1}$ ,  $A_{K2}$ ,  $B_T$
- 3 Mischungen von Hoch- und Niederdruckpolyäthylen mit unterschiedlichem Mischungsverhältnis und Stabilisatorgehalt
- 5 in eigenen Versuchen unterschiedlich verarbeitete Polyäthylene aus  $A_G$

Bei dem Produkt  $A_{K1}$  war aufgrund der festgestellten mangelhaften Gebrauchsdauer anzunehmen, daß es Regenerate enthielt.

## Ergebnisse und Diskussion

### Normale Differentialthermoanalyse

#### Materialien vor und nach Verarbeitung

Die DTA-Kurven der Granulate  $A_G$  und  $B_G$  (Abb. 1) zeigen nach dem Schmelzpeak eine ausgedehnte exotherme Peakserie ab etwa 215°C. Demgegenüber tritt bei den verarbeiteten Materialien  $A_T$ ,  $B_T$  und  $A_{K1}$  zunächst ein isolierter exo-

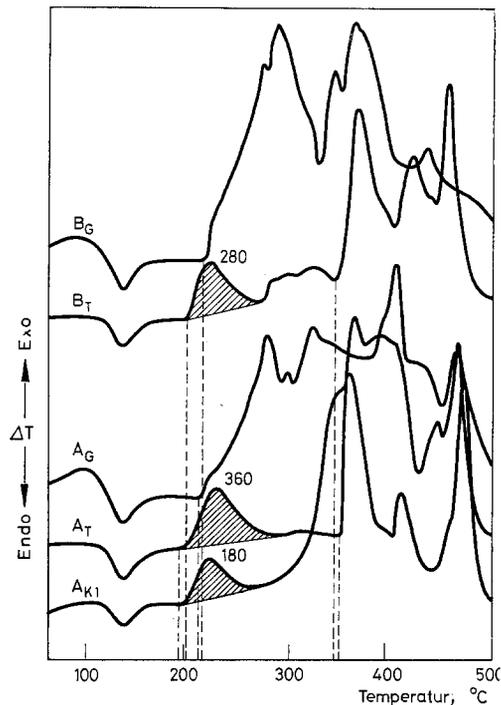


Abb. 1. DTA-Kurven von Polyäthylen vor und nach der Verarbeitung

thermer Peak (in Abb. 1 schraffiert) mit Beginn bei etwa  $195-200^\circ$  auf, und erst nach Beendigung der entsprechenden Reaktion beginnt bei  $A_T$  und  $B_T$  sehr scharf bei etwa  $350^\circ$  ebenfalls eine exotherme Peakserie aufgrund der bei dieser Temperatur einsetzenden thermisch-oxydativen Zersetzung.

Bei der derivatographischen Untersuchung von Polyäthylen in Gegenwart von Luft fanden Paulik et al. [1] im Bereich von  $190$  bis  $250^\circ$  der DTA-Kurve ebenfalls einen allerdings nur kleinen exothermen Peak, der in der TG-Kurve mit einer sehr geringen Gewichtszunahme verbunden war. Von Igarashi et al. [2] wurde der entsprechende Oxydationsvorgang IR-spektroskopisch an Marlex 50 untersucht und als direkter Angriff des Sauerstoffs auf die Doppelbindung bzw. Oxydation der  $\alpha$ -ständigen Methylengruppe zur Ketogruppe interpretiert. Im Rahmen der vorliegenden Versuche stellten wir bei gravimetrischen und IR-spektroskopischen Untersuchungen fest, daß bei der Erhitzung des Polyäthylengranulats sowie der verarbeiteten Produkte bis  $300^\circ$  nur ein äußerst geringfügiger Gewichtsverlust eingetreten war, daß jedoch Carbonylgruppen in deutlicher Menge feststellbar waren.

Die Oxydationsreaktion, die durch den *isolierten* Peak bei verarbeiteten Produkten repräsentiert wird, tritt offensichtlich in *höherem Ausmaße* auch bei den nicht verarbeiteten Granulaten auf. (Peakspitzen zwischen  $200$  und  $300^\circ$ .) Allerdings ist im Verlaufe der Beanspruchung der Granulate bei der DTA nicht, wie bei ihrer Beanspruchung bei der normalen Verarbeitung, die Einstellung eines intermediären Gleichgewichtszustandes durch Abbruch der Kettenfortpflanzungsreaktionen möglich; vielmehr geht offensichtlich die ohne Gewichtsverlust ablaufende Oxydationsreaktion bei der fortschreitenden Temperaturerhöhung im Verlaufe der DTA, auch bedingt durch ihre hohe Reaktionswärme, unvermittelt in die mit Gewichtsverlust verbundene Zersetzungsreaktion über, die Kettenfortpflanzungsreaktionen werden also zwischenzeitlich nicht unterbrochen. Die Lage der verschiedenen Peaks wird offenbar mitbestimmt durch die Konzentration der Reaktionsprodukte am Reaktionsort in Abhängigkeit von der Zeit, d. h. durch die Geschwindigkeit des Abtransports der Zersetzungsprodukte.

Bei  $A_{K1}$  (mit Beimischung von Regeneraten) setzt im Gegensatz zu  $A_T$  und  $B_T$  die thermisch-oxydative Zersetzung nicht bei einer bestimmten Temperatur scharf, sondern vielmehr nach Abschluß des ersten exothermen Peaks allmählich und sehr viel früher ein. Die Peakfläche des isolierten Peaks ist bei  $A_{K1}$  auch *viel kleiner*.

#### *Einfluß der Beanspruchung bei der Verarbeitung*

Es ist bekannt, daß bei der Verarbeitung von Polyäthylen bei hohen Temperaturen die Bildung von Radikalen und damit die Initiierung von Kettenspaltungs- und Vernetzungsreaktionen durch hohe Scherkräfte noch zusätzlich begünstigt wird [3, 4]. Durch Anwesenheit von Sauerstoff, die mindestens in kleinen Mengen bei der Verarbeitung unvermeidlich ist, werden die Abbaubedingungen weiter begünstigt, da über Hydroperoxidbildung zunächst an bevorzugten Angriffsstellen,

besonders tertiären C-Atomen, Oxydationsvorgänge mit Kettenbrüchen und Vernetzung eingeleitet werden. Dementsprechend zeigt die DTA-Kurve eines lediglich 20 min bei 190° getemperten Materials (Abb. 2) zwar schon eine deutliche Veränderung im Bereich zwischen 200 und 300° in Richtung auf die Ausbildung eines isolierten exothermen Peaks, der aber bei höheren Temperaturen noch überlagert wird durch die früher als bei den verarbeiteten Materialien ( $A_T$ ,  $B_T$ ) einsetzende allgemeine thermisch-oxydative Zersetzung.

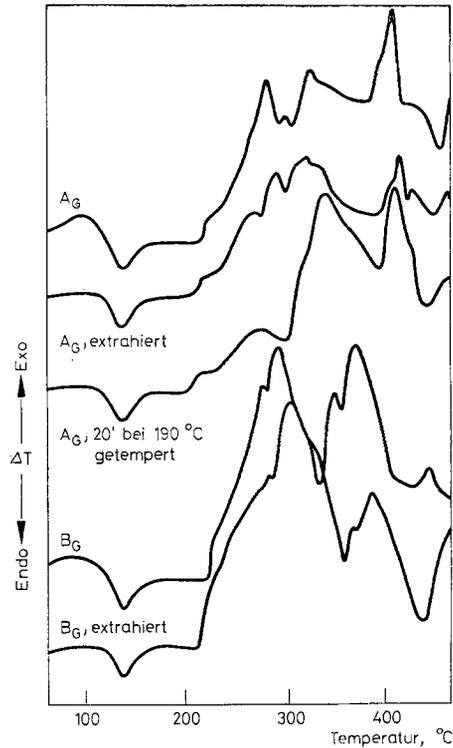


Abb. 2. Einfluß einer Temperung von Polyäthylen und Stabilisatoreinfluß auf das Verhalten bei der DTA

Erst nach einer zusätzlichen mechanischen Scherbeanspruchung des geschmolzenen Polyäthylens durch Verspritzen aus der Düse eines Laborspritzgießgerätes bzw. durch Extrudieren tritt eine weitere gegenüber der reinen Temperatur entscheidende Veränderung ein: Die DTA-Kurven (Abb. 3) zeigen im Bereich zwischen 200 und 300° nunmehr einen völlig isolierten exothermen Peak und einen scharfen Beginn der thermisch-oxydativen Zersetzung bei 340–350° und entsprechen somit gut denen der handelsüblich verarbeiteten Materialien (Abb. 1). Die Peakfläche dieses isolierten exothermen Peaks (Abb. 1) nimmt mit zunehmenden

der Vorwärmzeit vor der mechanischen Beanspruchung ab, was in der Tendenz dem Sprung von der großen Oxydationsfläche zwischen 200 und 300°C bei den Granulaten auf die wesentlich kleineren Peakflächen der verarbeiteten Materialien (Abb. 1) entspricht. Hierin äußert sich offensichtlich das Ausmaß der Veränderung bei der thermo-mechanischen Beanspruchung: Wenn man annimmt, daß bei kleineren Vorwärmzeiten die Spritzmasse noch nicht völlig temperiert ist, so

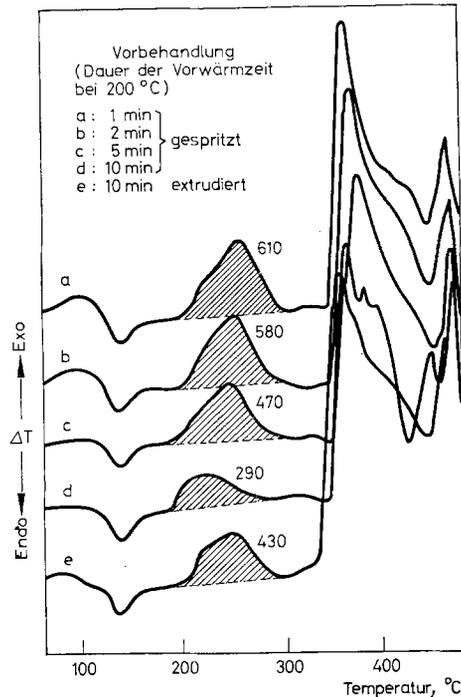


Abb. 3. DTA-Kurven von Polyäthylen unter Sauerstoff-Einwirkung nach verschiedenen Vorbehandlungen

wird dementsprechend die Durchschnittviskosität noch höher sein als nach einer längeren Vorwärmzeit. Die beim Spritzen mit gleichem Spritzdruck sich einstellende Schergeschwindigkeit wird also nach der kleineren Vorwärmzeit kleiner sein, entsprechend einer kleineren Scherbeanspruchung.

Wenn der exotherme Effekt, der durch Angriff von Sauerstoff an C=C-Doppelbindungen oder tertiären C-Atomen bedingten Oxydationsreaktion bei der DTA um so kleiner wird, je schädigender die Vorbehandlung des Polyäthylens war, so ist zu folgern, daß schon im Verlaufe der Vorbehandlung Angriffsstellen für diese Oxydationsreaktion verbraucht worden sein müssen, die im nicht verarbeiteten

Material noch in größerer Anzahl vorhanden waren; das Ausmaß der Eliminierung dieser "aktiven Stellen" muß proportional der Größe der thermomechanischen Vorbeanspruchung sein.

*Mischungen aus Hochdruck- und Niederdruckpolyäthylen\**

Ein breiterer isolierter exothermer Peak vor Beginn der eigentlichen thermisch-oxydativen Zersetzung bei etwa 340–350° trat auch bei allen Mischungen von Hd-PE und Nd-PE auf (Abb. 4), bei reinem Hd-PE waren zwei exotherme Peaks im Bereich zwischen 200° und 350° festzustellen.

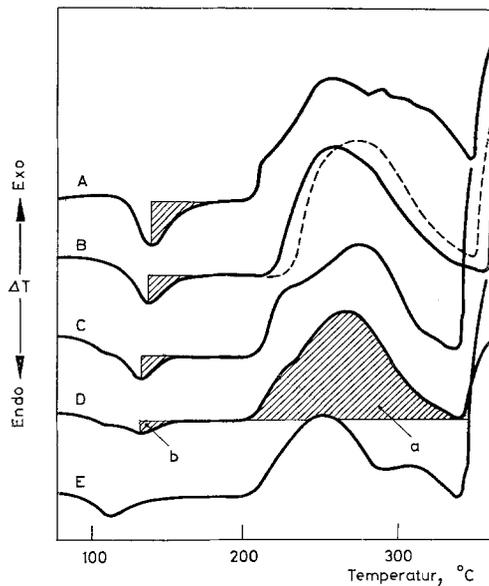


Abb. 4. DTA-Kurven von Nd-PE-Hd-PE-Mischungen unter  $O_2$   
 a) Fläche des Oxydationspeaks; b) Schmelzpeakfläche von Peakspitze bis Peakende; A: 100% Nd-PE, B: 25% Nd-PE (gestrichelt: 10fache Stabilisatormenge), C: 50% Nd-PE, D: 75% Nd-PE, E: 100% Hd-PE

Während sich reines Nd-PE von reinem Hd-PE durch die Lage des Schmelzpunktes eindeutig unterscheiden läßt, war in der durch Walzen homogenisierten Mischung (mit 25% Hd-PE) der Schmelzbeginn des Hd-PE nicht mehr zu erkennen; seine Anwesenheit war nur erkennbar an der verminderten Schmelzpeakfläche des Nd-PE. Bei der Mischung mit 50% Hd-PE war der Schmelzbeginn erkennbar; auch hier war jedoch nur der Schmelzpunkt des Nd-PE mit weiter reduzierter Peakfläche und Temperaturniedrigung der Peakspitze deutlich erkennbar.

\* In der vorliegenden Arbeit wird Hochdruckpolyäthylen mit Hd-PE abgekürzt, Niederdruckpolyäthylen mit Nd-PE.

bar. Noch verwaschener war der Schmelzbereich zwischen dem Beginn des Schmelzens von Hd-PE. Eine annähernde Bestimmung des Gehaltes an Nd-PE aus der Schmelzpeakfläche ist daher nur möglich unter Verwendung des Peakflächenanteils von der Peakspitze bis zum Peakende (Abb. 4).

#### *Einfluß von Stabilisatoren*

Im Falle der Hd-PE–Nd-PE-Mischung mit einem Gehalt von 25% Hd-PE standen Proben mit normalem und mit 10fach erhöhtem Stabilisatorgehalt zur Verfügung. Bei der DTA machte sich dieser Unterschied nur durch eine Verschiebung des Oxydationspeakbeginns von 215° auf 230° (Abb. 4) bemerkbar.

In analoger Weise wurde der Oxydationsbeginn um etwa 10 K zu tieferen Temperaturen hin verschoben, wenn der normale Stabilisatorgehalt der Granulate  $A_G$  und  $B_G$  durch Extraktion mit Methanol möglichst weitgehend entfernt wurde (Abb. 2).

#### *Isotherme Differentialthermoanalyse*

Wenn das unterschiedliche Verhalten verschieden vorbehandelter Polyäthylene bei der normalen DTA mit einer während der Verarbeitung eintretenden teilweisen Eliminierung der Angriffsstellen interpretiert wird, so ist zu erwarten, daß durch die dadurch bedingten Änderungen in der Kettenlängenverteilung und Vernetzung und besonders durch den Einbau von Carbonyl- und Hydroperoxidgruppen auch die thermisch-oxydative Stabilität des Polyäthylens beeinflusst wird.

Zur Untersuchung der thermisch-oxydativen Stabilität von unterschiedlich verzweigten und unterschiedlich stabilisierten Polyäthylentypen wurde von Rudin et al. [6] die isotherme DTA eingesetzt. Die gleiche Methode wurde von Wiesener [7] zur Untersuchung von Polyäthylenterephthalat angewandt. Zur Charakterisierung des thermisch-oxydativen Verhaltens wurde in beiden Fällen die Induktionszeit  $t_i$  verwendet. Wiesener verwendete unverdünntes Versuchsmaterial und ermittelte  $t_i$  als Beginn eines exothermen Reaktionspeaks. Dagegen wurde von Rudin zur Vermeidung einer Beeinflussung der Reaktion durch Diffusionsprozesse mit Inertmaterial verdünntes Versuchsmaterial benutzt und  $t_i$  graphisch durch Darstellung der Differenztemperatur  $\Delta T$  zwischen Analysen- und Vergleichsprobe in Abhängigkeit von  $\log t$  und Extrapolation auf  $\Delta T = 0$  ermittelt.

Die Vorgänge während dieser Zeit, auch als Inkubationsperiode bezeichnet, werden reaktionskinetisch von Wiesener et al. gedeutet [5].

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Ermittlung der Induktionszeiten der thermisch-oxydativen Zersetzung unterschiedlich vorbehandelter Polyäthylene das Vorgehen von Rudin [6] angewandt. Aus den bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen verschiedenen Induktionszeiten wurde die Aktivierungsenergie  $E_a$  für die thermisch-oxydative Zersetzung durch graphische Darstellung von  $\ln t_i = f\left(\frac{1}{T}\right)$  aus dem Steigungsfaktor  $E_a/R$  der erhaltenen Geraden errechnet (Tabelle 1).

Die gefundenen Aktivierungsenergien für die thermisch-oxydative Zersetzung (Tabelle 1) haben ihren höchsten Wert mit 27 kcal/Mol beim nicht vorbehandelten Polyäthylengranulat A<sub>G</sub> und nehmen je nach dem Grad der Veränderung bei der Vorbehandlung bis auf einen Wert von 17 kcal/Mol ab. Sie entsprechen damit größenordnungsmäßig den Angaben von Hansen et al. [8] für die thermische Oxydation von Polyäthylen und  $\alpha$ -Olefin-Polymeren ( $E_a = 27$  kcal/Mol) sowie dem Wert für die thermische Zersetzung eines Hydroperoxids aus ataktischem Polypropylen [9]. An anderer Stelle [10] wird die Aktivierungsenergie der Oxydation

Tabelle 1

Induktionszeiten und Aktivierungsenergien der thermisch-oxydativen Zersetzung verschieden vorbehandelter Polyäthylene

Ver- suchs- mate- rial	Vorbehandlung	Tempera- tur, °	Induk- tionszeit, min	Aktivie- rungs- energie, kcal/Mol
A <sub>G</sub>	keine	147	90	27
		165	21	
		187	5	
B <sub>G</sub>	keine	153	21	23
		169	8	
		191	2.5	
A <sub>T</sub>	durch reguläre Verarbeitungs- bedingungen	149	42	23
		166	11	
		186	3.5	
A <sub>K1</sub>	unbekannt	148	16	18
		168	6	
		183	3	
A <sub>K2</sub>	unbekannt	153	27	25
		163	12	
		189	3	
A <sub>G</sub>	1' bei 200°, gespritzt	148	34	24
		162	14	
		181	4.5	
A <sub>G</sub>	5' bei 200° gespritzt	146	27	20
		165	9.5	
		188	3	
A <sub>G</sub>	10' bei 200°, gespritzt	146	14	17
		168	5	
		186	2.5	

im Temperaturbereich von 110–160° mit 15.9 kcal/Mol angegeben, und aus den Ergebnissen von Rudin [6] ergaben sich Werte zwischen 18 und 32 kcal/Mol je nach Höhe des Verzweigungsgrades und des Stabilisatorgehaltes.

Während die Kombination der thermischen Beanspruchung mit einer *starken* Scherbeanspruchung beim Spritzen des Polyäthylens auch bei der isothermen DTA zu einer auffälligen Veränderung des thermisch-oxydativen Verhaltens, repräsentiert durch die Induktionszeiten, führte, wurden bei der *wesentlich milderer* Beanspruchung des Polyäthylens bei sehr langsamem Extrudieren unabhängig von der Dauer der Temperung (1 Minute bis 10 Minuten bei 203°) und bei bis zu 3maliger Extrusion nach 1 min Temperung bei 203° im Rahmen der Meßgenauigkeit einheitliche Induktionszeiten  $t_i$  bei 166° von 11 bis 13 min gefunden. Im untersuchten Rahmen hatte also eine mildere mechanische Beanspruchung keine Unterschiede im thermisch-oxydativen Verhalten zur Folge. Da die gefundenen Werte für die Induktionszeiten auch denen für die Materialien  $A_T$  und  $A_{K_2}$  (Tabelle 2) bei vergleichbarer Temperatur entsprechen, ist anzunehmen, daß bei der üblichen Verarbeitung der betreffenden Polyäthylentype dieser Wert nicht unterschritten wird, also praktisch als "Schwellenwert" anzusehen ist, dessen Unterschreitung eine durchaus unübliche Veränderung des Polyäthylens bedeutet. Wenn dieses nivellierende Verhalten wahrscheinlich auch durch den Stabilisatorgehalt des Polyäthylens mit bedingt ist, so ergibt sich hier die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Stabilisatorkonzentration und Induktionszeit bei gleicher Vorbeanspruchung des Polyäthylens.

Weitere Versuche hierzu mit thermomechanisch vorbehandelten Proben werden noch durchgeführt.

\*

Die Mischungen von Hoch- und Niederdruckpolyäthylene wurden von der BASF zur Verfügung gestellt, wofür wir an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

### Literatur

1. J. PAULIK, H. MACSKÁSY, F. PAULIK und L. ERDEY, *Plaste Kautschuk*, 8 (1961) 588.
2. SHOICHI IGARASHI, OSAMU YAMAMOTU und MIROTARO KAMBE, *Kolloid-Z.*, 199 (1964) 97.
3. *Kunststoff-Handbuch Band IV, Polyolefine*, Carl Hanser Verlag München, 1969, S. 281.
4. K. THINIUS, *Stabilisierung und Stabilisatoren von Kunststoffen*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1969, S. 47ff.
5. L. WEISSMANN, E. SCHRÖDER und K. THINIUS, *Plaste Kautschuk* 18 (1971) 263.
6. A. RUDIN, M. P. SCHREIBER und M. H. WALDMAN, *Ind. Eng. Chem.*, 53 (1961) 137.
7. E. WIESENER, *Faserforsch. Textiltech.*, 21 (1970) 514.
8. R. H. HANSEN, W. M. MARTIN und T. DE BENEDICTIS, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 39 (1963) T 301.
9. Z. MANASEK, D. BEREK, M. MICKO, M. LAZAR und I. PAULINEC, *Rubber Chem. Technol.*, 36 (1963) 532.
10. *loc. cit.* 4. S. 53.

RÉSUMÉ — En utilisant la technique d'ATD dans les conditions normales ainsi qu'en isotherme on a étudié des échantillons de polyéthylène (PE) soumis à des traitements préalables différents. L'influence des traitements préalables se manifeste comme suit: par ATD normale, en atmosphère d'oxygène, il apparaît entre 200 et 300° — contrairement au polyéthylène traité — un pic d'oxydation *isolé* dont la surface diminue avec l'intensité du traitement préalable du PE. Si l'ATD est effectuée en conditions isothermes le temps d'induction et l'énergie d'activation de la décomposition thermique oxydante diminuent. La surface du pic d'oxydation permet aussi de caractériser des échantillons de PE traités sous haute ou basse pression: la teneur en polyéthylène basse pression se calcule à partir de la demi-surface du pic de fusion du PE basse pression.

ZUSAMMENFASSUNG — Polyäthylene (PE) unterschiedlicher Vorbehandlung wurden mit Hilfe der normalen und der isothermen DTA untersucht. Die Veränderungen durch die Vorbehandlung äußerten sich in folgender Weise: Bei der normalen DTA unter O<sub>2</sub>-Einwirkung trat im Gegensatz zu nicht vorbehandeltem PE ein *isolierter* Oxydationspeak im Bereich zwischen 200 und 300° auf, dessen Fläche mit zunehmender Veränderung des PE bei der Vorbehandlung kleiner wurde. Bei der isothermen DTA wurden die Induktionszeiten und die Aktivierungsenergien für die thermisch-oxydative Zersetzung erniedrigt. Auch in Mischungen von Hoch- und Niederdruck-PE kann die Oxydationspeakfläche zur Charakterisierung herangezogen werden, wobei der quantitative Gehalt an Nd-PE aus der halben Schmelzpeakfläche von Nd-PE bestimmt werden kann.

Резюме — Полиэтилены (ПЭ), обработанные различными способами, исследованы с помощью обычного и изотермического ДТА. Изменения, вызванные обработкой, следующие: в отличие от необработанного ПЭ, на обычных кривых ДТА, снятых в присутствии кислорода, между 200° и 300° обнаружен обособленный пик окисления, площадь которого уменьшается с увеличением влияния обработки на структуру ПЭ. В условиях изотермического ДТА время индукции и энергия активации термоокислительного распада снижены. Площадь пика, соответствующего окислению, также можно использовать для характеристики смесей ПЭ высокой и низкой плотности. Количество ПЭ высокой плотности устанавливается по площади пика плавления.