

Ignacy Jakubowicz
AnnSofie Lindgren

Interlabtest - Bestämning av oxidationsstabiliteten hos polyeten genom uppmätning av induktionstemperatur

Abstract

Interlaboratory Test-Determination of oxidation stability of polyethylene by measurements of induction temperature

For polyolefins oxidation is the main reaction of degradation. To obstruct this reaction stabilisers are added to the materials. HALS stabilisers are frequently used as UV-stabilisers due to their excellent properties.

Thermo-analytical measurements are often used to determine the amount of active stabiliser in the material, either by determination of induction temperature or oxidative induction time (OIT). HALS stabilisers give no relevant information in OIT measurements but a significant response by elevated induction temperature.

An interlab test has been performed with five participating laboratories, in order to determine the reproducibility of determination of induction temperature according to the Swedish standard SS 3579 - "Plaströr - Termoanalytiska provningsmetoder för bestämning av oxidationsstabilitet".

In the interlaboratory test it was also examined the influence of the amount of sample and other parameters on the results.

The results from the interlab test show that the accordance in results between laboratories using the same type of equipment (Mettler) is good. The standard deviation varies between 0.9 and 1.7 °C independent of the amount of sample. The amount of sample does not cause any variation of the results between laboratories. The use of either oxygen or air does not seem to give substantial deviation between the results.

One equipment from a different manufacturer (Perkin-Elmer) gave a significant deviation from the results of the others. The difference varies between 2.3 and 7.1 °C between Mettler and Perkin-Elmer equipment. AS only one equipment from Perkin-Elmer was included in this interlaboratory test, it is not possible to say if this is a general tendency.

Key words: Induction Temperature, Thermal Analysis, Polyolefins, Differential Scanning Calorimetry (DSC), Stabilisation.

**Sveriges Provnings- och
Forskningsinstitut**
SP Rapport 1995:60
ISBN 91-7848-587-8
ISSN 0284-5172
Borås 1995

**Swedish National Testing and
Research Institute**
SP Report 1995:60

Postal address:
Box 857, S-501 15 BORÅS,
Sweden
Telephone +46 33 16 50 00
Telex 36252 Testing S
Telefax + 46 33 13 55 02

Innehållsförteckning

	Abstract	2
	Innehållsförteckning	3
	Förord	4
	Sammanfattning	5
1	Bakgrund	7
2	Målsättning	8
3	Deltagande laboratorier	9
4.	Experimentellt	10
4.1	Material	10
4.2	Utrustning	10
4.3	Provningsförfarande	10
5.	Resultat och diskussion	12
6.	Slutsatser	15
	Bilaga 1	

Förord

Vi vill tacka de laboratorier som ställde upp med finansiering och bidrog med resultat till interlabtestet och även tacka för gott samarbete under projektet.

Sammanfattning

För polyolefiner utgör oxidation den dominerande nedbrytningsreaktionen. För att motverka denna reaktion tillsätts därför stabilisatorer i materialen. Idag är HALS-stabilisatorer dominerande som UV-stabilisatorer på sina utmärkta egenskaper.

Termoanalytiska mätningar med DSC används ofta för att bestämma halt aktiv stabilisator i materialet genom bestämning av induktionstemperatur eller induktionstid (OIT). HALS-stabilisatorer ger ingen relevant information i OIT-mätningar men däremot ett tydligt utslag i form av förhöjd induktionstemperatur.

Ett interlabtest, med fem deltagande laboratorier, har genomförts för att bedöma reproducerbarheten vid bestämning av induktionstemperatur enligt SS 3579 - "Plaströr - Termoanalytiska provningsmetoder för bestämning av oxidationsstabilitet".

I interlabtestet undersöktes också hur provmängd och andra parametrar påverkade resultaten.

Av resultaten från interlabtestet framgår det att överensstämmelsen mellan laboratorier som använde utrustning av samma fabrikat (Mettler) är god. Standardavvikelsen varierar mellan 0,9 och 1,7 °C oberoende av provmängd. Provmängden ger inte heller någon avvikelse inom eller mellan olika laboratorier. Användningen luft eller syre som spolgas tycks inte heller orsaka avvikande resultat.

En utrustning av ett annat fabrikat gav signifikanta skillnader mellan erhållna värden. Differensen varierade mellan 2,3 och 7,1 °C mellan medelvärdena från Mettler och Perkin-Elmer utrustning. Eftersom endast en utrustning var från Perkin-Elmer är det omöjligt att avgöra om detta gäller generellt.

1 Bakgrund

För många polymerer, speciellt polyolefiner, utgör oxidationen den dominerande nedbrytningsreaktionen. Man har funnit att oxidationen följer en friradikal mekanism som resulterar i kedjeklipp och även tvärbinding. Polymera material som exponeras mot solljus utsätts för fotooxidativ nedbrytning som på många sätt är snarlik den termooxidativa nedbrytningen både vad avser mekanismer och nedbrytningsprodukter.

För att motverka termooxidativ eller fotooxidativ nedbrytning, tillsätts stabilisatorer i materialen. Tidigare baserades termostabiliseringen på aromatiska aminer och hindrade fenoler s.k. antioxidanter (AO) medan UV-stabiliseringen vanligen baserades på bensofenoner eller bensotriazol. Eftersom de konventionella antioxidanterna bryts ner av UV-ljuset kunde endast vissa nikel (Ni)-chelater utnyttjas som UV-stabilisatorer. Under 80-talet har Ni-stabilisatorer dragits in pga Ni-föreningarnas giftighet. Samtidigt har UV-stabilisatorer av typen hindrad amin (HALS) blivit helt dominerande pga sina utmärkta egenskaper.

De omnämnda antioxidanterna fungerar främst som s.k. primära stabilisatorer genom reaktioner med peroxyradikaler till stabilare peroxider. För effektiv långtidsstabilisering kombineras de vanligen med s.k. sekundära stabilisatorer vilka reducerar bildade hydroperoxidgrupper till stabila alkoholgrupper. Vanliga sekundära stabilisatorer utgörs av fosfiter eller tioetrar.

HALS-stabilisatorer fungerar främst genom reaktioner med alkylradikaler till stabila produkter. De har därför ringa effekt vid hög temperatur i luft då oxidationen är en mycket snabbare reaktion. Vid normal temperatur fungerar de väl eftersom diffusionshastigheten av syre genom polymeren är låg.

Termoanalytiska mätningar med DSC (Differential Scanning Calorimetry) används ofta för bestämning av mängden aktiv stabilisator i materialet. Den vanligaste metoden är bestämning av induktionstiden (OIT) vilken sker vid konstant temperatur (oftast 200°C) och innebär bestämning av begynnelsepunkten för den exoterma oxidativa nedbrytningsreaktionen.

En annan variant av metoden är att uppvärma provet med konstant temperaturökningshastighet och bestämma begynnelsetemperaturen för den exoterma oxidativa nedbrytningsreaktionen.

Fenoliska antioxidanter ger utslag enligt båda metoderna medan HALS-stabilisatorer endast ger utslag genom förhöjning av induktionstemperaturen. Detta beror givetvist på de principiella skillnaderna i stabilisatorernas verkningssätt.

Undersökningar på Sveriges Provnings- och forskningsinstitut (SP) har visat att repeterbarheten vid bestämning av induktionstemperatur är god, dock saknas det dokumentation beträffande reproducerbarheten.

2 Målsättning

Målsättningen med projektet har varit att genom en interlabtest bestämma reproducerbarheten vid bestämning av induktionstemperatur med hjälp av DSC. Undersökningen omfattade polyetenmaterial med olika typer av stabilisatorer, vilka ger olika induktionstemperaturer.

Dessutom undersöktes hur materialmängd och typ av analysutrustning påverkar resultatet.

3 Deltagande laboratorier

Fem olika laboratorier deltog i Round Robin provningen.

- Borealis AB, Stenungsund
- Chalmers Tekniska Högskola, Polymerteknologi
- Sveriges Provnings- och Forskningsinstitut, Polymerteknik
- Trioplast AB, Smålandsstenar
- Wirsbo Bruks AB, Virsbo

4 Experimentellt

4.1 Material

Bestämning av induktionstemperatur gjordes på fyra olika material. Alla material var baserade på samma lågdensitetspolyeten (LDPE) från Neste Oy - NCPE 6600 med smältindex $MFR_2 = 0,3$ g/min och densitet 922 kg/m³. 200 µm tjocka filmer tillverkades och levererades till SP av Neste Oy i Finland.

Alla filmer innehöll en processtabilisator och dessutom innehöll följande stabilisatorer.

Material A	Endast processtabilisator
Material B	0,1 % Irganox 1076 från Ciba-Geigy (fenolisk antioxidant)
Material C	0,1 % Tinuvin 622 LD från Ciba-Geigy (HALS-stabilisator)
Material D	0,1 % Irganox 1076 + 0,1 % Tinuvin 622 LD

Ur filmerna stansades rondeller med diametern 5 mm och skickades till deltagande laboratorier att användas i befintlig skikt.

Undersökningen gjordes på två olika provmängder, dels enligt SS 3579, metod A med provmängden ca 10 mg (tre rondeller) och dels med en provmängd motsvarande en utstansad provkropp med diametern 5 mm (ca 3,5 mg). Dubbelprov gjordes på respektive provmängd och filmtyp.

4.2 Utrustning

Induktionstemperaturmätningar gjordes med DSC-utrustning (Differential Scanning Calorimetry). Fem följande utrustningar ingick i provningen.

- Mettler TA 8000 DSC 820 (2 st laboratorier)
- Mettler TA 8000 DSC 30 (1 st laboratorium)
- Mettler TC 10A DSC 20. (1 st laboratorium) *
- Perkin-Elmer DSC 7 (1 st laboratorium)

* Istället för syrgasflödet av 50 ml/min användes luft med gasflödet 100 ml/min.

4.3 Provningsförfarande

Bestämning av induktionstemperatur gjordes enligt SS 3579 - "Plaströr - Termoanalytiska provningsmetoder för bestämning av oxidationsstabilitet".

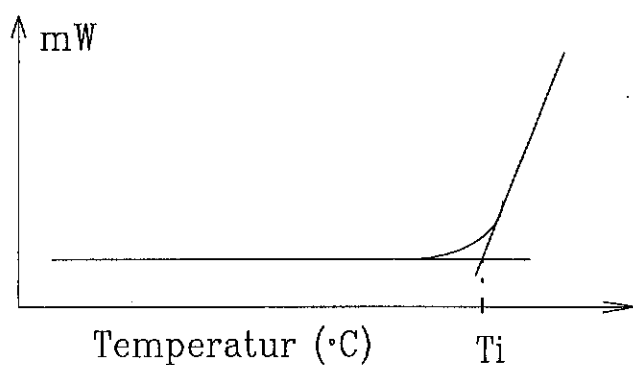
Följande analysparametrar användes:

Starttemperatur	50 °C
Sluttemperatur	250 °C
Temperaturökningshastighet	10 K/min
Syrgasflöde	50 ml/min

Ett laboratorium, se föregående kapitel, använde luft med flödet 100 ml/min istället för syrgas.

Provkropparna i form av ur filmer utstansade rondeller med diametern 5 mm från filmer, användes i sin helhet utan att delas i mindre bitar. Till den mindre provmängden användes en provkropp och till den större provmängden tre provkroppar. Provbehållarens lock perforerades med tre hål. När provet placerats i DSCn genomspolades cellen med inert gas i 4-5 minuter innan syrgasen slogs på.

Utvärderingen av termogrammet skedde enligt SS 3579, metod A, se Figur 1. Induktionstemperaturen bestämdes som en skärningspunkt mellan tangenten till baslinjen och tangenten till det rätlinjiga förloppet av den exoterma delen av kurvan. Om fler än en inflektionspunkt erhöles på den exoterma delen av kurvan drogs tangenten vid det första rätlinjiga förloppet.



Figur 1. Bestämning av induktionstemperatur

5 Resultat och diskussion

Alla enskilda resultat samt medelvärden redovisas i tabeller i bilaga 1.

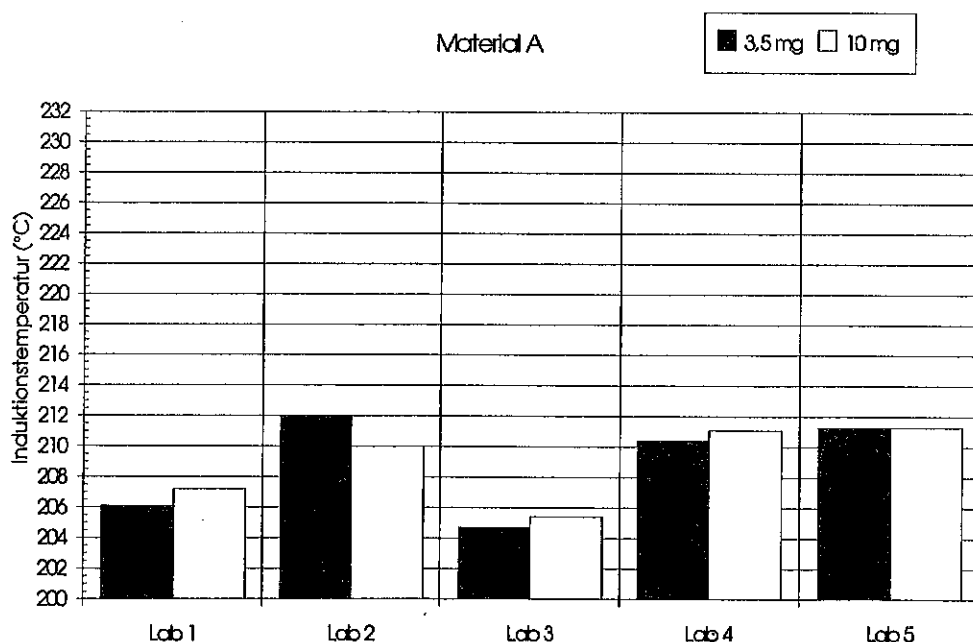
I tabell 1 återfinns resultaten för bestämning av induktionstemperatur med en provmängd på cirka 3,5 mg, och i tabell 2 med en provmängd på cirka 10 mg.

Medelvärde har beräknats för varje material och deltagande laboratorium och för Mettler-utrustning. Eftersom endast en utrustning av märket Perkin-Elmer deltog i Round Robin provningen anges inte medelvärde för denna utrustning separat. Standardavvikelsen har beräknats för resultat för Mettler-utrustning.

En del av värdena har korrigerats ur termogram från laboratorium 2, då tangenten vid största lutningen inte dragits på likvärdigt sett som övriga. De korrigerade värdena är markerade i tabell i bilaga 1.

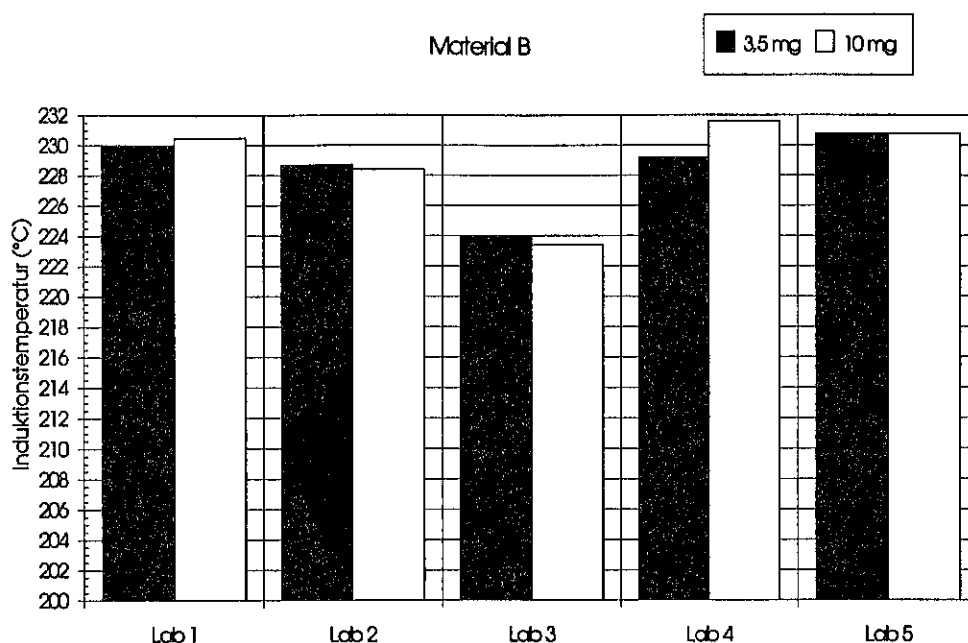
I beräkning av medelvärde har inte resultaten för material C från laboratorium 5 medtagits i någon av tabellerna, eftersom dessa avviker markant från de värden som erhållits från resterande laboratorier.

I nedanstående figurer görs en grafisk presentation av resultat. Varje stapel representerar ett aritmetiskt medelvärde av två bestämningar.



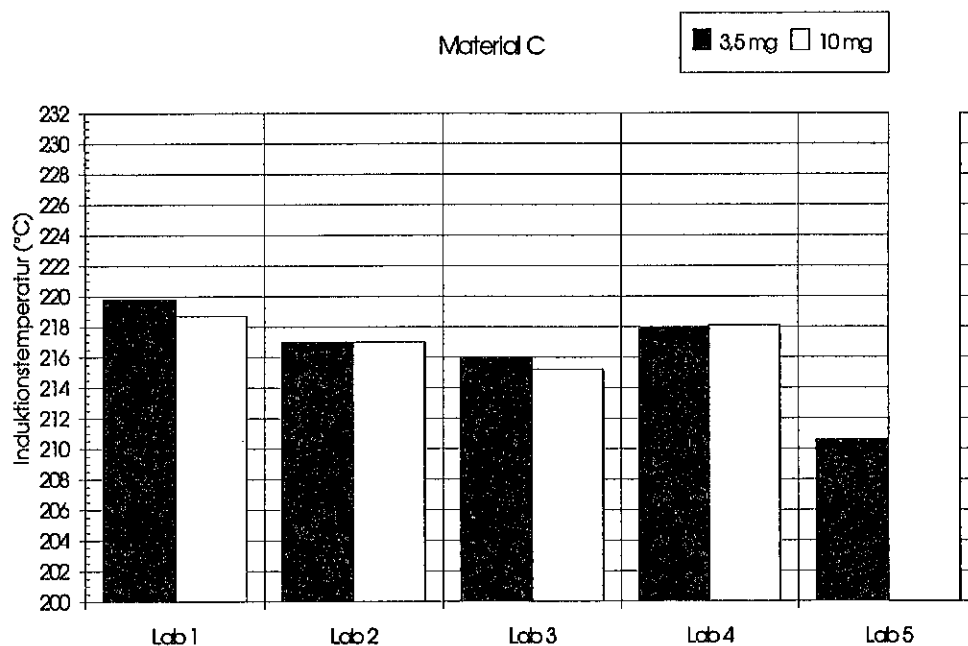
Figur 2. Induktionstemp. för material A bestämd med provmängden 3,5 mg resp 10 mg

Material A innehåller en liten mängd processtabilisator varför värdena är relativt låga. En viss spridning av resultat kan vara orsakad av något ojämn fördelning av stabilisatorn i materialet. Lab 3 uppvisar de lägsta värdena. Även lab 1 avviker något medan resten ligger kring 211 °C.



Figur 3. Induktionstemp. för material B bestämd med provmängden 3,5 mg resp 10 mg

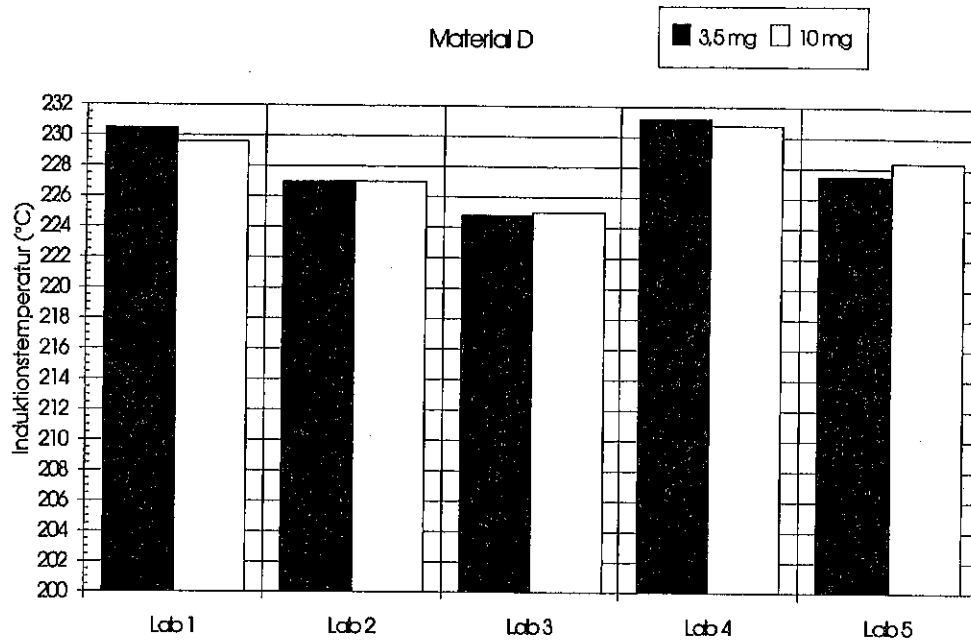
Material B innehåller 0,1 % Irganox 1076 som är en fenolisk antioxidant. Stabilisatorn ger ett kraftigt utslag på induktionstemperaturen. Lab 3 uppvisar de lägsta värdena medan övriga lab ligger mellan 229 och 231°C.



Figur 4. Induktionstemp. för material C bestämd med provmängden 3,5 mg resp 10 mg

Material C innehåller 0,1 % Tinuvin 622 LD som är en högmolekylär UV-stabilisator av hindrad amintyp. Stabilisatorn ger ett tydligt utslag på induktionstemperaturen. Lab 3 uppvisar de lägsta värdena. Resultat från lab 5 är mycket märkliga. Medan de tre andra laboratorerna ligger mellan 217 och 219°C utan någon signifikant skillnad mellan

provmängd 3,5 mg och 10 mg så uppvisar lab 5 värdet 211°C för 3,5 mg - provet och 237 °C för 10 mg - provet.



Figur 5. Induktionstemp. för material D bestämd med provmängden 3,5 mg resp 10 mg

Material D innehåller enligt uppgift 0,1 % Irganox 1076 och 0,1 % Tinuvin 622. Medelvärden på induktionstemperaturen för material D är detsamma som för material B som innehåller endast 0,1 % Irganox 1076. Om uppgifterna gällande mängd stabilisator i de olika materialen stämmer skulle det betyda att induktionstemperaturen inte ökar om man tillsätter 0,1 % Tinuvin 622. Detta fenomen måste dock utredas nog innan man vågar dra sådana slutsatser.

Lab 3 uppvisar de lägsta värdena medan övriga lab ligger mellan 227 och 231°C.

6 Slutsatser

I tabellen nedan jämförs medelvärden framtagna med hjälp av Mettler-utrustning med motsvarande resultat från Perkin-Elmer. Det framgår klart att induktionstemperaturen vid mätning med Perkin-Elmer DSC är genomgående lägre än de värden som erhållits med Mettler DSC. Differensen är i genomsnitt 4,5 °C och varierar mellan 2,3 och 7,1 °C.

Tabell 1. Jämförelse mellan Mettler-utrustning och Perkin-Elmer

	Material A		Material B		Material C		Material D	
	3,5 mg	10 mg	3,5 mg	10 mg	3,5 mg	10 mg	3,5 mg	10 mg
Mettler standardavvikelse	210 2,6	209,9 1,9	229,8 0,9	230,5 1,1	218,3 1,4	217,9 1,4	229,1 1,7	229 1,6
Perkin-Elmer	204,7	205,4	223,9	223,4	216	215,2	224,8	225
Differens	5,3	4,5	5,9	7,1	2,3	2,7	4,3	4,0

Eftersom endast en Perkin-Elmer DSC ingick i undersökningen är det omöjligt att avgöra om detta gäller generellt.

Standardavvikelsen mellan laboratorierna som använde samma typ av utrustning ligger mellan 0,9 och 1,7 för material B, C och D. För material A ligger standardavvikelsen högre troligen beroende på variationer i materialet. Mycket små mängder stabilisator som användes gör det svårt att jämt fördela stabilisatorn i materialet.

Om man jämför mätningar gjorda med olika provmängder, så framgår det av resultatet att provmängden inte spelar någon roll för resultatet. Medelvärdet för varje material och för alla laboratorier blir likvärdigt och variationen är endast någon eller några tiondelar uppåt eller neråt.

Det laboratorium som använde luft med flödes hastigheten 100 ml/min istället för syre med flödet 50 ml/min som spolgas fick värden på induktionstemperaturen för material C som avvek kraftigt från de värden som erhöles av resterande laboratorier. För övriga material märktes ingen onormal avvikelse från övriga laboratoriers resultat.

Tabell 1. Induktionstemperatur vid provmängd ca 3,5 mg.

Material	1	2	3	4	5
A:1	206,9	211,8	203,8	210,5(209)	211,7
A:2	204,8	212,1	205,6	210,3	210,9
medelvärde	206,1	211,9	204,7	210,4	211,3
B:1	232,4	229,0	223,0	229,1	229,7
B:2	227,6	228,4	224,9	229,3	231,9
medelvärde	230,0	228,7	223,9	229,2	230,8
C:1	220,3	218*	217,8	216,0	212,6
C:2	219,3	216*	214,3	220,0	208,7
medelvärde	219,8	217	216,0	218,0	210,6
D:1	230,0	229,8	226,1	230,7	224,5
D:2	231,0	224,0	223,5	231,7	230,5
medelvärde	230,5	226,9	224,8	231,2	227,5

Tabell 2. Induktionstemperatur vid provmängd ca. 10 mg.

Material	Laboratorium				
	1	2	3	4	5
A:1	206,9	209*	205,8	211,7	211,7
A:2	207,6	211*	205,0	210,6	210,9
medelvärde	207,2	210	205,4	211,1	211,3
B:1	230,4	228*	223,5	231,2	229,7
B:2	230,7	230,3	223,4	232,0	231,9
medelvärde	230,5	229	223,4	231,6	230,8
C:1	220,4	217,6	214,6	217,3	240,1
C:2	217,1	215,7	215,8	218,9	233,4
medelvärde	218,7	216,6	215,2	218,1	236,7
D:1	229,2	228,6	225,6	230,9	232,6
D:2	230,0	225*	224,5	230,7	224,2
medelvärde	229,6	227	225,0	230,8	228,4

