

Zyklische Risswachstumsversuche an CRB-Proben als Qualitätssicherungstest zur Abschätzung des Langzeitverhaltens von PE-Rohrwerkstoffen

Masterarbeit

von

Anita Redhead

erstellt am

**Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe
an der Montanuniversität Leoben**



Betreuung und Begutachtung:

Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Pinter

Leoben, Oktober 2009

DANKSAGUNG

Die vorliegende Masterarbeit wurde im K_{plus} -Projekt "Fracture and fatigue behaviour of PE and PP – Effect of molecular parameters and method optimization" (Projekt Nr. II-1.2) an der Polymer Competence Center Leoben GmbH (PCCL, Leoben, A) im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms K_{plus} des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie unter Beteiligung der Montanuniversität Leoben (Leoben, A), sowie der Firma Borealis Polyolefine GmbH (Linz, A) erstellt und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark und Oberösterreich gefördert.

Ich danke Herrn o.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Reinhold W. Lang für die Ermöglichung und Unterstützung bei dieser Masterarbeit. Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Herrn Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Pinter, der mir während der Planung, der praktischen Durchführung sowie der Verfassung dieser Arbeit jederzeit beratend zur Seite stand. Seine jahrelange Erfahrung war eine große Unterstützung für mich und zahlreiche Tipps und Tricks seinerseits führten zu einer raschen und unkomplizierten Abwicklung der Arbeit. Unter anderem danke ich ihm für die kritische Durchsicht und die Begutachtung dieser Masterarbeit.

Des Weiteren danke ich Dipl.-Ing. Andreas Frank, meinen Kollegen Stephan Hinterdorfer, Ivaylo Mitev, Robert Karpf und Werner Freimann für die in Gesprächen und bei meinen Versuchen entgegengebrachte Hilfe. Ines Petek vom PCCL danke ich für ihre tatkräftige Unterstützung, wodurch etwaige kleine Probleme immer sofort gelöst wurden.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern für die Ermöglichung des Studiums an der Montanuniversität bedanken und vor allem meinem Vater Ernst Ferdinand Steinberger der schon früh mein Interesse für die Technik geweckt hat. Meinem Mann Martin danke ich von ganzem Herzen für seine liebevolle Unterstützung und seinen Beistand während meiner gesamten Studienzeit.

KURZFASSUNG

Um die geforderte Lebensdauer von PE-Rohren gewährleisten zu können werden schon seit Jahrzehnten eine Reihe konventioneller Methoden zur Charakterisierung des langsamen spröden Risswachstums („Slow Crack Growth“ - SCG) in PE-Rohrwerkstoffen, welches den kritischen Versagensmechanismus bei PE-Rohren unter Langzeitbeanspruchung darstellt, eingesetzt. Die immer länger dauernden Prüfzeiten ($\gg 1000$ h) bei der Analyse von modernen Rohrtypen stellen dabei eine große Problematik dar.

In der vorliegenden Arbeit wurden unterschiedliche PE-Rohrwerkstoffe und unterschiedliche Chargen mit Hilfe der zyklischen CRB-Methode, welche in Zusammenarbeit des Institutes für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe an der Montanuniversität Leoben (IWpK, Leoben, A) und der Polymer Competence Center Leoben GmbH (PCCL, Leoben, A) in den letzten Jahren implementiert wurde, hinsichtlich ihres Risswachstumsverhaltens untersucht, wobei das Ziel der Arbeit war, die Sensibilität und Eignung dieser Methode als schnelle Qualitätssicherungsmethode unter der Erfassung des Einflusses von molekularen und morphologischen Unterschieden, sowie von Chargenschwankungen auf das langsame Risswachstum, zu prüfen.

Dafür waren umfangreiche molekulare und morphologische Charakterisierungen an Pressplatten der Werkstoffe notwendig. Bei der Firma Borealis Polyolefine GmbH (Linz, A) wurde mittels infrarotspektroskopischer Messungen die Comonomerkonzentrationen, sowie mit GPC-Messungen die Molmassenverteilungen und mit Hilfe oszillatorischer Scherungsexperimente mittels Rotationsschwingungviskosimeter die „Crossover-Points“ (Schnittpunkt Speicher- und Verlustmodul) ermittelt. Die Molmasse wurde auch indirekt über die Ermittlung des Schmelzindex (MFI) und die Seitenkettenkonzentration und -länge mit Hilfe isothermer Kristallisationsexperimente bestimmt. Die morphologischen Parameter wurden mittels Röntgenstrahlung Strukturanalyse (SAXS, WAXS), Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und Dynamisch-Mechanischer Analyse (DMA) bestimmt. Die Dichte wurde mit dem archimedischen Auftriebsprinzip ermittelt und die lineare thermische Wärmeausdehnung mittels Thermo- Mechanischer Analyse (TMA) gab Aufschlüsse über den Orientierungszustand und die Auswirkungen unterschied-

licher Pressparameter. Abschließend wurde das langsame Risswachstumsverhalten (SCG) mit Hilfe der zyklischen CRB-Versuche und vergleichend dazu mit Hilfe der instrumentierten Kerbschlagbiegeversuche (Charpy) schnelles Risswachstum („Rapid Crack Propagation“ – RCP) untersucht.

Im Wesentlichen war es möglich mit Hilfe der zyklischen CRB-Methode sowohl die unterschiedlichen PE-Rohrwerkstoffe, als auch die unterschiedlichen Chargen hinsichtlich ihres Risswachstumsverhaltens zu ranken, wobei die Prüfzeit pro Material und Maschine weniger als 100 Stunden betrug. Dabei war es möglich, das Ranking sowohl über die Versagenszeit, als auch über die Rissinitiierungszeit durchzuführen, was wiederum eine Zeitersparnis von ca. 50 % darstellt. Das mittels zyklischer CRB-Versuche gefundene Ranking entsprach den Erwartungen aufgrund der gemessenen molekularen und morphologischen Eigenschaften der Materialien, wobei es besonders bemerkenswert ist, dass auch Auswirkungen von nur geringen Veränderungen in der Molmassenverteilung und in der Comonomerkonzentration bei Chargenschwankungen zuverlässig und erwartungsgemäß nachgewiesen werden konnten. Im Besonderen konnte bei der Auswirkung von Chargenschwankungen gezeigt werden, dass das Ranking im CRB-Versuch exakt den Rankings mittels MFI-, Dichte- und isothermen Kristallisationsexperimenten entspricht, womit die Möglichkeit besteht, diese Methoden als zusätzliche Qualitätssicherungsstandards innerhalb eines Materialtyps zu nutzen. Obwohl für schnelles Risswachstum teilweise andere molekular-physikalische Prozesse verantwortlich sind als für das langsame Risswachstum, entsprach das Ranking bei den instrumentierten Kerbschlagbiegeversuchen ebenfalls dem der zyklischen CRB-Versuche.

ABSTRACT

To be able to assure the required service life of 50 years for polyethylene (PE) pipes, a number of conventional methods for the characterization of resistance against slow crack growth of PE pipe materials, which is the critical failure mechanism of pipes for long-term failure under internal pressure, has been available since decades. Increasing testing times in case of analysis of modern pipe grades are getting more and more problematical.

In this thesis different PE pipe grades and lots were investigated by the cyclic CRB method, which was implemented in recent years, in cooperation of the Institute of Materials Science and Testing of Plastics at the University of Leoben (IWPK, Leoben, A) and the Polymer Competence Center Leoben GmbH (PCCL, Leoben, A). The aim was to enhance the test sensitivity and proof its applicability for a quick quality assurance method that is able to assess different molecular and morphological effects, as well as lot to lot variations on slow crack growth.

So, various molecular and morphological characterizations on compression molded plates were necessary. The Company Borealis Polyolefine GmbH (Linz, A) investigated the concentration of the co-monomer by Infrared spectroscopy, as well as molecular mass distribution by Size Exclusion Chromatography (SEC) and "Crossover-Points" (intersection storage and loss modulus) by rheological experiments. Molecular mass distribution was also found indirectly by determination of the melt flow rate (MFR) and length respectively concentration of side chains was identified indirectly by isothermal crystallinity-experiments. Small angle X-Ray scattering and wide angle X-Ray scattering (SAXS, WAXS), dynamic mechanical analysis (DMA) and differential scanning calorimetry (DSC) were adopted for characterization of morphology. Density was determined and thermal mechanical analysis (TMA) offered valuable results to status of orientations and effects of variable compression parameters. Ultimately, investigations of the resistance against slow crack growth were realized by the cyclic CRB method and in addition comparatively rapid crack propagation by instrumented Charpy impact tests.

Basically, the cyclic CRB method allowed a ranking of the different PE pipe materials and lots concerning resistance against slow crack growth with testing times less than 100 hours per material and testing machine. Moreover, it was possible to perform the ranking as a function of failure time as well as of crack initiation time that gave another reduction of testing time of about 50 %. The ranking identified by the cyclic CRB method corresponded to the expectations based on the molecular and morphological properties of the materials. In particular it was remarkable that effects of only minor changes in the molecular mass distribution and the concentration of the co-monomer in case of lot to lot variations could be proven reliably and as expected. Concerning effects of lot to lot variations, in particular, the ranking found by the cyclic CRB method was consistent to the rankings identified by MFR-, density- and isothermal crystallinity-experiments, making these methods to possible quality standards within one type of material. Although generally other molecular-physically processes are responsible for rapid crack growth, the ranking found by instrumented Charpy impact tests was corresponding to the one determined by the cyclic CRB method.

INHALTSVERZEICHNIS

DANKSAGUNG	II
KURZFASSUNG	III
ABSTRACT	V
INHALTSVERZEICHNIS	VII
1 EINLEITUNG	1
2 GRUNDLAGEN	3
2.1 Rohrwerkstoff Polyethylen.....	3
2.2 Langsames Risswachstum in Polyethylen	4
2.2.1 Molekulare und morphologische Einflussparameter	6
2.2.2 Testmethoden.....	7
2.3 Methoden zur Charakterisierung molekularer und morphologischer Parameter relevant für langsames Risswachstum	14
2.3.1 Methoden für molekulare Charakterisierung	14
2.3.2 Methoden für morphologische Charakterisierung	20
3 EXPERIMENTELLES	27
3.1 Werkstoffe	27
3.2 Probenvorbereitung.....	28
3.3 Prüfmethoden.....	30
3.3.1 Infrarot (IR) Spektroskopie.....	30
3.3.2 Gel Permeations Chromatographie (GPC).....	30
3.3.3 Rheologie.....	31
3.3.4 Dichte.....	31
3.3.5 Schmelzindex.....	31
3.3.6 Dynamische Differenzkalorimetrie	31
3.3.7 Isotherme Kristallisationsexperimente	32

3.3.8	Röntgen Strukturanalyse	32
3.3.9	Dynamisch-Mechanische Analyse	33
3.3.10	Thermo-Mechanische Analyse.....	33
3.3.11	Instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch.....	33
3.3.12	Zyklische Cracked Round Bar-Methode	34
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	36
4.1	Auswirkungen von molekularen und morphologischen Unterschieden von PE-Rohrwerkstoffen auf das langsame Risswachstum	36
4.1.1	Molekulare Eigenschaften.....	36
4.1.2	Morphologische Eigenschaften.....	40
4.1.2.1	Einfluss der Probenentnahme auf Messwerte	41
4.1.2.2	Vergleich der untersuchten PE-Rohrwerkstoffe	44
4.1.3	Risswachstumsverhalten	47
4.1.3.1	Langsames Risswachstum unter zyklischer Belastung	47
4.1.3.2	Schnelles Risswachstum unter Impact-Lasten	49
4.2	Auswirkungen von Chargenschwankungen in PE-Rohrwerkstoffen auf molekulare und morphologische Parameter und das langsame Risswachstum	52
4.2.1	Molekulare Eigenschaften.....	52
4.2.2	Morphologische Eigenschaften.....	57
4.2.3	Risswachstumsverhalten	62
4.2.3.1	Langsames Risswachstum unter zyklischer Belastung	63
4.2.3.2	Schnelles Risswachstum unter Impact-Lasten	64
5	ZUSAMMENFASSUNG	67
6	LITERATUR	69

1 EINLEITUNG

Rohre aus Polyethylen (PE) leisten in der modernen Infrastruktur einen wichtigen Beitrag. Zu ihren Anwendungsgebieten zählen neben dem Anlagenbau auch die Wasserver- und -entsorgung, sowie Bereitstellungen anderer Medien, wie z. B. Gas. Dafür werden sie in der Erde verlegt und müssen Lebensdauern von zumindest 50 Jahren aufweisen (Janson, 1999; Lang et al., 2005). Durch die ständige Weiterentwicklung der Materialien wird auf Basis der zurzeit angewandten Extrapolationsmethoden auch eine Verdoppelung der Mindestlebensdauer für gerechtfertigt erachtet (Hessel, 2001; Krietenbrink und Kloth, 2004; Lang et al., 2005).

Der kritische Versagensmechanismus bei PE-Rohren unter Langzeitbeanspruchung und somit der die Lebensdauer entscheidend beeinflussende Faktor ist langsames sprödes Risswachstum („Slow Crack Growth“ - SCG). Eine Vielzahl unterschiedlicher konventioneller Methoden zur Charakterisierung des Risswachstumsverhalten steht schon seit Jahrzehnten für die industrielle Anwendung zur Verfügung, wobei es sich einerseits um Prüfungen an ungekerbten und gekerbten Rohrabschnitten, die mit statischen oder zyklischen Innendrückerbeaufschlagt werden, andererseits um Versuche an Probekörpern handelt.

Kritisch betrachtet erfüllen diese Methoden die an sie gerichteten Anforderungen eher unbefriedigend. Während die Versuche viel zu lange ($\gg 1000$ h) dauern leidet bei einigen Methoden die Aussagekraft der Ergebnisse durch die Verwendung aggressiver Netzmittel (Hiesch, 2005; Haager, 2006). Aus diesen Gründen ist die kunststofftechnische Werkstoffprüfung gefordert weiterhin Prüfmethoden zu entwickeln, die diesen Anforderungen besser gerecht werden.

In Zusammenarbeit des Institutes für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe an der Montanuniversität Leoben (IWPK, Leoben, A) und der Polymer Competence Center Leoben GmbH (PCCL, Leoben, A) wurden in den letzten Jahren zyklische Ermüdungsversuche an Cracked Round Bar (CRB)-Proben implementiert, die eine rasche und unkomplizierte Charakterisierung des lang-

samen Risswachstums in PE-Rohrwerkstoffen gewährleisten, sowie ein Ranking zwischen unterschiedlichen Werkstoffen und Chargen zulassen.

Die gegenständliche Arbeit befasst sich mit der Untersuchung unterschiedlicher PE-Rohrwerkstoffe und Chargen, um die Sensibilität der zyklischen CRB-Methode und deren Eignung als schnelle Qualitätssicherungsmethode zu prüfen, wobei folgende Fragestellungen im Mittelpunkt standen:

- Wie wirken sich die molekularen und morphologischen Unterschiede der untersuchten PE-Rohrwerkstoffe auf das langsame Risswachstum aus?
- Wie wirken sich Chargenschwankungen in den untersuchten PE-Rohrwerkstoffen auf die molekularen und morphologischen Parameter, sowie das langsame Risswachstum aus?

Für die Beantwortung dieser Kernfragen waren neben zyklischen CRB-Versuchen, zur Charakterisierung des Risswachstumsverhaltens, auch umfangreiche molekulare (mittlere Molmasse, Molmassenverteilung, Comonomerkonzentration) und morphologische (Kristallinität, temperaturabhängiger E-Modul, Wärmeausdehnung) Charakterisierungen der Werkstoffe notwendig. Zusätzlich wurde über instrumentierte Kerbschlagbiegeversuche das schnelle Risswachstum („Rapid Crack Growth“ – RCG) in den Werkstoffen bestimmt. Zur Charakterisierung und Gegenüberstellung der Chargenschwankungen mit den Ergebnissen (Ranking) der zyklischen CRB-Versuche wurden zudem auch MFI-, Dichte- und isotherme Kristallisationsexperimente durchgeführt.

2 GRUNDLAGEN

Im Rahmen des bilateralen Forschungsprojektes " Fracture and fatigue behaviour of PE and PP – Effect of molecular parameters and method optimization" (Projekt Nr. II-1.2) an der Polymer Competence Center Leoben (PCCL) beschäftigt sich die vorliegende Masterarbeit mit der Untersuchung unterschiedlicher PE-Rohrwerkstoffe und Chargen, um die Sensibilität der zyklischen CRB-Methode und deren Eignung als schnelle Qualitätssicherungsmethode zu prüfen. Die relevanten Grundlagen zu dieser Thematik und die angewandten Charakterisierungsmethoden werden in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben.

2.1 Rohrwerkstoff Polyethylen

Neben den traditionellen metallischen Werkstoffen werden schon seit Jahrzehnten vermehrt thermoplastische Materialien als Rohrwerkstoffe eingesetzt, wobei Polyethylen (PE) dabei eine besondere Bedeutung hat. Es gehört zu der Gruppe der Polyolefine und besitzt einen sehr einfachen Molekülaufbau. Durch Polymerisation von Ethylen hergestellt (Abb. 2.1), können durch Variation der Herstellbedingungen verschiedene PE-Typen realisiert werden, welche sich im Aufbau ihrer Molekülketten, unverzweigt, kurzkettenverzweigt oder langkettenverzweigt, unterscheiden (Domininghaus, 1992).

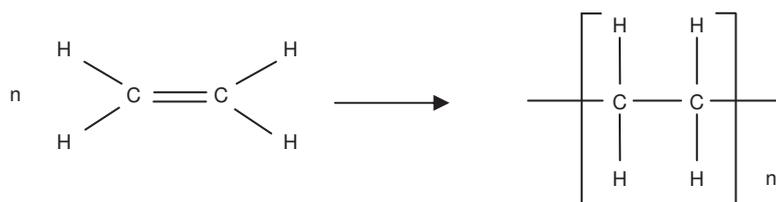


Abb. 2.1: Polymerisation von PE aus Ethylen (Brömstrup, 2004).

Im Laufe der Jahre wurde die Herstellung von PE kontinuierlich weiterentwickelt und für den Einsatz als Rohrwerkstoff optimiert (Brömstrup, 2004; Haager, 2006). Heute ist bereits die 3. PE-Rohr-Generation auf dem Markt zu finden, wobei es sich bei diesen Rohrtypen um PE-Compounds mit bimodalen Molmassenverteilungen handelt (Abb. 2.2), deren Endeeigenschaften gezielt beeinflusst werden.

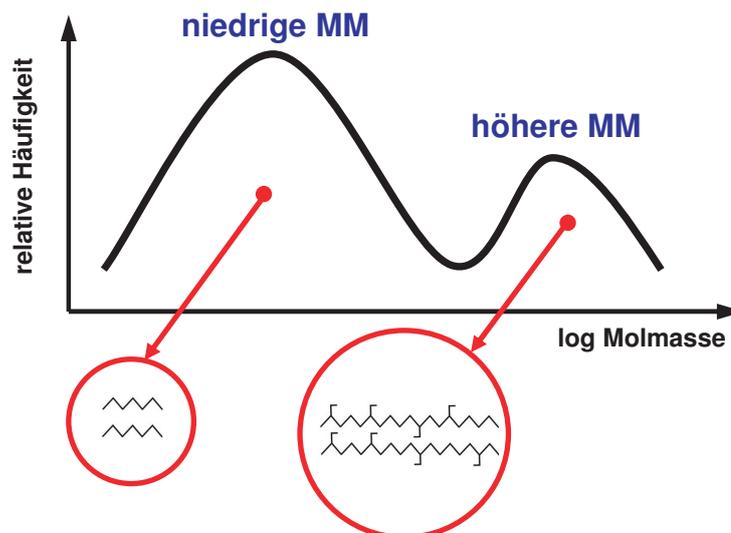


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der molekularen Struktur und der bimodalen Molmassenverteilung bei PE-Rohrtypen.

Die Herstellung einer bimodalen Molmassenverteilung, sowie ein gezielter Einbau der Comonomere in den Abschnitten der längeren Moleküle erfolgt in mehreren Schritten, durch Serienschaltung von zwei oder mehreren Reaktoren. Neben linearen niedermolekularen Abschnitten, welche durch eine hohe Kristallinität und störungsfreie Kristalllamellen gekennzeichnet sind, bilden sich hochmolekulare Abschnitte mit Kurzkettenverzweigungen, welche die Bildung von Tie-Molekülen und interlamellaren Verschlaufungen begünstigen. Das Resultat ist einerseits eine gute Verarbeitbarkeit, durch eine verringerte Viskosität bei hohen, bzw. eine erhöhte Schmelzsteifigkeit bei niedrigen Scherraten (Gahleitner, 2006/07). Andererseits werden ein gesteigertes Risswachstumswiderstandsverhalten sowie eine allgemeine Verbesserung der Langzeit-Eigenschaften sichergestellt. Mit dieser Werkstoffgeneration ist es gelungen die positiven Eigenschaften von hoch- und niedermolekularen PE-Rohrtypen zu kombinieren (Brömstrup, 2004; Haager, 2006).

2.2 Langsames Risswachstum in Polyethylen

PE-Rohre, die mit Innendruck belastet werden, zeigen je nach anliegender Vergleichsspannung und Belastungszeit unterschiedliche Versagensmechanismen. Für diese Arbeit ist der Bereich der quasi-spröden Brüche mit geringen plastischen Deformationen von Bedeutung. Diese Versagensart tritt bei geringen

Drücken und Langzeitbeanspruchung auf, wobei das Versagen durch Rissinitiierung, gefolgt von langsamem Risswachstum verursacht wird (Gaubé et al., 1985; Lang et al., 1997).

An mikroskopischen Fehlstellen bilden sich zunächst kleine, keilförmige plastische Zonen aus hochorientiertem Material, die so genannten Craze-Zonen (Abb. 2.3). Aufgrund der dort vorherrschenden Spannungskonzentrationen kommt es durch lokale Mikrodeformationen vorerst zu Fließvorgängen in den amorphen Bereichen. Durch weitere Umlagerungen in den kristallinen Bereichen entstehen schließlich verstreckte Molekülbündel, so genannte Fibrillen, mit dazwischenliegenden Hohlräumen (Zhou und Brown, 1989; Zhou und Brown, 1992). Entschlafungen von Molekülketten und das Aufbrechen von interlamellaren Tie-Molekülen führen schließlich zum Versagen der Fibrillen (Rissinitiierung), womit das eigentliche Risswachstum beginnt (Lustiger, 1986; Pinter, 1999; Harcup et al., 2000; Haager; 2006).

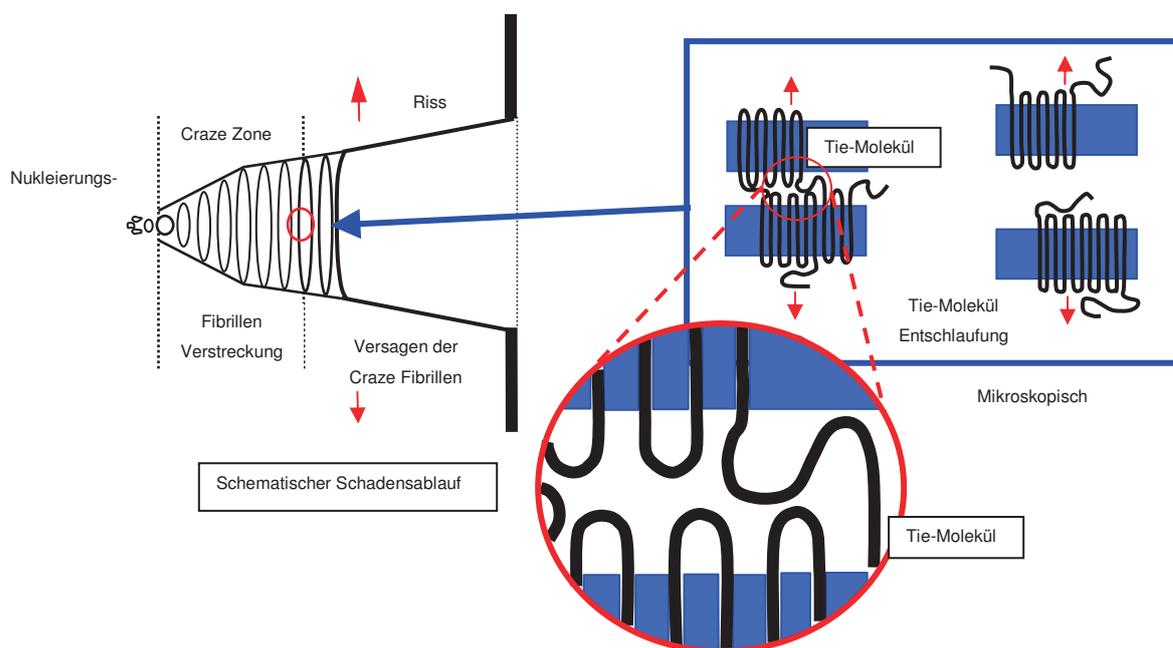


Abb. 2.3: Schematische Darstellung des Mechanismus für das langsame Risswachstum in Polyethylen (Brömstrup, 2004).

Gleichzeitig werden durch die erhöhte Belastung aus der Nukleierungs-Zone an der Spitze der Craze-Zone neue Fibrillen gebildet, sodass der Zyklus von Neuem beginnt. Teilweise kommt es auch zur Bildung von Seiten-Crazes, die auf

Scherdeformationen schließen lassen (Abb. 2.4). Dieses diskontinuierliche Risswachstum ist sehr typisch für das Versagen von PE-Rohren bei langsamem Risswachstum und zeigt sich auf Bruchoberflächen in so genannten Haltelinien („arrest lines“) (Balika, 1997; Pinter, 1999; Baer et al., 2000; Haager, 2006).

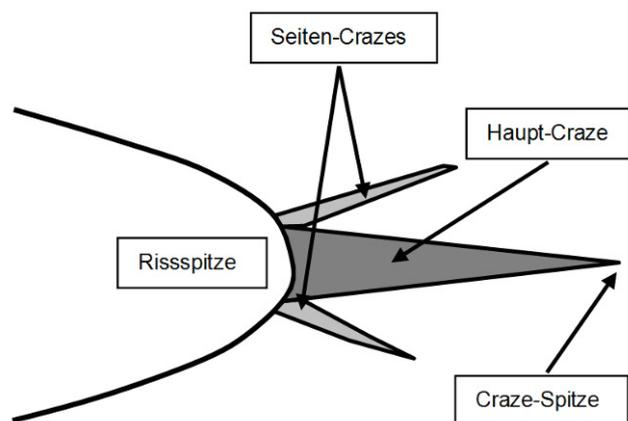


Abb. 2.4: Schematische Darstellung einer Risspitze in PE mit Haupt- und Seiten-Crazes (Balika, 1997).

2.2.1 Molekulare und morphologische Einflussparameter

Der wohl wichtigste Faktor für eine hohe Risswachstumsbeständigkeit in PE ist eine hohe Dichte an Tie-Molekülen. Darunter versteht man Makromoleküle, die zwei kristalline Bereiche untereinander verbinden. Wie in Abschnitt 2.2 bereits erwähnt, werden die Tie-Moleküle bei Beanspruchung ausgezogen, bevor sie versagen. Eine hohe Dichte an Tie-Molekülen bewirkt eine Verteilung der Belastung auf die einzelnen Tie-Moleküle, wodurch der Versagenszeitpunkt hinausgezögert wird (Lustiger, 1986).

Mit zunehmender Moleküllänge steigt die Wahrscheinlichkeit, dass Moleküle gleichzeitig in zwei Kristalllamellen eingebaut werden, weshalb sich lange Molekülketten und damit eine größere mittlere Molmasse vorteilhaft auf das Risswachstumsverhalten auswirken (Lustiger und Ishikawa, 1991; Egan und Delatycki, 1995b; Soares et al., 2000; Pinter und Lang, 2004; Haager, 2006).

Kurzkettenverzweigungen, welche durch den gezielten Einbau von Comonomeren gebildet werden, haben ebenfalls einen positiven Einfluss auf das Risswachstumsverhalten. Einerseits sorgen sie für eine Behinderung der Entschlaufungs-

vorgänge in den amorphen Bereichen, andererseits sind sie dafür verantwortlich, dass die Kristallisation behindert wird, wodurch sich dünnere Lamellen ausbilden und somit, bei gleicher Kettenlänge, die Wahrscheinlichkeit steigt, dass Moleküle gleichzeitig in zwei Kristalllamellen eingebaut werden (Lustiger, 1986; Egan und Delatycki, 1995a; Altstädt, 2005). Dieser Effekt wird noch verstärkt, wenn der Einbau von Comonomeren in den Fraktionen längerer Molekülketten erfolgt (Böhm et al., 1992; Brown et al., 1992; Krishnaswamy und Yang, 2005, Haager, 2006). Weiters führt eine Zunahme der Länge von Kurzkettenverzweigungen einerseits zu einem erhöhten Anteil an Verschlaufungen in den amorphen Bereichen, wodurch sich der Widerstand gegen ein Abgleiten der Tie-Moleküle aus den Lamellen erhöht, andererseits bilden sich dadurch dünnere Lamellen aus, wodurch sich die Dichte an Tie-Molekülen erhöht.

Die Morphologie ist in hohem Maße vom molekularen Aufbau, wie auch von der thermischen Vorgeschichte des Werkstoffes abhängig. Durch höhere Abkühlraten wird die Kristallisation gehemmt, wodurch sich dünnere Lamellen ausbilden und die Bildung von Tie-Molekülen begünstigt wird (Egan und Delatycki, 1995b; Shah et al., 1997). Des Weiteren bewirkt ein niedrigerer Kristallinitätsgrad eine Herabsetzung der Fließspannung, wodurch größere plastische Zonen gebildet werden, die den Riss abstumpfen und den Risswachstumswiderstand erhöhen (Wright, 1996; Pinter, 1999; Haager, 2006).

2.2.2 Testmethoden

Im Folgenden werden einige konventionelle Methoden zur Charakterisierung des Risswachstumsverhaltens näher beschrieben, wobei es sich einerseits um Prüfungen an ungekerbten und gekerbten Rohrabschnitten, die mit statischen oder zyklischen Innendrücker beaufschlagt werden, andererseits um Versuche an Probekörpern handelt. Neben den Versuchsanordnungen sollen hier vor allem die Möglichkeiten und Probleme der einzelnen Methoden näher untersucht werden. Die Liste erhebt dabei keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

ZEITSTANDINNENDRUCKVERSUCH (ZIDV)

Dieses klassische Prüfverfahren zur Beurteilung der Langzeiteigenschaften von PE-Rohren wird bei unterschiedlichen Innendruckbelastungen und Temperaturen

durchgeführt. Rohrteilstücke werden unter Befüllung von Wasser mit Innendruck beaufschlagt und in Luft oder Wasser als Umgebungsmedium gelagert, wobei die Zeit bis zum Versagen gemessen wird (Gaubé et al., 1985; Ifwarson, 1989; ISO/FDIS 1167-1, 2005).

Für die Auswertung wird der mehrachsige Spannungszustand, infolge Druckbelastung, in eine einachsige Vergleichsspannung σ umgerechnet. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt doppellogarithmisch, als so genannte Zeitstandkurve (Abb. 2.5), wobei sich die Kurven mit steigender Prüftemperatur zu niedrigeren Spannungen, und der Knick zu niedrigeren Versagenszeiten hin verschiebt. Bei hohen Drücken kommt es zunächst zu duktilen Brüchen und nach dem Knick zu Sprödbrüchen. Auf Basis eines in der ISO 9080 genormten Extrapolationsverfahrens erfolgt eine Einteilung der Werkstoffe in Mindestfestigkeitsklassen. Die Klassennummer entspricht dabei dem zehnfachen des MRS-Wertes, d. h. PE 100 entspricht einer Rohrtype mit einer Mindestfestigkeit von 10 MPa bei 23 °C und 50 Jahren.

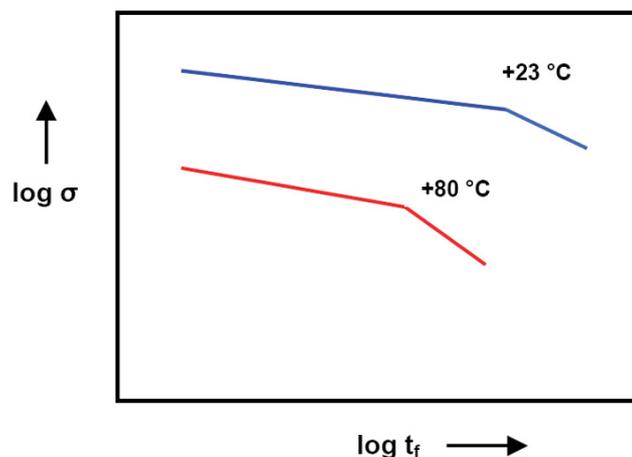


Abb. 2.5: Schematische Darstellung von Zeitstandkurven bei zwei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Problematik des ZIDV liegt einerseits in den langen Prüfzeiten (ca. 1 Jahr), andererseits darin, dass in der Praxis meist nur im duktilen Versagensbereich geprüft wird, sodass der Widerstand gegen SCG nicht erfasst wird (Lang et al., 1997). Weiters ist die Wahl des Umgebungsmediums von großer Bedeutung. Wasser führt zu kürzeren Standzeiten, jedoch nimmt die Sauerstofflöslichkeit des

Wassers bei Temperaturen $>80\text{ °C}$ ab, sodass es zu einer Verringerung der Oxidation und somit zu längeren Standzeiten kommt (Dietrich et al., 1979; Ifwarson, 1989; Janson, 2003; Haager, 2006).

NOTCHED PIPE TEST (NPT)

Bei dieser modifizierten Form des ZIDV werden 4 axiale V-Kerben in gleichmäßigen Abständen am Umfang in die Rohraußenwand eingebracht (Abb. 2.6) und das Rohr bei einer Prüftemperatur von 80 °C mit Innendruck beaufschlagt. Durch lokale Spannungskonzentrationen an den Kerben wachsen Risse durch die Rohrwand nach innen, wobei die Zeit bis zum Versagen gemessen wird. Somit wird der Widerstand gegen SCG bestimmt.

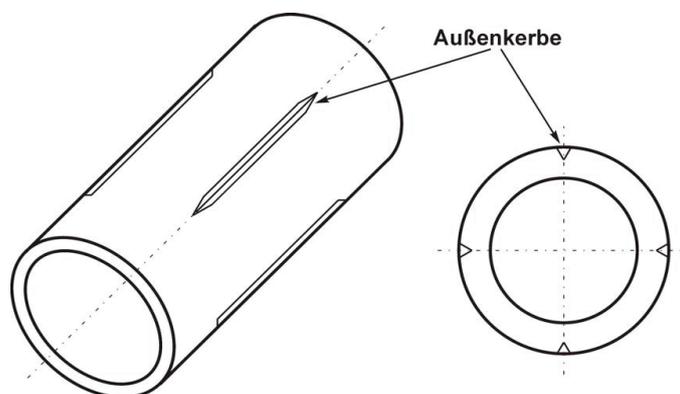


Abb. 2.6: Schematische Darstellung eines Probekörpers für den Notched Pipe Test (ISO 13479, 1998).

Die Problematik liegt auch hier in langen Prüfzeiten. Weiters wird angenommen, dass die Ergebnisse aufgrund der an der Rohraußenwand eingebrachten Kerben und der dort produktionsbedingt vorherrschenden Druckeigenspannungen, zu ihren Gunsten, verfälscht werden (Kuhlmann et al., 1992; Haager, 2006).

PENNSYLVANIA NOTCH TEST (PENT)

Hierbei handelt es sich um einen Langzeitzugversuch, wobei ein Prüfkörper mit rechteckigem Querschnitt mit einer definierten Kerbe versehen und bei einer Prüftemperatur von 80 °C statisch belastet wird (Abb. 2.7). Als Umgebungsmedium dient Luft und gemessen wird die Versagenszeit bei einer Probekörperspannung von $2,8\text{ MPa}$. (ASTM F 1473, 1997; Beech und Mallinson, 1998; ISO 16241, 2004).

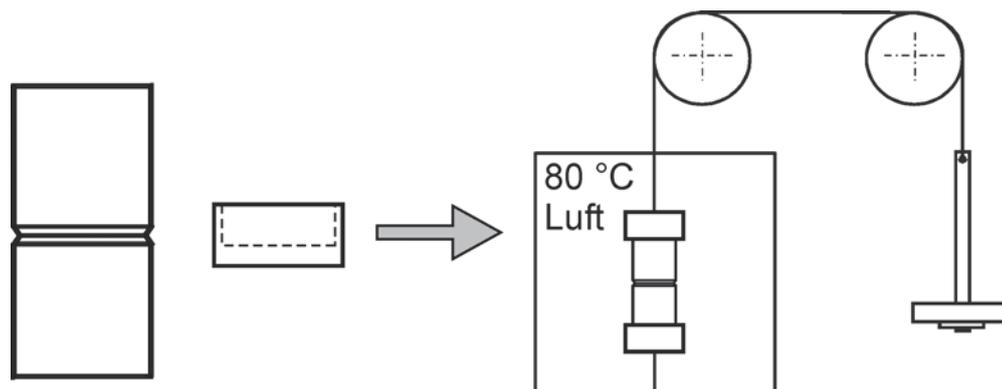


Abb. 2.7: Schematische Darstellung eines Probekörpers und des Versuchsaufbaus für den Pennsylvania Notch Test (Brown und Lu, 1991).

Mit Hilfe des PENT ist ein Ranking verschiedener Rohrtypen möglich. Die Problematik liegt auch hier in sehr hohen Versuchszeiten von mehreren tausend Stunden, sowie der Tatsache, dass bei bimodalen PE-Rohrtypen das Versagen wesentlich durch duktile Deformationsmechanismen beeinflusst wird, wodurch irreführende Ergebnisse zustande kommen können (Krishnaswamy, 2005; Haager, 2006).

FULL NOTCHED CREEP TEST (FNCT)

Dieses Prüfverfahren ist dem des PENT sehr ähnlich. Die Unterschiede bestehen in den Prüfkörpern, sowie deren Kerbung und im Umgebungsmedium (Abb. 2.8), wobei hier Netzmittellösungen verwendet werden. Die Prüftemperaturen liegen im Bereich zwischen 80 °C und 95 °C und gemessen wird die Versagenszeit bei Restquerschnittsspannungen.

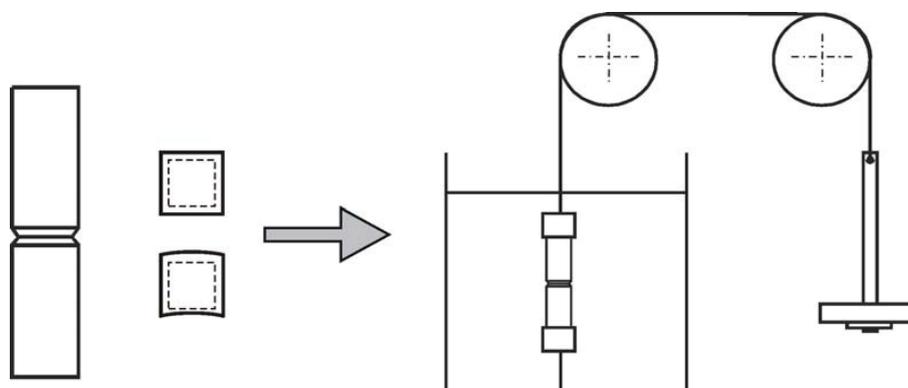


Abb. 2.8: Schematische Darstellung eines Probekörpers und des Versuchsaufbaus für den Full Notched Creep Test (Haager, 2006).

Obwohl die Verwendung von aggressiven Netzmitteln wie Nonylphenol-Polyglykol-Ether (NPE) das Risswachstum fördern soll, liegt die Problematik auch hier, wie bei allen anderen bereits erwähnten Charakterisierungsmethoden, in extrem hohen Versuchszeiten ($\gg 1000$ h) für moderne Rohrtypen. Die große Anzahl der verwendeten Prüfparameter (Prüfkörper, Kerbe, Prüftemperatur, Netzmittel) erschweren eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse und auch die Reproduzierbarkeit derselben bereitet immer wieder Probleme. Einen entscheidenden Einflussparameter bildet dabei das verwendete Netzmittel. Einerseits kann dabei eine etwaige Alterung der Netzmittellösung (Scholten et al., 1989; Fleissner, 1998; Scholten et al., 2001; Haager et al., 2004; Wüst et al., 2005), andererseits ein unterschiedlicher molekularer Aufbau durch Chargenschwankungen, zu veränderten Versagenszeiten führen. Ein Ranking verschiedener Rohrtypen ist mit Hilfe des FNCT möglich. Durch die Verwendung von noch aggressiveren Medien konnte in letzter Zeit auch die Prüfzeit von modernen Rohrtypen unter 1000 h gedrückt werden (Hessel, 2005).

ZYKLISCHE CRACKED ROUND BAR-METHODE (CRB)

Diese Methode bedient sich des Konzeptes der linear elastischen Bruchmechanik, bei der das Rissspitzenspannungsfeld durch den Spannungsintensitätsfaktor K_I charakterisiert wird (Westergaard, 1939; Irwin, 1957; Sneddon, 1946; Williams, 1957). Es handelt sich dabei um einen zyklischen Ermüdungsversuch an CRB-Prüfkörpern (Abb. 2.9) in Luft bei Raumtemperatur, welcher in Zusammenarbeit des Institutes für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe an der Montanuniversität Leoben (IWWK, Leoben, A) und der Polymer Competence Center Leoben GmbH (PCCL, Leoben, A) in den letzten Jahren implementiert wurde (Pinter et al., 2007).

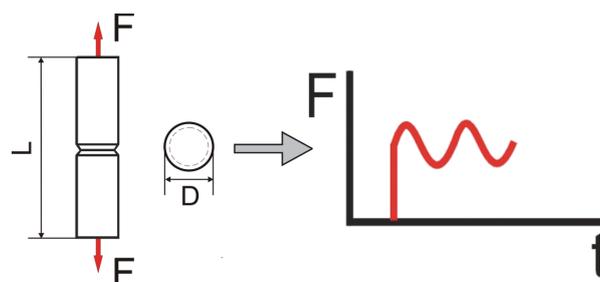


Abb. 2.9: Schematische Darstellung eines „Cracked Round Bar“ – CRB – Prüfkörpers für zyklische Ermüdungsversuche.

Der CRB-Prüfkörper, in welchen mittels einer Rasierklinge ein Anriss eingebracht wird, wird in eine servohydraulische Prüfmaschine eingespannt (Abb. 2.10) und zyklisch mit einem definiertem R-Verhältnis (Verhältnis der minimalen zur maximalen Belastung) und einer definierten Frequenz im Zug-Schwellbereich belastet. Aufgrund des exzentrischen Risswachstums wird die Rissöffnung („Crack Opening Displacement“ - COD) mit Hilfe von 3, in Abständen von 120° um den Umfang des Prüfkörpers angeordneten Extensometern, detektiert (Freimann, 2008).

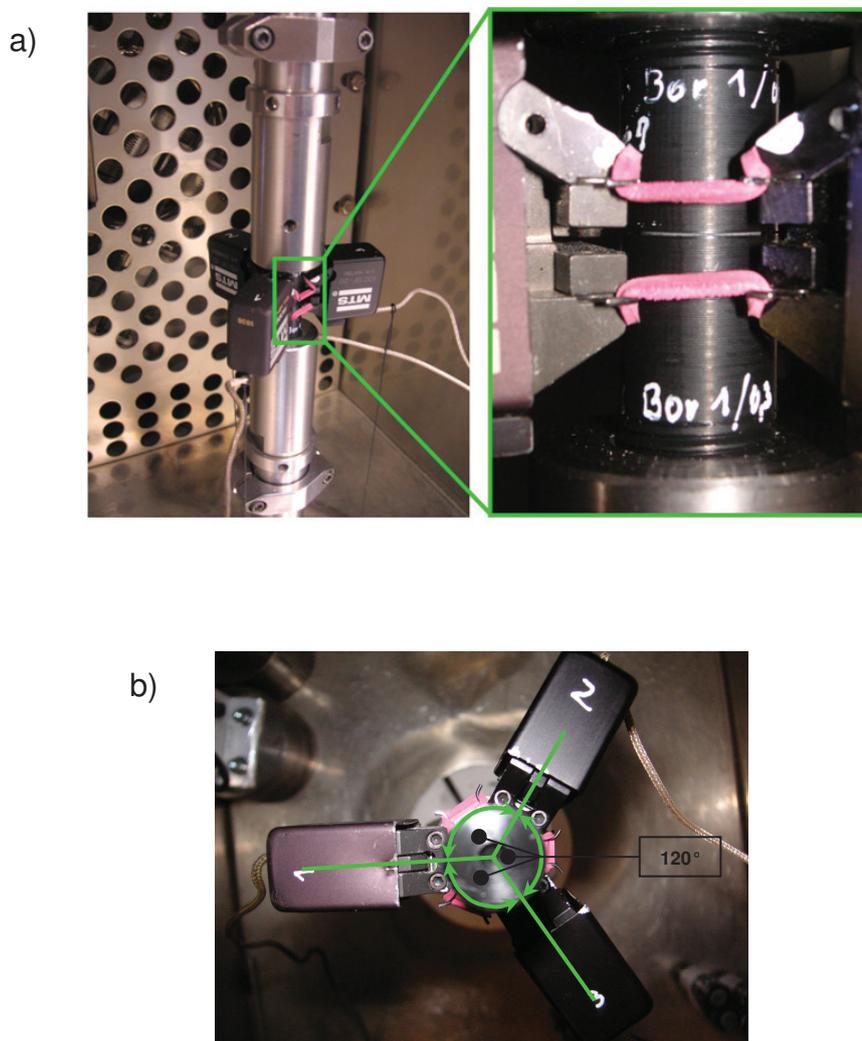


Abb. 2.10: a) Einspannungsvorrichtung der servohydraulischen Prüfmaschine mit CRB-Prüfkörper; b) Extensometeranordnung (Freimann, 2008).

Im Bereich hoher Spannungsintensitätsfaktoren K_I kommt es zum duktilen Versagen, während im Bereich niedriger Spannungsintensitätsfaktoren K_I sprödes Versagen eintritt (Abb. 2.11). Im Rahmen der zyklischen CRB-Methode wird der Bereich des spröden Versagens untersucht, wobei durch die doppeltlogarithmische Darstellung pro Material drei Messungen bei unterschiedlichen Lastniveaus ausreichend sind.

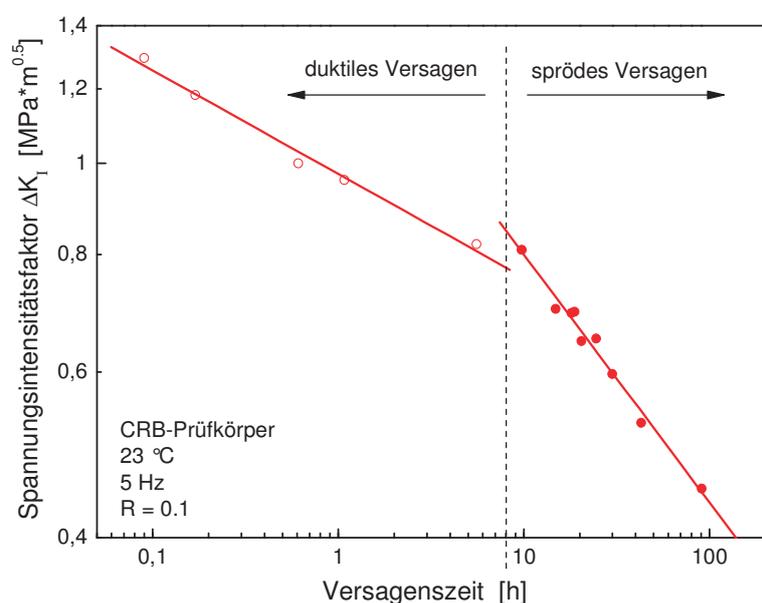


Abb. 2.11: Schematische Darstellung einer aus zyklischen CRB-Versuchen gewonnenen Zeitstandkurve mit duktilem und sprödem Versagensbereich.

Ein wesentlicher Vorteil dieser Methode gegenüber den bereits erwähnten ist, dass nicht nur die Versagenszeit, sondern durch die Erfassung der Rissöffnung auch die Rissinitiierungszeit bestimmt werden kann. Aufgrund der zyklischen Belastung ist es möglich, auch modernste PE-Rohrtypen innerhalb einer Woche auf einer Maschine hinsichtlich ihres Risswachstumsverhaltens zu charakterisieren (Hiesch, 2005; Haager, 2006) und ein Ranking, sowohl zwischen unterschiedlichen Rohrtypen, als auch unterschiedlichen Chargen vorzunehmen (Hiesch, 2005; Freimann, 2008). Weiters ist die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sehr gut und die Streuung gering.

2.3 Methoden zur Charakterisierung molekularer und morphologischer Parameter relevant für langsames Risswachstum

Im Folgenden werden einige Methoden zur Charakterisierung der molekularen und morphologischen Einflussparameter auf das Risswachstumsverhalten beschrieben. Einige dieser Methoden können als zusätzliche Qualitätsstandards genutzt werden, um auf das Langzeitverhalten von PE-Rohrwerkstoffen schließen zu können.

2.3.1 Methoden für molekulare Charakterisierung

GEL PERMEATIONS CHROMATOGRAPHIE (GPC)

In einer Trennsäule, welche kontinuierlich mit einem Lösungsmittel (mobile Phase) durchströmt wird, befinden sich kugelförmige Gelpartikel aus hochvernetztem Polystyrol (stationäre Phase) mit unterschiedlichen Porengrößen ($10 - 10^5$ nm). Kleinere Polymermoleküle werden länger in den unterschiedlichen Poren festgehalten, als große, welche nur in wenigen Poren Platz finden. Auf Grund der unterschiedlichen Verweilzeiten treten zuerst die hohen Molmassen aus der Trennsäule aus, gefolgt von den kleineren. Die Detektion des Eluats basiert auf Messung des Brechungsindex oder der UV-Absorption, wobei in einem Chromatogramm zunächst das Detektorsignal als Funktion des Elutionsvolumens V_e aufgetragen wird. Da die GPC jedoch keine Absolutmethode ist, muss vorerst eine Eichkurve mit Polymeren enger Molmassenverteilung bestimmt werden. Mit Hilfe der Gleichung (2.1) wird aus dem gemessenen Elutionsvolumen V_e über die Eichkurve $\log M$ berechnet, womit die Elutionskurve schließlich in die Verteilungskurve umgerechnet werden kann (Abb. 2.12) (Tieke, 1997).

Mit Hilfe einer Multi-Detektion ist es möglich auch den Verzweigungsgrad bei Langkettenverzweigungen zu bestimmen. Dafür werden ein Differential-Refraktometer (DRI), eine Kleinwinkel-Laser-Lichtstreuung (LALLS) und ein Viskosimeter (Visko) gekoppelt verwendet. Kurzkettenverzweigungen können nicht charakterisiert werden, weil das Viskosimeter nur eine definiert große Änderung der Viskosität detektieren kann (Aust, 2006). Mit dieser Methode ist es aber möglich Polymere hinsichtlich ihrer Molekulargewichtsverteilung zu charakterisieren, womit auch ein direkter Zusammenhang mit der Risswachstumsbeständigkeit besteht.

$$\log M = a - bV_e \quad \text{mit } a, b = \text{Konstanten} \quad (2.1)$$

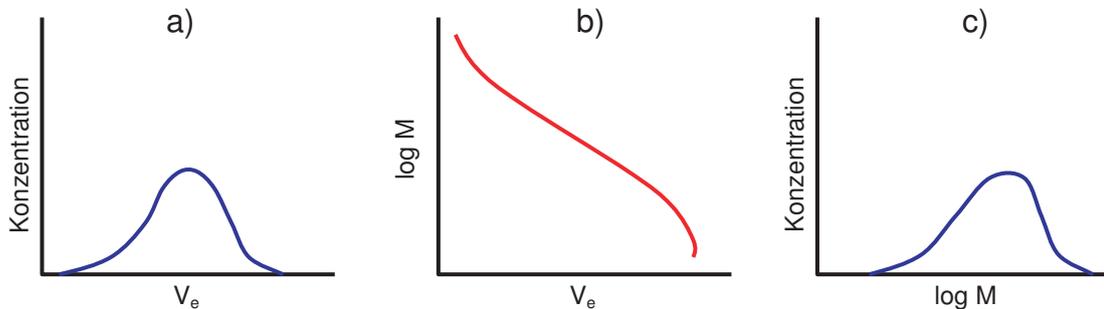


Abb. 2.12: Umwandlung der Elutionskurve a) mittels Eichkurve b) in die Verteilungskurve c).

Aus Abb. 2.13 sind die Molmassenverteilung und das Gewichtsmittel M_w , das Zahlenmittel M_n und der Polydispersitätsfaktor PD eines Polymeren ersichtlich, welche mit den Formeln (2.2) bis (2.4) berechnet werden können.

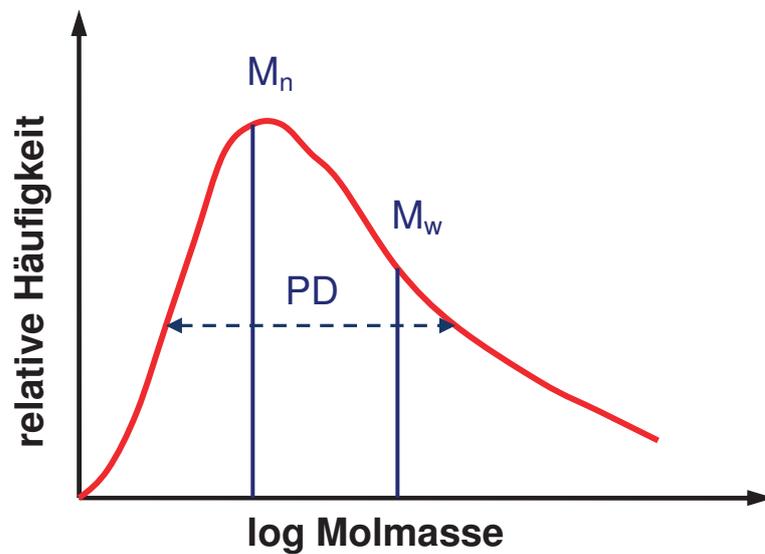


Abb. 2.13: Molmassenverteilung mit Gewichtsmittel M_w , Zahlenmittel M_n und Polydispersitätsfaktor PD eines Polymeren.

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \quad (2.2)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} m_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} m_i} \quad (2.3)$$

$$PD = \frac{M_w}{M_n} \quad (2.4)$$

RHEOLOGIE

Mit Hilfe von oszillatorischen Scherungsexperimenten im linear-viskoelastischen Bereich, unter Verwendung eines Rotationsschwingungviskosimeters (Abb. 2.14), in Platte/Platte Anordnung kann der dynamische Speichermodul $G'(\omega)$ und der dynamische Verlustmodul $G''(\omega)$ aus den Gleichungen (2.5) und (2.6) ermittelt werden. Dabei entspricht M dem Drehmoment, Ω der Auslenkamplitude und R dem Radius der Platte. Weiters ist h der Plattenabstand, δ der Phasenwinkel und ω die Kreisfrequenz.

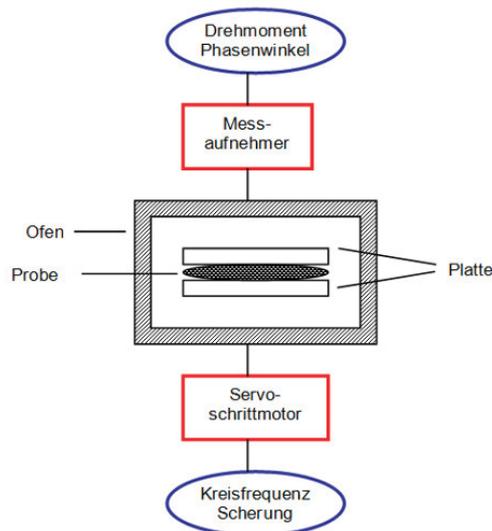


Abb. 2.14: Schematische Darstellung eines Rotationsschwingungviskosimeters.

$$G' = \frac{2 \cdot M \cdot h}{\pi \cdot R^4 \cdot \Omega} \cdot \cos \delta \quad (2.5)$$

$$G'' = \frac{2 \cdot M \cdot h}{\pi \cdot R^4 \cdot \Omega} \cdot \sin \delta \quad (2.6)$$

Zwischen der Lage des Schnittpunktes der Speicher (G')- und Verlustmodul (G'')-Kurven („Crossover-Point“ mit den Koordinaten G_c und ω_c) und der Verschiebung der mittleren Molmasse, sowie der Breite der Molmassenverteilung besteht ein direkter Zusammenhang (Frank, 1989). Je niedriger G_c eines Materials ist, desto breiter ist dessen Molmassenverteilung, und je niedriger ω_c ist, desto höher ist die mittlere Molmasse (Abb. 2.15).

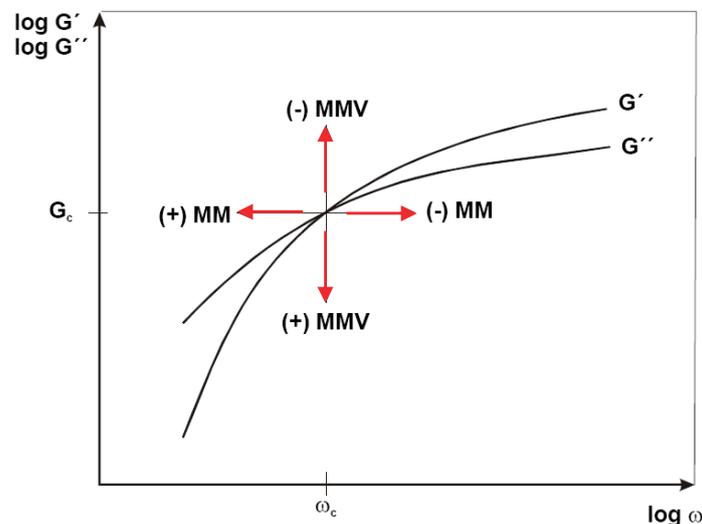


Abb. 2.15: Schematische Darstellung der Verschiebung des „Crossover-Points“ bei Veränderung der Molmassenverteilung (MMV) und der mittleren Molmasse (MM) Pinter, 1999).

SCHMELZINDEX (MFI)

In den auf Prüftemperatur vorgeheizten Zylinder eines Schmelzindexprüfgerätes (Abb. 2.16) wird die Probe eingefüllt, verdichtet und aufgeschmolzen. Nachdem der Kolben mit einem definiertem Gewicht beaufschlagt wurde, werden von dem extrudierten Strang, Abschnitte in definierten Zeitabständen (t) abgeschlagen und gewogen (m), sodass der Schmelzindex („melt flow index“ – MFI) nach Gleichung (2.7) bestimmt werden kann (DIN 53 735, 1988; Schmiedel, 1992).

$$MFI = \frac{m \cdot 600}{t} \quad (2.7)$$

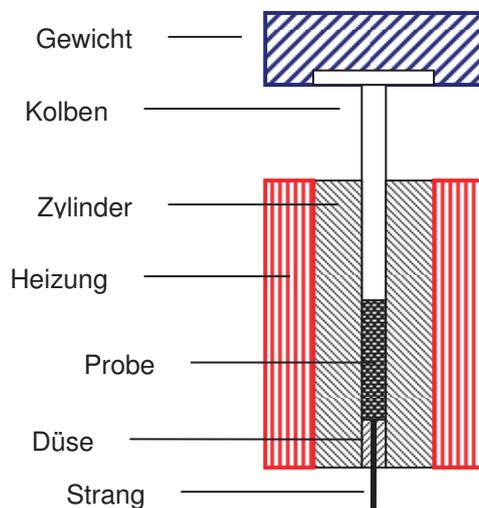


Abb. 2.16: Schematische Darstellung eines Schmelzindexprüfgerätes.

Zwischen dem Schmelzindex und der mittleren Molmasse besteht ein direkter Zusammenhang. Je kleiner die mittlere Molmasse eines Materials ist, desto geringer ist auch dessen Schmelzviskosität, womit der Schmelzindex steigt (Retting und Laun, 1991).

STEPWISE ISOTHERMAL SEGREGATION (SIS)

Hierbei handelt es sich um eine Methode mit der es möglich ist Kurzkettenverzweigungen zu charakterisieren, wobei die Tatsache genutzt wird, dass Materialien in Abhängigkeit ihres Comonomergehaltes bei unterschiedlichen Temperaturen kristallisieren (Varga et al., 1979). Mit steigender Anzahl von Kurzkettenverzweigungen und mit zunehmender Länge der Kurzkettenverzweigungen bilden sich Kristalle mit abnehmenden Lamellendicken aus, welche bei niedrigeren Temperaturen kristallisieren (Xu et al., 1999; Zhang et al., 2001). Somit besteht ein direkter Zusammenhang mit der Risswachstumsbeständigkeit von Materialien.

In dieser Arbeit wurde aufgrund von Erfahrungen aus vergleichenden Arbeiten (Haager, 2005; Pinter et al., 2006) eine stark modifizierte Form der SIS, im Weiteren „isotherme Kristallisationsexperimente“ genannt, verwendet wobei die

Messungen mit Hilfe der DSC durchgeführt wurden. Nach dem Aufheizen über die Schmelztemperatur, um die thermische Vorgeschichte des Materials zu löschen, wird diese Temperatur für 1 min gehalten und danach schnellstmöglich auf 124 °C abgekühlt. Diese Temperatur wird solange gehalten bis das Material vollständig auskristallisiert ist bevor auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Durch Integration der Kristallisationskurve (Abb. 2.17) werden schließlich die Peakzeit und der Kristallisationsgrad nach Gleichung (2.10) bestimmt.

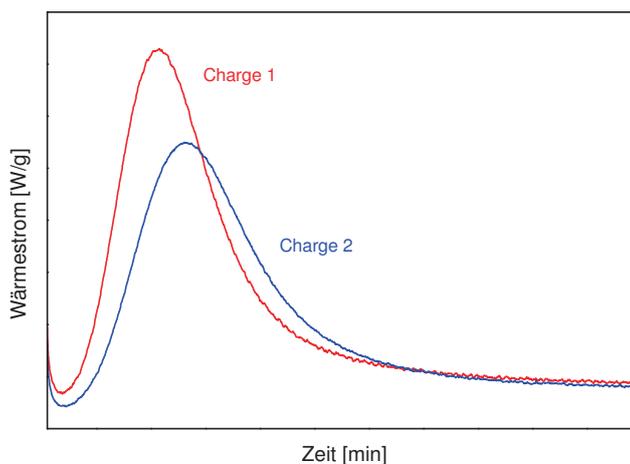


Abb. 2.17: Schematische Darstellung isothermer Kristallisationskurven zweier unterschiedlicher Chargen.

Bei sehr genauer Messung ist es möglich Veränderungen im Comonomer-Gehalt zu detektieren und so Chargenschwankungen zu identifizieren. Diese Zusammenhänge sind jedoch nur innerhalb einer Werkstofftype gültig (Haager, 2005), sodass ein Ranking unterschiedlicher Rohrtypen nicht möglich ist.

INFRAROT (IR) SPEKTROSKOPIE

Die Methode basiert auf der Wechselwirkung zwischen Molekülen und elektromagnetischer Strahlung im mittleren Infrarot-Wellenlängenbereich (4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1}). Hier werden Fourier-Spektrometer für die Strukturaufklärung eingesetzt, wobei für Festkörper und Bauteile die Oberfläche über Reflexionsmessungen mit dem Prinzip der Totalreflexion geprüft wird („attenuated total reflection“ – ATR-Verfahren) (Günzler et al., 1996).

Wird ein Molekül mit elektromagnetischen Wellen im Infrarot-Bereich bestrahlt, so wird es zu Rotations- und Schwingungsbewegungen angeregt. Ändert sich durch diese Schwingung die Ladungsverteilung und infolgedessen das elektrische Dipolmoment, so kommt es zu einer Energieabsorption. Das Auftreten der Molekülschwingung ist dabei in hohem Maße von den Bindungsstärken zwischen den Atomen, sowie den Massen der einzelnen Atome im Molekül abhängig. Somit besitzt jede Atomgruppe eine für sie charakteristische Absorptionsbande bei einer bestimmten Frequenz bzw. Wellenzahl. Die Intensität der Bande steigt mit der Polarität der Gruppe. Auf diese Weise können Seitenkettenlänge und -konzentration eines Polymeren bestimmt werden, wobei die Intensität der CH₃-Deformationschwingung bei 1375 cm⁻¹ ein Maß für die Kurzkettenverzweigungen darstellt (Tieke, 1997).

2.3.2 Methoden für morphologische Charakterisierung

DICHTE-MESSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde das Auftriebsverfahren verwendet, welches nach dem Archimedischen Prinzip funktioniert und besagt, dass jeder in eine Flüssigkeit getauchte Körper um die von ihm verdrängte Flüssigkeitsmenge leichter wird. Ein quaderförmiger Probekörper mit möglichst glatter Oberfläche wird zunächst in Luft (A) und anschließend in einer Hilfsflüssigkeit (B) (meist destilliertes Wasser), deren Dichte ρ_0 bekannt ist gewogen, wobei Proben mit einer geringeren Dichte als die der Hilfsflüssigkeit beschwert werden müssen. Somit kann aus der Gleichung (2.8) die Dichte bestimmt werden (DIN 53 479, 1976).

$$\rho = \frac{A}{A - B} \cdot \rho_0 \quad (2.8)$$

RÖNTGEN STRUKTURANALYSE (SAXS, WAXS)

Bei der Bestrahlung eines Feststoffes mit Röntgenstrahlen werden diese durch Elektronen gestreut, wobei die Beugungseffekte mit der Elektronendichte und somit mit der Anordnung der Atome korrelieren. Dichteschwankungen beeinflus-

sen die Elektronendichte, sodass sich bei der Bestrahlung von teilkristallinen Polymeren durch die periodische Abfolge von dichten kristallinen Lamellen und weniger dichten amorphen Bereichen, Beugungsmuster mit Maxima und Minima ausbilden, wobei die so genannte Langperiode die Gitterkonstante des Beugungsgitters darstellt (Kämpf, 1982). Je nach Größe der Streuwinkel unterscheidet man zwei verschiedene Verfahren mit deren Hilfe unterschiedliche morphologische Phänomene erfasst werden können. Zur Bestimmung der Lamellendicke wird die Kleinwinkel-Röntgenstreuung („Small Angle X-Ray Scattering“ – SAXS) angewandt, während der Kristallinitätsgrad mit Hilfe der Weitwinkel-Röntgenstreuung („Wide Angle X-Ray Scattering“ – WAXS) ermittelt wird (Retting und Laun, 1991). Mit Hilfe des Bragg'schen Gesetzes kann die Langperiode, welche die Dicke eines Lamellenpaketes D_g mit der angrenzenden amorphen Deckschicht D_a (Abb. 2.18) umfasst, nach Gleichung (2.9) berechnet werden, wobei λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlen und β der Streuwinkel ist.

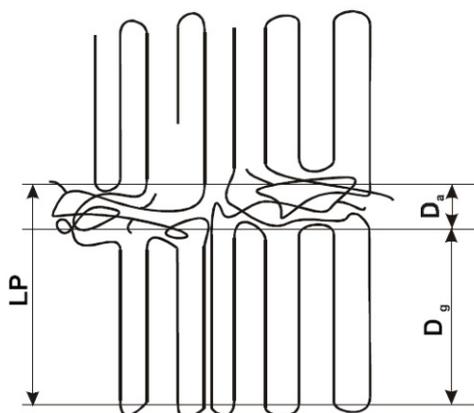


Abb. 2.18: Schematische Darstellung der lamellaren Struktur eines teilkristallinen Kunststoffes (D_g = Lamellendicke, D_a = Dicke der amorphen Deckschicht, LP= Langperiode) (Pinter, 1999).

$$2 \cdot LP \cdot \sin\left(\frac{\beta}{2}\right) = \lambda \quad (2.9)$$

Mit dem Kristallisationsgrad aus dem Schwankungsquadrat der Elektronendichte der kristallinen und amorphen Phase ergibt sich die Lamellendicke durch Multiplikation des Kristallisationsgrades mit der Langperiode. Da die Dicken der

kristallinen und amorphen Bereiche unregelmäßige Beugungsmuster hervorrufen, müssen für die Bestimmung der Lamellendicke und deren Verteilung theoretische Modellannahmen (z. B. Stapelmodell) getroffen werden, wobei darauf geachtet werden muss, dass diese nur realistisch sind, wenn die lamellare Struktur des Polymeren den Modellvorstellungen ähneln.

DYNAMISCHE DIFFERENZKALORIMETRIE (DSC)

In der vorliegenden Arbeit wurde das Prüfverfahren der Dynamischen Wärmestrom – Differenzkalorimetrie (DWDK) verwendet. Dafür werden Probe- und Referenztiegel in einen gemeinsamen Ofen eingebracht und nach einem definierten Temperaturprogramm aufgeheizt bzw. abgekühlt (Abb. 2.19). Die Tiegel befinden sich dabei auf einem Sensor, der kontinuierlich deren Temperaturen misst. Findet ein physikalischer oder chemischer Umwandlungsprozess statt, so entsteht eine Temperaturdifferenz zwischen der Probe und der Referenz. Die daraus resultierende Wärmestromänderung wird als Funktion der Temperatur oder Zeit aufgezeichnet (Ehrenstein et al., 1995). Im Weiteren wird für diese Methode die geläufige Abkürzung DSC (Differential Scanning Calorimetry) verwendet.

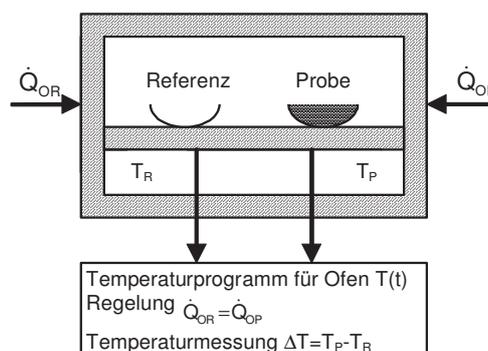


Abb. 2.19: Schematischer Aufbau einer DWDK. T_R = Referenztemperatur, T_P = Probentemperatur, \dot{Q}_{OR} = Wärmestrom vom Ofen zum Referenztiegel, \dot{Q}_{OP} = Wärmestrom vom Ofen zum Probentiegel (Ehrenstein, 1995).

Für teilkristalline Kunststoffe wird durch Integration der Schmelzkurve die Schmelzenthalpie ΔH_m eines Materials bestimmt. Mit Hilfe des Wertes für ein

theoretisch 100 % kristallines Material ΔH_m° wird der Kristallinitätsgrad α nach Gleichung (2.10) berechnet.

$$\alpha = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ} \cdot 100 \quad (2.10)$$

Da teilkristalline Polymere neben den amorphen Phasen aus Kristallen unterschiedlicher Lamellendicken aufgebaut sind, spricht man von einer Lamellendickenverteilung, welche durch die Schmelzkurve (Abb. 2.20) dargestellt wird. Dabei schmelzen dünne Lamellenpakete bei tieferen Temperaturen. Mit Zunahme der Lamellendicke steigt auch die Schmelztemperatur der Kristalle, wobei am meisten Kristalle bei der Peaktemperatur aufschmelzen (Ehrenstein et al., 1995).

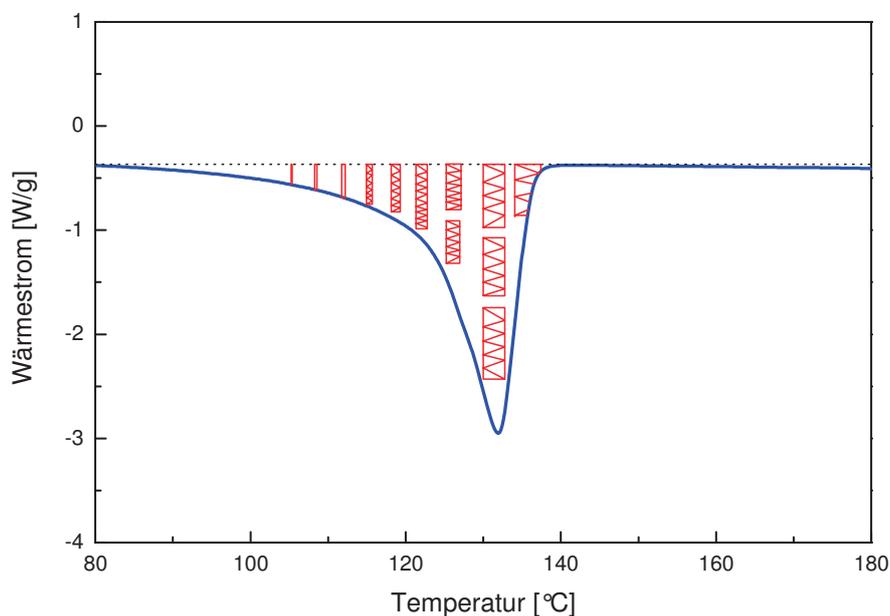


Abb. 2.20: Schematischer Verlauf der Schmelzkurve eines teilkristallinen Kunststoffes mit Lamellendickenverteilung.

DYNAMISCH MECHANISCHE ANALYSE (DMA)

Mit Hilfe der Dynamisch-Mechanischen Analyse (DMA) kann das viskoelastische Materialverhalten von Polymeren in Abhängigkeit von der Temperatur und der Frequenz charakterisiert werden. In der vorliegenden Arbeit wurde das Prüfverfahren der erzwungenen Schwingung mit axialer Dehnung verwendet. Dafür wird die Probe nach einem definierten Temperaturprogramm aufgeheizt und mit einer sinusförmigen Dehnung belastet, woraus eine Spannungsschwingung im Probekörper resultiert (Abb. 2.21).

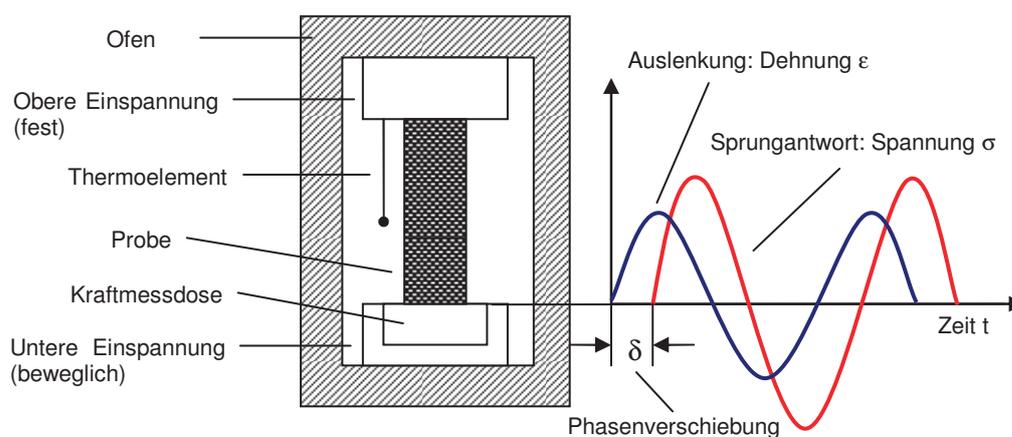


Abb. 2.21: Schematische Darstellung der Dynamisch-Mechanischen Analyse (DMA) mit Messvorrichtung für axiale Dehnung.

Auf Grund des viskoelastischen Materialverhaltens besteht zwischen Belastung und Verformung eine Zeitverschiebung, welche als Phasenverschiebung der beiden Schwingungen erkennbar ist. Somit können aus den Gleichungen (2.11) bis (2.14) der komplexe Modul E^* , der Speichermodul E' und der Verlustmodul E'' , sowie der Verlustfaktor $\tan\delta$ berechnet werden, wobei ε_A für die Dehnung als Auslenkung und σ_A für die Spannung als Sprungantwort steht (Ehrenstein et al., 1995).

$$|E^*| = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A} \quad (2.11)$$

$$|E^*| = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2} \quad (2.12)$$

$$E^* = E' + iE'' \quad \text{mit } i = \sqrt{-1} \text{ (imaginäre Einheit)} \quad (2.13)$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2.14)$$

Generell kann bei teilkristallinen Kunststoffen gesagt werden, dass mit zunehmender Kristallinität auch der Speichermodul steigt. Mit der DMA wurden in der vorliegenden Arbeit Auswirkungen des Pressvorgangs auf das Material, im speziellen auf E' und $\tan \delta$, untersucht.

THERMO MECHANISCHE ANALYSE (TMA)

Die Bestimmung der linearen Wärmeausdehnung kann mit einem Dilatometer gemessen werden, woraus sich auch Rückschlüsse auf die thermische und mechanische Vorgeschichte eines Materials ziehen lassen. Wie in Abb. 2.22 schematisch dargestellt, wird eine quaderförmige Probe in einen Ofen eingebracht und über einen beweglichen Quarzglasstempel mit einer geringen Auflast belastet. Mit definierter Heizrate wird die Probe nun aufgeheizt und die Verschiebung des Quarzglasstempels mit einem linearen Wegaufnehmer in Abhängigkeit zur Temperatur gemessen (Ehrenstein et al., 1995).

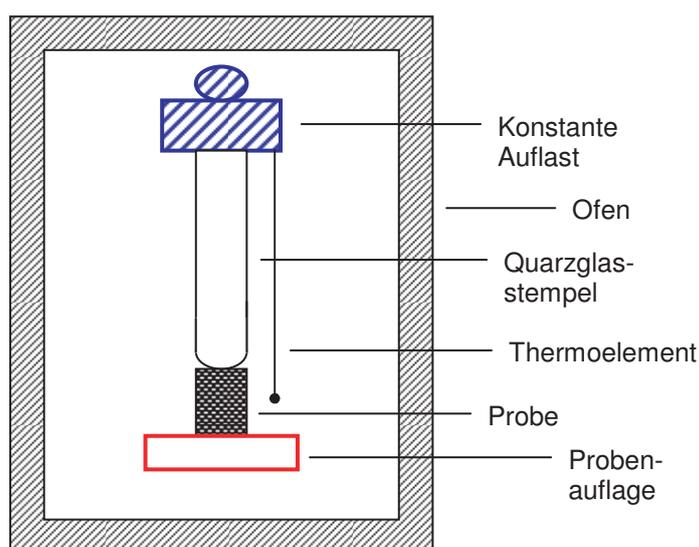


Abb. 2.22: Schematischer Aufbau zur Messung der linearen Wärmeausdehnung.

Zwischen der linearen Wärmeausdehnung und dem Orientierungsgrad besteht ein direkter Zusammenhang. Je stärker ein Material orientiert ist, desto niedriger ist dessen lineare Wärmeausdehnung in Orientierungsrichtung. Bei extrem stark orientierten Proben kann es sogar zu einer Schrumpfung kommen. Während sich die amorphen Bereiche wieder dichter verknäueln, werden die durch die Verstreckung gebildeten Fibrillen durch die Erwärmung des Materials zurückgebildet. Die Molekülketten lagern sich wieder zu Lamellen dicht aneinander, deren Ausrichtung normal zu der der Fibrillen ist (Ehrenstein et al., 1995).

3 EXPERIMENTELLES

Im nachfolgenden Abschnitt werden die grundlegenden Informationen zu den verwendeten Werkstoffen, sowie der jeweiligen Probekörperherstellung behandelt. Weiters wird im Detail auf die verwendeten Charakterisierungsmethoden samt Prüfprogramm und verwendeter Geräte eingegangen, wobei auch die Bestimmung der einzelnen optimalen Prüfparameter konkret beschrieben wird.

3.1 Werkstoffe

In der vorliegenden Arbeit wurden drei unterschiedliche PE 100 Rohrtypen der Firma Borealis Polyolefine GmbH (Linz, A) untersucht, wobei von einer Type drei unterschiedliche Chargen charakterisiert wurden. Eine Auflistung der einzelnen Werkstoffe ist aus Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2 ersichtlich.

Tabelle 3.1: Bezeichnung und molekulare Parameter untersuchter Materialien.

Bezeichnung [-]	Chargennummer [-]	M_w [kg/mol]	M_n [kg/mol]	PD [-]	$MFI_{190/5}$ [g/10min]
HE 3490 LSH	20B04831	287	9	32	0,204
HE 3490 LS Ch1	2400000749	271	9	30	0,202
HE 3490 LS Ch2	2400000751	264	9	29	0,235
HE 3490 LS Ch3	20B05998	271	9	30	0,251
HE 3490 MO2	20B0569	198	10	20	0,626

Tabelle 3.2: Bezeichnung und molekulare Parameter untersuchter Materialien.

Bezeichnung [-]	Chargennummer [-]	Comonomer		Crossover	
		Art	Konzentration [1/1000 C]	ω_c [rad/s]	G_c [Pa]
HE 3490 LSH	20B04831	Hexen	2,81	0,57	26241,42
HE 3490 LS Ch1	2400000749	Buten	1,41	0,89	31266,03
HE 3490 LS Ch2	2400000751	Buten	1,16	1,02	33064,33
HE 3490 LS Ch3	20B05998	Buten	1,31	1,03	32362,36
HE 3490 MO2	20B0569	Hexen	1,91	4,05	39944,03

Bei dem Material LS handelt es sich um eine Standard PE 100 Type mit Buten als Comonomer, wobei drei Chargen mit unterschiedlicher Comonomerkonzentration untersucht wurden. LSH ist eine PE 100 Type mit verbessertem Risswiderstand und verfügt, wie das Material MO2 welches für das Spritzgießen von Fittings modifiziert wurde, über Hexen als Comonomer.

Die zu untersuchenden PE-Rohrtypen wurden mit Ausnahme von LS Ch3 (Pressplatte von der Firma AGRU Kunststofftechnik GmbH. (Bad Hall, A)) von der Firma Borealis Polyolefine GmbH (Linz, A) in Form von Pressplatten der Dimension 300 x 15 x 300 mm zur Verfügung gestellt, aus welchen die jeweiligen Prüfkörper für die einzelnen Prüfmethode hergestellt wurden.

3.2 Probenvorbereitung

Aus den vorhandenen Pressplatten wurden für die Dichtemessungen Würfel mit den Abmessungen 10 x 10 x 10 mm herausgefräst, wobei besonders darauf geachtet wurde, dass die Oberflächen sehr glatt waren. Für die MFI-Messungen wurden etwaige Reste aus der Probenherstellung klein geschnitten. Für die DSC, SIS, SAXS, WAXS und DMA, wurden Quader mit den Abmessungen 10 x s x 40 mm herausgefräst, wobei s der Plattenstärke entspricht. Um den Einfluss des Pressvorganges zu untersuchen wurden die Messungen der DSC und der DMA für das Material LSH an drei unterschiedlichen Messpositionen durchgeführt. Aus den Quadern wurden mit Hilfe eines Mikrotoms der Marke R. Jung (Heidelberg, D) aus der Plattenoberseite, der Plattenmitte und der Plattenunterseite Streifen von ca. 0,3 mm Dicke entnommen (Abb. 3.1a). Für alle übrigen Materialien wurden die Messungen nur an der Plattenmitte durchgeführt. Mit Hilfe eines Stanzeisens für Norm-Zugstäbe wurden die Streifen für die DMA auf eine Breite von 6 mm gestanzt. Für die DSC und SIS wurden mit einem handelsüblichen Papierlocher kreisrunde Proben ausgestanzt. Für die Bestimmung der linearen Wärmeausdehnung wurden für das Material LSH, Quader mit den Abmessungen 6 x 4 x 4 mm aus der Plattenoberseite, der Plattenmitte und der Plattenunterseite entnommen (Abb. 3.1b), während alle übrigen Materialien auch hier nur an der Plattenmitte geprüft wurden.

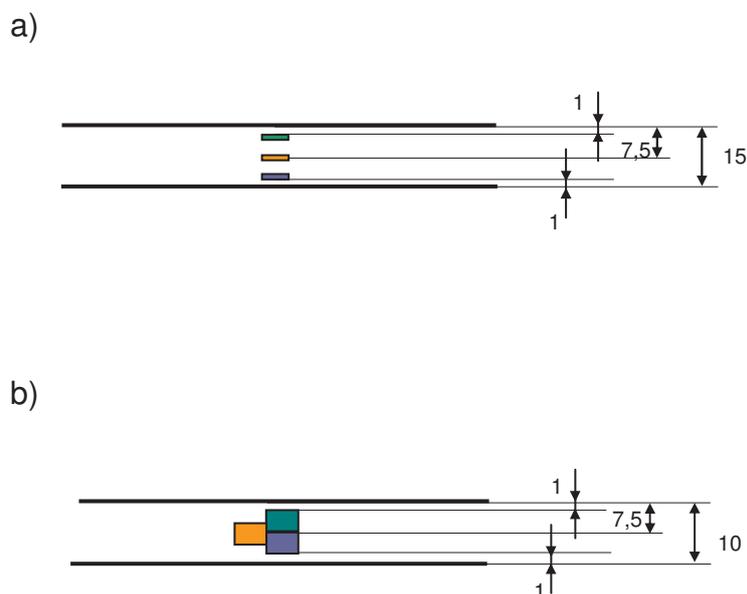


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Probenentnahme: a) DSC, SIS, SAXS und DMA; b) Wärmeausdehnung (cyan: oben, orange: mitte, lila: unten).

Für den instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch wurden Charpy-Prüfkörper (Abb. 3.2) mit einem Querschnitt von 10×10 mm, einer Länge von 55 mm und einer Stützweite der Widerlager von $S = 4 \times W$, d.h. 40 mm verwendet. Dafür wurden die Prüfkörper aus den Pressplatten herausgefräst, die V-Kerbe eingefräst und zusätzlich mit einem Rasierklingenanriss versehen, wobei die relative Kerbtiefe, a/W , mit 0,35 festgelegt wurde.

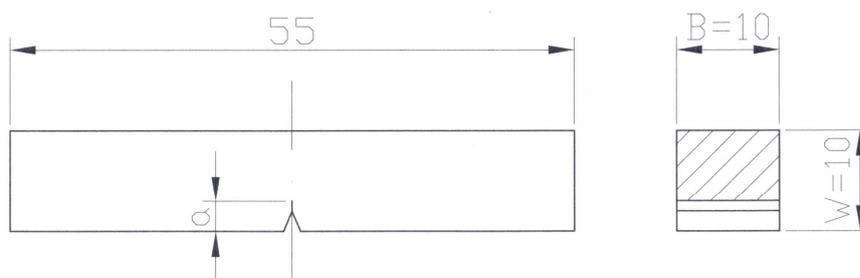


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des verwendeten Charpy-Prüfkörpers.

Für die CRB-Versuche wurden auf einer Drehbank Rundstäbe (Abb. 3.3) mit einem Durchmesser von 13,8 mm und einer Länge von 100 mm aus den Pressplatten hergestellt. Wegen der Einspannungsvorrichtung in der servohydraulischen Prüfmaschine wurden die Probekörper an beiden Seiten mit einem M14 x 1,25 Feingewinde versehen. Abschließend wurde eine umlaufende Anrisskerbe mit einer Rasierklinge auf einer Drehbank (K11A 600, Klippfeld GmbH, Guntramsdorf, A) hergestellt, wobei die Rasierklinge bei sehr kleiner Drehzahl in 0,25 mm Intervallen bis zur gewünschten Kerbtiefe in den Prüfkörper eingedrückt wurde, um eine Erwärmung des CRB-Prüfkörpers zu vermeiden.

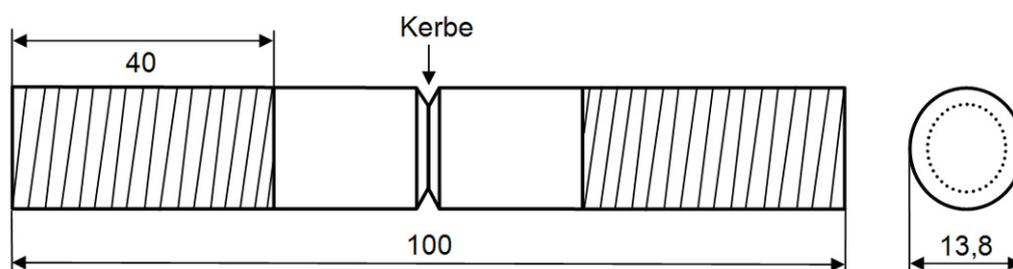


Abb. 3.3: Schematische Darstellung des verwendeten CRB-Prüfkörpers.

3.3 Prüfmethoden

Für die Bestimmung optimaler Versuchsparameter war es nötig die Prüfmethoden dementsprechend zu entwickeln. Im nachfolgenden Abschnitt werden die Einstellungen der einzelnen Prüfparameter für die verwendeten Charakterisierungsmethoden beschrieben.

3.3.1 Infrarot (IR) Spektroskopie

Die Bestimmung der Comonomerkonzentration wurde mittels FTIR bei der Firma Borealis Polyolefine GmbH (Linz, A) durchgeführt, wobei ein Gerät der Type Perkin Elmer System 2000 (Perkin Elmer, Überlingen, D) verwendet wurde.

3.3.2 Gel Permeations Chromatographie (GPC)

Die Bestimmungen der Molmassenverteilungen, sowie der Gewichtsmittel M_w , der Zahlenmittel M_n und der Polydispersitätsfaktoren PD wurden mittels GPC bei der

Firma Borealis Polyolefine GmbH (Linz, A) durchgeführt, wobei ein Gerät der Type Waters GPC 2000 (Waters GmbH, Eschborn, D) verwendet wurde.

3.3.3 Rheologie

Die oszillatorischen Scherungsexperimente zur Bestimmung der „Crossover-Point“-Daten wurden bei der Firma Borealis Polyolefine GmbH (Linz, A) durchgeführt, wobei ein Gerät der Type Paar Physica MCR 501 (Anton Paar GmbH, Graz, A) verwendet und bei einer Temperatur von 190 °C gemessen wurde.

3.3.4 Dichte

Die Bestimmung der Dichte erfolgte in Anlehnung an die DIN 53 479 nach dem Auftriebsverfahren mit Hilfe einer Analysewaage der Type AG204 (Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach, CH). Als Hilfsflüssigkeit wurde destilliertes Wasser bei einer Temperatur von 21 °C mit einem Netzmittel verwendet. Pro Material wurden drei Proben gewogen, wobei darauf geachtet wurde, dass sich beim Eintauchen in die Hilfsflüssigkeit keine Luftbläschen an der Probenoberfläche bildeten.

3.3.5 Schmelzindex

Der Schmelzindex wurde mit einem Schmelzindexprüfgerät der Type Ceast Modular Melt Flow (Ceast, Turin, I) ermittelt. Die Messungen wurden in Anlehnung an die DIN 53 735 bei einer Temperatur von 190 °C und einer Belastung von 5 kg durchgeführt. Die Abschlagzeit der Stränge betrug je nach Material 2 bzw. 4 min. Pro Material wurden 5 Stränge abgeschlagen und gewogen.

3.3.6 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Bestimmung des Kristallisationsgrades wurde auf einer DSC der Type DSC822 (Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach, CH) durchgeführt. Für die Kalibrierung dienten Indium und Zink. Die Proben wurden in Aluminiumtiegel des Typs Me-26763 mit einem Fassungsvermögen von 40 µl eingewogen, als Referenz wurde ein leerer Tiegel verwendet. Als Messbereich wurde ein Temperaturfenster von 25 °C bis 180 °C gewählt, wobei die Heizrate 10 K/min betrug und zwei Aufheizvorgänge durchgeführt wurden. Als Spülgas wurde Luft verwendet. Pro

Material bzw. Position wurden drei Proben geprüft, deren Auswertungen über die zugehörige Software STARe, Version 8.10 erfolgte, wobei darauf geachtet wurde, dass die Integrationsgrenzen für die Bestimmung der Schmelzenthalpie stets ident waren. Für die Berechnung des Kristallisationsgrades wurde für die Enthalpie eines theoretisch 100 % kristallinen Polyethylens ein Wert von $\Delta H_m^\circ = 293 \text{ J/g}$ verwendet (Ehrenstein et al., 1995).

3.3.7 Isotherme Kristallisationsexperimente

Die isothermen Kristallisationsexperimente wurden auf einer DSC der Type DSC822 (Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach, CH) durchgeführt. Für die Kalibrierung dienten Indium und Zink. Die Proben wurden in Aluminiumtiegel des Typs Me-26763 mit einem Fassungsvermögen von 40 μl eingewogen, als Referenz wurde ein leerer Tiegel verwendet. Da in vergleichenden Arbeiten die Unterschiede bei der isothermen Kristallisation bei 124 °C am besten zu erkennen waren (Haager, 2005; Pinter et al., 2006), wurden für diese Arbeit die Proben mit einer Heizrate von 10 K/min auf 180 °C aufgeheizt und nach einer Haltephase von 1 min schnellstmöglich auf 124 °C abgekühlt. Diese Temperatur wurde für 110 min gehalten, schließlich wurde mit einer Heizrate von 10 K/min auf 25 °C abgekühlt. Pro Material bzw. Position wurden drei Proben geprüft, deren Auswertungen über die zugehörige Software STARe, Version 8.10 erfolgte, wobei darauf geachtet wurde, dass die Integrationsgrenzen für die Bestimmung der Kristallisationsenthalpie stets ident waren. Für die Berechnung des Kristallisationsgrades wurde für die Enthalpie eines theoretisch 100 % kristallinen Polyethylens ein Wert von $\Delta H_m^\circ = 293 \text{ J/g}$ verwendet (Ehrenstein et al., 1995).

3.3.8 Röntgen Strukturanalyse

Die Röntgen Strukturanalyse wurde auf einem Messgerät der Type NanoSTAR (Bruker AXS, Karlsruhe, D) durchgeführt. Gemessen wurde in Transmission mit monochromatischer Quelle, K Kupfer $_{\alpha_1}$, mit einer Wellenlänge von 0,154 nm und einer Prüftemperatur von 23 °C in Vakuum. Pro Material wurde eine Probe über Kleinwinkel- und Weitwinkel-Röntgenstreuung untersucht. Die Auswertung erfolgte über die zugehörige Software SAXS NT, sowie SIGMAPLOT 10.0. Zur Auswert-

ung der Langperiode und der amorphen Zone wurde die Korrelationsfunktionsmethode nach Strobl verwendet (Strobl und Schneider, 1980; Strobl et al., 1980).

3.3.9 Dynamisch-Mechanische Analyse

Die Dynamisch-Mechanische Analyse wurde auf einer DMA der Type DMA/SDTA861e (Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach, CH) mit dem Verfahren der erzwungenen Schwingung in Festfrequenz durchgeführt. Die beidseitig eingespannte Probe wurde im linear-viskoelastischen Bereich dynamisch auf axiale Dehnung beansprucht. Die Messung erfolgte wegkontrolliert mit einer Auslenkung von 30 μm , einer Messfrequenz von 1 Hz und einer Heizrate von 3 K/min. Als Messbereich wurde ein Temperaturfenster von -70 $^{\circ}\text{C}$ bis 130 $^{\circ}\text{C}$ gewählt. Pro Material bzw. Tiefenposition wurden zwei Proben geprüft, wobei die Auswertung des Speichermoduls und des Verlustfaktors über die zugehörige Software STARe, Version 8.10 erfolgte.

3.3.10 Thermo-Mechanische Analyse

Die lineare Wärmeausdehnung wurde mit einem Dilatometer der Type TMA/SDTA840 (Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach, CH) in einem Temperaturbereich zwischen 25 $^{\circ}\text{C}$ und 120 $^{\circ}\text{C}$ und einer Heizrate von 2 K/min gemessen. Das Aufsetzen des Quarzglasstempel mit kugelförmiger Auflage und einem Radius von 1,5 mm erfolgte mit einer Kraft von 0,3 N. Um ein Eindringen des Stempels in die Probe zu verhindern wurde ein Glasplättchen dazwischengelegt, dessen Dicke (500 μm) bei der Auswertung berücksichtigt wurde. Die Kanten der quaderförmigen Proben wurden mit einem gekörnten Schleifpapier nachbearbeitet, um einen guten Kontakt zwischen Probe und Auflage zu gewährleisten. Pro Material bzw. Tiefenposition wurden zwei Messungen durchgeführt, deren Auswertung über die zugehörige Software STARe, Version 8.10 erfolgte.

3.3.11 Instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch

Die Charpy-Versuche wurden auf einem Pendelschlagwerk der Type Ceast Resil (Ceast, Turin, I) mit einem instrumentierten 15 Joule Pendel durchgeführt. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 1,5 m/s, wobei die genaue Einstellung über eine Winkelreduktion (46 $^{\circ}$) am Pendelschlagwerk erfolgte. Die Prüftemperatur betrug

23 °C und der Widerlagerabstand 40 mm, wobei zum Positionieren der Probe auf den Widerlagern das Probenhandlingsystem verwendet wurde. Das Kraftsignal wurde mittels der an der Schlagfinne des Hammers angebrachten Dehnungsmessstreifen gemessen und mit Hilfe eines 4-Kanal-Oszilloskops der Type Tektronix TDS 420, 150 MHz, 100 MS/s (Tektronix, Inc., Beaverton, Oregon, USA) erfasst. Pro Material wurden 5 Proben geprüft und über die Datenerfassungssoftware „WAVESTAR for Oscilloscopes“ ausgewertet; schließlich wurden Maximalkraft, Gesamtenergie und Peakenergie durch Integration der Kraft-Wegkurven bestimmt. Zur Ermittlung der wahren Anrisslänge wurden die Bruchoberflächen mittels eines Lichtmikroskops der Type BX51 (Olympus; Wien, A) bei zehnfacher Vergrößerung vermessen und über eine Software der Type analySIS 3.2 (Soft Imaging Systems GmbH, Münster, D) ausgewertet.

3.3.12 Zyklische Cracked Round Bar-Methode

Die zyklischen CRB-Versuche wurden auf einer servo-hydraulischen Prüfmaschine der Type MTS 858 Table Top System (MTS Systems GmbH, Berlin, D) durchgeführt. Die Messungen erfolgten kraftgesteuert im Zug-Schwellbereich unter sinusförmiger Belastung bei einer Messfrequenz von 10 Hz, einem R-Verhältnis (Verhältnis der minimalen zur maximalen Belastung) von 0,1 und einer Prüftemperatur von 23 °C. Die Steuerung der servo-hydraulischen Prüfmaschine erfolgte über die Herstellersoftware Teststar 2.0 und zur Aufzeichnung der Messdaten wurde das Programm Testware-SX verwendet.

Für die Maschinensteuerung benötigt die Software die mittlere Spannung σ_m und die Amplitude A , welche aus den Gleichungen 3.3 und 3.4 berechnet werden. Dafür muss zunächst der maximale Spannungsintensitätsfaktor nach Benthem und Koiter aus den Gleichungen 3.1 und 3.2 ermittelt werden, wobei a die Risslänge, R der Radius des Probekörpers und b der Radius des Restquerschnitts ist. Dabei kann auf die Erfahrung aus bereits durchgeführten Arbeiten (Balika et al., 2004; Haager 2006, Pinter et al., 2007) mit CRB-Prüfkörpern der Werkstoffklasse PE 80 und PE 100 zurückgegriffen werden, wonach die Grenze zwischen sprödem und duktilem Versagen bei 23°C und $R=0,1$ typischerweise bei einem Wert von ca. $K_{I,max}$ bei $0,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ liegt. Sobald die Maximalkraft und somit auch

der Spannungsintensitätsfaktor bestimmt wurden, ergibt sich die Minimalkraft über das R-Verhältnis.

$$\Delta K_I = \frac{\Delta F}{\pi \cdot b^2} \cdot \sqrt{\frac{\pi \cdot a \cdot b}{R}} \cdot f\left(\frac{b}{R}\right) \quad (3.1)$$

$$f\left(\frac{b}{R}\right) = \frac{1}{2} \cdot \left(1 + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{b}{R}\right) + \frac{3}{8} \cdot \left(\frac{b}{R}\right)^2 - 0,363 \cdot \left(\frac{b}{R}\right)^3 + 0,731 \cdot \left(\frac{b}{R}\right)^4 \right) \quad (3.2)$$

$$\sigma_m = \frac{F_{\max} + F_{\min}}{2} \quad (3.3)$$

$$A = F_{\max} - F_{\min} \quad (3.4)$$

Nachdem die erforderlichen Einstellungen durchgeführt wurden, wird der CRB-Prüfkörper mit Extensometern zur Messung der Rissöffnung („Crack Opening Displacement“ – COD) bestückt und in die Prüfmaschine eingespannt, wobei darauf geachtet werden muss, dass keine großen Belastungen auf die Kerbe einwirken. Aufgrund des exzentrischen Risswachstums erfolgte die Messung der Rissöffnung mittels drei Extensometern vom Typ 632.13-20 (MTS Systems GmbH, Berlin, D), die mit Hilfe von Gummiringen rutschfest am Prüfkörper fixiert, im Abstand von 120°, gleichmäßig entlang der Risskerbe positioniert wurden. Zur Ermittlung der wahren Anrisslänge wurden die Bruchoberflächen im Anschluss an die Prüfung mittels eines Lichtmikroskops der Type BX51 (Olympus; Wien, A) bei zehnfacher Vergrößerung vermessen und über eine Software der Type analySIS 3.2 (Soft Imaging Systems GmbH, Münster, D) ausgewertet.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im nachfolgenden Abschnitt werden die Ergebnisse aus den Untersuchungen der molekularen und morphologischen Eigenschaften, sowie des Risswachstumsverhaltens der unterschiedlichen PE-Rohrwerkstoffe und Chargen beschrieben. Im Mittelpunkt der Fragestellung steht dabei stets, wie sich die unterschiedlichen Einflussparameter auf das Risswachstumsverhalten auswirken, welche durch messbare Unterschiede im Molekülaufbau und in der Morphologie erkennbar sind.

4.1 Auswirkungen von molekularen und morphologischen Unterschieden von PE-Rohrwerkstoffen auf das langsame Risswachstum

Für die Erfassung molekularer und morphologischer Unterschiede wurden drei unterschiedliche Materialien untersucht. Im Folgenden werden die Ergebnisse zweier unterschiedlicher PE-Rohrtypen, LSH und LS, und einer PE-Rohrtype, welche für das Spritzgießen von Fittings modifiziert wurde, MO2, vergleichend dargestellt und diskutiert.

4.1.1 Molekulare Eigenschaften

Wie in Abschnitt 2.2.1 bereits ausführlich behandelt, haben molekulare Eigenschaften einen großen Einfluss auf das Risswachstumsverhalten von PE-Rohrwerkstoffen. Neben den Molmassenverteilungen aus GPC-Messungen und den „Crossover-Point“-Daten aus oszillatorischen Scherungsexperimenten wurden deshalb die molekularen Eigenschaften auch indirekt über MFI-Messungen bestimmt.

In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse der IR-Spektroskopie zusammengefasst. Art und Menge an Comonomer fallen recht unterschiedlich aus, da die untersuchten Materialien sowohl in der Seitenkettenlänge, als auch in der Seitenkettenkonzentration variieren. LSH und MO2 verfügen über Hexen als Comonomer und besitzen somit längere Seitenketten, als LS mit Buten als Comonomer, wobei LSH mit 2,81 1/1000 C Hexen deutlich mehr Seitenketten hat als LS und MO2.

Tabelle 4.1: Comonomer-Art und -Konzentration der untersuchten PE-Rohrwerkstoffe.

Bezeichnung [-]	Comonomer	
	Art	Konzentration [1/1000 C]
HE 3490 LSH	Hexen	2,81
HE 3490 LS Ch1	Buten	1,41
HE 3490 MO2	Hexen	1,91

In Abb. 4.1, Abb. 4.2 und Tabelle 4.2 sind die Ergebnisse der GPC-Messungen dargestellt. Die Kurvenverläufe zeigen große Unterschiede zwischen den Rohrtypen und der für das Spritzgießen modifizierten Type. Während die Materialien LSH und LS wie zu erwarten eine für Rohrwerkstoffe typische bimodale Molmassenverteilung aufweisen, ist die Verteilung von MO2 unimodal. Große Unterschiede zeigen auch die Werte der Gewichtsmittel M_W , wobei LSH mit 287 kg/mol am höchsten liegt, gefolgt von LS mit 271 kg/mol und MO2 mit nur 198 kg/mol. Für die Verarbeitung spielt vor allem der Bereich niedriger Molmassen eine wichtige Rolle, weshalb bei MO2, der für das Spritzgießen modifizierten Type, die linearen niedermolekularen Abschnitte, welche durch eine hohe Kristallinität und störungsfreie Kristalllamellen gekennzeichnet sind, besonders ausgeprägt sind.

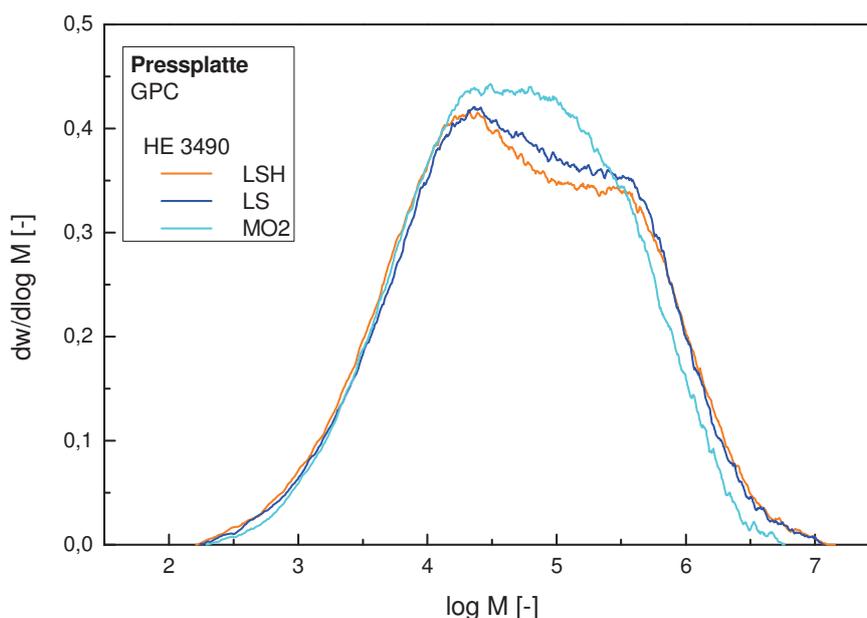


Abb. 4.1: Molmassenverteilungen der untersuchten PE-Rohrwerkstoffe.

Tabelle 4.2: Gewichtsmittel M_w , Zahlenmittel M_n und Polydispersitätsfaktor PD der untersuchten PE-Rohrwerkstoffe.

Bezeichnung [-]	M_w [kg/mol]	M_n [kg/mol]	PD [-]
HE 3490 LSH	287	9	32
HE 3490 LS	271	9	30
HE 3490 MO2	198	10	20

Aus Abb. 4.2 und Tabelle 4.2 ist ersichtlich, dass LSH mit einem Polydispersitätsfaktor PD von 32 eine etwas breitere Molmassenverteilung besitzt als LS mit 30 und MO2, mit 20, eine viel engere. Der Bereich hochmolekularer Abschnitte mit Kurzkettenverzweigungen, welche die Bildung von Tie-Molekülen und interlamellaren Verschlaufungen begünstigen, ist vor allem für ein gesteigertes Risswachstumswiderstandsverhalten wichtig, wobei LSH in diesem Bereich etwas besser liegt als LS und MO2.

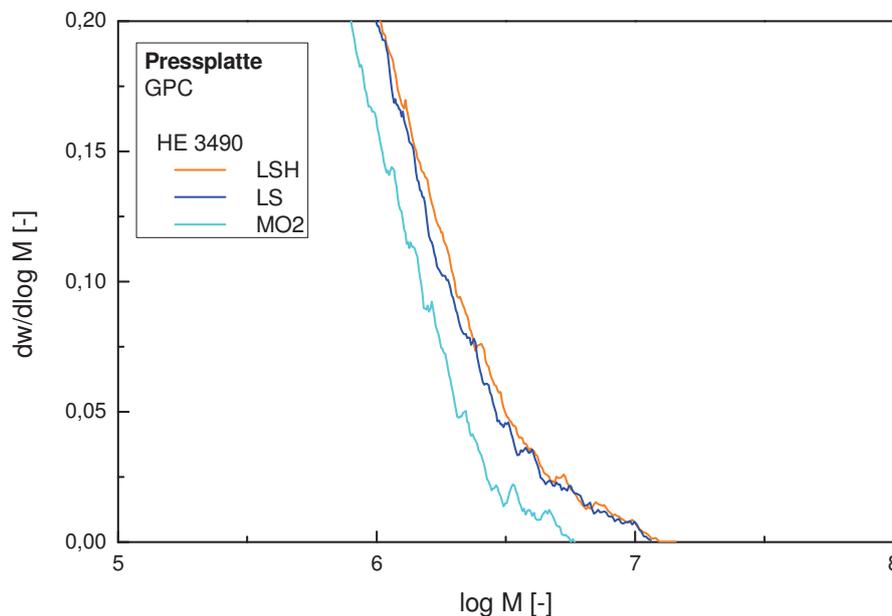


Abb. 4.2: Molmassenverteilungen der untersuchten PE-Rohrwerkstoffe im Bereich hoher Molmassen.

In Tabelle 4.3 und Abb. 4.3 sind die Ergebnisse der oszillatorischen Scherungs- experimente dargestellt. Die Kurvenverläufe der dynamischen Speicher- und Verlustmoduln bestätigen die Ergebnisse aus den GPC-Untersuchungen, wobei hier eine noch bessere Differenzierbarkeit zwischen den einzelnen Materialien gegeben ist. Der „Crossover-Point“ von LSH liegt am weitesten links unten, womit dieses Material nach Abschnitt 2.3.1 die höchste mittlere Molmasse, sowie die breiteste Molmassenverteilung aufweist. Im Vergleich dazu liegt der „Crossover-Point“ von MO2 deutlich weiter rechts oben, wonach diese Type eine deutlich niedrigere mittlere Molmasse und eine engere Molmassenverteilung besitzt.

Tabelle 4.3: „Crossover-Point“-Daten der untersuchten PE-Rohrwerkstoffe bei 190 °C.

Bezeichnung [-]	Crossover	
	ω_c [rad/s]	G_c [Pa]
HE 3490 LSH	0,57	26241,42
HE 3490 LS	0,89	31266,03
HE 3490 MO2	4,05	39944,03

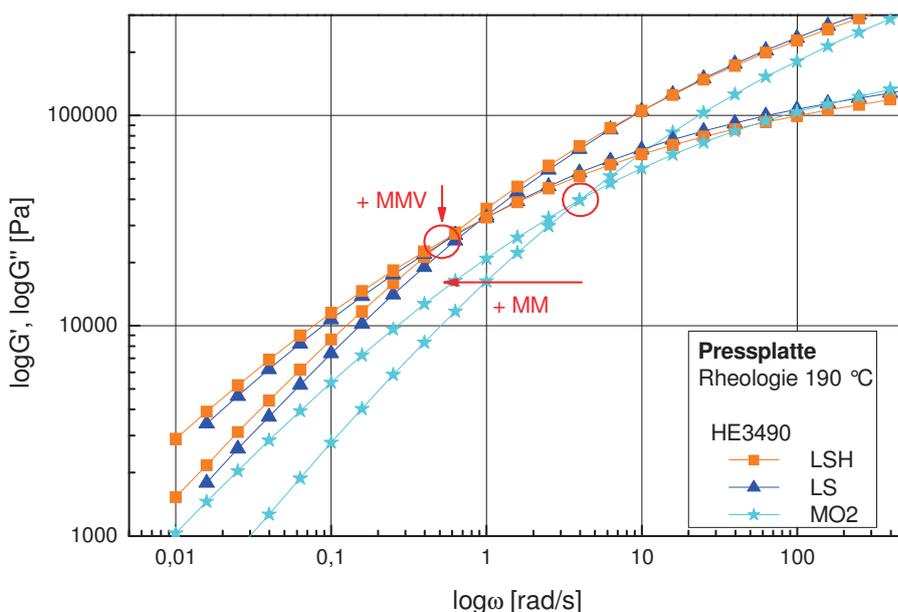


Abb. 4.3: Verlauf von Speicher- und Verlustmodul über der Kreisfrequenz.

In Abb. 4.4 sind die Ergebnisse der MFI-Messungen dargestellt. Die Werte für LSH und LS zeigen kaum Unterschiede und liegen mit 0,20 g/10min deutlich niedriger als MO2, die für das Spritzgießen modifizierte Type, mit 0,63 g/10min. Die Ergebnisse sind auf den unterschiedlichen molekularen Aufbau der Materialien zurückzuführen. MO2 weist den höchsten MFI auf, weil es mit der niedrigsten mittleren Molmasse, die geringste Schmelzviskosität besitzt, was für eine Verarbeitung im Spritzgießprozess von Vorteil ist.

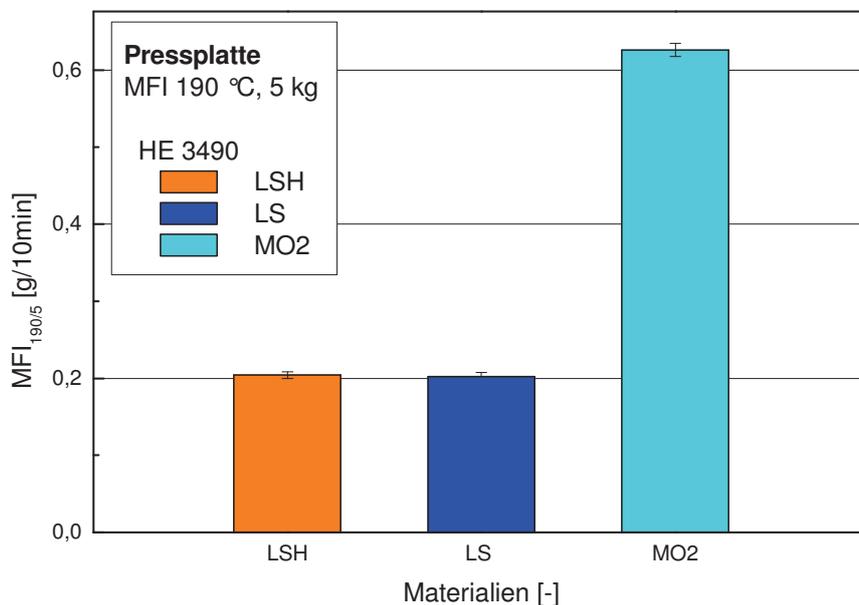


Abb. 4.4: MFI der untersuchten PE-Rohrwerkstoffe.

4.1.2 Morphologische Eigenschaften

Für die Erfassung morphologischer Unterschiede wurden die Dichte und die Kristallinität, sowie ihre Auswirkungen auf den dynamischen Modul gemessen. Zusätzlich wurde die lineare Wärmeausdehnung und indirekt das Ausmaß der Orientierung in den Materialien bestimmt. In einem ersten Schritt wurde aber auch die Abhängigkeit der Messwerte von der Probenentnahme bzw. Messposition, beispielhaft am Material LSH, untersucht.

4.1.2.1 Einfluss der Probenentnahme auf Messwerte

In Abb. 4.5 und Abb. 4.6 sind die Ergebnisse der DSC für das Material LSH dargestellt. Die Bestimmung des Kristallinitätsgrades α zeigt einen geringfügig höheren Wert für die Plattenmitte und eine Verschiebung der Schmelzkurve zu höheren Lamellendicken. Die Kristallinitäten lagen insgesamt im Bereich von 59 %. Dieser für Pressplatten typische Verlauf von α ist auf die Abkühlung während des Pressvorganges zurückzuführen, wo an der Plattenaußenseite die Kristallisation geringfügig gebremst wird, während sie in der Plattenmitte ungehindert stattfinden kann. Eine unterschiedliche thermische Belastung der Platte konnte aus den DSC-Ergebnissen jedoch nicht nachgewiesen werden.

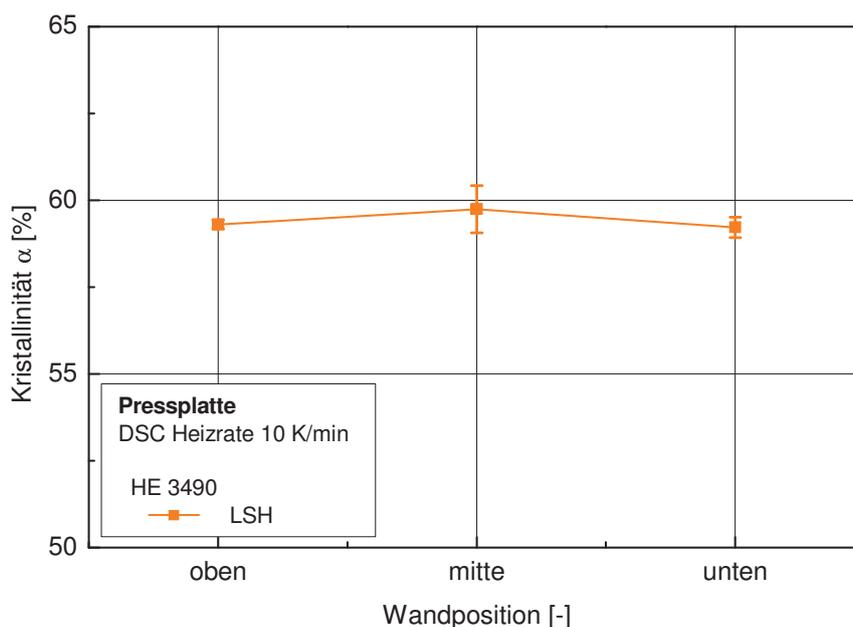


Abb. 4.5: Verlauf der Kristallinität für das Material LSH an den Messpositionen oben, mitte und unten.

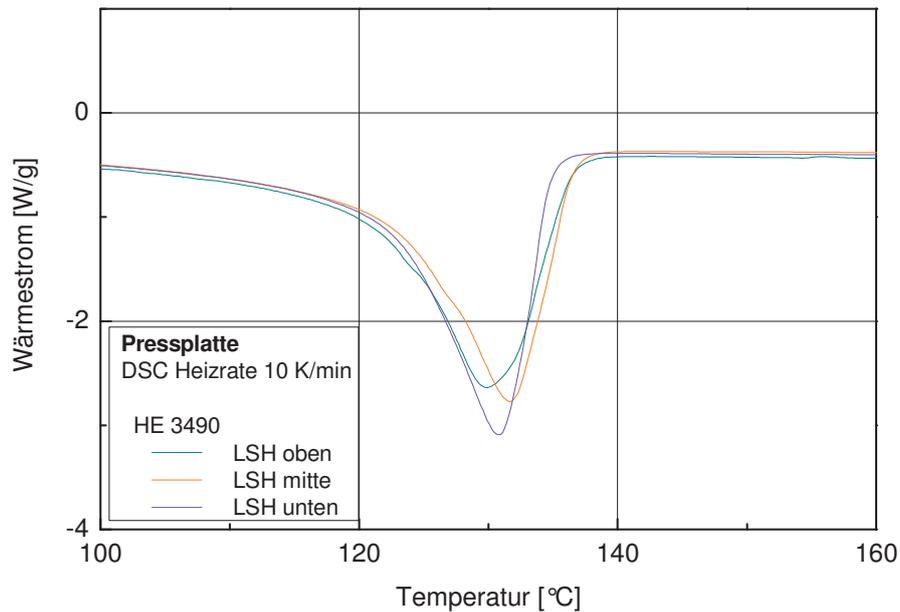


Abb. 4.6: Verlauf der Schmelzkurven für das Material LSH an den Messpositionen oben, mitte und unten.

In Abb. 4.7 sind die Speichermoduln E' und Verlustfaktoren $\tan\delta$ für das Material LSH für unterschiedliche Messpositionen dargestellt. Die Kurvenverläufe zeigen keine signifikanten Unterschiede, wobei die Werte des Speichermoduls für alle Messpositionen gleich lagen und für die Proben bei 23 °C ca. 1000 MPa betragen. Die gleichmäßige, langsame Abkühlung der Platte trägt dazu bei, dass sich in Abhängigkeit der Messposition eine homogene Kristallinität einstellt, welche in einem gleichmäßigen Modulverlauf resultiert (Schwarzl, 1990). Der Verlustfaktor zeigt einen analogen Verlauf. Die Übereinstimmung der Ergebnisse weist auf eine gleichmäßige thermische Belastung der Platte während des Pressvorganges hin.

In Abb. 4.8 ist die lineare Wärmeausdehnung für das Material LSH dargestellt. Die Kurvenverläufe zeigen keine Abhängigkeit der Wärmeausdehnung von der Messposition. Durch die gleichmäßige Durchwärmung während und die langsame Abkühlung am Ende des Pressvorganges können die Molekülketten relaxieren, sodass sich das Material homogen ausbilden kann. Die Übereinstimmung der Ergebnisse weist darauf hin, dass während des Pressvorganges eine gleichmäßige thermische Belastung der Platte auftrat.

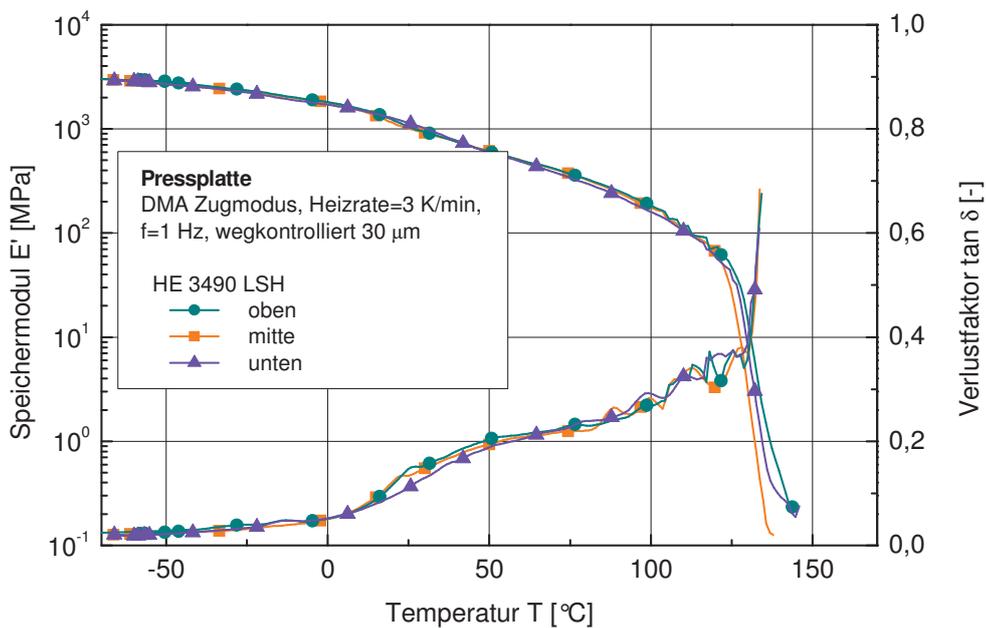


Abb. 4.7: Speichermodul E' und Verlustfaktor $\tan \delta$ für das Material LSH an den Messpositionen oben, mitte und unten.

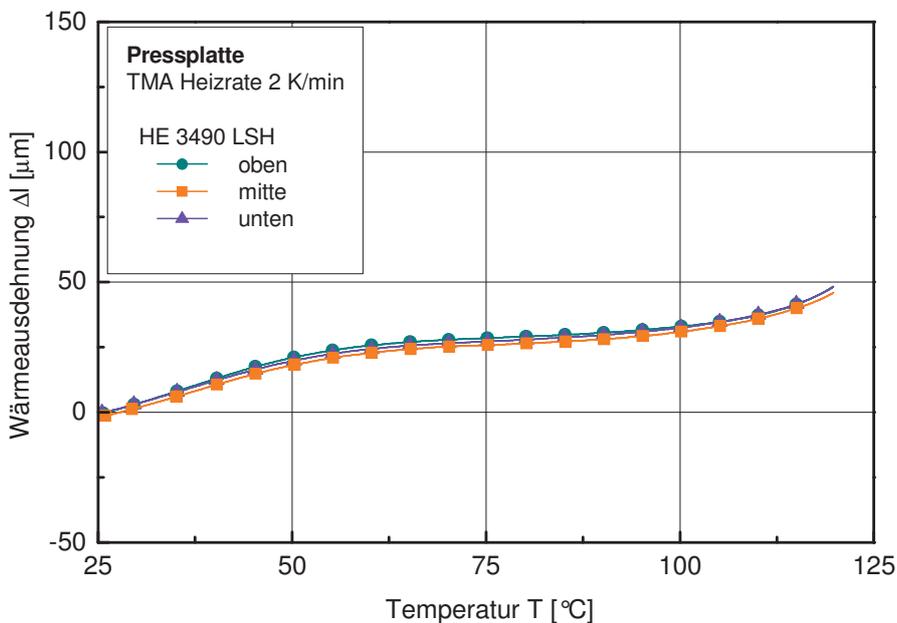


Abb. 4.8: Lineare Wärmeausdehnung für das Material LSH an den Messpositionen oben, mitte und unten.

4.1.2.2 Vergleich der untersuchten PE-Rohrwerkstoffe

In Abb. 4.9 sind die Ergebnisse der DSC der untersuchten PE-Rohrwerkstoffe dargestellt. Die Werte des Kristallinitätsgrades α zeigen geringfügige Unterschiede, wobei LSH mit 59 % am niedrigsten und MO2, das für das Spritzgießen modifizierte Material, mit 63 % am höchsten liegt. Diese Ergebnisse sind auf den unterschiedlichen molekularen Aufbau der Materialien zurückzuführen. Zwar weisen beide Materialien mit Hexen als Copolymer längere Seitenketten auf, als LS mit Buten als Copolymer, jedoch weist MO2 eine wesentlich niedrigere mittlere Molmasse auf als LSH. Weiters ist die Molmassenverteilung von MO2 im Vergleich zu LSH und LS viel enger, wonach es viel weniger lange Molekülketten besitzt und auch die Hexenkonzentration ist viel niedriger, womit auch die Seitenkettenkonzentration geringer ist.

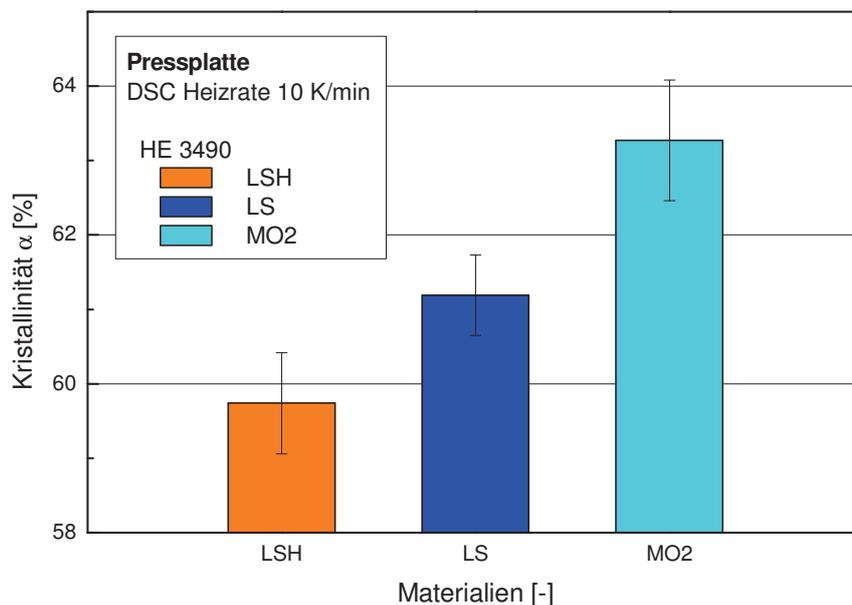


Abb. 4.9: Kristallinitäten der untersuchten PE-Rohrwerkstoffe.

In Abb. 4.10 sind die Ergebnisse der Dichte-Messungen dargestellt. Die Reihung der Materialien entspricht erwartungsgemäß der der Kristallinität, mit der geringsten Dichte für LSH und der höchsten für MO2.

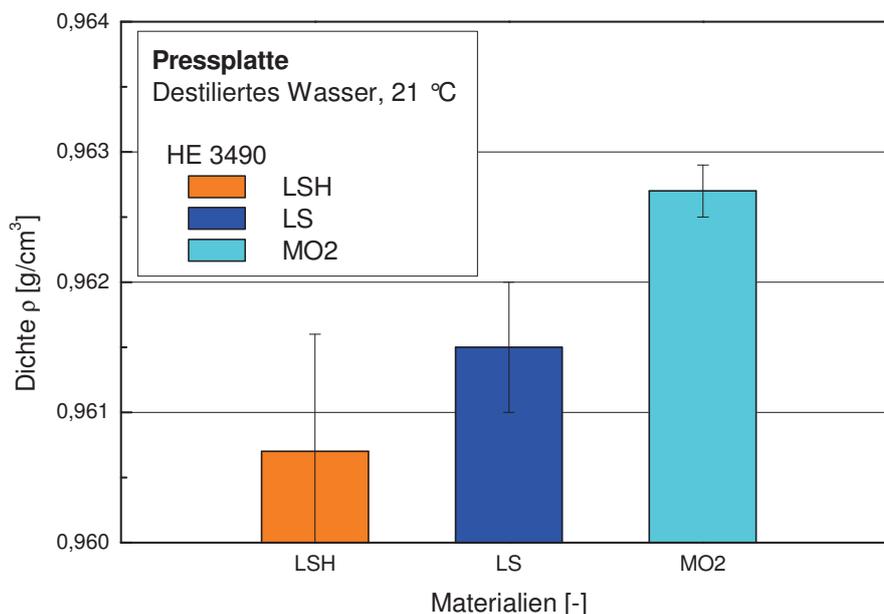


Abb. 4.10: Dichte der untersuchten PE-Rohrwerkstoffe.

In Abb. 4.11 und Abb. 4.12 sind die Speichermoduln E' und Verlustfaktoren $\tan\delta$ aller untersuchten Materialien dargestellt. Die Kurvenverläufe zeigen deutliche Unterschiede zwischen dem Material LSH und den restlichen Materialien, wobei die Werte des Speichermoduls für LSH ca. 1000 MPa bei 23 °C und für LS sowie MO2 1200 MPa betragen. Das entspricht den Erwartungen aufgrund der geringeren Kristallinität und Dichte des Materials LSH.

In Abb. 4.13 ist die lineare Wärmeausdehnung der untersuchten Materialien dargestellt. Die Kurvenverläufe zeigen keine Unterschiede in der Wärmeausdehnung der einzelnen Materialien. Durch die gleichmäßige Durchwärmung während und die langsame Abkühlung am Ende des Pressvorgangs, können die Molekülketten relaxieren. Die Übereinstimmung der Ergebnisse weist darauf hin, dass der unterschiedliche molekulare Aufbau der Materialien keinen Einfluss auf das Relaxationsverhalten hat.

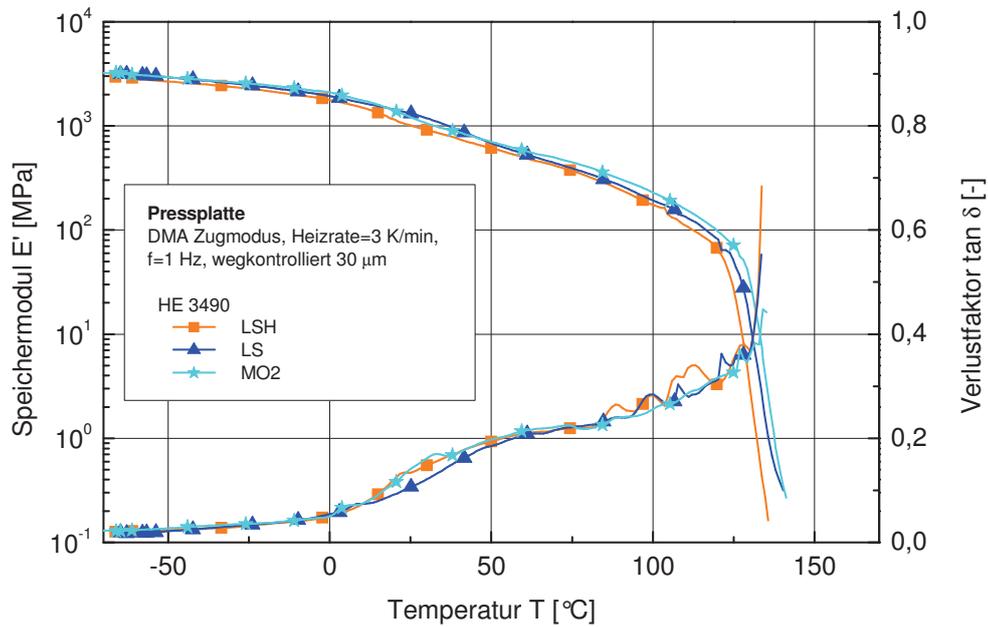


Abb. 4.11: Speichermodul E' und Verlustfaktor $\tan \delta$ der untersuchten PE-Rohrwerkstoffe.

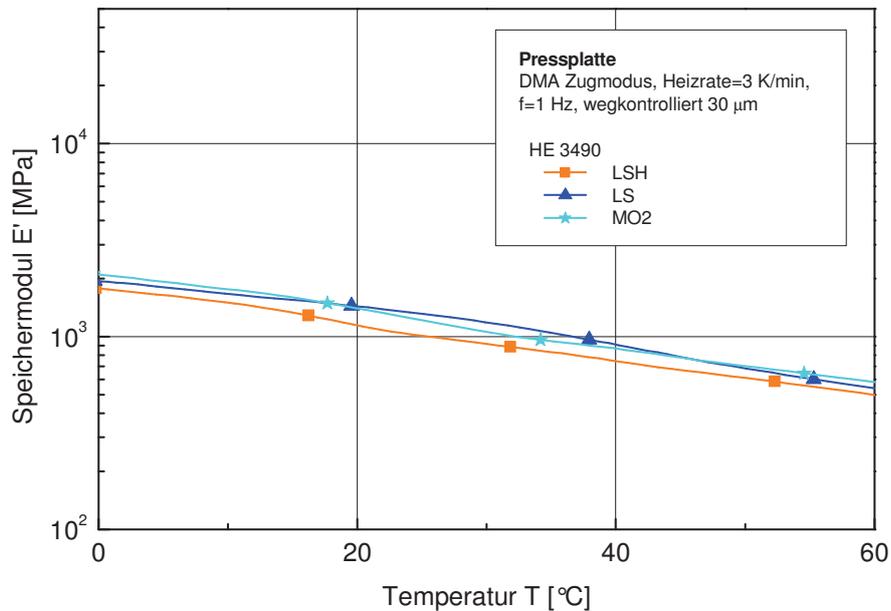


Abb. 4.12: Speichermodul E' und Verlustfaktor $\tan \delta$ der untersuchten PE-Rohrwerkstoffe im Anwendungstemperaturbereich.

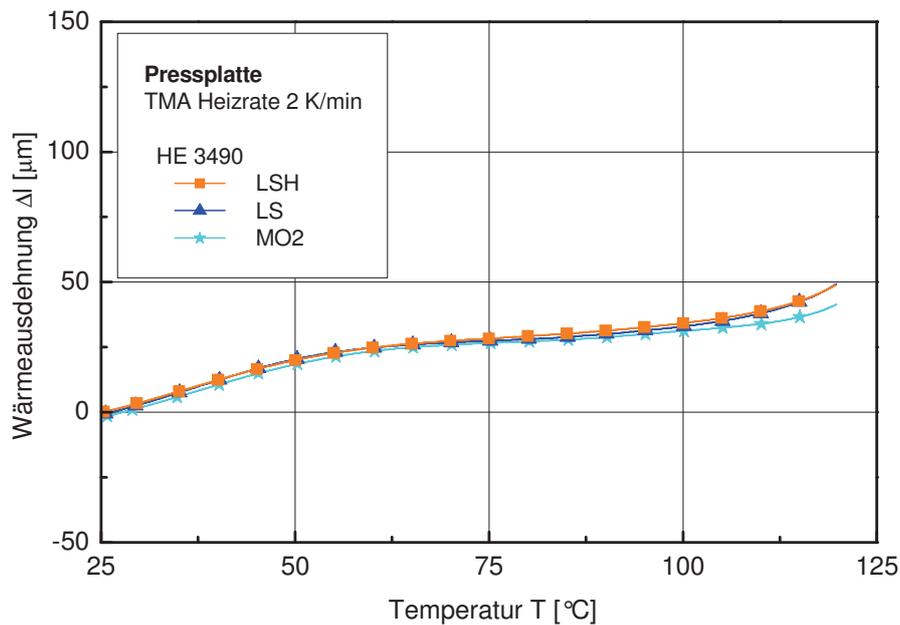


Abb. 4.13: Lineare Wärmeausdehnung der untersuchten PE-Rohrwerkstoffe.

4.1.3 Risswachstumsverhalten

Für die Erfassung von Unterschieden im Risswachstumsverhalten wurde sowohl das langsame Risswachstum („Slow Crack Growth“ – SCG) mittels zyklischer Versuche mit CRB-Proben als auch das schnelle Risswachstum („Rapid Crack Propagation“ – RCP) untersucht. Die Ergebnisse der beiden unterschiedlichen Versagensmechanismen werden im Anschluss vergleichend dargestellt und diskutiert.

4.1.3.1 Langsames Risswachstum unter zyklischer Belastung

In Abb. 4.14 sind die Ergebnisse der zyklischen CRB-Versuche der untersuchten Materialien dargestellt. LSH zeigt erwartungsgemäß die längsten Versagenszeiten, während MO2 am schnellsten versagt. Das gleiche Ergebnis zeigen die Rissinitiierungszeiten, was ein Hinweis dafür sein dürfte, dass ähnliche Mechanismen für Rissinitiierung und Risswachstum verantwortlich sind. Aus bereits durchgeführten Arbeiten (Chudnovsky, 2004; Haager, 2006; Pinter et al., 2007) ist

bekannt, dass die Rissinitiierung einen beträchtlichen Anteil des Gesamtversagens ausmacht, weshalb ein Materialranking über die Rissinitiierungszeit eine weitere Zeitersparnis darstellt. Diese Ergebnisse lassen sich auf den unterschiedlichen molekularen Aufbau der Materialien zurückführen. LSH besitzt nicht nur die höchste mittlere Molmasse, sondern auch die breiteste Molmassenverteilung aller untersuchten Materialien. Seine Molmasse ist wie jene von LS bimodal verteilt, weist jedoch einen breiteren Bereich hochmolekularer Abschnitte mit Kurzkettenverzweigungen, welche die Bildung von Tie-Molekülen und interlamellaren Verschlaufungen begünstigen, auf. Weiters besitzt es mit 2,81 1/1000 C Hexen als Comonomer die längeren Seitenketten und die höhere Seitenkettenkonzentration als LS, was einerseits für eine Behinderung der Entschlaufungsvorgänge in den amorphen Bereichen sorgt, andererseits dafür verantwortlich ist, dass die Kristallisation behindert wird, wodurch sich dünnere Lamellen ausbilden und die Dichte an Tie-Molekülen erhöht (Egan und Delatycki, 1995b; Shah et al., 1997). Des Weiteren bewirkt der niedrigere Kristallinitätsgrad eine Herabsetzung der Fließspannung, wodurch größere plastische Zonen gebildet werden, die den Riss abstumpfen und den Risswachstumswiderstand erhöhen (Wright, 1996; Pinter, 1999; Haager, 2006). All diese Faktoren sorgen dafür, dass das Material LSH ein gesteigertes Risswachstumswiderstandsverhalten, sowie allgemein bessere Langzeit-Eigenschaften aufweist. Im Vergleich dazu wurde die Type MO2 für das Spritzgießen von Fittings modifiziert. Seine Molmassenverteilung ist unimodal und viel enger verteilt, als jene der beiden Rohrtypen LSH und LS. Weiters weist es mit nur 198 kg/mol die mit Abstand niedrigste mittlere Molmasse auf, was als Resultat einerseits eine gute Verarbeitbarkeit, durch eine verringerte Viskosität bei hohen bzw. eine erhöhte Schmelzesteifigkeit bei niedrigen Scherraten hat (Gahleitner, 2006/07). Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass es möglich ist mit Hilfe der zyklischen CRB-Methode unterschiedliche Rohrtypen, innerhalb sehr kurzer Zeiten hinsichtlich ihrer Rissbeständigkeit zu ranken, wobei die Prüfzeiten pro Material weniger als 100 Stunden pro Maschine betragen.

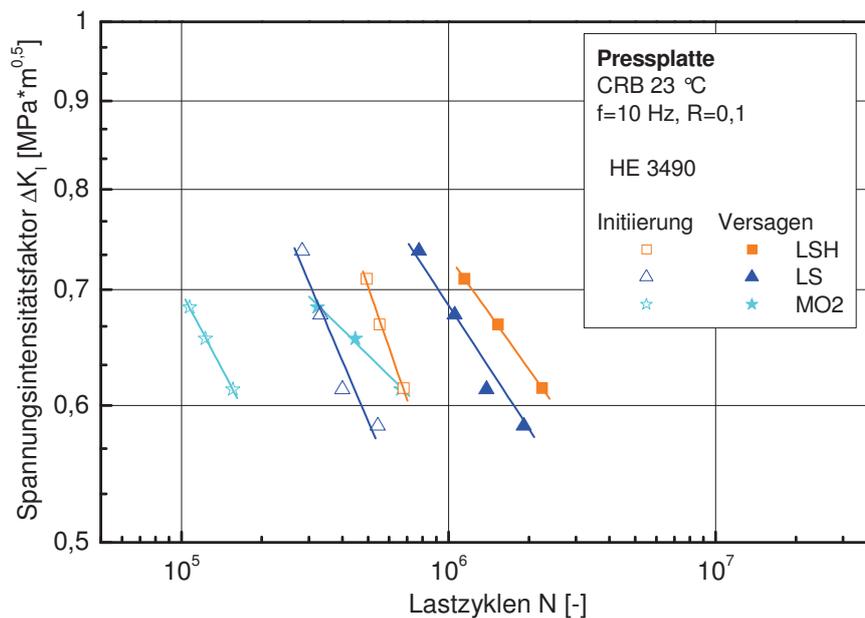


Abb. 4.14: Rissinitierungs- und Zeitstandkurven der untersuchten PE-Werkstoffe.

4.1.3.2 Schnelles Risswachstum unter Impact-Lasten

Anhand von Kerbschlagbiegeversuchen wurde das schnelle Risswachstum („Rapid Crack Propagation“ – RCP) in den Materialien, wofür andere Parameter verantwortlich sind als für SCG (Reisecker, 2004), untersucht. Ziel ist es zu beurteilen, wie sich die unterschiedlichen Materialien hinsichtlich ihrer Rissbeständigkeit im Vergleich zu den zyklischen CRB-Versuchen verhalten.

Aus Abb. 4.15 ist ersichtlich, dass es bei diesen Versuchsbedingungen lediglich bei den Materialien LS und MO2 zu sprödem schnellem Risswachstum kommt während LSH duktil versagt. Nur LS und MO2 zeigen bei den in den Charpy-Versuchen gewählten Randbedingungen, die für RCP typischen Mechanismen in PE. Bei Belastung kommt es zunächst zur Ausbildung einer mehr oder weniger ausgeprägten Craze Zone (1). Durch den Zusammenbruch dieser Zone wird sprödes schnelles Risswachstum ausgelöst (2), welches gleichzeitig durch die Ausbildung von Scherlippen (3) (duktiles Fließen an den Prüfkörperoberflächen mit Scherverformung) begleitet wird, die den spröden Riss auch stoppen können.

Der Riss könnte so mehrmals initiieren und auch wieder stoppen: Bei LS und MO2 bildet sich nach dem ersten Stop aber schon ein duktiles Band (4), welches durch plastische Verformung beim Ausweichen des Probekörpers zwischen den Widerlagern entsteht.

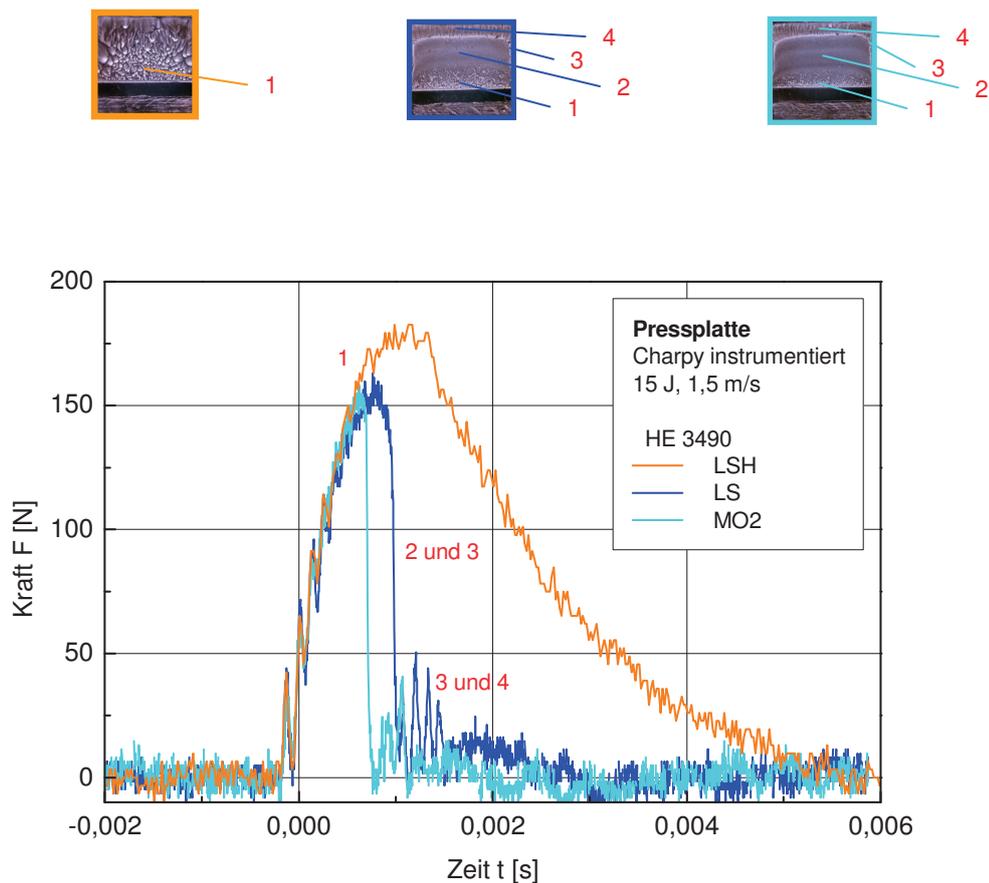


Abb. 4.15: Kraft/Zeit-Diagramme der untersuchten PE-Rohrwerkstoffe.

Die Auswertung der Kraft/Zeit Diagramme erfolgte in Abb. 4.16 und Abb. 4.17 auf Basis von Peak- und Gesamtenergie. Aufgrund des generell anderen Versagensmechanismus von LSH liefert dieses Material sowohl für Peak- als auch für Gesamtenergie deutlich höhere Werte. Im Vergleich von LS und MO2, die beide gleiche Versagensmechanismen zeigen, ergaben sich für LS in beiden Fällen höhere Energiewerte. Das Ranking hinsichtlich RCP entspricht also dem des langsamen Risswachstum.

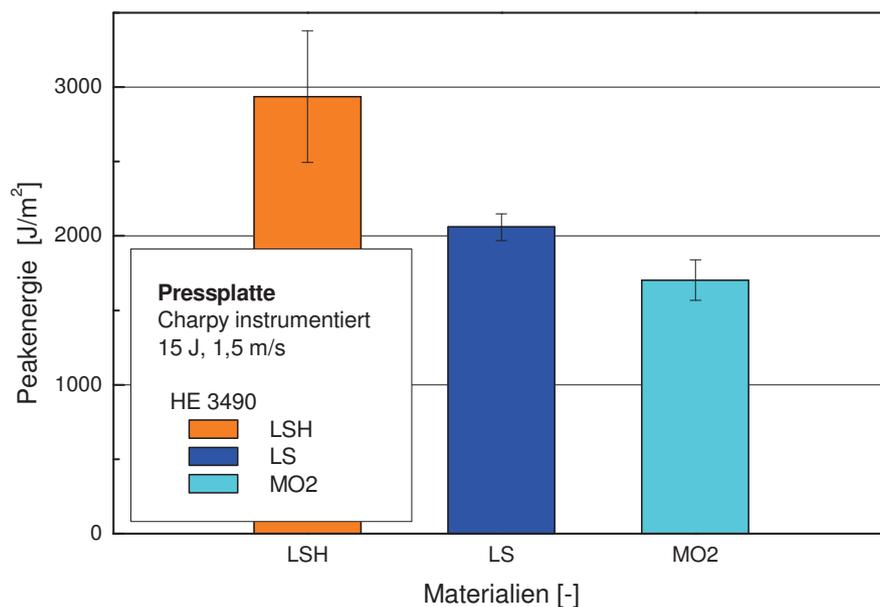


Abb. 4.16: Charpy-Ergebnisse mit Peakenergie der untersuchten PE-Rohrwerkstoffe.

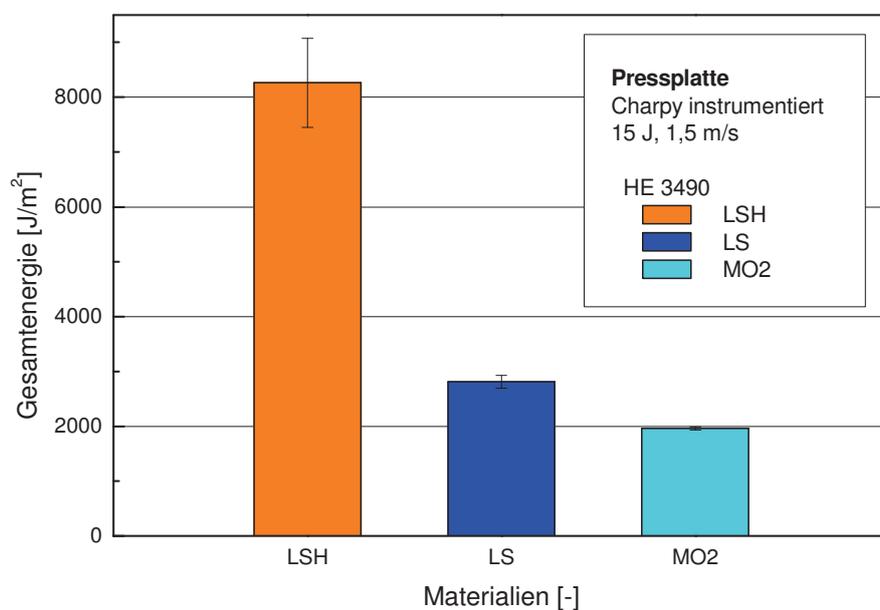


Abb. 4.17: Charpy-Ergebnisse mit Gesamtenergie der untersuchten PE-Rohrwerkstoffe.

4.2 Auswirkungen von Chargenschwankungen in PE-Rohrwerkstoffen auf molekulare und morphologische Parameter und das langsame Risswachstum

Im folgenden Abschnitt werden drei unterschiedliche Chargen der Rohrtype LS hinsichtlich molekularer und morphologischer Eigenschaften, sowie deren Auswirkung auf das Risswachstumsverhalten untersucht. In der Praxis ist ein gewisser MFI-Bereich innerhalb einer Werkstofftype zulässig, was natürlich Auswirkungen auf das Risswachstumswiderstandsverhalten haben kann, da die Molmassen und die Seitenkettenkonzentrationen dadurch leicht variieren können.

4.2.1 Molekulare Eigenschaften

Neben den Molmassenverteilungen aus GPC-Messungen und den Crossover-Daten aus oszillatorischen Scherungsexperimenten wurden die molekularen Eigenschaften auch indirekt über MFI-Messungen und isotherme DSC-Messungen bestimmt.

In Tabelle 4.4 sind die Ergebnisse der IR-Spektroskopie zusammengefasst. Da es sich bei den untersuchten Materialien um drei unterschiedliche Chargen der Rohrtype LS handelt, weisen alle drei Chargen Buten als Comonomer auf. Die Werte für die Comonomerkonzentration fallen leicht unterschiedlich aus, wobei LS Ch1 mit 1,41 1/1000 C am höchsten liegt und LS Ch2 mit 1,16 1/1000 C am niedrigsten. Somit besitzen zwar alle drei Chargen die gleiche Seitenkettenlänge, LS Ch1 weist aber aufgrund der höchsten Buten-Konzentration auch die höchste Seitenkettenkonzentration auf.

Tabelle 4.4: Comonomer-Art und –Konzentration der unterschiedlichen Chargen der Type LS.

Bezeichnung [-]	Comonomer	
	Art	Konzentration [1/1000 C]
HE 3490 LS Ch1	Buten	1,41
HE 3490 LS Ch2	Buten	1,16
HE 3490 LS Ch3	Buten	1,31

In Abb. 4.18 und Tabelle 4.5 sind die Ergebnisse der GPC-Messungen dargestellt. Alle drei Chargen zeigen wie erwartet eine für Rohrwerkstoffe typische bimodale Molmassenverteilung. Die Kurvenverläufe lassen weder eine Differenzierung in der mittleren Molmasse, noch in der Breite der Molmassenverteilung zu, jedoch ist aus Abb. 4.19 ersichtlich, dass LS Ch1 im Bereich hochmolekularer Abschnitte mit Kurzkettenverzweigungen, welche die Bildung von Tie-Molekülen und interlamellaren Verschlaufungen begünstigen vielleicht etwas besser liegt als LS Ch2 und LS Ch3. Die Werte der Gewichtsmittel M_w , der Zahlenmittel M_n und der Polydispersitätsfaktoren PD zeigen nur sehr geringe oder keine Unterschiede.

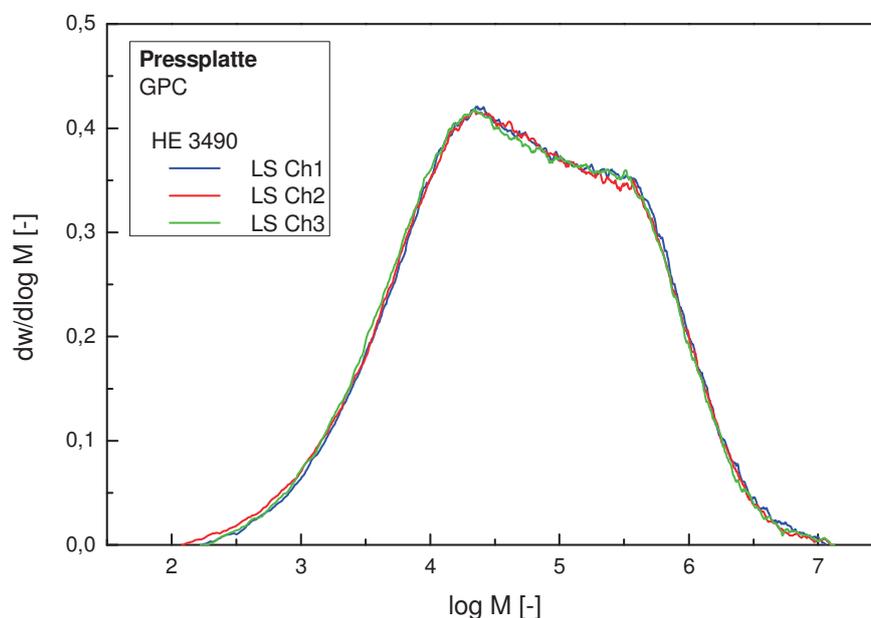


Abb. 4.18: Molmassenverteilungen der unterschiedlichen Chargen der Type LS.

Tabelle 4.5: Gewichtsmittel M_w , Zahlenmittel M_n und Polydispersitätsfaktor PD der unterschiedlichen Chargen der Type LS.

Bezeichnung [-]	M_w [kg/mol]	M_n [kg/mol]	PD [-]
HE 3490 LS Ch1	271	9	30
HE 3490 LS Ch2	264	9	29
HE 3490 LS Ch3	271	9	30

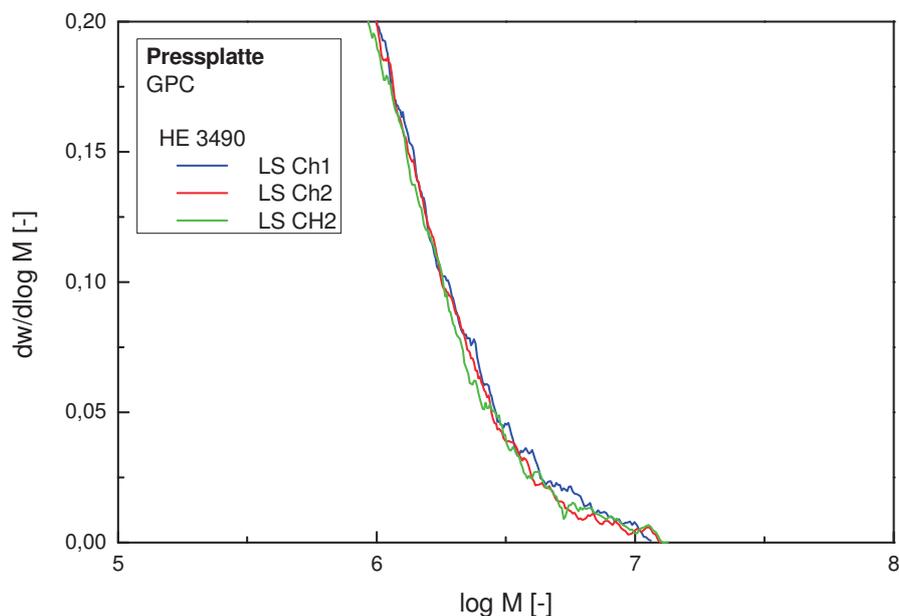


Abb. 4.19: Molmassenverteilungen der unterschiedlichen Chargen der Type LS im Bereich hoher Molmassen.

In Tabelle 4.6 und Abb. 4.20 sind die Ergebnisse der oszillatorischen Scherexperimente dargestellt. Obwohl die Kurvenverläufe der dynamischen Speicher- und Verlustmoduln nur geringe Unterschiede zwischen den einzelnen Chargen zeigen, lässt sich aus den ω_C -Werten und den G_C -Werten eine Differenzierung ableiten. LS Ch2 und LS Ch3 liegen auch hier sehr ähnlich, wohingegen LS Ch1, die Charge mit der höchsten Buten-Konzentration, mit 0,89 rad/s und 31266 Pa messbar niedriger liegt und somit eine höhere mittlere Molmasse und eine breitere Molmassenverteilung besitzt als die beiden anderen Chargen.

Tabelle 4.6: „Crossover-Point“-Daten der unterschiedlichen Chargen der Type LS bei 190 °C.

Bezeichnung [-]	Crossover	
	ω_C [rad/s]	G_C [Pa]
HE 3490 LS Ch1	0,89	31266,03
HE 3490 LS Ch2	1,02	33064,33
HE 3490 LS Ch3	1,03	32362,36

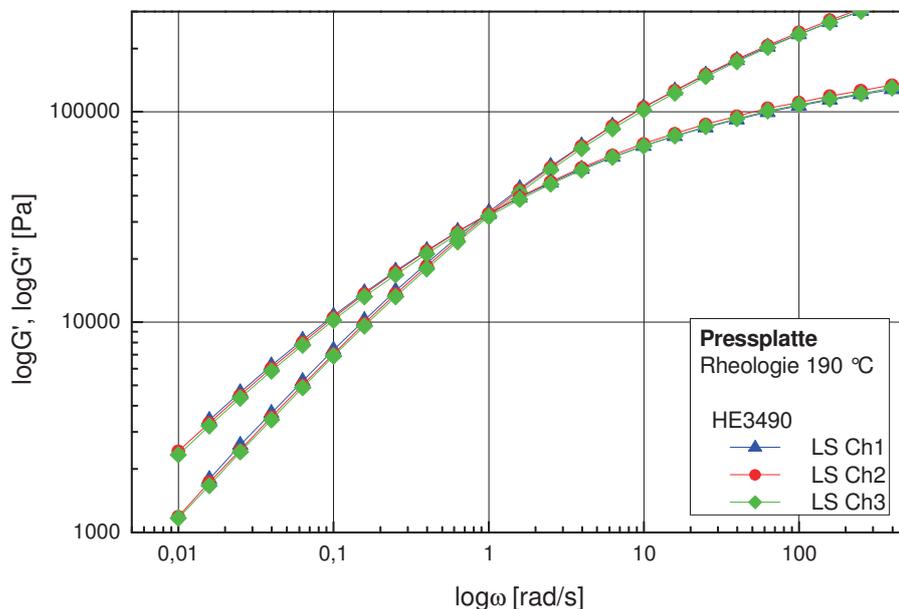


Abb. 4.20: Verlauf von Speicher- und Verlustmodul über Kreisfrequenz.

In Abb. 4.21 sind die Ergebnisse der MFI-Messungen der drei unterschiedlichen Chargen des Materials LS dargestellt. Die Werte zeigen Unterschiede, wobei LS Ch1 mit 0,20 g/10min am niedrigsten und LS Ch3 mit 0,25 g/10min am höchsten liegt; die Werte für LS Ch2 und LS Ch3 sind sehr ähnlich. Die Ergebnisse sind auf den unterschiedlichen Comonomergehalt und leicht variierenden unterschiedlichen mittleren Molmasse der Chargen zurückzuführen. LS Ch1 weist die höchste Buten-Konzentration und die höchste mittlere Molmasse auf, woraus der niedrigste MFI-Wert resultiert. Die Chargen LS Ch2 und LS Ch3 zeigen keine Unterschiede in der mittleren Molmasse, weshalb auch die MFI-Werte sehr ähnlich sind.

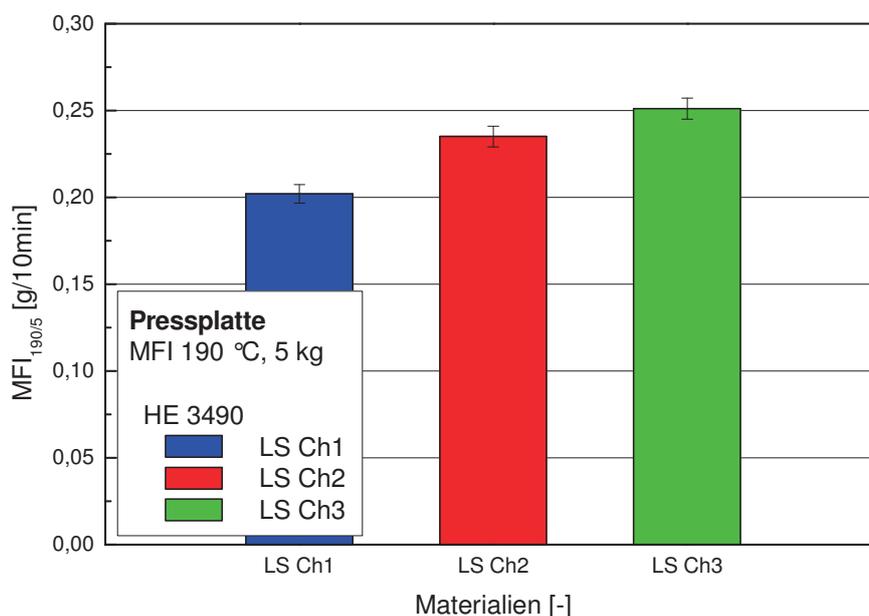


Abb. 4.21: MFI der drei unterschiedlichen Chargen des Materials LS.

In Tabelle 4.7 und Abb. 4.22 sind die Ergebnisse der isothermen Kristallisationsexperimente der drei unterschiedlichen Chargen des Materials LS dargestellt. LS Ch1 benötigt mit 30,6 min am längsten für die Kristallisation und weist mit 27,6 % die niedrigste Kristallinität auf, gefolgt von LS Ch3 mit 29,8 % und LS Ch2 mit 32,8 %. Die Ergebnisse spiegeln die unterschiedlichen Buten-Konzentrationen und damit die unterschiedlichen Seitenkettenkonzentrationen der einzelnen Chargen wider. Die Werte für den Kristallinitätsgrad zeigen bei den isothermen Messungen reproduzierbare Unterschiede, während die Standard DSC keine Unterschiede liefert (siehe nächsten Abschnitt).

Tabelle 4.7: Isotherme Kristallisationsexperiment-Ergebnisse mit Peakzeiten und Kristallinitäten der drei unterschiedlichen Chargen des Materials LS.

HE 3490	Peak [min]	STAW	α [%]	STAW
LS Ch1	30,6	2,73	27,6	1,51
LS Ch2	21,3	1,64	32,8	0,78
LS Ch3	27,8	1,66	29,8	0,30

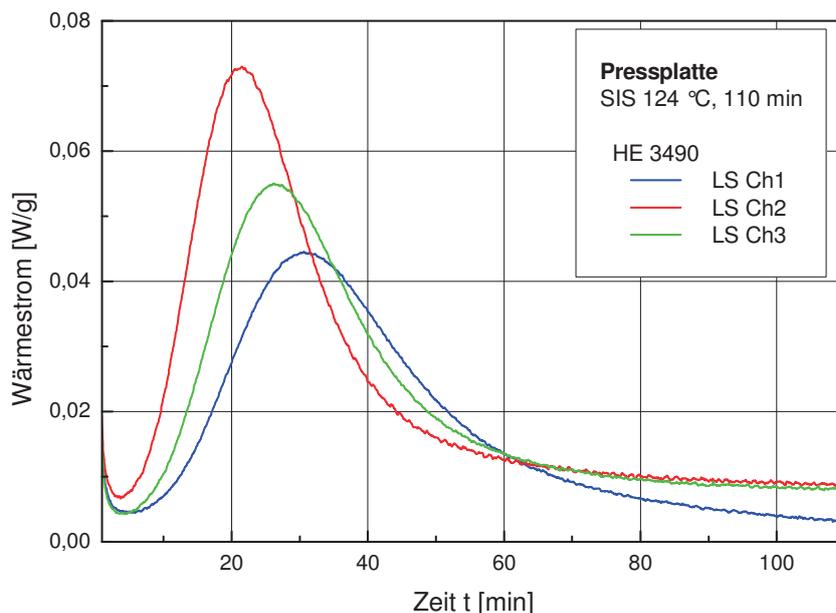


Abb. 4.22: Isotherme Kristallisationskurven der drei unterschiedlichen Chargen des Materials LS.

4.2.2 Morphologische Eigenschaften

Für die Erfassung morphologischer Unterschiede wurden die Dichte und die Kristallinität, sowie ihre Auswirkungen auf den dynamischen Modul und auf Orientierungen gemessen.

In Tabelle 4.8 sind die Ergebnisse der SAXS und WAXS für die drei unterschiedlichen Chargen des Materials LS dargestellt. Die Kristallinitäten, welche mittels WAXS bestimmt wurden, zeigen zwischen den Materialien LS Ch1 und LS Ch2 kaum Unterschiede, während LS Ch3 mit 54,96 % deutlich niedriger liegt. Im Wesentlichen konnten keine signifikanten Unterschiede in den Werten der Langperiode, sowie der amorphen Zonen und der Lamellendicke der unterschiedlichen Chargen gefunden werden, wobei diese Ergebnisse mittels SAXS bestimmt wurden. Bei der Auswertung der WAXS-Messungen ist die Auswahl der Korrelationsfunktion sehr wichtig. Je nachdem wie gut sich die Funktion an die Messkurve anschmiegt, fallen die Ergebnisse geringfügig höher oder niedriger aus. Weiters wird bei der Auswertung ein idealisiertes Modell, bei dem die Randschichten zwischen kristallinen und amorphen Zonen vernachlässigt und perfekte parallele Lamellen angenommen werden, verwendet.

Tabelle 4.8: SAXS- und WAXS-Ergebnisse mit Kristallinitäten, Langperioden, amorphen Zonen und Lamellendicken der drei unterschiedlichen Chargen des Materials LS.

HE 3490	α_{WAXS} [%]	LP [nm]	D_a [nm]	D_g [nm]
LS Ch1	59,2	26,71	4,66	22,05
LS Ch2	58,2	26,09	4,66	21,42
LS Ch3	55,0	27,38	4,85	22,53

In Abb. 4.23 sind die Ergebnisse aus WAXS und DSC vergleichend dargestellt. Die Werte sind deutlich unterschiedlich. Die Kristallinitäten aus den WAXS-Messungen liegen zwischen 2 und 6 % niedriger als jene aus den DSC-Messungen und auch die Reihung der drei Chargen fällt unterschiedlich aus. Während bei den DSC-Messungen alle drei Chargen sehr ähnliche Werte aufweisen, liegt bei den WAXS-Messungen LS Ch1 am höchsten, gefolgt von LS Ch2 und LS Ch3, welches deutlich niedriger liegt.

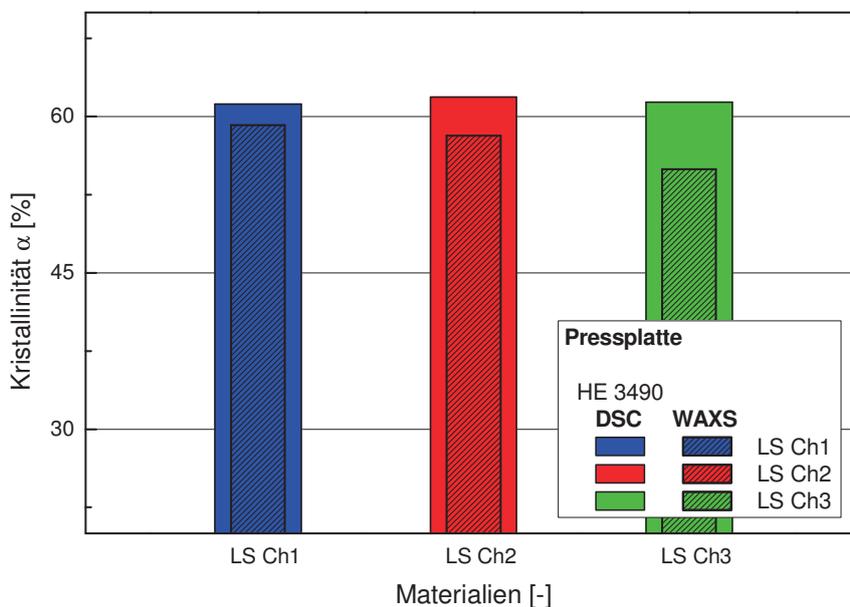


Abb. 4.23: Vergleich der Kristallinitäten aus DSC und WAXS-Messungen für die drei unterschiedlichen Chargen des Materials LS.

In Abb. 4.24 sind die DSC-Kurven des 1. Aufheizens für die drei unterschiedlichen Chargen des Materials LS dargestellt. Der Schmelzbereich aller drei Chargen beginnt bei 122 °C und endet für LS Ch1 und LS Ch2 bei 136 °C, wohingegen die Kristalle des Materials LS Ch3 erst bei 141 °C vollständig aufgeschmolzen sind. Das Material LS Ch3, welches als einziges bei der Firma AGRU Kunststofftechnik GmbH gepresst wurde, zeigt somit eine Verschiebung der Schmelzkurve zu höheren Lamellendicken, was darauf schließen lässt, dass bei AGRU am Ende des Pressvorganges langsamer abgekühlt wird, wodurch die Molekülketten mehr Zeit haben um zu relaxieren. In Gegensatz dazu wurde bei LS Ch1 und LS Ch2 während des schnelleren Abkühlungsprozesses die Kristallisation gehemmt, wodurch sich dünnere Lamellenpakete bilden, welche bei tieferen Temperaturen aufschmelzen (Ehrenstein et al., 1995). Die Schmelzpeaktemperaturen sind ebenfalls leicht unterschiedlich und betragen 131 °C für LS Ch1, gefolgt von 132 °C für LS Ch2 und 133 °C für LS Ch3. Die Ergebnisse weisen auf unterschiedliche thermische Belastungen der Platten während der Pressvorgänge hin, welche auf unterschiedliche Abkühlungsraten bzw. Pressprozesse bei der Plattenherstellung zurück zu führen sind.

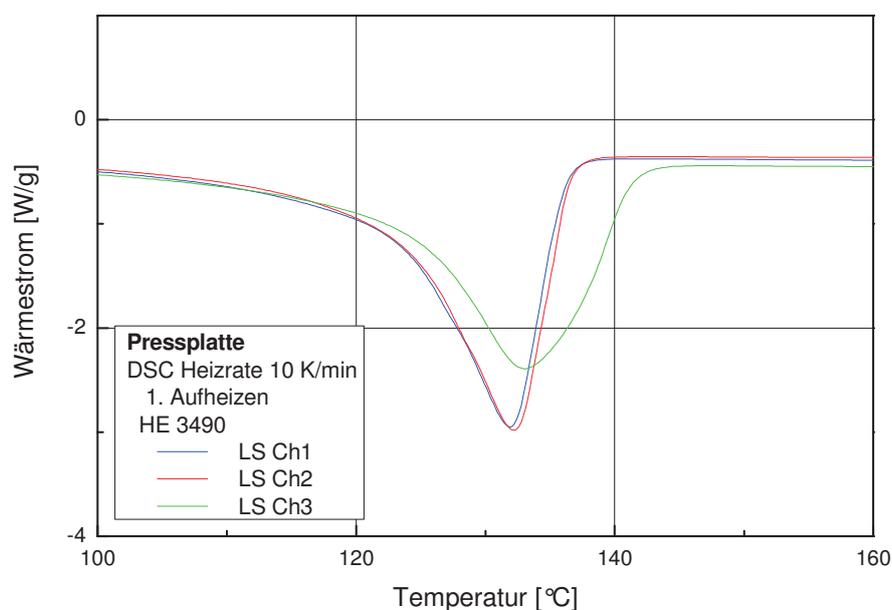


Abb. 4.24: DSC-Kurven des 1. Aufheizens der drei unterschiedlichen Chargen des Materials LS.

In Abb. 4.25 sind die Ergebnisse der Dichte-Messungen der drei unterschiedlichen Chargen des Materials LS dargestellt. Die Werte zeigen deutliche Unterschiede, wobei LS Ch1 mit $0,9615 \text{ g/cm}^3$ am niedrigsten und LS Ch3 mit $0,9640 \text{ g/cm}^3$ am höchsten liegt. Der messbare Unterschied bei den drei Chargen des Materials LS ist doch etwas überraschend, da mittels DSC keine Unterschiede im Kristallinitätsgrad gefunden werden konnten und die Werte von Dichte und Kristallinitätsgrad üblicherweise korrelieren. Unter Berücksichtigung der molekularen Analyse der drei Chargen scheinen die Ergebnisse aber nicht unerwartet. Die über die verschiedenen Analysen festgestellte höhere Molmasse, insbesondere von Charge 1 bei gleichzeitig höchster Comonomerkonzentration, sollte zu einem geringeren Kristallinitätsgrad und somit auch zu einer niedrigeren Dichte führen. Die Messung der Dichte und insbesondere auch des MFI-Werts scheinen also einfache Qualitätssicherungs-Tests zu sein, welche auch auf geringe molekulare und morphologische Unterschiede ansprechen.

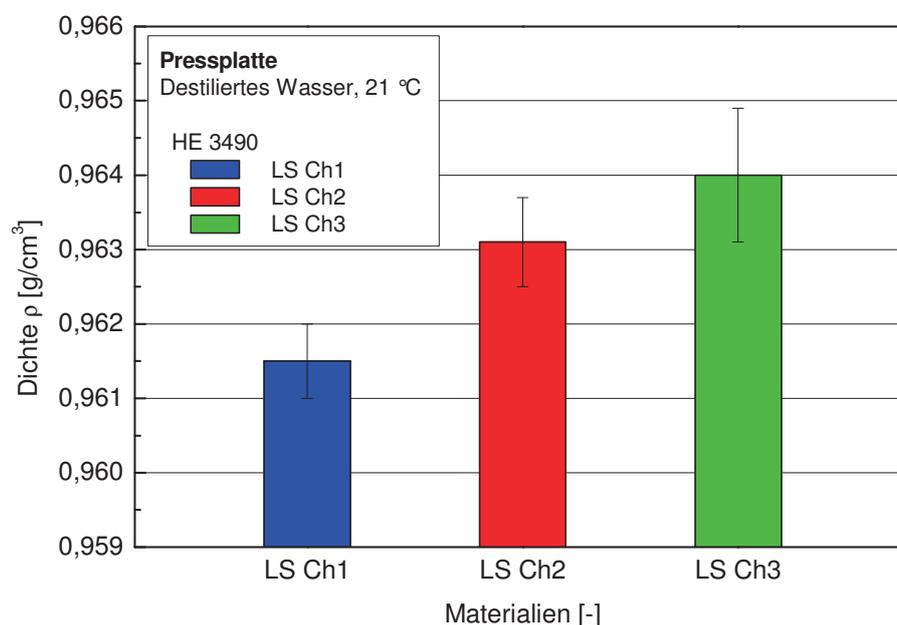


Abb. 4.25: Dichte der drei unterschiedlichen Chargen des Materials LS.

In Abb. 4.26 sind die Speichermoduln E' und Verlustfaktoren $\tan\delta$ der drei unterschiedlichen Chargen des Materials LS dargestellt. Die Kurvenverläufe

zeigen aufgrund der geringen Unterschiede in der Kristallinität erwartungsgemäß keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Chargen, wobei die Werte des Speichermoduls ca. 1300 MPa bei 23 °C betragen.

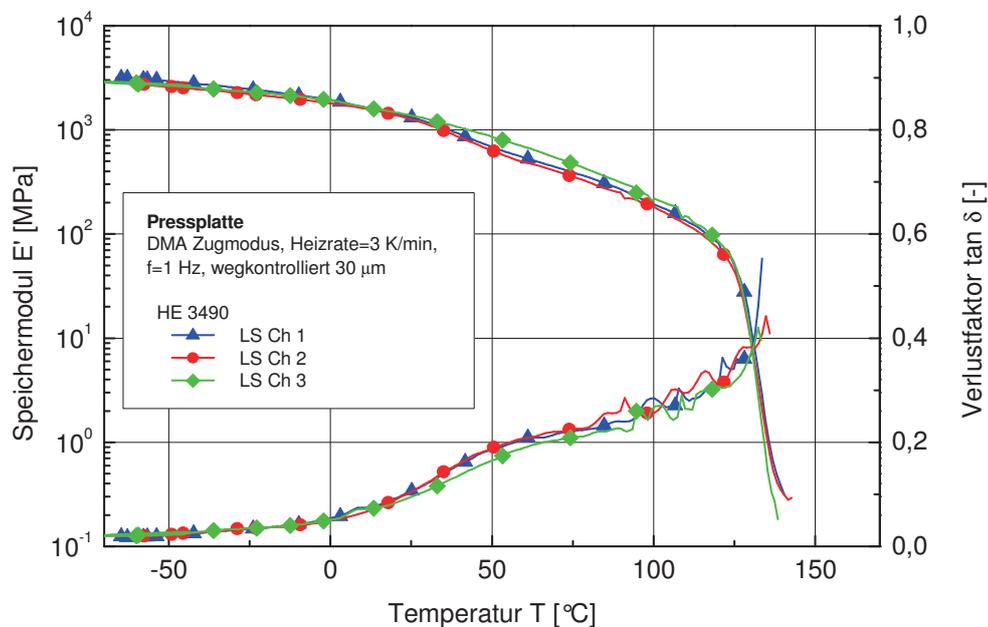


Abb. 4.26: Speichermodul E' und Verlustfaktor $\tan\delta$ der drei unterschiedlichen Chargen des Materials LS.

In Abb. 4.27 ist die lineare Wärmeausdehnung der drei unterschiedlichen Chargen des Materials LS dargestellt. Das Material LS Ch3, welches als einziges bei der Firma AGRU Kunststofftechnik GmbH gepresst wurde, zeigt einen vollkommen anderen Kurvenverlauf als die beiden anderen Chargen. Die Steigung dieser Kurve ist um ein Vielfaches höher, was darauf schließen lässt, dass bei AGRU am Ende des Pressvorganges langsamer abgekühlt wird, wodurch die Molekülketten mehr Zeit haben um zu relaxieren und mögliche Orientierungen besser zurückgebildet werden können. Die Ergebnisse weisen eindeutig auf unterschiedliche thermische Belastungen der Platten während der Pressvorgänge hin, welche auf unterschiedliche Abkühlungsraten bzw. Pressprozesse der beiden Plattenherstellerfirmen zurück zu führen sind. Die Ergebnisse bestätigen die Ergebnisse der DSC, wonach aufgrund unterschiedlicher Pressbedingungen der beiden Plattenherstellerfirmen eindeutig unterschiedliche thermische Belastungen der Platten,

während der Pressvorgänge vorliegen. Die Übereinstimmung der Kurvenverläufe der Chargen LS Ch1 und LS Ch2 weist darauf hin, dass die geringen molekularen und morphologischen Unterschiede der Chargen keinen Einfluss auf das thermische Relaxationsverhalten hat.

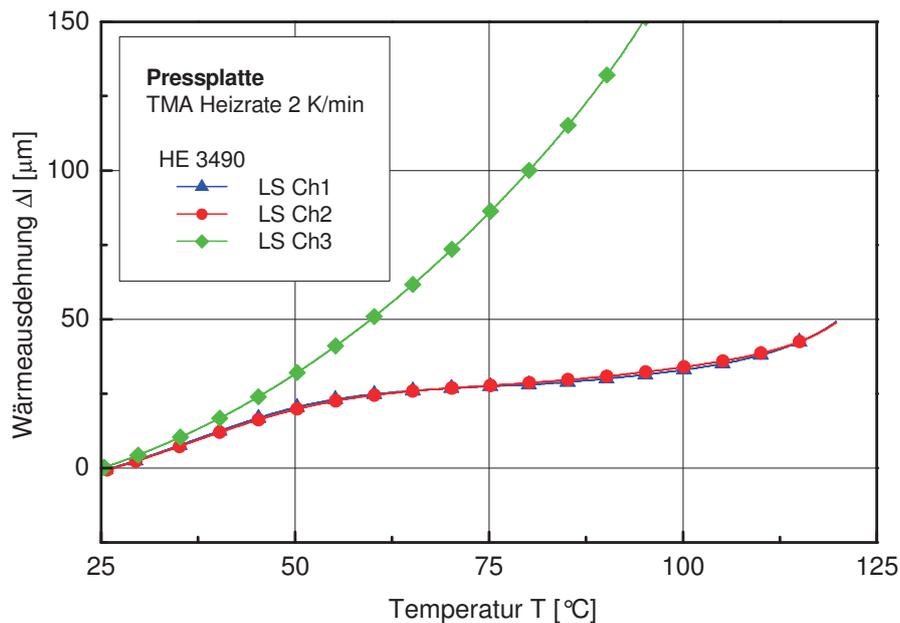


Abb. 4.27: Lineare Wärmeausdehnung der drei unterschiedlichen Chargen des Materials LS.

4.2.3 Risswachstumsverhalten

Für die Erfassung von Unterschieden im Risswachstumsverhalten wurden auch für die drei unterschiedlichen Chargen des Materials LS sowohl das langsame Risswachstum („Slow Crack Growth“ – SCG) mittels zyklischer Versuche mit CRB-Proben, als auch das schnelle Risswachstum („Rapid Crack Propagation“ – RCP) untersucht. Die Ergebnisse zu den beiden unterschiedlichen Versagensmechanismen werden im Anschluss vergleichend dargestellt und diskutiert.

4.2.3.1 Langsames Risswachstum unter zyklischer Belastung

In Abb. 4.28 sind die Ergebnisse der zyklischen CRB-Versuche der drei unterschiedlichen Chargen des Materials LS dargestellt. LS Ch1 zeigt die längsten Versagenszeiten, während LS Ch2 und LS Ch3 schneller versagen und dicht beieinander liegen. Die gleichen Ergebnisse zeigen die Rissinitiierungszeiten. Aus bereits durchgeführten Arbeiten (Chudnovsky, 2004; Haager, 2006; Pinter et al., 2007) ist bekannt, dass die Rissinitiierung einen beträchtlichen Anteil des Gesamtversagens ausmacht, diese These trifft auch hier zu. LS Ch1, die Charge mit der höchsten Buten (Seitenketten)-Konzentration, besitzt nicht nur die höchste mittlere Molmasse, sondern weist auch die breiteste Molmassenverteilung der drei Chargen auf. Wie schon in Abschnitt 2.2.1 und 4.1.3.1 ausführlich dargestellt, sorgen diese Faktoren dafür, dass die Charge LS Ch1 ein gesteigertes Risswachstumswiderstandsverhalten, sowie allgemein bessere Langzeit-Eigenschaften aufweist als die beiden anderen Chargen. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass es möglich ist mit Hilfe der zyklischen CRB-Methode auch unterschiedliche Chargen innerhalb sehr kurzer Zeiten, hinsichtlich ihrer Rissbeständigkeit zu ranken.

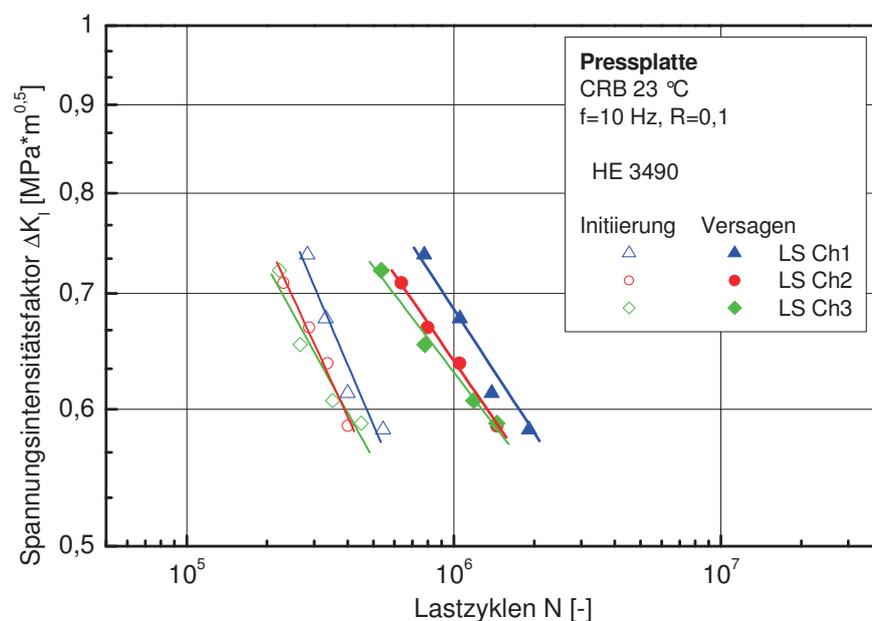


Abb. 4.28: Rissinitiierungs- und Zeitstandkurven der drei unterschiedlichen Chargen des Materials LS.

4.2.3.2 Schnelles Risswachstum unter Impact-Lasten

Hierbei muss wieder erwähnt werden dass, es sich im Fall von Kerbschlagbiegeversuchen um schnelles Risswachstum („Rapid Crack Propagation“ – RCP) als Versagensfall handelt, wofür andere Parameter verantwortlich sind als für SCG (Reisecker, 2004). Ziel ist es zu beurteilen, wie sich die unterschiedlichen Chargen des Materials LS hinsichtlich ihrer Rissbeständigkeit im Vergleich zu den zyklischen CRB-Versuchen verhalten.

In Abb. 4.29, Abb. 4.30 und Abb. 4.31 sind die Ergebnisse der Charpy-Versuche der drei unterschiedlichen Chargen des Materials LS dargestellt. Grundsätzlich zeigen die drei Chargen die für RCP bei Charpy-Versuchen typischen Versagensmechanismen. Nach Ausbildung der Craze-Zone vor Rissinitiierung (1) führt der Zusammenbruch derselben zu RCP (2), welches durch die Bildung von Scherlippen (3) im Inneren des Probekörpers, die nach Außen wachsen, gestoppt wird, bevor sich ein duktiler Band (4) bildet und der Probekörper, ohne durchzubrechen, zwischen den Widerlagern ausweicht.

Die Auswertungen auf Basis von Peak- und Gesamtenergie zeigen unterschiedliche Ergebnisse. Die Werte der Peakenergie U_P liegen im Bereich zwischen 2050 J/m^2 und 2150 J/m^2 , zeigen also eher geringe Unterschiede. Diese Ergebnisse lassen sich dadurch erklären, dass die energieabsorbierende Wirkung der Scherlippen in die Peakenergie nicht eingeht, die Bildung von Scherlippen und duktilem Band tritt ja erst nach Erreichen der Maximalkraft ein. Dazu zeigen die Werte der Gesamtenergie U größere Unterschiede, wobei LS Ch1 mit 2800 J/m^2 deutlich höher liegt, als LS Ch2 mit 2600 J/m^2 und LS Ch3 mit 2460 J/m^2 . Obwohl es sich um unterschiedliche Mechanismen handelt, zeigen die Ergebnisse das gleiche Ranking wie bei den zyklischen CRB-Versuchen.

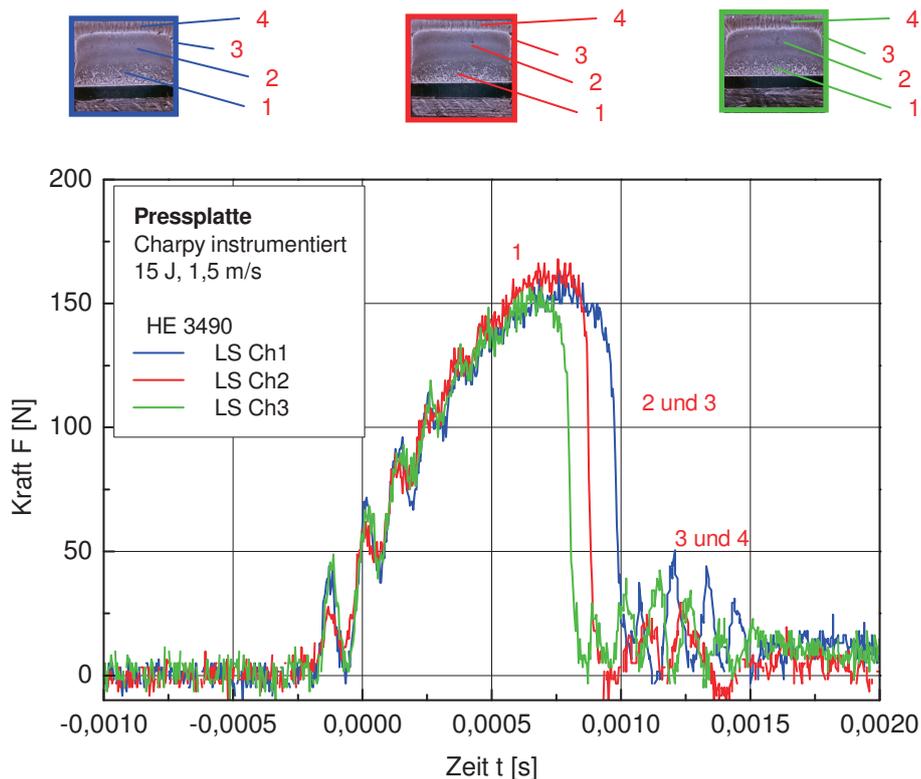


Abb. 4.29: Kraft/Zeit-Diagramme der drei unterschiedlichen Chargen des Materials LS.

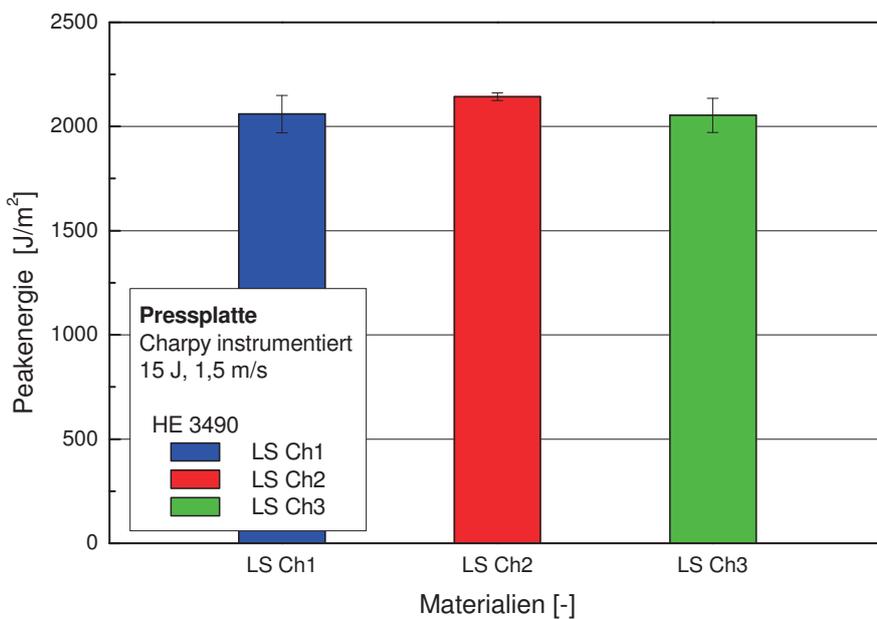


Abb. 4.30: Charpy-Ergebnisse mit Peakenergie der drei unterschiedlichen Chargen des Materials LS.

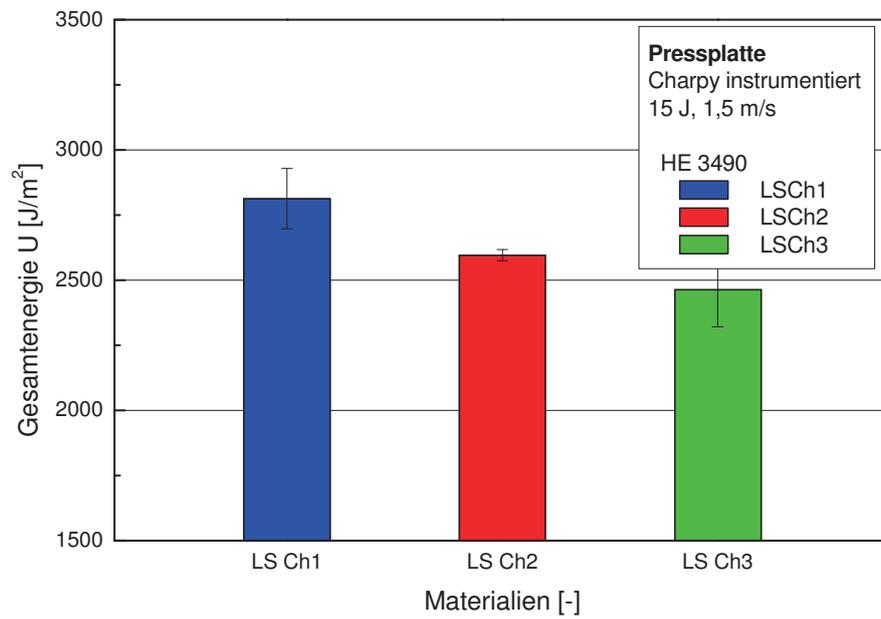


Abb. 4.31: Charpy-Ergebnisse mit Gesamtenergie der drei unterschiedlichen Chargen des Materials LS.

5 ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden unterschiedliche PE-Rohrwerkstoffe und unterschiedliche Chargen mit Hilfe der zyklischen CRB-Methode hinsichtlich ihres Risswachstumsverhaltens untersucht. Ziel der Arbeit war es, die Sensibilität und Eignung dieser Methode als schnelle Qualitätssicherungsmethode zu prüfen. Die Erfassung des Einflusses von molekularen und morphologischen Unterschieden, sowie von Chargenschwankungen auf das langsame Risswachstum, stand dabei im Vordergrund.

Die molekularen Eigenschaften wurden bei der Firma Borealis Polyolefine GmbH (Linz, A) mit Hilfe infrarotspektroskopischer Messungen zur Bestimmung der Comonomerkonzentrationen, sowie mit GPC-Messungen zur Ermittlung der Molmassenverteilungen und mit oszillatorischen Scherungsexperimenten mittels Rotationsschwingungviskosimeter zur Bestimmung der „Crossover-Points“ bestimmt. Weiters wurde die Molmasse indirekt über die Bestimmung des Schmelzindex (MFI) ermittelt und mit Hilfe isothermer Kristallisationsexperimente konnte für die unterschiedlichen Chargen ebenfalls indirekt auf die Seitenkettenkonzentration und -länge geschlossen werden. Mit Hilfe Röntgenstrahl Strukturanalyse (SAXS, WAXS) und Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) wurde die Kristallinität der Materialien beurteilt. Mittels Dynamisch Mechanischer Analyse (DMA) wurden Modul-Temperatur Abhängigkeiten bestimmt. Weiters wurde die Dichte mittels dem archimedischen Auftriebsprinzip ermittelt und die lineare thermische Wärmeausdehnung mittels Thermo- Mechanischer Analyse (TMA) gab Aufschlüsse über den Orientierungszustand und die Auswirkungen unterschiedlicher Pressparameter. Das langsame Risswachstumsverhalten wurde mit Hilfe der zyklischen CRB-Versuche und vergleichend dazu das schnelle Risswachstumsverhalten mit Hilfe der instrumentierten Kerbschlagbiegeversuche mit Charpy-Prüfkörpern untersucht. Mit Hilfe der zyklischen CRB-Methode war es möglich sowohl die unterschiedlichen PE-Rohrwerkstoffe, als auch die unterschiedlichen Chargen hinsichtlich ihres Risswachstumsverhaltens zu ranken, wobei die Prüfzeit pro Material und Maschine weniger als 100 Stunden betrug. Das Ranking wurde sowohl über die

Versagenszeit, als auch über die Rissinitiierungszeit durchgeführt, wodurch eine weitere Zeitersparnis gefunden wurde. Das Ranking der Materialien entspricht den Erwartungen aus den molekularen und morphologischen Befunden. Hinsichtlich der Identifizierung von Chargenunterschieden innerhalb eines Materialtyps konnte festgestellt werden, dass das Ranking im zyklischen CRB-Versuch sich sowohl in MFI und Dichte Messungen, als auch in isothermen Kristallisationsexperimenten widerspiegelt. Es besteht also die Möglichkeit diese relativ einfachen und wenig zeitintensiven Methoden, welche indirekt molekulare und morphologische Eigenschaften der Werkstoffe charakterisieren, auch als Indiz für Langzeitperformance innerhalb von Chargen einer Materialtype heranzuziehen. Obwohl die instrumentierten Kerbschlagbiegeversuche an Charpy-Prüfkörpern zu schnellem Risswachstum führten, welches prinzipiell von ganz anderen Mechanismen dominiert wird als langsames Risswachstum, wurde auch bei diesen Versuchen dasselbe Ranking der Materialien und Chargen gefunden.

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass die zyklische CRB-Methode eine rasche Prüfmethode, mit einer hohen Sensibilität hinsichtlich des Langzeitverhaltens ist, welche ein Ranking unterschiedlicher Rohrwerkstoffe sowie unterschiedlicher Chargen erlaubt, wodurch sie zum Einsatz als rasche Qualitätssicherungsmethode geeignet scheint.

6 LITERATUR

A. J. P. Franck, (1989). "Introduction to the Rheology of Thermoplastic Melts, Rheometrics", Inc.

Altstädt, V. (2005). *Advances in Polymer Science* **188**, 105-152.

ASTM F 1473 (1997). "Standard Test Method for Notch Tensile Test to Measure the Resistance to Slow Crack Growth of Polyethylene Pipes and Resins".

Aust, N. (2006). „Spezielle Charakterisierungsmethoden für Polymerwerkstoffe – Größenausschlußchromatographie mit Multidetektion“, Institut für Chemie der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Baer, E., Parson, M., Stepanov, E.V., Hiltner, A (2000). „Effect of strain rate on stepwise fatigue and creep slow crack growth in high density polyethylene“, *Journal of material science* **35**, 2000.

Balika, W. (1997). "Bruchmechanische Charakterisierung des Ermüdungsverhaltens von PE-HD", Diplomarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe an der Montanuniversität Leoben, A.

Balika, W., Pinter, G., Choi, B., Lang, R.W. (2004). in Proc. "ANTEC 2004", 4028-4032, Society of Plastics Engineers, Chicago, Illinois, USA.

Beech, S. H., Mallinson, J. N. (1998). *Plastics Rubber and Composites Processing and Applications* **27**, 418-423.

Böhm, L. L., Enderle, H.-F., Fleissner, M. (1992). *Advanced Materials* **4**, 234-238.

Brömstrup, H. (2004). „PE 100 Pipe Systems“, Vulkan, Essen, D.

Brown, N., Lu, X. (1991). in Proc. "12th Plastic Fuel Gas Pipe Symposium", 128-133, Boston, Massachusetts, USA.

Brown, N., Lu, X., Huang, Y., Harrison, I. P., Ishikawa, N. (1992). *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications* **17**, 255-258.

Chudnovsky, A (2004). in Proc. "ANTEC 2004", 3962-3965, Society of Plastic Engineers, Chicago, Illinois, USA.

Dietrich, G., Kempe, B., Graf, K. (1979). Kunststoffe **69**, 470-476.

DIN 53 479 (1976) „Bestimmung der Dichte - Verfahren A“.

DIN 53 753 (1988). „Bestimmung des Schmelzindex von Thermoplasten“.

Domininghaus, H. (1992). "Kunststoffe und ihre Eigenschaften", VDI Verlag.

Egan, B. J., Delatycki, O. (1995a). Journal of Materials Science **30**, 3307-3318.

Egan, B. J., Delatycki, O. (1995b). Journal of Materials Science **30**, 3351-3357.

Ehrenstein, G.W. (2001). „Polymerwerkstoffe - Struktur und mechanisches Verhalten“, Hanser, München, D, Wien, A.

Ehrenstein, G.W., Riedel, G., Trawiel, P. (1995). „Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen“, Hanser, München, D.

Fleissner, M. (1998). Polymer Engineering and Science **38**, 330-340.

Freimann, W. (2008). „Charakterisierung des Risswachstumsverhaltens von Cracked Round Bar (CRB) Prüfkörpern auf der Basis der Materialnachgiebigkeit“, Masterarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

G. R. Irwin (1957). J. Appl. Mech. **24**, 361.

Gahleitner, M. (2003/04). "Technologie der Polyolefine", Institut für Chemie der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Gaube, E., Gebler, H., Müller, W., Gondro, C. (1985). "Zeitstandfestigkeit und Alterung von Rohren aus HDPE", Kunststoffe **75**, 7.

Günzler, H., Bahadir, A.M., Borsdorf, R., Danzer, K., Fresenius, W., Galensa, R., Huber, W., Lüderwald, I., Schwendt, G., Tölg, G., Wissner, H. (1996).

„Infrarotspektroskopie – Highlights aus dem Analytiker Taschenbuch“, Springer Verlag, Berlin, D.

H. M. Westergaard (1939). J. Appl. Mech. **6**, 49.

Haager, M. (2005). „Failure Behavior of Commercial Thermoplastics for Pipes“, Polymer Competence Center Leoben, A.

Haager, M. (2006). „Bruchmechanische Methoden zur beschleunigten Charakterisierung des langsamen Risswachstums von Polyethylen-Rohrwerkstoffen“, Dissertation, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Haager, M., Pinter, G., Lang, R. W. (2004). in Proc. "ANTEC 2004", 4023-4027, Society of Plastics Engineers, Chicago, Illinois, USA.

Haager, M., Pinter, G., Lang, R. W., (2005). „Estimation of Slow Crack Growth Behaviour in Polyethylene after Stepwise Isothermal Crystallization“, Polymer Competence Center Leoben, A.

Harcup, J. P., Duckett, R. A., Ward, I. M., Capaccio, G. (2000). Polymer Engineering and Science **40**, 627-634.

Hessel, J. (2001). 3R international **40**, 360-366.

Hiesch, T. (2005). „Charakterisierung des spröden Risswachstums in Polyethylen-Rohrwerkstoffen mit beschleunigten Prüfmethoden“, Diplomarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

I. N. Sneddon (1946). Proc., Royal Society of London, Vol. **A-187**, 229.

Ifwarson, M. (1989). Kunststoffe **79**, 525-529.

ISO 13479 (1998). „Polyolefin pipes for the conveyance of fluids-determination of resistance to crack propagation-test method for slow crack growth on notched pipes (notch test)“.

ISO/FDIS 1167-1 (2005). „Rohre, Formstücke und Zubehör aus thermoplastischen Kunststoffen für den Transport von Flüssigkeiten - Bestimmung der Widerstandsfähigkeit gegen inneren Überdruck - Teil 1: Allgemeines Prüfverfahren“.

ISO/FDIS 16241 (2004). “Notched Tensile Test to Measure the Resistance to Slow Crack Growth of Polyethylene Materials for Pipe and Fitting Products (PENT)”.

Janson, L.E. (1999). "Plastics Pipes for Water Supply and Sewage Disposal", Borealis, Sven Axelsson AB/Fäldts Grafiska AB, Stockholm, Schweden.

Janson, L.-E. (2003). „Plastics Pipes for Water Supply and Sewage Disposal“, Borealis + Majornas CopyPrint, Stockholm, Schweden.

Kämpf, G. (1982). „Charakterisierung von Kunststoffen mit physikalischen Methoden – Verfahren und praktische Anwendung“, Hanser, München, D, Wien, A.

Krietenbrink, H., Kloth, R. (2004). 3R international **43**, 576-582.

Krishnaswamy, R. K. (2005). in Proc. "ANTEC 2005", 3157-3161, Society of Plastics Engineers, Boston, Massachusetts, USA.

Krishnaswamy, R. K., Yang, Q. (2005). in Proc. "ANTEC 2005", 2141-2145, Society of Plastics Engineers, Boston, Massachusetts, USA.

Kuhlman, C. J., Tweedy, L. K., Kanninen, M. F. (1992). in Proc. "Plastics Pipes VIII", C2/3-1, Konigshof, Holland.

Lang, R. W., Pinter, G., Balika, W. (2005). 3R international **44**, 33-41.

Lang, R. W., Stern, A., Doerner, G. (1997). “Die angewandte makromolekulare Chemie“ **247**, 131-137.

Lustiger, A. (1986). in "Failure of Plastics", (Browstow, W. and Corneliusen, R. D., ed.), 305-329, Hanser Publishers, Munich, Germany.

Lustiger, A., Ishikawa, N. (1991). Journal of Polymer Science - Part B: Polymer Physics **29**, 1047-1055.

M. L. Williams (1957). J. Appl. Mech. **24**, 109.

PA-ACT 2.1-9, 2005-09. „Accelerated Creep Test (ACT)“, Akkreditiertes Prüfverfahren der Hessel Ingenieurtechnik GmbH.

Pinter, G. (1999). „Rißwachstumsverhalten von PE-HD unter statischer Belastung“ Dissertation, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Pinter, G., Haager, M., Balika, W., Lang, R. W. (2007). “Cyclic Crack Growth Tests with CRB-Specimens for the Evaluation of the Long-Term Performance of PE-Pipe Grades“, Polymer Testing Vol. **26**, Issue 2, 700-710.

Pinter, G., Haager, M., Lang, R. W., (2006). „Accelerated Quality Assurance Tests For PE Pipe Grades“, Montanuniversität Leoben, A.

Pinter, G., Lang, R. W. (2004). In "The Application of Fracture Mechanics to Polymers, Adhesives and Composites", (Moore, D. R., ed.), ESIS Publication **33**, 47-54, Elsevier Science Ltd. and ESIS, Oxford, England.

Reisecker, V. (2004). Charakterisierung der Spröd/Zäh-Überganges verschiedener Polyethylen-Rohrtypen, Diplomarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Retting, W., Laun, M. (1991). “Kunststoff-Physik“, Hanser, München, D, Wien, A.

Schmiedel, H. (1992). „Handbuch der Kunststoffprüfung“, Hanser Verlag, München, D.

Scholten, F. L., Gueugnaut, D., Berther, F. (2001). in Proc. "Plastics Pipes XI", Munich, Germany.

Scholten, F. L., Pisters, J., Venema, B. (1989). Polymer Testing 385-405.

Schwarzl, F. R. (1990). „Polymermechanik – Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren“, Springer Verlag, Berlin, D.

- Shah, A., Stepanov, E. V., Klein, M., Hiltner, A., Baer, E. (1997). in Proc. "International Symposium on Plastic Piping Systems for Gas Distribution", 235-253, Gas Research Institute, Lake Buena Vista, Florida, USA.
- Soares, J. B. P., Abbott, R. F., Kim, J. D. (2000). *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **38**, 1267-1275.
- Strobl, G. R., Schneider, M., (1980). „Direct Evaluation of the Electron Density Correlation Function of Partially Crystalline Polymers“, Institut für Physikalische Chemie, Universität Mainz, D.
- Strobl, G. R., Schneider, M., Voigt-Martin, I. G. (1980). „Model of Partial Crystallization and Melting Derived from Small-Angle X-Ray Scattering and Electron Microscopic Studies on Low-Density Polyethylene“, Institut für Physikalische Chemie, Universität Mainz, D.
- Tieke, B. (1997). "Makromolekulare Chemie – Eine Einführung", VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, D.
- Varga J., Menczel J., Solti J. (1979). *Journal Thermal Analysis* **17**, 333.
- Wright, D. C. (1996). "Environmental Stress Cracking of Plastics, Rapra Technology Limited", Shawbury, England.
- Wüst, J., Bastian, M., Brüll, R. (2005). *3R international* **44**, 558-561.
- Xu J., Xurong X., Linxian F. (1999). *European Polymer Journal* **36**, 685.
- Zhang M., Lynch D. T., Wanke S. E. (2001). *Polymer* **42**, 3067.
- Zhou, Y.Q., Brown, N. (1989). "The fatigue behaviour of notched polyethylene as a function of R", *Journal of polymer science* **24**.
- Zhou, Y.Q., Brown, N. (1992). "The mechanism of fatigue failure in a polyethylene copolymer", *Journal of polymer science* **30**.