

Charakterisierung der oxidativen Wirkung von Chlordioxid auf Polyethylen für Hochtemperaturanwendungen

Masterarbeit

von

Verena Strecher

erstellt an der

Polymer Competence Center Leoben GmbH

eingereicht am

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



PCCL

Polymer Competence Center Leoben

Betreuung: Dipl.-Ing. Dr. mont. Andreas Frank
Dipl.-Ing. Anita Redhead

Begutachtung: Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gerald Pinter

Leoben, Juni 2012

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Verena Strecher

Leoben, Juni 2012

MASTERARBEIT

für Frau Verena Strecher, Bsc.

Charakterisierung der Oxidativen Wirkung von Chlordioxid auf Polyethylen für Hochtemperaturanwendungen

Aufgabenstellung:

Um krankheitserregende Keime abzutöten wird Trinkwasser desinfiziert. In weiten Teilen der Erde werden dafür Desinfektionsmittel auf Chlorbasis verwendet. Diese Substanzen bieten einige Vorteile in ihrer einfachen Handhabung und hohen Effektivität. Ihre oxidierende Wirkung darf im Fall von Polyethylen Rohren jedoch nicht unterschätzt werden, wo eine Lebensdauer von zumindest 50 Jahren gefordert ist.

Ziel dieser Masterarbeit ist eine umfangreiche Charakterisierung des physikalischen und chemischen Alterungsverhaltens, sowie der mechanischen Eigenschaften von Polyethylen für Hochtemperaturanwendungen unter der Einwirkung von Chlordioxid. Primär soll dabei der Einfluss der Einwirkungsdauer, sowie der Temperatur des Mediums auf die untersuchten Eigenschaften erfasst werden. Hierfür sind bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten ausgelagerte Proben mit konventionellen Prüfmethode wie Zugversuche (mechanische Kennwerte), Dynamische Differenzkalorimetrie (Kristallinität und Oxidationsinduktionszeit), Dynamisch Mechanische Analyse (thermomechanische Kennwerte) und Infrarot(IR)-Spektroskopie (Strukturveränderungen bzw. chemische Alterung) zu untersuchen. Der Einfluss von Chlordioxid auf die Rissbeständigkeit der Werkstoffe ist mit Hilfe von zyklischen bruchmechanischen Versuchen an ausgelagerten Cracked Round Bar (CRB) Prüfkörpern und vergleichend an unausgelagerten CRB Prüfkörpern in einer speziellen Medienprüfzelle zu erfassen. Die Ergebnisse der Masterarbeit sind in übersichtlicher Form darzustellen und anhand einschlägiger Fachliteratur zu diskutieren.

Leoben, am 01.10.2011

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. G. Pinter

DANKSAGUNG

Die vorliegende Masterarbeit wurde im COMET-Projekt "Polyethylene in applications at high temperatures and in aggressive environments: accelerated testing methods and material optimization, Part B: single- and multi- layer pipes" (Projekt Nr. IV-3.09) an der Polymer Competence Center Leoben GmbH im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms COMET des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie unter Beteiligung der Montanuniversität Leoben, Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe sowie der Firma Dow Europe GmbH (Horgen, CH) erstellt und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark und Oberösterreich gefördert.

Für die Begutachtung meiner Masterarbeit möchte ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Pinter, Leiter des Lehrstuhls für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe der Montanuniversität Leoben bedanken.

Mein besonderer Dank gilt meiner Betreuerin Frau Dipl.-Ing. Anita Redhead (PCCL), die mir während meiner gesamten Arbeitsdauer bei der Planung, der praktischen Durchführung und der Verfassung meiner Diplomarbeit stets zur Seite stand. Ihr Fachwissen und Ihre Hilfe bei jeder Art von Problemen trug maßgeblich zur Entstehung dieser Arbeit bei.

Großer Dank gilt auch Herrn Dipl.-Ing. Dr.mont. Andreas Frank, der die Voraussetzungen für die Durchführung dieser Arbeit schuf. Er hat mich, wie auch schon bei meiner Bachelorarbeit, mit seinem umfangreichen Wissen und seiner langjährigen Erfahrung unterstützt.

Abschließend möchte ich mich bei den Mitarbeitern des PCCL und des Lehrstuhls für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe für Ihre tatkräftige Unterstützung bedanken. Durch Ihre Hilfe war eine rasche Abwicklung der praktischen Messungen für diese Arbeit möglich. Besonders erwähnen möchte ich hier Herrn Dipl. Ing. Florian Arbeiter der mir stets mit guten Ratschlägen zur Seite stand.

KURZFASSUNG

Um krankheitserregende Keime abzutöten und so Infektionen zu vermeiden wird Trinkwasser desinfiziert. Aufgrund seiner hohen Effektivität und einfachen Handhabung wird oft Chlordioxid als Desinfektionsmittel verwendet. Es hat einen entscheidenden Nachteil, es ist stark oxidierend, was zur Schädigung der Rohre durch chemische und physikalische Alterung führen kann. Dies darf im Fall von Polyethylen nicht unterschätzt werden, wo eine Lebensdauer von zumindest 50 Jahren gefordert wird.

In der vorliegenden Arbeit wurden drei PE-RT („Raised Temperature Polyethylene“) Materialien in Chlordioxid bei drei unterschiedlichen Temperaturen bis zu 672 h ausgelagert und die Proben danach mit konventionellen Prüfmethode untersucht. Als Referenz wurden jeweils nicht ausgelagerte Prüfkörper verwendet.

Ziel der Arbeit war eine umfangreiche Charakterisierung des chemischen und physikalischen Alterungsverhaltens, der mechanischen Eigenschaften und der Rissbeständigkeit von PE-RT unter Einwirkung von Chlordioxid. Besonderes Augenmerk wurde auf den Einfluss der Einwirkdauer und Temperatur des Mediums gelegt. Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, wurden die Proben mit konventionellen Prüfmethode wie Zugversuch (mechanische Kennwerte), Dynamisch-Mechanische Analyse (thermomechanische Kennwerte), Dynamische Differenzkalorimetrie (Kristallinität und Oxidationsinduktionszeit) und Infrarot-Spektroskopie (Strukturveränderungen) untersucht. Um die Rissbeständigkeit der Werkstoffe zu erfassen, wurden zyklische Crack Round Bar (CRB)-Versuche an ausgelagerten CRB-Prüfkörpern an Luft sowie an nicht ausgelagerten in einer speziellen Medienprüfzelle durchgeführt.

Bei einer Auslagerungstemperatur von 23 °C war im untersuchten Auslagerungszeitraum kein Einfluss von Chlordioxid auf Polyethylen zu erkennen. Bei höheren Temperaturen hingegen war eindeutig chemische und physikalische Alterung im Material mittels konventioneller Prüfmethode nachweisbar. Die zyklischen CRB-Versuche zeigten hier keine aussagekräftigen Ergebnisse, es war kein Unterschied zwischen den Referenzmessungen, der ausgelagerten Prüfkörper und der Messungen in der Medienprüfzelle erkennbar.

ABSTRACT

In order to destroy pathogenic microorganisms and to avoid infections it is necessary to disinfect drinking water. Due to its high effectiveness and easy handling chlorine dioxide is a very common disinfectant, While it has one distinctive disadvantage. Chlorine dioxide is a strongly oxidizing agent, which may cause serious damage to the pipes due to chemical and physical aging. Since a lifetime of 50 years is required, this point must not be underestimated in the specific case of Polyethylene.

In the present work three types of PE-RT (Polyethylene of Raised Temperature resistance) were exposed to chlorine dioxide at three different temperatures for up to 672 h. After exposure the specimens were tested by means of conventional test methods and unexposed specimens were used for references.

The aim of this work was a comprehensive characterization of the chemical and physical aging behavior, the mechanical properties and the crack-resistance of PE-RT under the influence of chlorine dioxide. The main attention was paid on the influence of the exposure time and the exposure temperature. In order to gain significant results conventional test methods like tensile tests (mechanical characteristics), dynamic mechanical analysis (thermo mechanical characteristics), differential scanning calorimetry (crystallinity and oxidation induction time) and infrared spectroscopy (carbonyl index) were performed. The crack resistance of the materials was investigated by cyclic Crack Round Bar (CRB) tests on exposed specimen in air and on unexposed specimens in a special medium test cell.

At an exposure temperature of 23 °C no distinctive influence of chlorine dioxide on Polyethylene was detectable during the investigated exposure time. In comparison to that at higher temperatures chemical and physical aging of the materials were proven by conventional test methods. The cyclic CRB-tests did not show any significant results without any difference between the references, the exposed specimens and the tests within the medium test cell.

INHALTSVERZEICHNIS

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG	II
Danksagung.....	IV
KURZFASSUNG.....	V
ABSTRACT.....	VI
Inhaltsverzeichnis	VII
1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNGEN	1
2 GRUNDLAGEN.....	3
2.1 Polyethylen für Rohranwendungen.....	3
2.1.1 Allgemeines.....	3
2.1.2 Polythylen für Hochtemperaturanwendungen (PE-RT)	5
2.1.3 Alterungsmechanismen in Polyethylen.....	6
2.1.4 Versagensverhalten von PE-Rohren	8
2.2 Chlordioxid.....	10
2.2.1 Herstellung und Einsatz von Chlordioxid	10
2.2.2 Oxidationsreduktionspotential	12
2.2.3 Konventionelle Prüfmethode	12
3 Experimentelles	14
3.1 Untersuchte Werkstoffe	14
3.2 Prüfkörperherstellung	14
3.3 Prüfkonzept	16
3.3.1 Auslagerungsprogramm	16
3.3.2 Prüfprogramm	16
3.4 Prüfmedium	17
3.4.1 Herstellung Chlordioxid	17

3.4.2	Konzentrationsmessung.....	18
3.5	Methodenentwicklung.....	21
3.5.1	Dynamische Differenzkalorimetrie und Oxidationsinduktionszeit ..	21
3.5.2	Dynamisch-Mechanische Analyse.....	22
3.5.3	Zugversuch.....	23
3.5.4	Infrarot-Spektroskopie	23
3.5.5	Zyklische CRB-Versuche.....	24
4	Ergebnisse und Diskussion.....	27
4.1	Auslagerung	27
4.1.1	Konzentrationsmessung.....	27
4.1.2	Medienaufnahme.....	29
4.2	Morphologische und mechanische Eigenschaften.....	31
4.2.1	Dynamische Differenzkalorimetrie	31
4.2.2	Dynamisch-Mechanische Analyse.....	33
4.2.3	Zugversuch.....	35
4.3	Stabilisierung	45
4.3.1	Oxidationsinduktionszeit.....	45
4.3.2	Infrarot-Spektroskopie	46
4.4	Langzeitverhalten	48
4.4.1	Zyklische CRB-Versuche an Luft.....	48
4.4.2	Zyklische CRB-Versuche in der Medienprüfzelle	51
5	Zusammenfassung.....	55
6	Literatur.....	57
	Anhang.....	62

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNGEN

Polyethylen (PE) wird dank seiner hervorragenden mechanischen Eigenschaften und guten Chemikalienbeständigkeit seit Jahrzehnten als Rohrwerkstoff verwendet. Einsatz findet es in der Gas- und Wasserversorgung vor allem im Bereich von Druckrohrleitungen. Die Anwendung von Polyethylen auch bei höheren Temperaturen wurde durch die Entwicklung der sogenannten PE-RT („Polyethylen of Raised Temperature Resistance“) Materialien möglich. Durch den kontrollierten Einbau von Comonomeren wurden Werkstoffe mit großartigen Hochtemperatüreigenschaften ohne Verlust der guten Eigenschaften eines Standard-PEs, wie Verarbeitbarkeit und Zähigkeit entwickelt. Dies macht einen Einsatz in allen Heiß- und Kaltwasserversorgungen, wie z.B. in Fußbodenheizungen oder auch in größeren Durchmessern im industriellen Bereich möglich (Brömstrup, 2004; Schramm und Jeruzal, 2006, www.egeplast.de, 2012).

Um Infektionen durch krankheitserregende Keime zu vermeiden wird Trinkwasser desinfiziert. Dafür werden oft Desinfektionsmittel auf Chlorbasis, wie Chlordioxid, verwendet. Dieses bietet eine hohe Effektivität und einfache Handhabung und ist außerdem geruchs- und geschmacksneutral. Ein entscheidender Nachteil von Chlordioxid ist allerdings seine stark oxidierende Wirkung, wodurch es zu Alterungsmechanismen im Material kommt. Diese darf im Fall von Polyethylenrohren nicht unterschätzt werden, wo eine Lebensdauer von mindestens 50 Jahren bei 70 °C vorgeschrieben wird (EN ISO 9080, 2003). Durch die Einwirkung von Chlordioxid versprödet das Material an der Oberfläche und es entstehen zahlreiche kleine Mikrorisse. Diese können Ausgangspunkt für einen langsam wachsenden spröden Riss sein und in weiterer Folge zum Versagen des Rohres führen. Ein weiterer Nachteil von Chlordioxid ist seine Licht- und Temperaturempfindlichkeit, wodurch es direkt vor Ort hergestellt werden muss (Choi, 2005; Gao et al., 2001; www.grundfosalldos.com, 2012).

Ziel dieser Masterarbeit ist eine umfangreiche Charakterisierung des Einflusses von Chlordioxid auf chemische und physikalische Alterungsverhalten, sowie mechanische Eigenschaften und die Rissbeständigkeit von PE-RT. Im Vordergrund steht hier der Einfluss der Einwirkdauer und der Temperatur des Mediums

auf die untersuchten Eigenschaften. Dafür wurden PE-RT Materialien bei drei Temperaturen unterschiedlich lange ausgelagert und die Eigenschaften der ausgelagerten und der nicht ausgelagerten Werkstoffe untersucht und vergleichend gegenübergestellt. Verwendet wurden konventionelle Prüfmethode, wie der Zugversuch und die Dynamisch-Mechanische Analyse zur Bestimmung mechanischer Kennwerte, die Dynamische Differenzkalorimetrie um die Kristallinität und die Oxidationsinduktionszeit zu ermitteln sowie die Infrarot-Spektroskopie zur Erfassung von Strukturveränderungen und chemischen Alterungsvorgängen. Zusätzlich wurde der Einfluss von Chlordioxid auf die Spannungsrissbeständigkeit der Materialien mittels zyklischer Crack Round Bar (CRB)-Versuche an ausgelagerten CRB-Prüfkörpern in Luft und unausgelagerten in einer speziellen Medienprüfzelle untersucht.

2 GRUNDLAGEN

In den nachfolgenden Abschnitten werden die Grundlagen zur vorliegenden Arbeit erklärt. Zu Beginn wird auf den verwendeten Werkstoff eingegangen. Im Weiteren werden das Auslagerungsmedium und dessen Verwendung sowie die in der Praxis üblichen Tests erläutert.

2.1 Polyethylen für Rohranwendungen

Polyethylen (PE) ist durch seine guten Eigenschaften eines der am meisten verwendeten polymeren Werkstoffe. Mit einem Marktanteil von ~30 % (ca. 52 Mio. Tonnen) ist es der Massenkunststoff weltweit (www.umweltlexikon-online.de, 2012). In diesem Abschnitt wird die Verwendung von PE als Rohrwerkstoff und dessen Weiterentwicklung für Hochtemperaturanwendungen genauer erläutert.

2.1.1 Allgemeines

Polyethylen ist ein teilkristalliner, thermoplastischer Kunststoff mit sehr einfachem Molekülaufbau und gehört zur Gruppe der Polyolefine. Es wird durch die Polymerisation von Ethylen hergestellt (s. Abb. 2.1). Abhängig vom Herstellverfahren gibt es PE-Typen mit unterschiedlicher Molmasse, Kristallinität und Struktur, wodurch verschiedene Eigenschaften erzielt werden können (Domininghaus, 1992).

Für die Rohranwendung wurde PE laufend weiterentwickelt und optimiert. Nach EN ISO 9080 müssen PE-Rohrwerkstoffe für mind. 50 Jahre eine bestimmte Mindestfestigkeit (MRS, „minimum required strenght“) aufweisen und werden dementsprechend in verschiedene Klassen eingeteilt. Demnach muss ein PE 80 beispielsweise nach 50 Jahren eine MRS von 8 MPa aufweisen. Heutzutage werden für moderne Druckrohrleitungen vorwiegend PE 80 und PE 100 Typen eingesetzt (Haager, 2006). Nach über 40-jähriger positiver Praxiserfahrung und verbesserten Werkstoffen und Rechenmethoden wird die Einsatzdauer von PE 100-Rohren mittlerweile schon auf 100 Jahre oder mehr geschätzt (Brömstrup, 2004). Bei Rohrwerkstoffen handelt es sich üblicherweise um PE-Compounds mit bimodaler Molmassenverteilung. Im Gegensatz zu monomodalen Verteilungen zeigen diese einen größeren Anteil an langen Molekülen und eine besonders

breite Verteilung (s. Abb. 2.2), wodurch sich die Eigenschaften von hoch- und niedermolekularen PE-Typen kombinieren lassen. Die niedermolekularen Anteile von bimodalen PE-Werkstoffen sorgen für eine bessere Verarbeitbarkeit (geringe Viskosität) und die hochmolekularen Anteile bewirken eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und der Schmelzsteifigkeit bei minimalen Scherraten. Durch den gezielten Einbau von Comonomeren in die langen Molekülketten kann das Langzeitverhalten des Materials beeinflusst werden. Bei gleichem Comonomergehalt können bei bimodaler Molmassenverteilung eine höhere Dichte, dünnere Kristalllamellen und mehr Tie-Moleküle erreicht werden. Dadurch werden die Streckgrenze sowie das Risswachstumsverhalten verbessert. Die Herstellung bimodaler PE-Typen erfolgt industriell durch eine Serienschaltung von mind. zwei Polymerisationsreaktoren, wobei im ersten Schritt die niedermolekularen Anteile produziert werden und im Weiteren ein „in-situ“-Blend mit dem hochmolekularen Produkt hergestellt wird (Brömstrup, 2004).

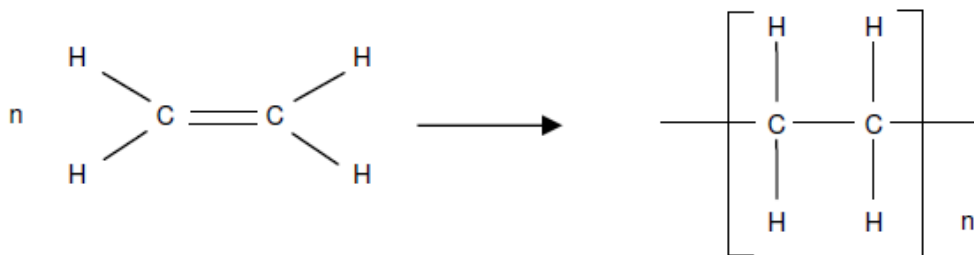


Abb. 2.1: Polymerisation von PE aus Ethylen (Carlowitz, 1990)

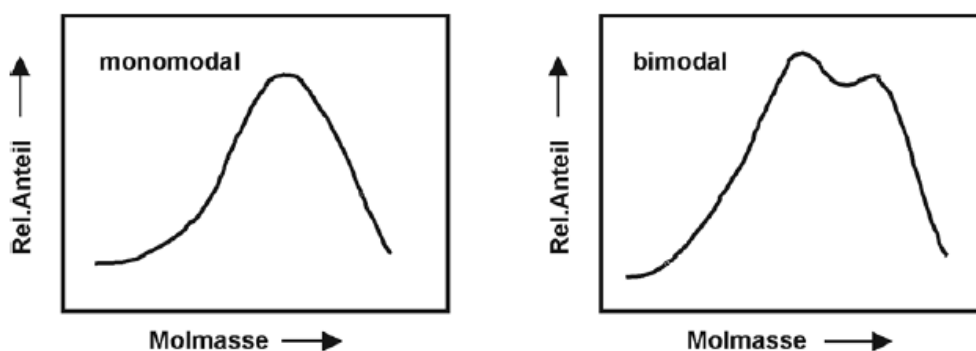


Abb. 2.2: Schematische Darstellung einer monomodalen und einer bimodalen Molekulargewichtsverteilung bei PE (Brömstrup, 2004).

2.1.2 Polythylen für Hochtemperaturanwendungen (PE-RT)

Die kurzzeitige obere Temperatureinsatzgrenze eines Standard-Polyethylen hoher Dichte (PE-HD) liegt bei 80 °C. Für eine Dauerbelastung darf dieses jedoch nur Medien mit rund 25 °C transportieren (Hsuan, 1999). Für die Anwendung bei höheren Temperaturen wurden vernetzte PE-Typen (PEX) hergestellt. Diese weisen allerdings eine schlechtere Flexibilität auf, wodurch Problemen bei der Verlegung von großen Rohrdurchmessern entstehen. Mit der Entwicklung von PE-RT („Polyethylene of Raised Temperature Resistance“) entstand eine neue Familie der PE-Materialien mit verbesserter Verarbeitbarkeit und Langzeitfestigkeit auch bei höheren Temperaturen (bis zu 110 °C). Nachdem es seit mehr als 20 Jahren erfolgreich in der Hausinstallation (z.B. für Fußbodenheizungen) eingesetzt wird, ist mittlerweile auch die Herstellung von größeren Rohrdurchmessern und somit die Verwendung von PE-RT für den Industriebereich möglich. Dieses nicht vernetzte PE kann auf einem Standardextruder mit hoher Geschwindigkeit und relativ günstig hergestellt werden und besitzt zudem auch exzellente elastische Eigenschaften, wodurch eine einfache Installation ermöglicht wird. Im Vergleich zu PEX zeichnen sich diese PE-RT-Typen durch ihre gute Schweißbarkeit und ihr besonders geringes Gewicht aus, wodurch der Transport und die Handhabung erleichtert werden (Schramm, 2010; www.egeplast.de, 2012).

Durch eine verbesserte Prozessgestaltung und Entwicklung neuer Katalysatoren wurde der Comonomer-Einbau in das Polymergerüst kontrollierbar. Die Copolymerisation von Ethylen mit α -Olefinen wie 1-Okten, 1-Hexen oder 1-Buten ermöglicht ein gezieltes Einbringen von Verzweigungen in das Polymer. Werden zusätzliche Ketten in das Polymergerüst eingebracht entstehen Fehlstellen. Sind diese Seitenketten zu lang, können sie nicht in die kristalline Lamellenstruktur eingebracht werden. Sie werden aus den geordneten Bereichen verdrängt und sorgen für zusätzliche amorphe Verschlaufungen. Durch diese Modifizierung des strukturellen Aufbaus sind PE-Typen mit verbesserter Hochtemperatureigenschaft und optimaler Kristallinität und Tie-Molekül-Konzentration möglich. Weiters bleiben bei PE-RT, anders als bei vernetzten PE-Typen, die positiven Eigenschaften, wie

etwa die Zähigkeit des unmodifizierten PEs erhalten (Schramm und Jeruzal ,2006; Schramm, 2010; www.egeplast.de, 2012).

2.1.3 Alterungsmechanismen in Polyethylen

Die Einwirkung von Medien führt zur Alterung eines Materials. Man unterscheidet zwischen chemischen und physikalischen Alterungsvorgängen (s.Abb. 2.3), welche in der Praxis aber oft gemeinsam ablaufen. Eine schematische Darstellung für chemische und physikalische Alterungseffekte sind in Abb. 2.4 ersichtlich und werden im Folgenden näher erläutert. Es wird zwischen inneren und äußeren Alterungsursachen unterschieden. Einfluss von außen haben beispielsweise Temperatur, atmosphärische Belastungen (Umgebungsmedien, Luftfeuchtigkeit), Strahlung und mechanische Belastungen. Im Inneren des Materials beeinflussen der chemische Abbau (Kettenabbau, Molmasse und Molmassenverteilung), Veränderungen physikalischer Strukturen (Kristallinität, Morphologie, freies Volumen), Stabilisatoren oder Verunreinigungen die Alterung. Vor allem erhöhte Temperatur kann eine beschleunigte Wirkung der chemischen und physikalischen Alterung bewirken (Ehrenstein, 1999; Ehrenstein und Pongratz, 2007).

Chemische Alterungsvorgänge bewirken eine Änderung der chemischen Struktur, in Folge von Oxidation, Abbau, Hydrolyse, Vernetzung oder Nachpolymerisation. Durch Wärme und Sauerstoff kommt es zur Thermo-Oxidation und zur Änderung des Molekulargewichtes. Ein molekularer Abbau wirkt sich auf die mechanischen Eigenschaften, wie etwa Zug- und Biegesteifigkeit, Bruchdehnung, Schlagzähigkeit und auf die Fließeigenschaften der Schmelze aus. Mit sinkendem Molekulargewicht kommt es zur Verringerung der Reißdehnung und Schlagzähigkeit und zu verstärkter Versprödung. Chemische Alterungsvorgänge sind irreversibel und können auch durch nochmaliges Aufschmelzen des Materials nicht rückgängig gemacht werden (Doležel, 1978; Ehrenstein und Pongratz, 2007).

Physikalische Alterungsvorgänge verändern die Morphologie der Kunststoffe, wie molekulare Ordnungszustände, äußere Form und Struktur sowie messbare physikalische Eigenschaften, ohne Beeinflussung der chemischen Struktur. Diese Alterungszustände sind immer Folge von thermodynamisch instabilen Zuständen (Eigenspannungen, Orientierungen, unvollkommene Kristallstruktur), welche durch die Abkühlbedingungen bei der Herstellung entstehen und durch Temperatur-

einwirkung beschleunigt werden. Auswirken kann sich diese Form von Alterung durch Relaxation von Eigenspannungen und Orientierungen, Quellung, Nachkristallisation, Agglomeration und Weichmacherverlust. Bei teilkristallinen Thermoplasten ist bei erhöhter Temperatur vor allem die Nachkristallisation von großer Bedeutung. Hierbei führt eine dichtere Packung der Moleküle zu einer Erhöhung der Kristallinität und der Lamellendicke. Als Folge von Änderungen der physikalischen Struktur können sich mechanische Spannungen im Material bilden, welche zu Rissen und schließlich zum Bruch des Werkstoffs führen können. Bei physikalischen Alterungsvorgängen handelt es sich um reversible, morphologische Veränderungen, welche durch erneutes Aufschmelzen rückgängig gemacht werden können (Doležel, 1978; Ehrenstein und Pongratz, 2007).

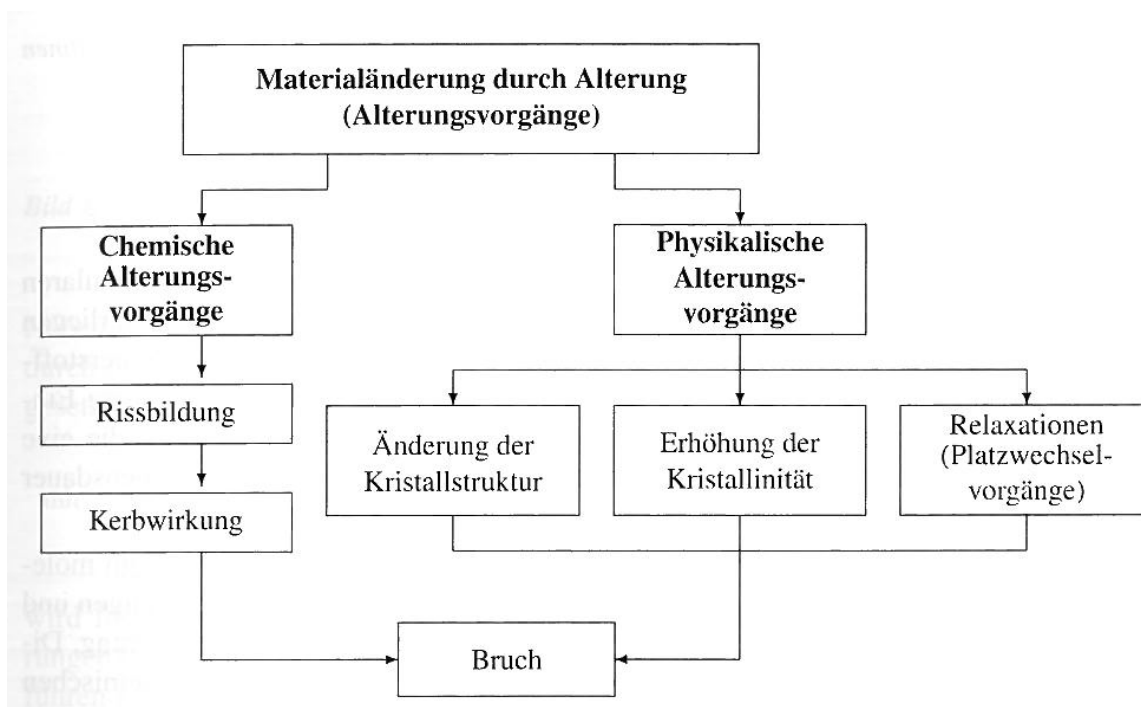


Abb. 2.3: Materialänderung durch Alterung (Ehrenstein, 2007).

Chlordioxid (ClO_2) wirkt besonders oxidierend, wodurch je nach chemischem Aufbau des Kunststoffes, Reaktionspartner und Belastungen, Mechanismen wie Kettenspaltungen, Kettenvernetzungen und Kettenverzweigungen, auftreten. Dies passiert durch eine Radikalkettenreaktion mit drei elementaren Reaktionen: Initiierungsreaktionen, Abbau durch Kettenfortpflanzung und -verzweigung und Abbruchreaktionen. Die Initiierung erfolgt durch freie Radikale, welche in Folge

von thermischer Energie, Strahlung, mechanischer Belastung oder dem Einfluss von Metallionen entstehen. Bei PE kann es durch Wärme und Sauerstoff zur Thermo-Oxidation und so zur Bildung von Carbonyl-, Carboxyl- od. Hydroxylgruppen kommen (Ehrenstein, 2007). Durch Einwirkung von ClO_2 und mechanischen Belastungen kommt es zu einer starken Versprödung an der Materialoberfläche. Dieses geschwächte Material zeigt eine Vielzahl an kleinen Mikrorissen, wodurch eine frühzeitige Rissinitiierung wahrscheinlich ist. Durch diesen Abbau kommt es in weiterer Folge zur Reduktion des Molekulargewichtes, zu einer Erhöhung der Kristallinität und Dichte, einem leichten Anstieg der Fließspannung sowie zu einem drastischen Abfall der Zähigkeit (Gao et al., 2001; Choi et al., 2005).

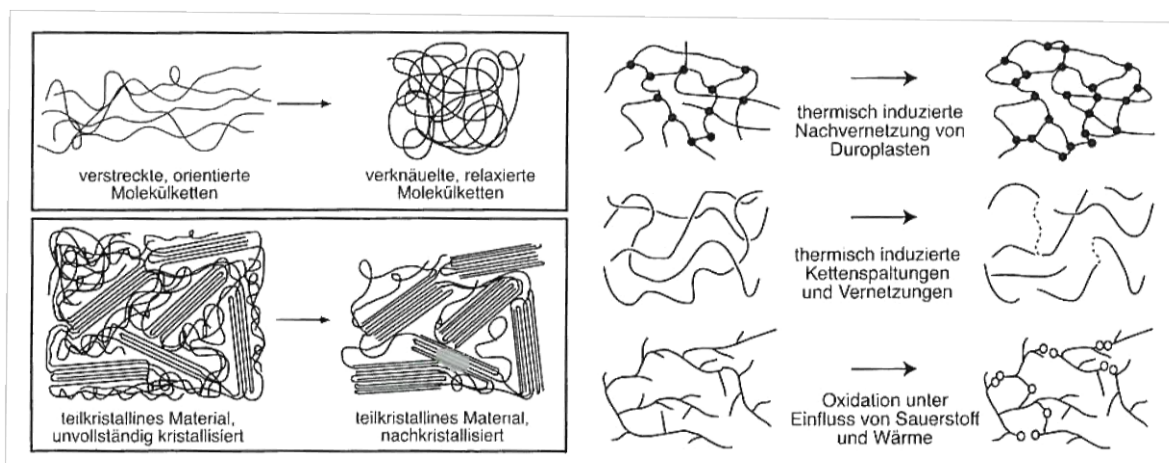


Abb. 2.4: Effekte der Alterung (Ehrenstein, 2007).

links: Effekte physikalischer Alterungsvorgänge von orientierten und teilkristallinen Kunststoffen (oben: Relaxationsprozesse, unten: Nachkristallisation)

rechts: Chemische Alterungsvorgänge bzw. chemischer Abbau von Kunststoffen.

2.1.4 Versagensverhalten von PE-Rohren

Um das Versagensverhalten von Rohren zu beschreiben, verwendet man Innendruck-Zeitstandkurven. Dabei wird die Versagenszeit in Abhängigkeit der Vergleichsspannung der Rohrwand in einem doppellogarithmischen Diagramm aufgetragen. Wie in Abb. 2.5 dargestellt, treten dabei drei charakteristische

Versagensbereiche auf. Im Bereich I kommt es bei hohen Vergleichsspannungen und relativ kurzen Versagenszeiten zu duktilen Verformungsbrüchen mit großer plastischer Deformation. Der Bereich II ist etwas steiler. Hier treten bei niedrigeren Vergleichsspannungen und etwas längeren Versagenszeiten quasi-spröde Brüche durch Rissinitiierung und langsames Risswachstum auf, wobei an der Rissfront nur eine geringe plastische Deformation erkennbar ist. Im Bereich III, nach sehr langen Versagenszeiten, tritt nahezu unabhängig von der Vergleichsspannung sprödes Versagen ein. Bestimmt wird dieser Bereich hauptsächlich durch Alterungsprozesse (Barker et al., 1983; Gaube et al., 1985; Lang, et al., 2005; Haager, 2006).

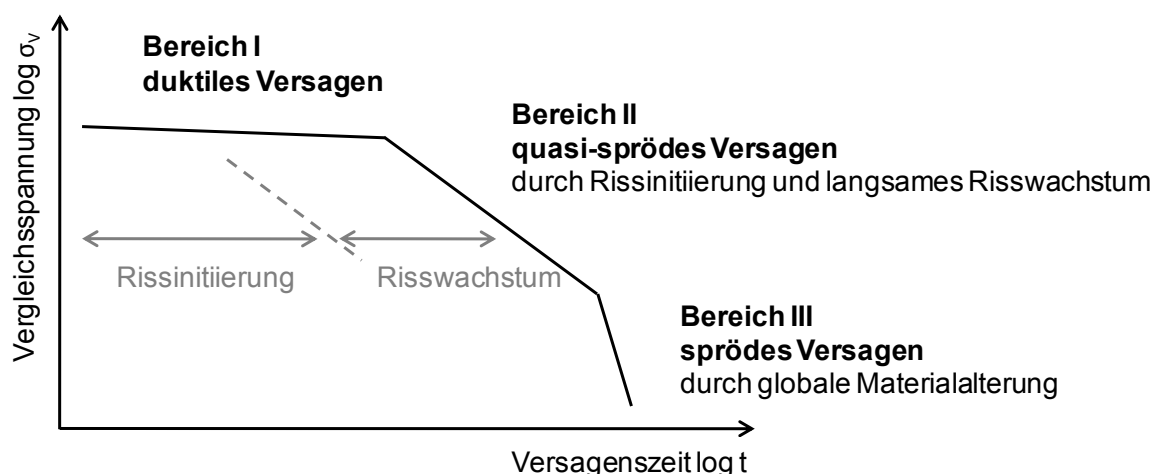


Abb. 2.5: Schematische Innendruck-Zeitstandkurve mit charakteristischen Versagensbereichen bei Rohren unter Innendruck (Quelle: Lang, 2005).

Die Position der Innendruck-Zeitstandkurve eines Materials kann durch verschiedene Umwelteinflüsse verschoben werden (s. Abb. 2.6). Zurückzuführen ist dies auf chemische oder physikalische Alterungsvorgänge. Es gibt Medien, die ins Material hinein diffundieren, sich zwischen den Molekülketten einlagern und so eine Quellung des Materials verursachen. Durch diesen weichmachenden Effekt werden die Steifigkeit und Fließspannung verringert. Die Kurve wird dadurch im Bereich I nach links unten verschoben. Im Gegensatz dazu kann ein Medium, welches die Kristallinität des Materials erhöht, die Kurve in diesem Bereich nach oben verschieben. Durch den Einfluss von Netzmitteln, Lösungsmitteln und

oxidierenden Medien wie ClO_2 verlagert sich die Kurve im quasi-spröden Bereich in Richtung kürzerer Versagenszeiten. Unter Einwirkung von Natriumchlorid, Natriumhydroxid oder Schwefelsäure verschiebt sich die Kurve hingegen nach rechts. Im Bereich III, welcher fast ausschließlich durch Alterungsprozesse bestimmt wird, verlagert sich die Versagenskurve durch Oxidation nach links, in Richtung kürzere Versagenszeiten. Dies ist auf eine Verringerung des Molekulargewichts oder auf die Ausschwemmung von Stabilisatoren zurückzuführen (Doležel, 1978; Dietrich et al., 1979; Janson, 1999).

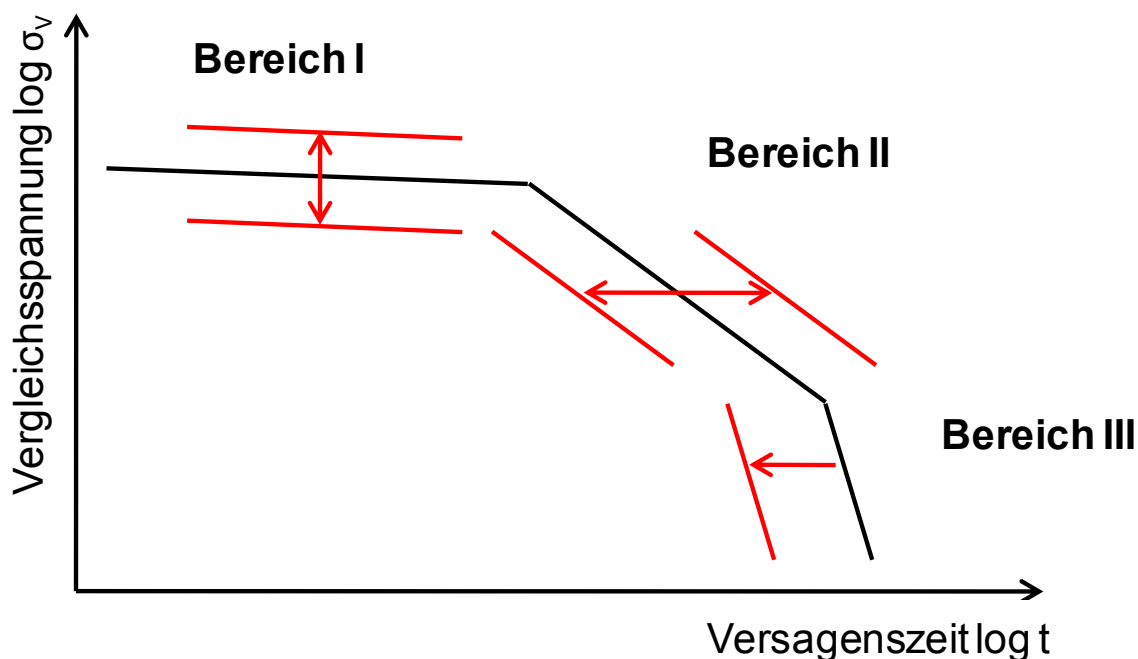


Abb. 2.6: Schematische Innendruck-Zeitstandkurve unter Einfluss von Medien.

2.2 Chlordioxid

In den folgenden Abschnitten wird die Verwendung von ClO_2 sowie dessen Auswirkungen auf die physikalische und chemische Alterung von PE erläutert. In diesem Zusammenhang wird des Weiteren das Oxidationsreduktionspotential (ORP) erklärt.

2.2.1 Herstellung und Einsatz von Chlordioxid

In allen Wasserversorgungssystemen sind Mikroorganismen enthalten, selbst Trinkwasser ist selten keimfrei. Durch hygienisch nicht einwandfreies Trinkwasser können Infektionen verursacht werden, die eine große Bedeutung für die Gesund-

heit der Menschen haben. Aus diesem Grund ist eine Desinfektion des Wassers unbedingt nötig. Außer in Trinkwasserversorgungssystemen wird ClO_2 aber auch in den Bereichen Abwasser, Lebensmittelindustrie und Landwirtschaft verwendet. In der Wasseraufbereitung wird es seit den 1940er Jahren in wässriger Lösung oder als Gas eingesetzt. Es zeichnet sich besonders durch seine bakterizide, algizide und sporizide Wirkung, welche über einen breiten pH-Bereich konstant bleibt, aus. Aus diesem Grund wird es beispielsweise verstärkt zur Bekämpfung von *Legionella Pneumophila*, bekannt als Legionärskrankheit, eingesetzt. ClO_2 ist ein orangefarbenes Gas, welches in Verbindung mit Wasser eine gelbliche Lösung ergibt. Bei der Zersetzung verändert sich diese in Richtung rotbraun (ÖNORM EN 12671, 2008; www.grundfosalldos.com, 2012).

Die Herstellung erfolgt durch Mischen von Natriumchlorit mit Chlor oder aus Natriumchlorit mit einer Säure (vorzugsweise Salzsäure). Zweiteres wird auch als Säureverfahren bezeichnet. Der Vorteil hierbei ist die rasche Einsatzmöglichkeit (Reaktionszeit 2 Stunden) und die leichte Handhabung. Dieses Verfahren wurde auch für die Versuche im Zuge der vorliegenden Masterarbeit verwendet.

Auf Grund seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften wird ClO_2 direkt am Ort der Verwendung in speziellen Apparaturen hergestellt. Dadurch erhält man Konzentrationen zw. 6 und 20 g/L welche dann auf eine Gebrauchskonzentration von 0,5 bis 4 g/L verdünnt werden (Roeske und Ritter, 2007). Die tatsächliche Dosiermenge ist von Wasserqualität, Aufbereitungszweck und nationalen Vorschriften abhängig. Vorteile von ClO_2 sind vor allem die hohe und auch nachhaltige Wirkung im Rohrnetzwerk (Depotwirkung). Es bildet keine Nebenprodukte und reagiert weder mit Phenolen noch mit Ammoniumionen und bleibt so geruchs- und geschmacksneutral. Da ClO_2 sehr unbeständig ist und durch starke Bewegungen, Lichteinstrahlung und höhere Temperaturen ($> 25\text{ °C}$) abbaut, muss es direkt vor Ort hergestellt werden. Grundsätzlich wird empfohlen, die Lagerung auf weniger als 30 min zu begrenzen. Typische Nachweisverfahren für ClO_2 sind Iodometrie, UV/VIS-Spektroskopie, Absorptionssensoren, ClO_2 -Teststreifen und der Palintest (Grünbeck Wasseraufbereitung, 2010; www.grundfosalldos.com, 2012; www.wvsb.at, 2012).

2.2.2 Oxidationsreduktionspotential

Um Wasser effektiv zu reinigen, muss das Verhältnis zwischen pH-Wert und freiem Chlor richtig eingestellt sein. Dies kann mittels ORP, auch Redoxpotential genannt, gemessen werden. Hierbei handelt es sich um die Messung des Oxidationsspiegels im Wasser, wodurch die Aktivität des Desinfektionsmittels angezeigt wird. Nachdem alle oxidierenden und reduzierenden Stoffe im Wasser reagiert haben (z.B. Bakterien mit Chlor), wird ein Gleichgewicht erreicht. Meist kommt es aber zu einem Überschuss an Ionen, welcher dann als Oxidations- oder Reduktionspotential einer Lösung gemessen werden kann (www.hybridturkeys.com, 2012).

Eine ORP-Sonde ist nichts anderes als ein Millivolt-Messgerät, welches die Spannung zwischen der Bezugs- und der Messelektrode erfasst. Meist ist diese als Kombielektrode ausgeführt, bei der beide Elektroden in einem Gehäuse untergebracht sind. Am Messgerät kann diejenige Spannung (in mV) abgelesen werden, die Hinweis auf das Potential des Oxidationsmittels im Wasser gibt, um dieses frei von Schadstoffen zu machen. Mittels ORP kann die Wirksamkeit der Wasserreinigung, unabhängig von Oxidationsmittel und sich ändernden Wasserbedingungen (wie pH-Wert oder Temperatur) bewertet werden und somit auch das noch in der Lösung enthaltene Desinfektionsmittel (z.B. ClO_2) bestimmt werden. Um sicherzustellen, dass Trinkwasser ausreichend desinfiziert ist, d.h. alle Viren sofort abgetötet werden, muss ein ORP von mind. 850 mV gegeben sein (www.hybridturkeys.com, 2012).

2.2.3 Konventionelle Prüfmethode

Kunststoffe, welche ClO_2 ausgesetzt werden, können auf unterschiedlichste Art angegriffen werden. Um das Ausmaß der Medieneinwirkung beurteilen bzw. die Unterschiede zwischen ähnlichen Materialien aufzeigen zu können, werden unterschiedliche Prüfmethode herangezogen.

Veränderungen an der chemischen Struktur, wie z.B. Alterungsprodukte wie Carbonylgruppen und dgl., können mittels Infrarot (IR)–Spektroskopie untersucht werden. Um morphologische Veränderungen des Materials zu charakterisieren, verwendet man thermische Analysen wie Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) oder Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA). Veränderungen an der Molmasse

z.B. durch Kettenbruch sind über Zugversuche oder Viskositätsmessungen zugänglich. Die Verfärbung des Werkstoffs wird mittels Farbmessung oder Vergilbung untersucht. Um genauere Aussagen über die Plastizität und Versprödung zu erhalten gibt es mehrere Methoden. Hierfür werden IR-Spektroskopie, Viskositätsmessungen, Thermische Analyse, Zugversuche und Schlagbiegeversuche oft in Kombination verwendet. Zur genaueren Untersuchung der Oberflächeneigenschaften werden Oberflächenrauheitsmessungen oder IR-Spektroskopie durchgeführt. (Ehrenstein, 2007). Die für die Prüfmethode verwendeten Normen sind in Tab. 2.1 aufgezeigt.

Tab. 2.1: Konventionelle Prüfmethode zur Bestimmung der Medieneinwirkung auf PE und die dafür verwendeten Normen.

Prüfmethode	verwendete Norm
IR-Spektroskopie	DIN 53383-2
Thermische Analyse	DIN EN ISO 11357 DIN EN ISO 11358
Viskositätsmessung	DIN EN ISO 1628
Farbmessung	DIN 5033
Vergilbung	DIN 6167
Zugversuch	DIN EN ISO 527
Schlagbiegeversuch	DIN EN ISO 179
Oberflächenrauigkeit	DIN 4768

3 EXPERIMENTELLES

In den folgenden Abschnitten werden die untersuchten Werkstoffe, die Prüfkörperherstellung und das Prüfkonzept erläutert. Des Weiteren wird genauer auf das für die Auslagerungen verwendete Prüfmedium eingegangen und die zur Charakterisierung verwendeten Prüfmethoden beschrieben.

3.1 Untersuchte Werkstoffe

Die Charakterisierung der oxidativen Wirkung von ClO_2 erfolgte im Rahmen dieser Masterarbeit an Produkten der Fa. Dow Europe GmbH (Horgen, CH). Es handelte sich dabei um Pressplatten (300x300x15 mm) aus drei unterschiedlichen, naturfarbenen PE-RT-Werkstoffen, aus welchen dann in weiterer Folge die Prüfkörper für die einzelnen Prüfmethoden hergestellt wurden.

Bei PE1 handelt es sich um ein Copolymer mit einer speziellen molekularen Struktur mit einer kontrollierten Seitenkettenverteilung. Laut Hersteller verfügt es über eine ausgezeichnete Spannungsrissbeständigkeit kombiniert mit besonders guter hydrostatischer Festigkeit. Verwendung findet PE1 in Trinkwasserleitungen (heiß und kalt), in Heiz- und Kühlapplikationen sowie in Industrierohren.

PE2 ist ein PE-HD für Hochtemperaturanwendungen. Es wurde speziell für den Einsatz in aggressiven, oxidativen Umgebungen konzipiert. Eingesetzt wird es ebenfalls für Trinkwasserleitungen und industrielle Anwendungen sowie für Erdölleitungen.

Bei PE3 handelt es sich um ein bimodales PE. Es wird für Rohranwendungen verwendet, wenn eine langfristige hydrostatische Festigkeit in Verbindung mit hervorragender Beständigkeit gegen langsames Risswachstum und schnelle Rissausbreitung erwünscht ist. Anwendung findet es daher in Erdgasleitungen, Industrierohren, sowie in Rohrleitungen für Bergbau, Kanalisation und städtischer Wasserversorgung.

3.2 Prüfkörperherstellung

Die Prüfkörperherstellung erfolgte für alle drei Materialien analog. Aus den Pressplatten wurden Quader mit den Abmessungen 10x50x15 mm gefertigt. Diese

wurden mit Hilfe eines Mikrotoms der Type RM 2255 (Leica Microsystems, Wien, A) unter Verwendung einer Einwegklinge in Folien mit einer Dicke von 300 μm geschnitten. Für die IR-Spektroskopie wurden diese Folien ohne weitere Behandlung verwendet. Die Herstellung der kreisrunden Proben für die DSC und Oxidationsinduktionszeit (OIT)-Messungen erfolgte mit Hilfe eines handelsüblichen Papierlochers. Mit einem Stanzeisen für Norm-Zugstäbe wurden die Streifen für die Zugversuche und die DMA auf eine Breite von 6 bzw. 4 mm gestanzt. Die verschiedenen Prüfkörper sind in Abb. 3.1 ersichtlich.

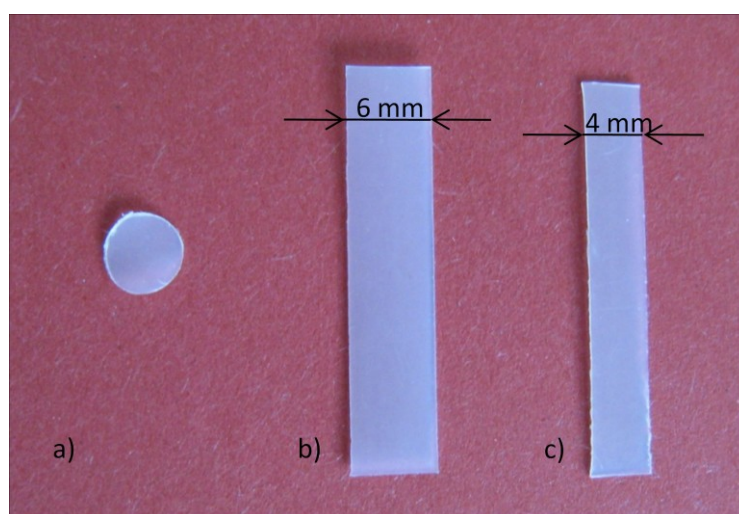


Abb. 3.1: Prüfkörper für a) OIT, b) Zug-Versuch und c) DMA.

Für die zyklischen CRB-Versuche wurden auf einer Drehbank Rundstäbe mit einem Durchmesser von 13,8 mm und einer Länge von 100 mm angefertigt. Mittig wurde eine umlaufende V-Kerbe mit einer Tiefe von 1 mm eingebracht, um ein besseres Eindringen des Mediums zu gewährleisten. Für die Einspannung erhielten die CRB-Prüfkörper, welche in der Medienprüfzelle (MPZ) gemessen wurden, zusätzlich an beiden Seiten ein M14 x 1,25 Feingewinde. Abschließend wurde direkt in die V-Kerbe eine 0,5 mm tiefe, umlaufende Anrisskerbe angebracht (s. Abb. 3.2). Dazu wurde mit Hilfe einer Drehbank (K11A 600, Klippfeld GmbH, Guntramsdorf, A) eine Rasierklinge bei sehr kleiner Drehzahl, um eine Erwärmung des Prüfkörpers zu vermeiden, direkt in die V-Kerbe des Rundstabes gedrückt.

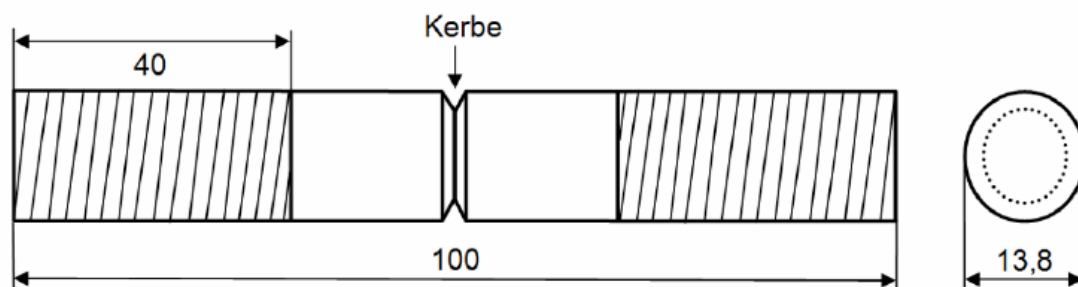


Abb. 3.2: Schematische Darstellung eines CRB-Prüfkörpers (Redhead, 2009).

3.3 Prüfkonzzept

Die drei unterschiedlichen Materialien wurden zur Charakterisierung der Medienbeständigkeit in ClO_2 ausgelagert. Der genaue Zeitplan für die Auslagerungen sowie die nachfolgend durchgeführten Untersuchungen werden im folgenden Abschnitt erläutert.

3.3.1 Auslagerungsprogramm

Die Prüfkörper der drei PE-RT Materialien wurden für insgesamt 672 h (4 Wochen) in ClO_2 -Lösungen bei 23, 30 und 40 °C ausgelagert. Um die Einwirkung des Mediums auf die Werkstoffe zu beurteilen, wurden nach unterschiedlichen Zeiten Proben entnommen und auf Alterungserscheinungen untersucht. Als Referenz wurden dieselben Messungen an nicht ausgelagerten Materialien durchgeführt.

Für die Untersuchungen mittels DSC, DMA, Zugversuch und IR-Spektroskopie wurden Proben nach 72, 168, 336 und 672 h entnommen. Diese wurden vor der jeweiligen Prüfung für 24 h im Exsikkator rückgetrocknet um die Messungen nicht durch eine mögliche Restfeuchte zu verfälschen. Die Prüfkörper für die zyklischen CRB-Versuche wurden 672 h ausgelagert und ohne Rücktrocknung geprüft.

3.3.2 Prüfprogramm

Zur Charakterisierung der Alterung wurden unterschiedliche Prüfverfahren verwendet. Alle notwendigen Details zu den verwendeten Prüfmethoden werden im Abschnitt 3.5 ausführlich erläutert. Um die Konzentration des Auslagerungsmediums und dessen Zerfallskinetik zu bestimmen, wurde die UV-Spektroskopie gewählt. Anhand der ausgelagerten Prüfkörper konnte mittels DSC die Änderung

der Kristallinität sowie die OIT bestimmt werden. Weiters wurde die DMA verwendet, um den Speichermodul sowie den Verlustfaktor in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen. Der Zugversuch diente zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls (E-Moduls), der Fließspannung und -dehnung, sowie der Bruchspannung und -dehnung. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie wurde der Carbonyl-Index (CI) bestimmt. Zur Charakterisierung des Langzeitverhaltens wurden zyklische CRB-Versuche an ausgelagerten und nicht ausgelagerten Prüfkörpern durchgeführt. Zusätzlich wurden zyklische CRB-Versuche mit einem speziellen Messaufbau unter Medieneinfluss in einer Glasmesszelle (Wetscher, 2011) an nicht ausgelagerte Prüfkörper durchgeführt.

3.4 Prüfmedium

Die Trinkwasserdesinfektion erfolgt in der Praxis direkt im Rohrleitungssystem. Ein sehr gängiges Desinfektionsmittel ist das stark oxidierend wirkende ClO_2 , dessen Herstellung und Verwendung in den folgenden Abschnitten genauer erläutert wird.

3.4.1 Herstellung Chlordioxid

Im Zuge dieser Masterarbeit erfolgte die ClO_2 -Herstellung mit Hilfe von Reaktionslösungen der Fa. Grünbeck Wasseraufbereitung GmbH (Hochstädt/Do, D.) im sogenannten Säureverfahren. Die ClO_2 -Lösung wurde aus den Chemikalien Geno-Baktox A (Salzsäure, < 0,3 %) und Geno-Baktox B (Natriumchlorit, < 25 %) hergestellt, wobei die Reaktionsdauer der Chemikalien etwa zwei Stunden betrug.

Da aus vorangegangenen Arbeiten (Bodor, 2011) bekannt war, dass die Konzentration von ClO_2 während der Auslagerung rasch abfällt, wurde in dieser Arbeit eine relativ hohe Ausgangskonzentration von 48 mg/L gewählt. Für die Stammlösung wurden 154 mL Geno-Baktox A mit 2 mL Geno-Baktox B in einer Steilbrustflasche aus Braunglas mit Schliff versetzt. Bis zur vollständigen Reaktion der Chemikalien wurde diese für 2 h im Kühlschrank gelagert. Danach wurden 6 mL dieser Stammlösung auf 250 mL destilliertes Wasser verdünnt, um die gewünschte Konzentration zu erhalten.

Da ClO_2 stark licht- und temperaturempfindlich ist, war es wichtig, sowohl beim Ansetzen der Lösung als auch danach, das Eindringen von Tageslicht zu vermeiden. Um dies zu gewährleisten erfolgte die Herstellung der Lösung im

Dunkellabor und es wurden auch hier spezielle Steilbrustflaschen aus Braunglas mit Schliff verwendet, welche zusätzlich mit Alufolie umwickelt waren.

3.4.2 Konzentrationsmessung

Die Konzentrationsmessung erfolgte mittels UV-Spektroskopie. Verwendet wurde ein Gerät der Type Cary 50 Spektrometer der Fa. Varian Australia Pty Ltd (Mulgrave, Australia). Bei diesem Verfahren wurde die Absorption über einen Wellenlängenbereich von 200 - 800 nm gemessen. Das dabei gewonnene Spektrum zeigt bei welcher Wellenlänge die max. Absorption vorliegt und gibt dadurch Hinweise über die zu identifizierende chemische Verbindung. Das Absorptionsmaximum von ClO_2 liegt bei 360 nm (Hoigne et al., 1993).

In Abb. 3.3 ist ein Absorptionsspektrum einer ClO_2 -Lösung gleich nach der Herstellung ersichtlich. Das Absorptionsmaximum von 0,531 liegt in etwa bei 360 nm. Über das „Lambert-Beersche Gesetz“ (s. Gleichung 3.1) (Steinbüchel und Oppermann-Sanio, 2003) wird die Absorption in die Konzentration umgerechnet, wobei A für die Absorption, c für die molare Konzentration (in mol/L), ε für den molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten (in $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und d für die Küvettenstärke, welche im UV-Spektrometer eingesetzt wurde (in cm), steht. Durch Umformung des „Lambert-Beerschen Gesetz“ erhält man die Gleichung 3.2 und somit die molare Konzentration der Lösung.

$$A = c \cdot \varepsilon \cdot d \quad (3.1)$$

$$c = \frac{A}{\varepsilon \cdot d} \quad (3.2)$$

$$A = 0,531$$

$$\varepsilon = 1200 \text{ in } \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

$$d = 1 \text{ cm}$$

$$M = 76,46 \text{ g/mol}$$

Abschließend wird die Konzentration über die molare Masse von ClO_2 noch auf mg/L umgerechnet. Im Falle des Beispiels in Abb. 3.3, ergeben sich folgende Konzentrationen:

$$c = 0,00044 \text{ mol/L}$$

$$c = 0,0338 \text{ g/L} = 33,8 \text{ mg/L}$$

Dieser Wert liegt unter dem Sollwert von 48 mg/L, was aus auf mehrere Gründe zurückzuführen ist. Zum einen erfolgte das Herstellen der Lösung manuell, wodurch geringe Abweichungen in der Chemikalienmenge nicht auszuschließen sind. Zum anderen wurde bereits erwähnt, dass ClO_2 durch Lichteinfluss sehr rasch abbaut. Beim Vermischen der Chemikalien, wie auch beim Umfüllen der Lösung in die Küvette für die UV-Spektroskopie konnte ein Einwirken von Tageslicht nicht vollkommen verhindert werden.

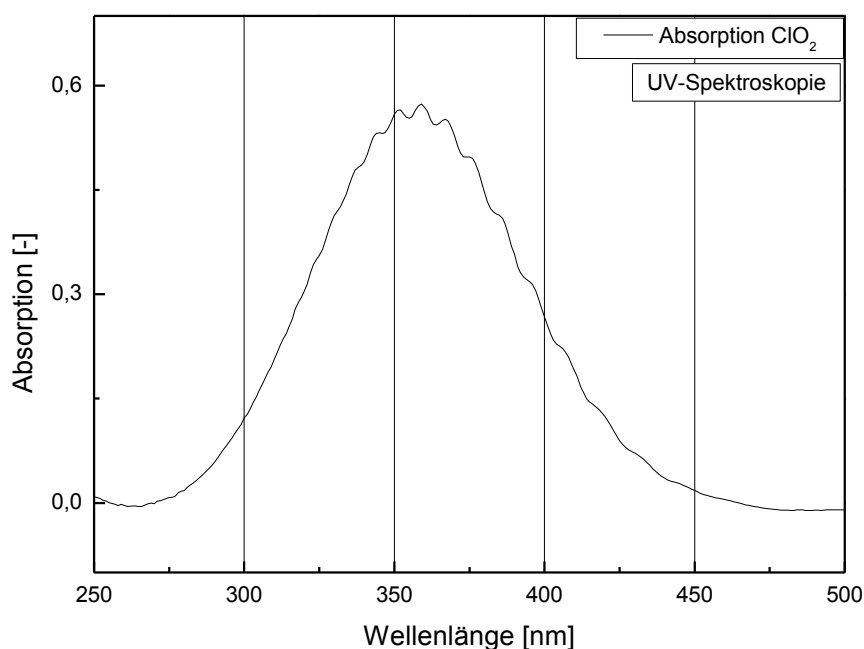


Abb. 3.3: Absorptionsspektrum von Chlordioxid.

Um die ClO_2 -Konzentration während der Auslagerung zu studieren, wurden Vorversuche gemacht. Drei Braunglasflaschen mit ClO_2 -Lösung wurden bei 23°C im Labor und bei 30 bzw. 40 °C im Wärmeschrank für eine Woche gelagert. Die Konzentrationen der Lösungen wurden in regelmäßigen Abständen gemessen. Bei der 23 °C-Lösung wurde zusätzlich jedesmal das ORP bestimmt, da dies auch während der Messungen in der MPZ zur Konzentrationsbestimmung erforderlich war. Für die Konzentrationsmessungen wurden die Flaschen lediglich kurz geöffnet, um einige mL Lösung für die Messungen zu entnehmen. Um einen ORP-Wert zu erhalten, musste die Messelektrode für etwa 10 min in die Lösung

gehalten werden. Zum Schutz vor übermäßigem Lichteinfall wurde der Messaufbau mit Alufolie abgedeckt.

Die Abnahme der Konzentration ist in Abb. 3.4 ersichtlich. Bei allen Temperaturen baute die ClO_2 -Lösung innerhalb von 72 h (3 Tagen) sehr stark ab. Überraschenderweise baute die Lösung bei 23 °C am meisten ab. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Flasche während der Messung der ORP-Werte immer für längere Zeit offen stand und so mehr Tageslicht eindringen konnte als bei den beiden anderen Lösungen. Auch der Abfall des ORP (s. Abb. 3.5) stimmt mit der Konzentrationsabnahme überein. Der Konzentrationsabfall bei 40 °C fällt stärker aus, als bei 30 °C, was auf die Temperaturempfindlichkeit von ClO_2 zurückzuführen ist. Auf Grund dieser Vorversuche, bei denen sich eine doch recht starke Konzentrationsabnahme zeigte, wurden die Lösungen bei den Auslagerungen wöchentlich erneuert und ein Konzentrationsmittel über die gesamte Auslagerungszeit herangezogen.

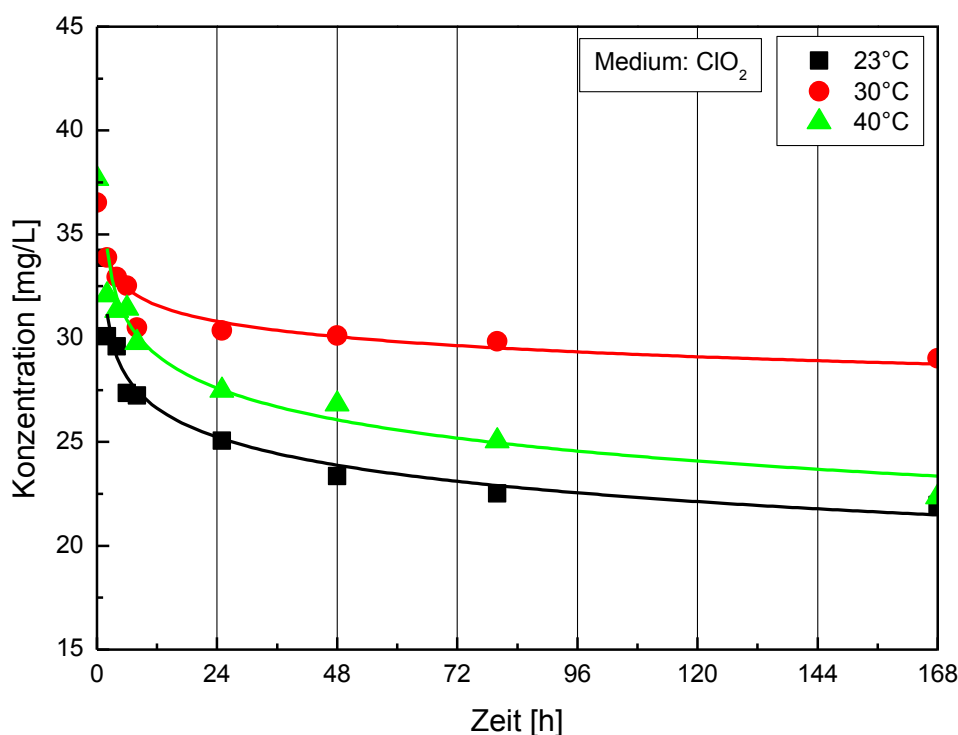


Abb. 3.4: Konzentrationsabnahme von Chlordioxid über die Zeit für 23, 30 und 40 °C.

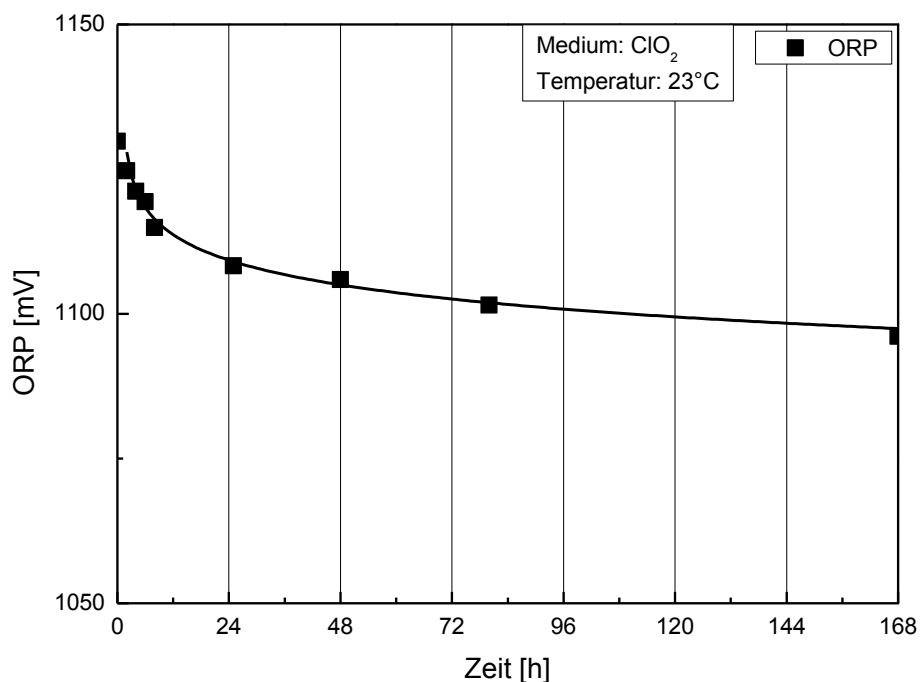


Abb. 3.5: ORP-Abnahme von Chlordioxid über die Zeit bei 23 °C.

3.5 Methodenentwicklung

Um den Einfluss von ClO₂ auf PE zu untersuchen, wurden Messungen an ausgelagerten und unausgelagerten Proben durchgeführt. In den folgenden Abschnitten werden für jede Prüfmethode die verwendeten Geräte und Prüfparameter beschrieben.

3.5.1 Dynamische Differenzkalorimetrie und Oxidationsinduktionszeit

Die DSC ist eine Prüfmethode bei der, über Bestimmung der Wärmemenge, chemische oder physikalische Umwandlungen eines Stoffes, wie Schmelzen, Kristallisieren, Zersetzen, etc. bestimmt werden können. Die genaue Funktionsweise dieser thermischen Analyseverfahren ist in Ehrenstein et al. (1995) nachzulesen.

Zur Bestimmung der Kristallinität und der OIT wurde eine DSC der Type DSC1 (Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach, CH) verwendet. Die Kalibration erfolgte mittels Indium und Zink. Die Proben mit einer Masse von ca. 10 mg wurden in Aluminiumtiegel (Typ Me-26763, 40 µl, ohne Pin) eingewogen und mittels Deckel verschlossen. Damit entstehende Dämpfe während des Aufheizens verdampfen können, wurde der Deckel mit 3 Luftlöchern versehen. Als Referenz wurde ein

leerer, ebenfalls gelochter Tiegel, verwendet. Die Prüfmethode wurde so gewählt, dass gleichzeitig Kristallinität und OIT bestimmt werden konnten und bestand aus drei Teilen. Das erste, statische Segment temperierte die Probe für 3 min auf 23 °C. Danach folgte ein dynamisches Segment in dem auf 230 °C, mit einer Heizrate von 10 K/min, aufgeheizt wurde. Während dieser Segmente wurde mit Stickstoff gespült. Abschließend wurde auf Sauerstoffatmosphäre umgeschaltet und die Temperatur für 60 min auf 230 °C gehalten. Pro Material, Auslagerungszeit und -temperatur wurden 2 Proben geprüft und die Werte gemittelt. Die Auswertung der Messungen erfolgte direkt über die zugehörige Software STARe, Version 11.00.

Die Auswertung der Kristallinität erfolgte durch Integration des Schmelzpeaks, wodurch man die Schmelzenthalpie ΔH_m des Materials erhält. Über die Gleichung 3.3 wird mit Hilfe der Enthalpie eines theoretisch 100 % kristallinen PEs ($\Delta H_m^0 = 293 \text{ J/g}$) die Kristallinität α berechnet. Die OIT wurde nach DIN EN 728 mit Hilfe der Tangentenmethode bestimmt. Die Zeit vom Umschalten auf Sauerstoffatmosphäre bis zur Zersetzung wird als OIT bezeichnet (Ehrenstein et al., 1995).

$$\alpha = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \cdot 100 \quad (3.3)$$

3.5.2 Dynamisch-Mechanische Analyse

Mit Hilfe der DMA können viskoelastische Eigenschaften von Polymeren in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz charakterisiert werden. Dafür werden meist sinusförmige dynamische Belastungen verwendet. Die genaue Funktionsweise dieser thermischen Analysemethode ist in Ehrenstein et al. (1995) nachzulesen.

Verwendet wurde eine DMA der Type DMA/SDTA861e (Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach, CH) mit einer Zugprüfeinspannvorrichtung. Die beidseitig eingespannte Probe wurde im linear-viskoelastischen Bereich mittels erzwungener sinusförmiger Schwingung dynamisch auf axiale Dehnung beansprucht. Während eines definierten Temperaturprogramms wurde dabei mit 3 K/min von -30 auf 130 °C aufgeheizt. Die Messung erfolgte wegkontrolliert mit einer Auslenkung von

13 μm und einer Frequenz von 1 Hz. Pro Material, Auslagerungszeit und -temperatur wurden 2 Proben geprüft. Über die zugehörige Software STARe, Version 11.00a wurden der Speichermodul und der Verlustfaktor ausgewertet.

3.5.3 Zugversuch

Beim Zugversuch handelt es sich um ein genormtes, quasistatisches, zerstörendes Prüfverfahren zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften, wie E-Modul, Fließspannung und Fließdehnung sowie Bruchspannung und Bruchdehnung eines Werkstoffs. Dargestellt werden diese in einem Spannungs-Dehnungs-Diagramm (Menges et al., 2002; DIN EN ISO 527).

Für die Messungen der vorliegenden Arbeit wurde eine Universalprüfmaschine der Type Zwick Z010 (Fa. Zwick GmbH, Ulm, D.) mit einer 10 kN Kraftmessdose und einer speziellen Einspannvorrichtung für Folien verwendet. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur und einer Prüfgeschwindigkeit von 100 mm/min durchgeführt. Zusätzlich wurde eine Einspannlänge von 25 mm und eine Vorkraft von 0,2 MPa gewählt. Pro Material, Aulagerungszeit und -temperatur wurden 10 Folien geprüft, wovon jeweils 5 zur Auswertung herangezogen und gemittelt wurden. Auf diese Weise wurden der E-Modul, welcher in Anlehnung an DIN EN ISO 527 gemessen wurde, die Fließspannung und -dehnung und die Bruchspannung und -dehnung ermittelt. Die Auswertung erfolgte zum Teil mit der zugehörigen Software testXpert II, Version 3.3 und zum Teil mit Origin Pro 8.

3.5.4 Infrarot-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie wird basierend auf der Wechselwirkung zwischen Molekülen und elektromagnetischer Strahlung zur quantitativen Bestimmung von bekannten oder auch unbekanntem Substanzen genutzt, (Günzler et al., 1996; www.ir-spektroskopie.de, 2012).

Die Messungen erfolgten nach dem ATR-Verfahren („attenuated total reflection“), eine Form der Absorptionsspektroskopie, welche auf dem Prinzip der Totalreflexion basiert (Günzler et al., 1996; Schmid, 2003). Gemessen wurde in einem Wellenzahl-Bereich zwischen 650 und 4000 cm^{-1} . Um ein Absorptionsspektrum zu erhalten, wurden die Proben so auf dem Kristall platziert, dass dieser vollkommen bedeckt war. Es wurden jeweils 16 Messungen gemittelt.

Die IR-Spektroskopie wurde durchgeführt, um die chemische Alterung des Materials zu charakterisieren. Dies basiert auf der Ausbildung von Carbonylgruppen (C=O), welche in einem Wellenzahlbereich von $1780\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ erkennbar sind und auf Oxidation hindeuten (Allen et al., 2001; Mendes et al., 2002). Zum Vergleich der Materialien wurde der Carbonylindex (CI) herangezogen. Hierfür wird das Verhältnis der Flächen zw. Carbonylpeak und eines für PE-HD typischen Peaks ermittelt (s. Abb. 3.6). Die Berechnung der Flächen erfolgte mittels Integration über die Kurve (Pinter, 1999; Scheirs, 2009).

In der vorliegenden Arbeit wurden die Integrale über folgende Bereiche berechnet:

Referenzbereich: $1420\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$

Carbonylbereich: $1680\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$

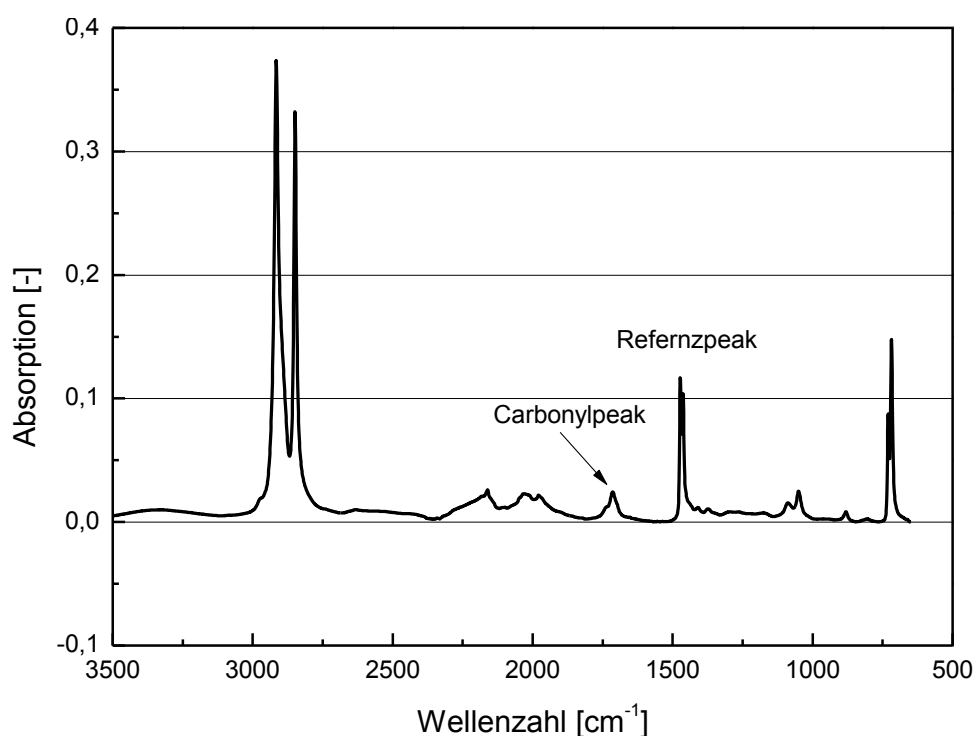


Abb. 3.6: Absorptionsspektrum eines HDPE mit Referenz- und Carbonylpeak.

3.5.5 Zyklische CRB-Versuche

Die zyklischen Versuche wurden an CRB-Prüfkörpern nach dem Konzept der linear-elastischen Bruchmechanik durchgeführt. Demnach kann das Rissspitzen-

spannungsfeld durch den Spannungsintensitätsfaktor charakterisiert werden (Pinter et al., 2007; ONR 25194, 2011).

Es wurden zwei unterschiedliche Arten von zyklischen CRB-Versuchen durchgeführt. Im ersten Fall wurden die Messungen an Luft bei 23 °C durchgeführt, wobei unausgelagerte und in ClO₂ ausgelagerte Prüfkörper verwendet wurden. Im zweiten Fall erfolgten die CRB-Messungen an nicht ausgelagerten Prüfkörpern in einer Medienprüfzelle (MPZ), direkt unter dem Einfluss von ClO₂. Alle Versuche wurden auf zwei servo-hydraulischen Prüfmaschinen der Type MTS 868.02 Top System (MTS Systems GmbH, Berlin, D.) mit der Software MTS Flex Test 40, Version 5.1A 2572, in Anlehnung an ONR 25194 (2011) durchgeführt. Die Messungen erfolgten kraftgesteuert im Zug-Schwellbereich unter sinusförmiger Belastung. Verwendet wurden eine Messfrequenz von 10 Hz und ein R-Verhältnis (Minimallast / Maximallast) von 0,1. Die Bruchflächen der geprüften Proben wurden anschließend zur Ermittlung der wahren Anrisslänge vermessen. Dies erfolgte mit Hilfe eines Lichtmikroskops (Typ BX51, Olympus, Wien, A) bei zehnfacher Vergrößerung und unter Verwendung der Software analySIS 3.2 (Soft Imaging Systems GmbH, Münster, D).

CRB an Luft:

Die ausgelagerten CRB-Prüfkörper wurden mittels Spannpacken in der Prüfmaschine fixiert, ohne zu große Belastungen auf die Kerbe zu bringen. Zur Messung des Risswachstums wurden drei Extensiomter (Typ 632.13-20 von MTS Sytems GmbH, Berlin, D.) verwendet. Die Fixierung am Prüfkörper erfolgte mittels Gummiringen direkt entlang der Kerbe, in einem Abstand von 120°. Aus den Daten der Extensiomter wurden die Rissöffnung und in weiterer Folge auch die Rissinitiierungszeit ermittelt.

CRB in der MPZ:

Um die zyklischen CRB-Versuche direkt in ClO₂-Umgebung durchzuführen war ein spezieller Messaufbau nötig. Es wurde eine MPZ der Fa. Bartelt GmbH (Graz, A) aus gehärtetem Glas verwendet, deren Inbetriebnahme in Wetscher (2011) genau beschrieben ist. Im Gegensatz zu den Versuchen an Luft wurden hier Einspannvorrichtungen mit Innengewinde verwendet. Diese passen genau in die Öffnungen an Ober- und Unterseite der MPZ um ein Auslaufen des Mediums zu verhindern.

Durch die zusätzlichen Öffnungen an der Oberseite der MPZ wurden zwei Messelektroden ins Medium eingebracht. Diese dienen zur Aufzeichnung von pH-Wert und ORP um die ClO_2 -Konzentration während der gesamten Versuchsdauer zu überwachen. Der Messaufbau mit eingespanntem Prüfkörper und Messelektroden ist in Abb. 3.7 ersichtlich. Um das ClO_2 vor Tageslicht zu schützen und dem Abbau entgegen zu wirken wurde die MPZ mit einem blickdichten, schwarzen Vorhang umhüllt. Ein Einsatz der Extensiometer in der MPZ war nicht möglich, weshalb die Ermittlung der Rissinitiationszeit über die Wegveränderung des Querhauptes der Maschine erfolgte.

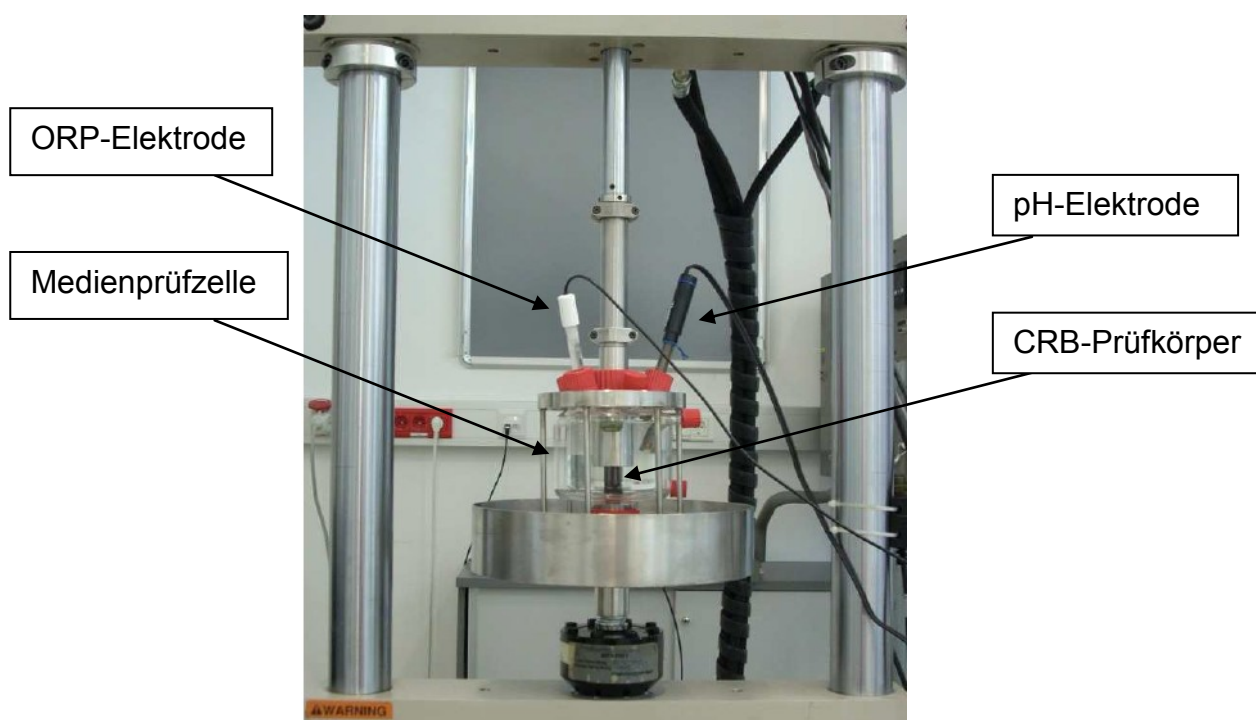


Abb. 3.7: Messaufbau mit MPZ für zyklische CRB-Versuche in ClO_2 (Wetscher, 2011).

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In diesem Abschnitt erfolgt die Darstellung und Interpretation der Messergebnisse. Zu Beginn wird auf die Herstellung und Konzentration des Auslagerungsmediums eingegangen. Anschließend werden die morphologischen und mechanischen Eigenschaften anhand von DSC, DMA und Zugversuchen diskutiert. In weiterer Folge wird die Stabilisierung der Materialien durch OIT- und IR-Messungen genauer betrachtet. Abschließend werden die Ergebnisse der zyklischen CRB-Versuche zur Beurteilung des Langzeitverhaltens diskutiert.

4.1 Auslagerung

Die untersuchten Materialien wurden in ClO_2 bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten ausgelagert. Im folgenden Abschnitt wird zunächst genauer auf die Konzentrationsverläufe der Lösungen eingegangen und des Weiteren wird die entstandene Massenänderung der Folien und CRB-Prüfkörper während der Auslagerung betrachtet und diskutiert.

4.1.1 Konzentrationsmessung

In Abb. 4.1 sind die Konzentrationsverläufe der 23, 30 und 40 °C Lösungen bei der Folienauslagerung über 4 Wochen dargestellt. Erkennbar sind hier die großen Unterschiede bezüglich der Startkonzentrationen sowie die unterschiedlichen Konzentrationsabnahmen während einer Woche, wodurch sich auch unterschiedliche Durchschnittskonzentrationen ergaben. Die Startkonzentrationen lagen zum Teil unter, aber auch über der Soll-Konzentration von 48 mg/L. Der Grund dafür lag beim manuellen Abmischen der Medien und der starken Lichtempfindlichkeit des ClO_2 . Auch die unterschiedlich schnellen Konzentrationsabnahmen entstanden durch Lichteinfall, welcher nie vollständig vermieden werden konnte, aber vor allem durch die starke Temperaturempfindlichkeit der Lösungen. Aufgrund dessen fallen die ClO_2 -Konzentrationen bei 40 °C in der Regel stärker ab als bei 23 und 30 °C.

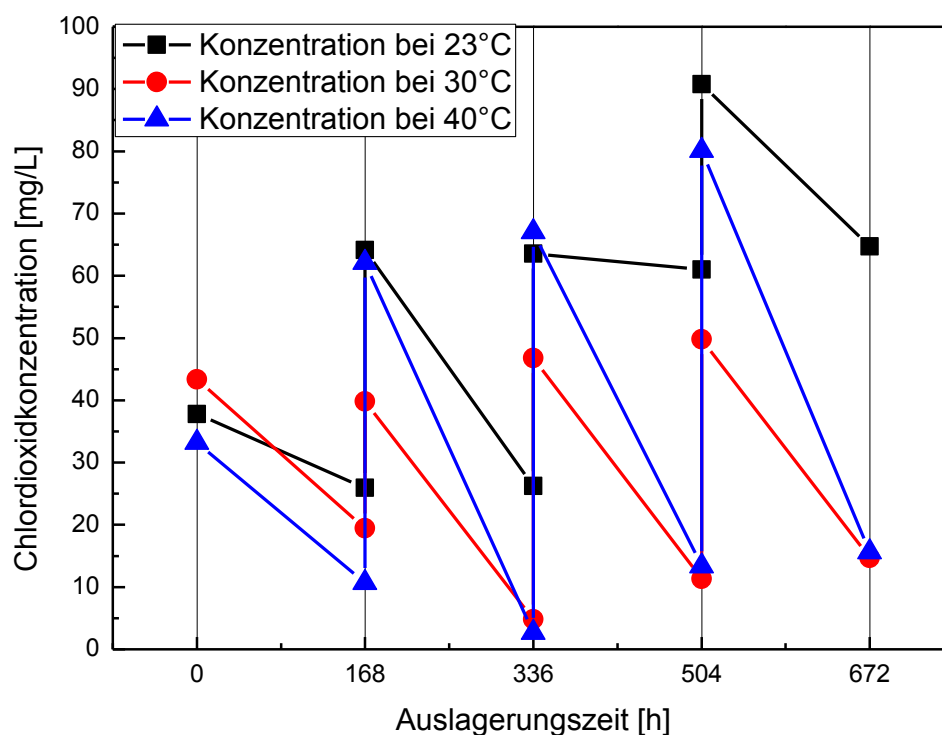


Abb. 4.1: Konzentrationsverläufe der Chlordioxidlösungen über die Auslagerungszeit bei der Folienauslagerung.

Die Durchschnittskonzentrationen der Lösungen, in denen die Folien bzw. die einzelnen CRB-Prüfkörper ausgelagert wurden, sind Tab. 4.1 und 4.2 zu entnehmen. Auch hier ist ein tendenzieller Rückgang der Durchschnittskonzentration mit steigender Auslagerungstemperatur zu erkennen.

Tab. 4.1: Durchschnittskonzentrationen der Chlordioxidlösungen bei der Folienauslagerung.

Folien Auslagerungszeit [h]	mittlere Konzentration [mg/L]		
	23°C	30°C	40°C
72	41,1	24,4	32,1
168	31,9	26,1	21,9
336	38,5	24,9	27,2
672	54,3	27,2	35,6

Tab. 4.2: Durchschnittskonzentrationen der Chlordioxidlösungen bei der CRB-Prüfkörperauslagerung.

PE1	mittlere Konzentration [mg/L]		
Auslagerungszeit [h]	23°C	30°C	40°C
168	42,1	32,4	43,5
336	40,8	26,6	33,9
672	42,9	20,5	32,9

PE2	mittlere Konzentration [mg/L]		
Auslagerungszeit [h]	23°C	30°C	40°C
168	39,1	26,9	25,6
336	35,5	28,2	15,5
672	40,9	29,0	12,5

PE3	mittlere Konzentration [mg/L]		
Auslagerungszeit [h]	23°C	30°C	40°C
168	41,6	35,0	5,1
336	41,8	30,4	5,4
672	38,3	17,5	14,1

4.1.2 Medienaufnahme

Die prozentuelle Massenzunahme der CRB-Prüfkörper nach 4-wöchiger Auslagerung in ClO_2 ist in Abb. 4.2 dargestellt. Mit steigender Auslagerungstemperatur kam es zu einer höheren Massenzunahme. Die Kurven scheinen sich während dieser Zeit einer Sättigung anzunähern. Zwischen den Materialien gibt es aber generell nur geringe Unterschiede.

Die Wasseraufnahme bei PE-HD-Materialien liegt in der Regel unter 0,05 % (Saechtling, 2001). Die erhöhte Massenzunahme bei der Auslagerung in ClO_2 steht eventuell im Zusammenhang mit einer Chloranlagerung am Material, was aber nicht weiter untersucht wurde.

Die prozentuelle Massenzunahme wird an Hand von PE1 (s. Abb. 4.3) repräsentativ für alle ausgelagerten Folien betrachtet. Die Diagramme für PE2 und PE3 sind im Anhang enthalten. Die Streuung der Werte ist hier größer als bei den CRB-Prüfkörpern. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Masse einer Folie sehr gering (wenige Milligramm) ist, wodurch die Messung ungenauere Ergebnisse liefert. Bei den in 40 °C ausgelagerten Folien liegt eine sehr starke Streuung der Werte vor. Eine Gewichtszunahme mit steigender Auslagerungszeit ist aber

dennoch erkennbar. Unabhängig von der Auslagerungstemperatur liegt bei allen Materialien eine vergleichbare Massenzunahme vor.

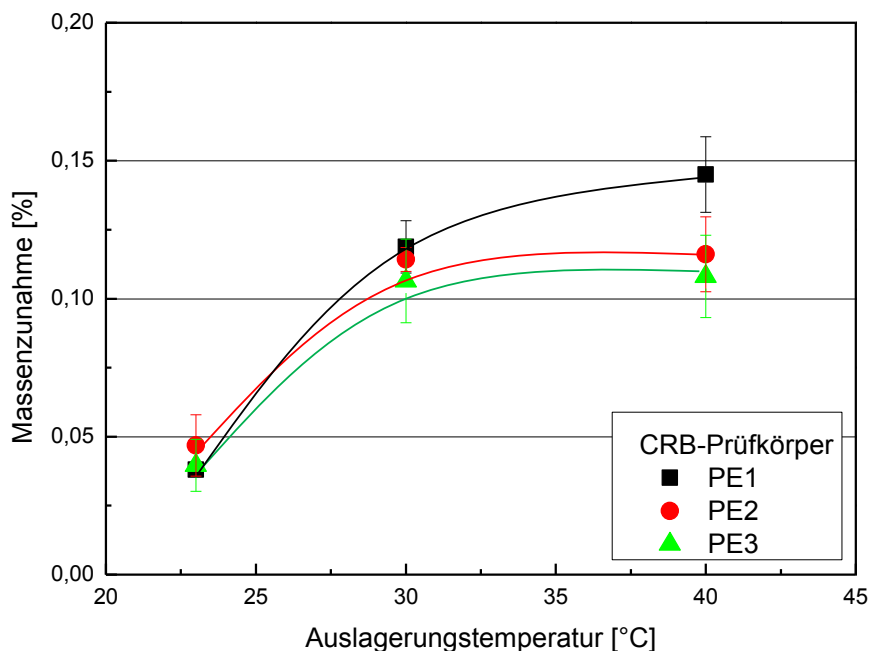


Abb. 4.2: Prozentuelle Massenzunahme als Funktion der Auslagerungstemperatur für die CRB-Prüfkörper nach 4-wöchiger Auslagerung.

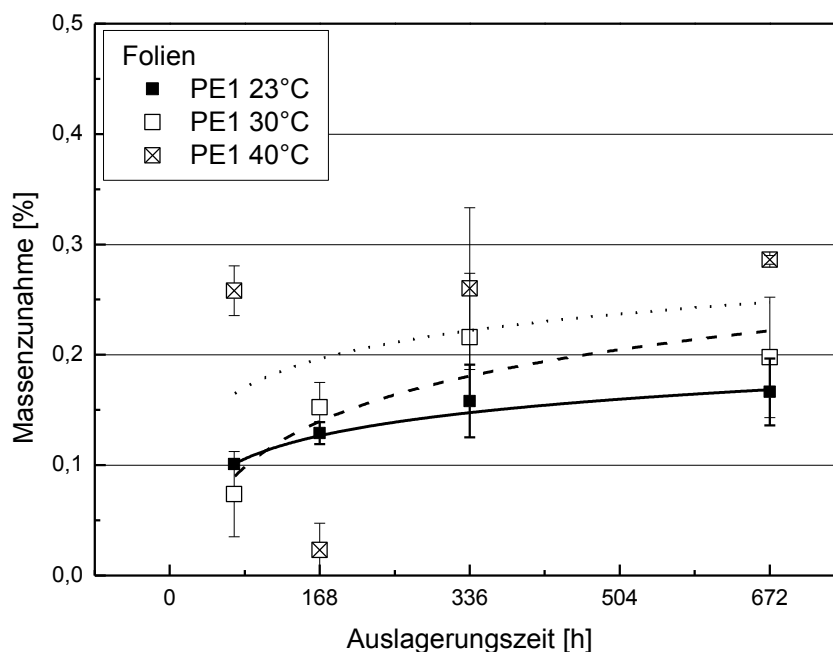


Abb. 4.3: Prozentuelle Massenzunahme von PE1 als Funktion der Auslagerungszeit für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen der Folien.

4.2 Morphologische und mechanische Eigenschaften

Für die Erfassung morphologischer und mechanischer Eigenschaften wurden die drei PE-RT-Materialien mittels DSC, DMA und Zugversuchen untersucht. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Nullproben und der bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten ausgelagerten Folien dargestellt und diskutiert.

4.2.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

In Abb. 4.4, 4.5 und 4.6 sind jeweils die Kristallinitäten der Nullproben (NP) und der bei unterschiedlicher Temperatur und Zeit ausgelagerten Folien der drei Materialien abgebildet. Die Kristallinität von PE1 fällt bei allen Auslagerungstemperaturen bereits nach 72 h Auslagerung leicht ab. Auch eine genauere Begutachtung der Probenmassen vor und nach der Rücktrocknung lässt keine Erklärung der Ergebnisse durch unzureichend rückgetrocknete Probe zu. Bei den Materialien PE2 und PE3 ist keine Auswirkung auf die Kristallinität bezüglich Auslagerungstemperatur oder –zeit zu erkennen.

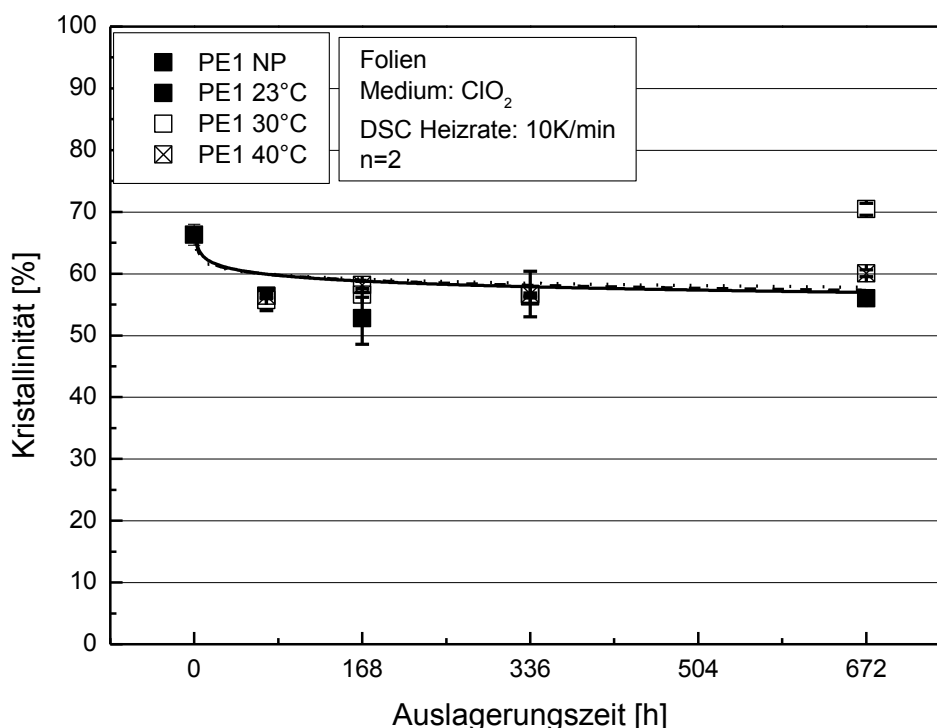


Abb. 4.4: Kristallinität von PE1 als Funktion der Auslagerungszeit für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.

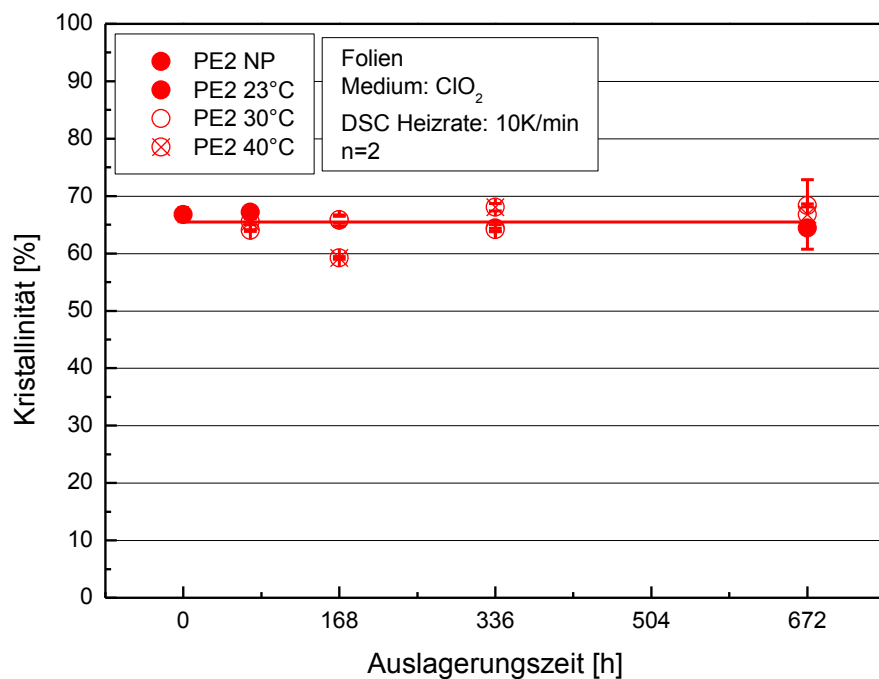


Abb. 4.5: Kristallinität von PE2 als Funktion der Auslagerungszeit für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.

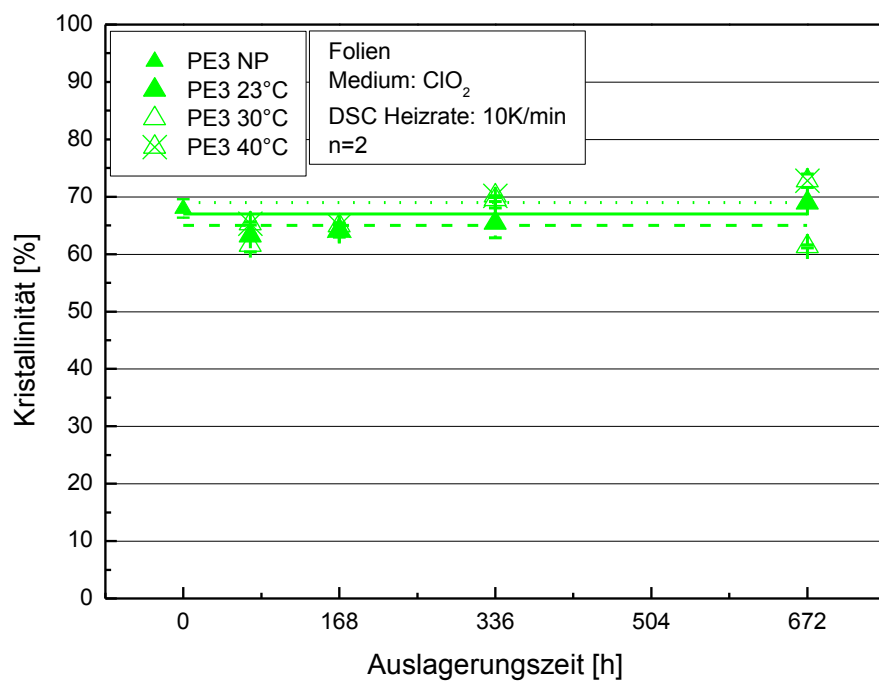


Abb. 4.6: Kristallinität von PE3 als Funktion der Auslagerungszeit für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.

In Abb. 4.7 ist repräsentativ der Schmelzpeak für PE1 aus der DSC-Messung abgebildet. Die Peaktemperatur gibt die Schmelztemperatur des Materials an. Für PE1 liegt diese bei 130 °C.

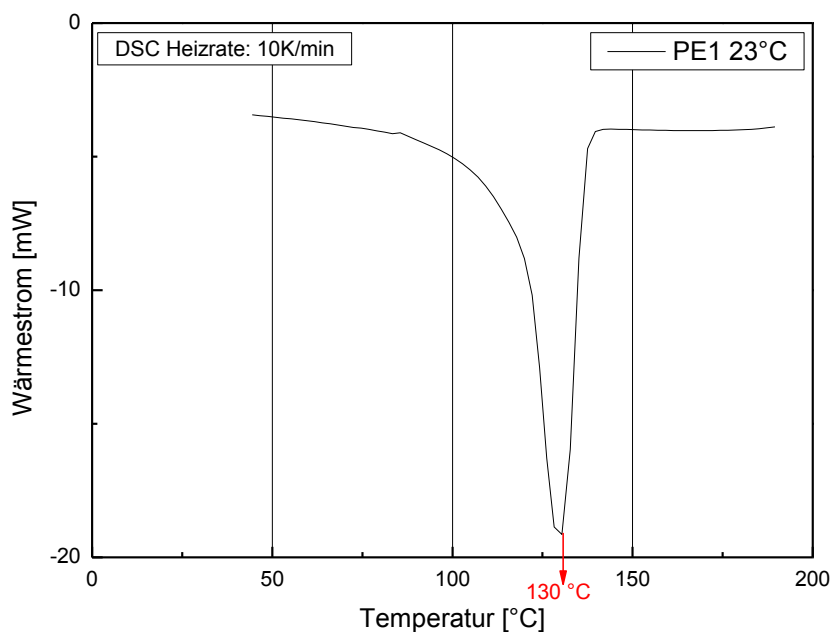


Abb. 4.7: Schmelzpeak für PE1 bei 23 °C Auslagerungstemperatur.

4.2.2 Dynamisch-Mechanische Analyse

In Abb. 4.8 sind die Verläufe des Speichermoduls sowie des Verlustfaktors nach 4-wöchiger Auslagerung bei 23, 30 und 40 °C für PE1 dargestellt. Bei allen Auslagerungstemperaturen stimmt der Kurvenabfall bei etwa 130 °C gut mit der Schmelztemperatur aus den Ergebnissen der DSC-Messung überein (s. Abb. 4.7) und er liegt auch leicht über der Vicat-Temperatur, welche bei PE1 lt. Materialdatenblatt 125 °C beträgt. Bei zunehmender Auslagerungstemperatur ist eine Dentenz zu höherer Steifigkeit erkennbar, die Speichermodulkurven liegen etwas über der von 23 °C. Der Modulabfall bzw. Verlustfaktoranstieg bei der NP bei etwa 110 °C ist auf ein kurzfristiges Rutschen der Probe in der Einspannvorrichtung zurückzuführen. Die Speichermodul- und Verlustfaktorverläufe für PE2 und PE3 sind in Abb. 4.9 und 4.10 dargestellt. Bei diesen Materialien sind keine reproduzierbaren Veränderungen mit steigender Auslagerungstemperatur ersichtlich.

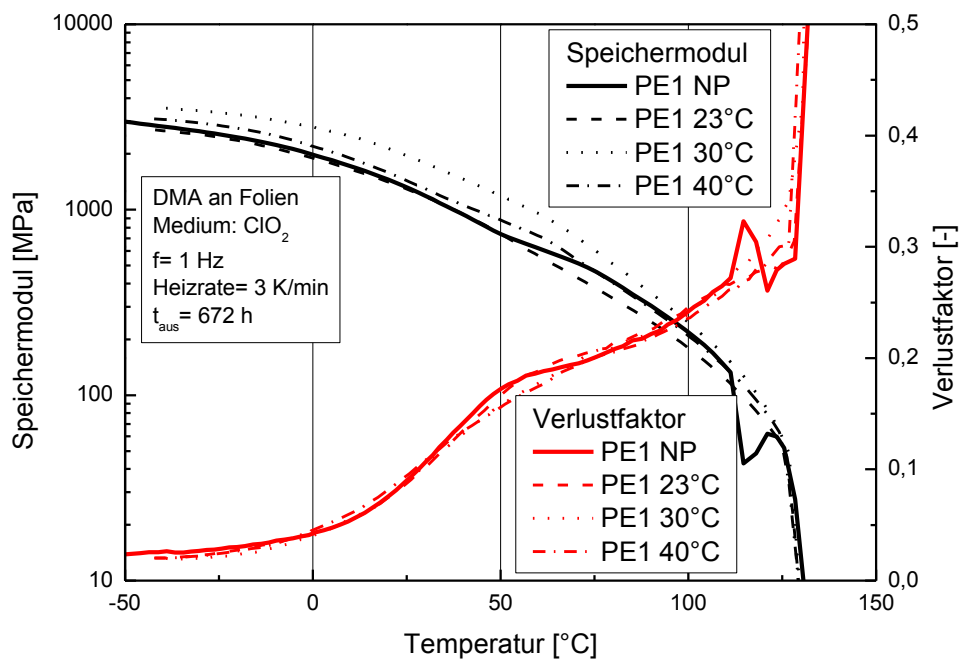


Abb. 4.8: Verlauf des Speichermoduls und des Verlustfaktor für PE1 nach 4-wöchiger Auslagerung bei unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen.

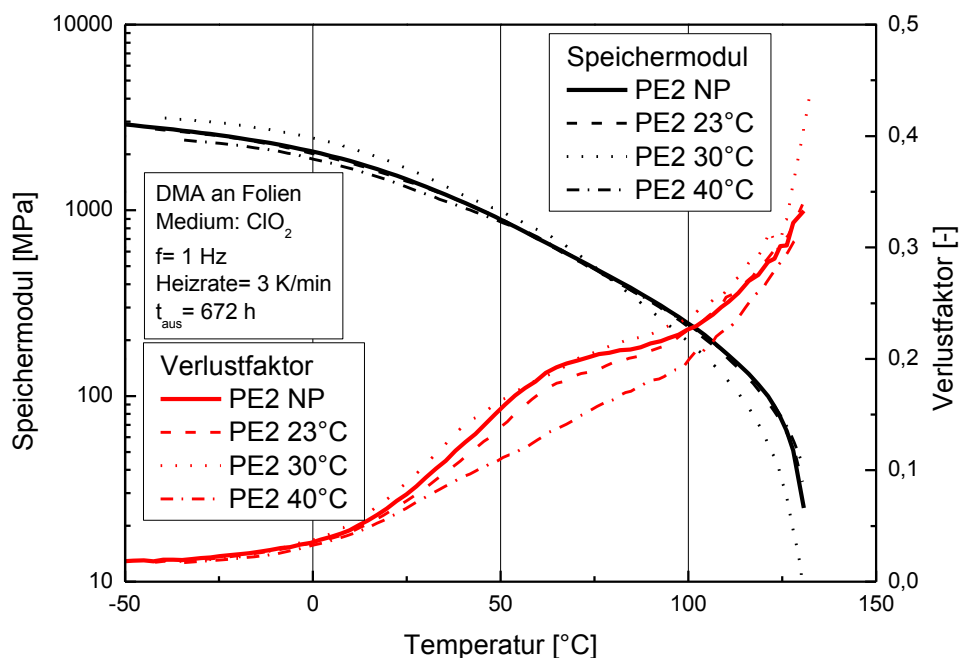


Abb. 4.9: Verlauf des Speichermoduls und des Verlustfaktor für PE2 nach 4-wöchiger Auslagerung bei unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen.

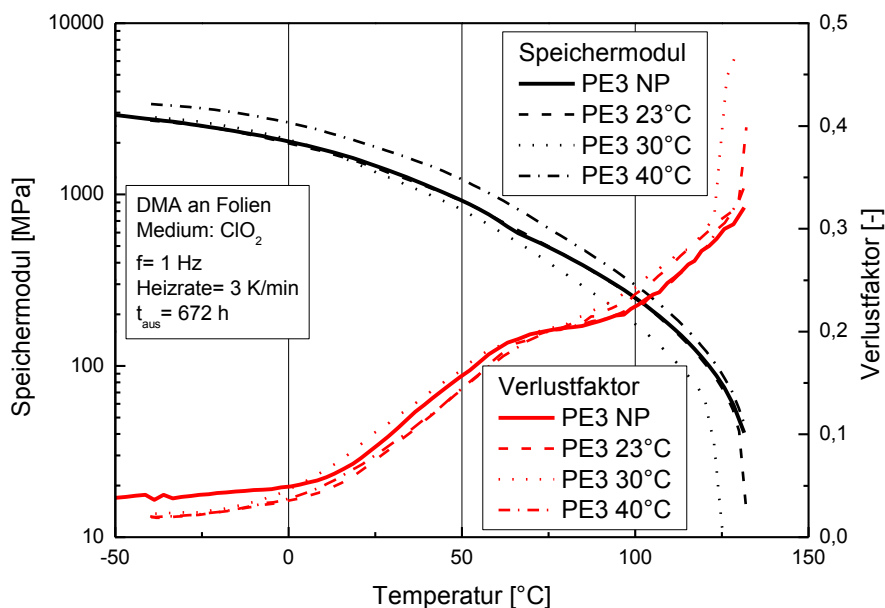


Abb. 4.10: Verlauf des Speichermoduls und des Verlustfaktor für PE3 nach 4-wöchiger Auslagerung bei unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen.

Bei den Kurven des Verlustfaktors gibt es keine wesentlichen Unterschiede zwischen den einzelnen Auslagerungstemperaturen. Der steile Anstieg der Kurven bei etwa 125 °C befindet sich bei der Schmelztemperatur. Die leichte Wölbung im Bereich von 50 °C steht im Zusammenhang mit der α -Relaxation, welche bei PE im Bereich zw. 30 und 90 °C auftritt (Popli et al., 1984; Alberola et al., 1992).

4.2.3 Zugversuch

In Abb. 4.11, 4.12 und 4.13 sind die E-Moduln aus dem Zugversuch dargestellt. Die Streuung der Messwerte liegt in einem, für diese Messkonfiguration (300 μ m dicke Folien ohne Schultern), durchaus üblichen Bereich. Die E-Moduln bei 23 °C Auslagerung bleiben über die gesamte Auslagerungszeit konstant. Bei 30 °C steigen die Werte leicht an. Die zu geringen E-Moduln nach 3 Tagen Auslagerung sind eventuell auf einen fehlerhaften Messaufbau zurückzuführen. Erst bei der 40 °C Auslagerung steigen die Werte deutlich an, was auf eine physikalische Alterung des Materials hinweist. Die markierten Punkte wurden als Ausreißer bewertet.

Im Vergleich zu den Ergebnissen aus der DMA liegen hier die Moduln etwas tiefer, was unter Umständen auf die unterschiedlichen Belastungen der Prüfmethode zurückzuführen ist. Bei der DMA werden die Prüfkörper dynamisch und dadurch mit höheren Dehnraten belastet als bei den Zugversuchen. Aus den Ergebnissen der DMA und des Zugversuches ist zu sehen, dass der E-Modul generell nicht ideal ist um Aussagen über die Alterung der Materialien zu treffen.

Die Fließspannung über die Auslagerungszeit für PE1, PE2 und PE3 sind in Abb. 4.14, 4.15 und 4.16 dargestellt. Bei allen Materialien bleiben die Werte bei 23 °C Auslagerungstemperatur über die gesamte Auslagerungszeit konstant. Bei 30 und 40 °C sinken die Werte, bis nach 4 Wochen Auslagerung kein Fließpunkt mehr messbar ist. Analog nehmen die Fließdehnungen mit der Auslagerungszeit ab, was in Abb. 4.17, 4.18 und 4.19 dargestellt ist. Dieses Verhalten ist auf physikalische Alterung der Materialien zurückzuführen.

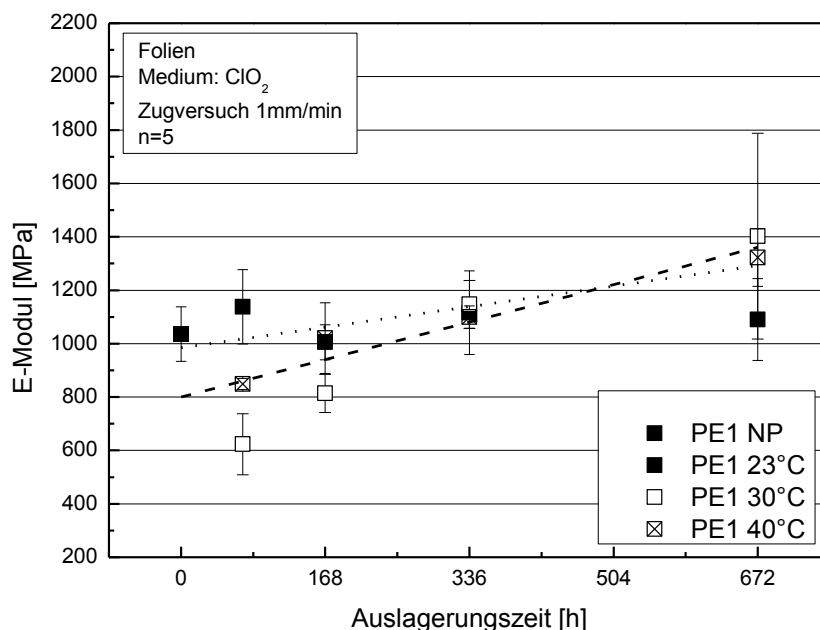


Abb. 4.11: E-Modul von PE1 aus dem Zugversuch als Funktion der Auslagerungszeit für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.

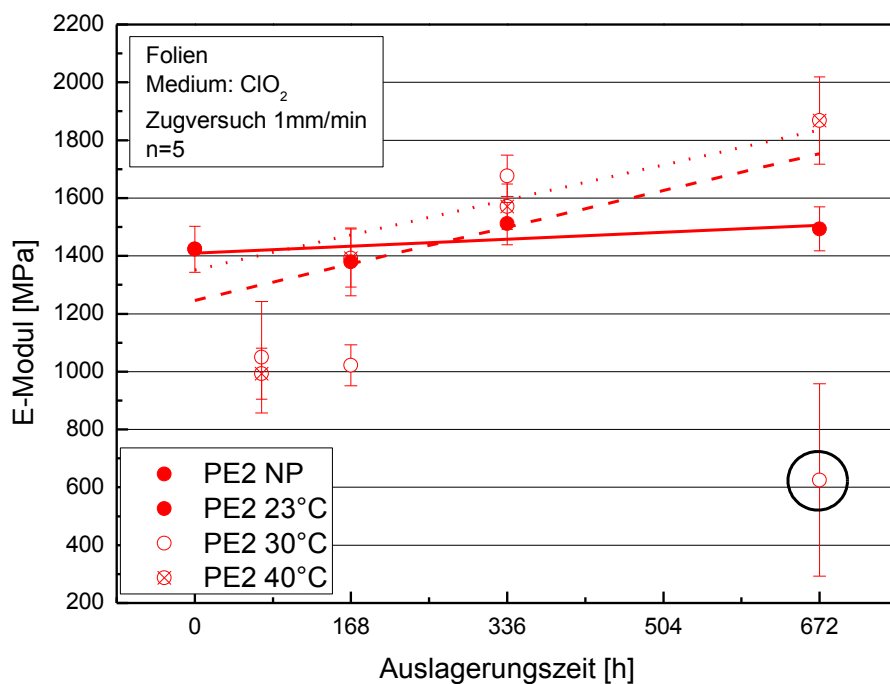


Abb. 4.12: E-Modul von PE2 aus dem Zugversuch als Funktion der Auslagerungszeit für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.

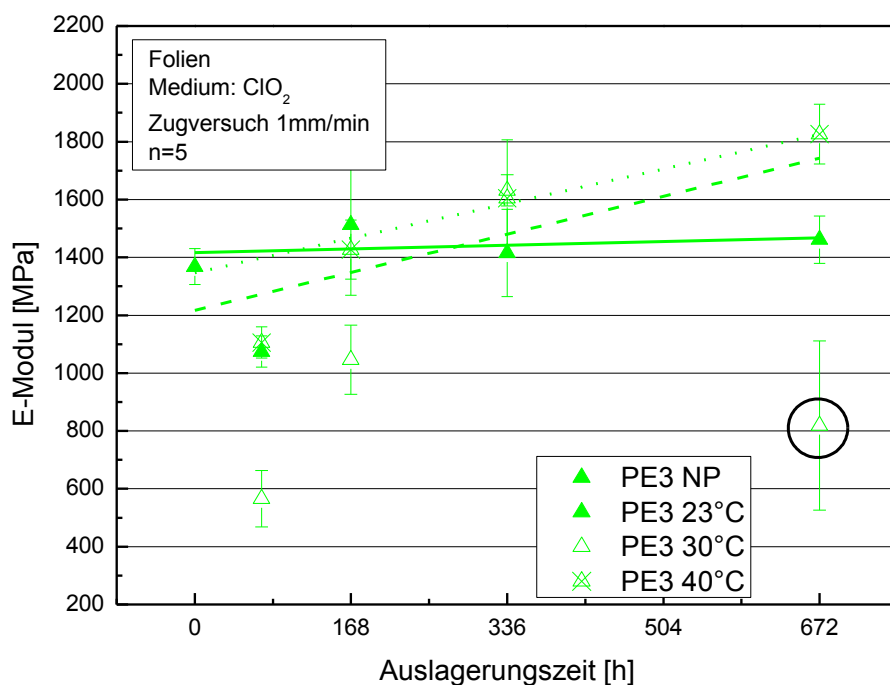


Abb. 4.13: E-Modul von PE3 aus dem Zugversuch als Funktion der Auslagerungszeit für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.

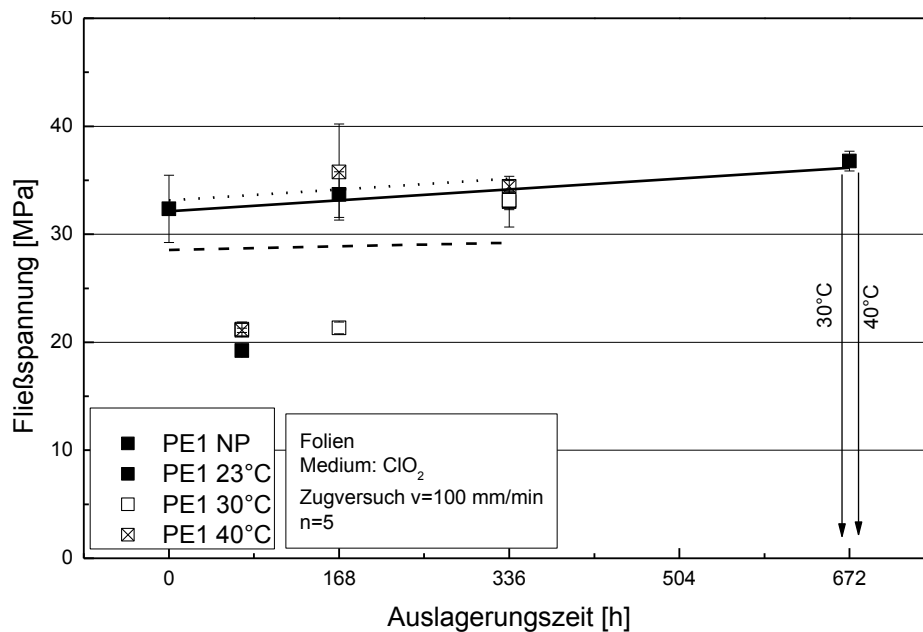


Abb. 4.14: Fließspannung von PE1 aus dem Zugversuch als Funktion der Auslagerungszeit für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.

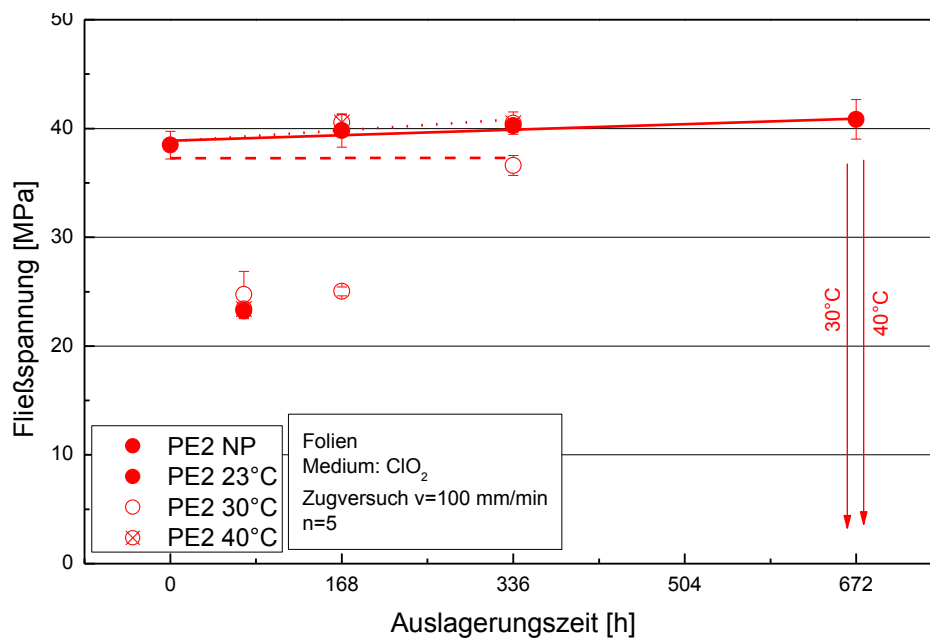


Abb. 4.15: Fließspannung von PE2 aus dem Zugversuch als Funktion der Auslagerungszeit für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.

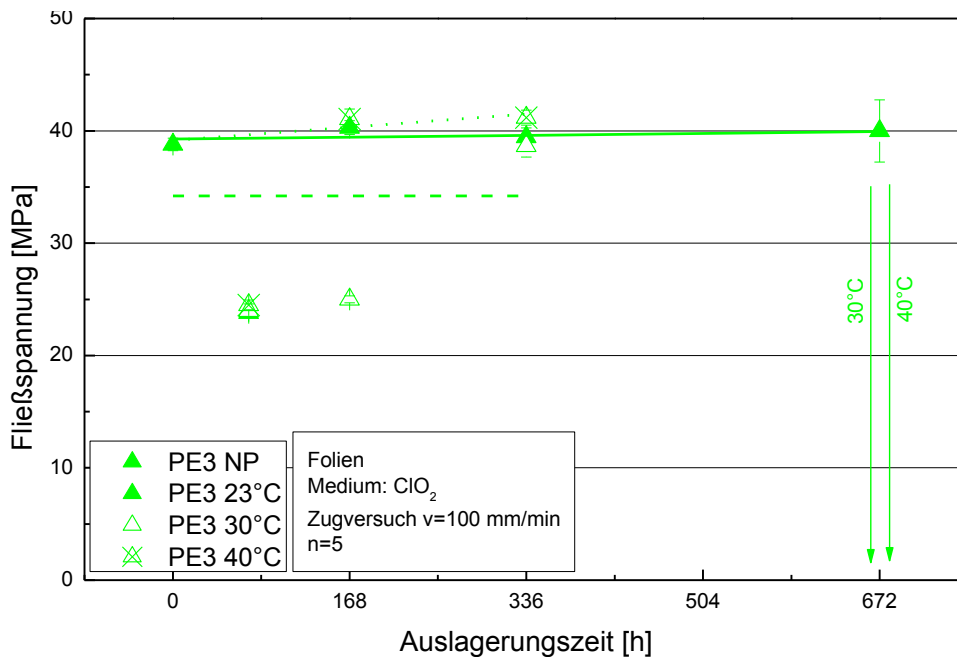


Abb. 4.16: Fließspannung von PE3 aus dem Zugversuch als Funktion der Auslagerungszeit für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.

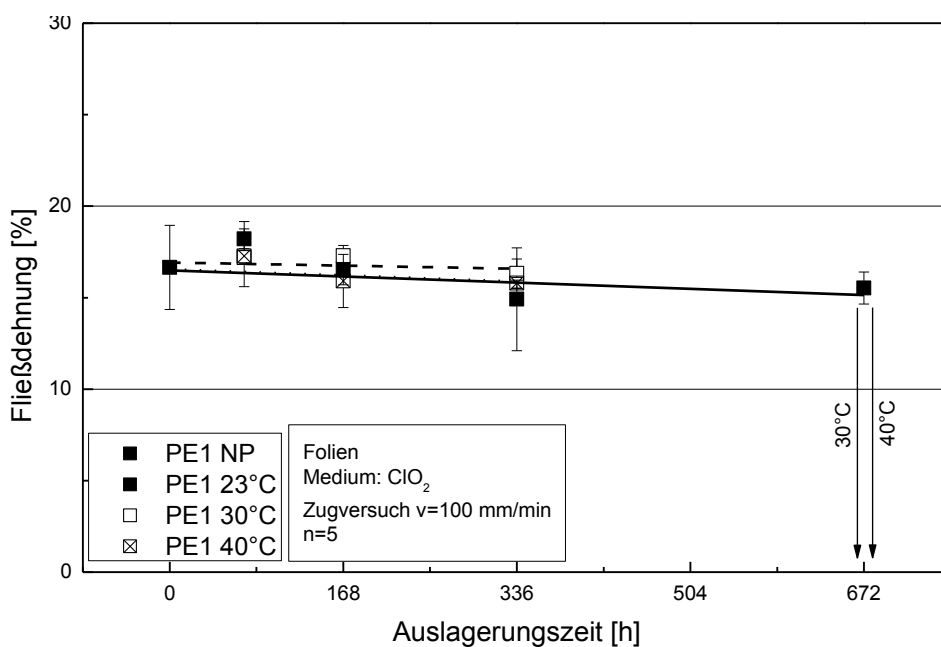


Abb. 4.17: Fließdehnung von PE1 aus dem Zugversuch als Funktion der Auslagerungszeit für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.

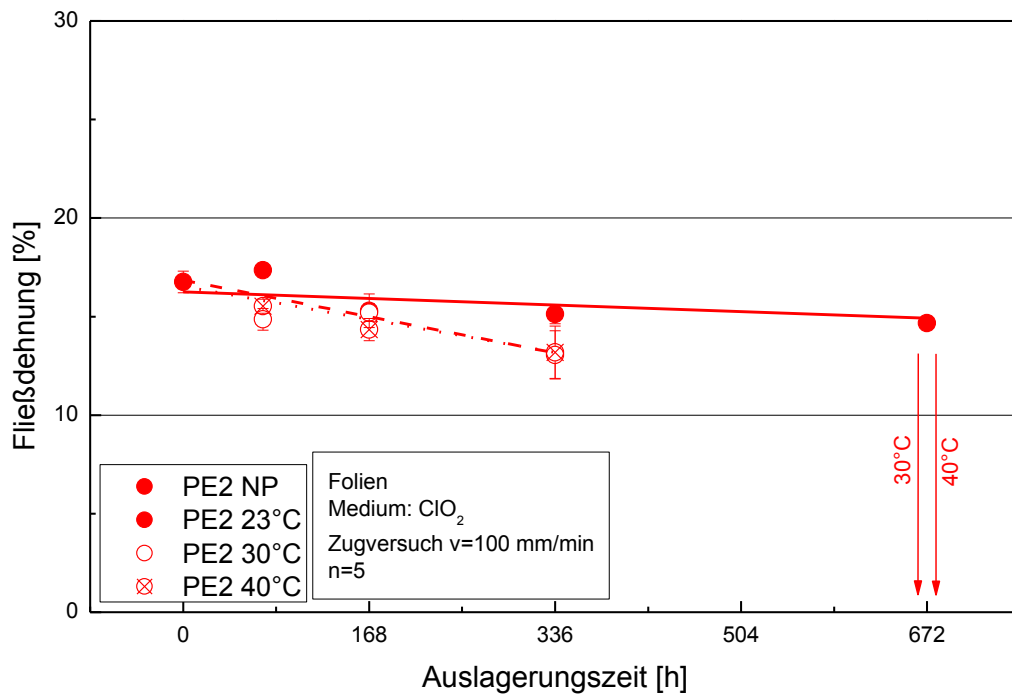


Abb. 4.18: Fließdehnung von PE2 aus dem Zugversuch als Funktion der Auslagerungszeit für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.

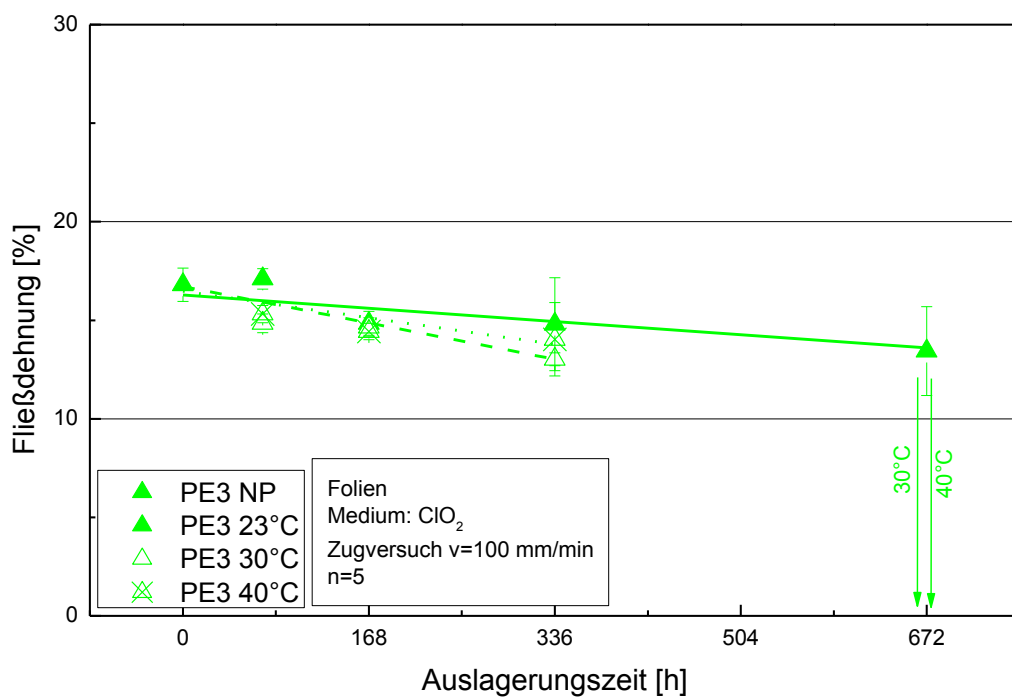


Abb. 4.19: Fließdehnung von PE3 aus dem Zugversuch als Funktion der Auslagerungszeit für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.

Die Bruchspannung als Funktion der Auslagerungszeit ist in Abb. 4.20, 4.21 und 4.22 dargestellt. Alle Materialien zeigen eine konstante Bruchspannung nach der Auslagerung bei 23 °C. Bei 30 °C nehmen die Werte nach 3 Tagen bereits stark ab und bleiben danach auf gleichem Niveau. Im Vergleich dazu ist nach der Auslagerung bei 40 °C bei den Bruchspannungen nur ein leichter Abfall erkennbar. Wie erwartet, nimmt die Bruchdehnung mit der Auslagerungszeit am stärksten ab (Abb. 4.23, 4.24 und 4.25), da dies der sensibelste Parameter des Zugversuches auf bAlterung ist. Eine derartige Versprödung ist ein typischer Hinweis für die chemische Alterung eines Materials.

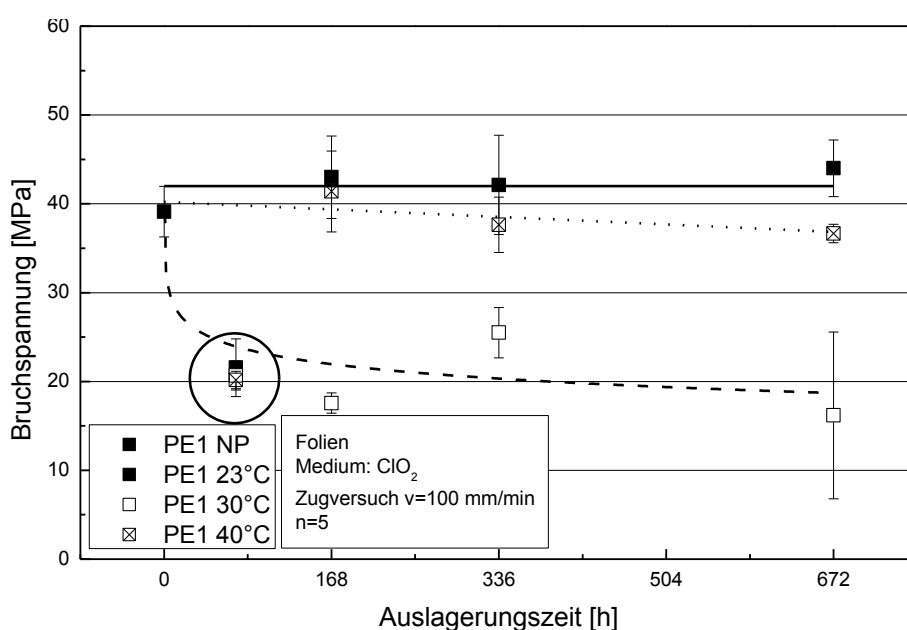


Abb. 4.20: Bruchspannung von PE1 aus dem Zugversuch als Funktion der Auslagerungszeit für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.

Um die im Zugversuch messbaren Alterungsmechanismen nochmals zu verdeutlichen, sind in Abb. 4.26 repräsentativ von PE2 bei 30 °C die Spannungs-Dehnungs-Kurven für alle Auslagerungszeiten dargestellt. Die Nullprobe zeigt eine für PE typische Spannungs-Dehnungs-Kurve. Bereits nach 3-tägiger Auslagerung sinken die Fließ- und Bruchspannung stark ab und die Bruchdehnung geht leicht zurück. Während sich nach 1-wöchiger Auslagerung die Kurven nur unwesentlich ändern, versagt das Material nach 2-wöchiger Auslagerung spröde, ohne einen Fließpunkt auszubilden. Die Bruchdehnung geht dramatisch zurück und nach 4-wöchiger Auslagerung sinkt schließlich auch die Bruchspannung ab.

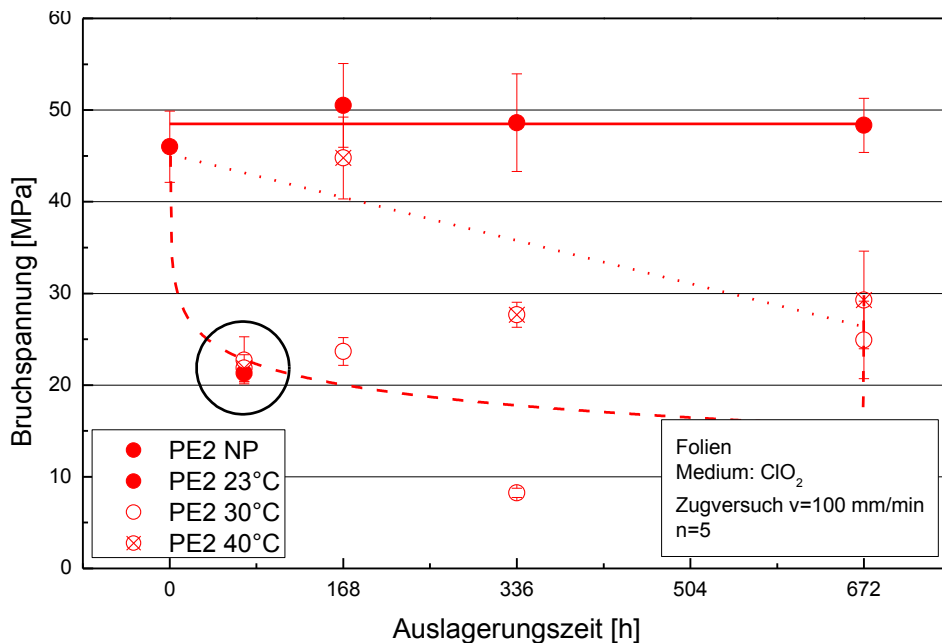


Abb. 4.21: Bruchspannung von PE2 aus dem Zugversuch als Funktion der Auslagerungszeit für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.

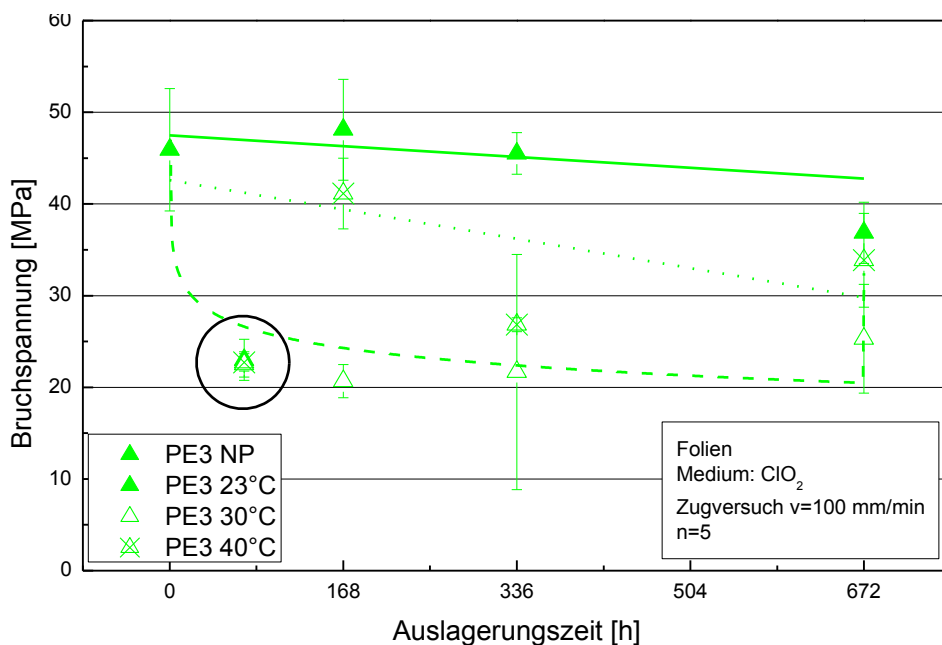


Abb. 4.22: Bruchspannung von PE3 aus dem Zugversuch als Funktion der Auslagerungszeit für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.

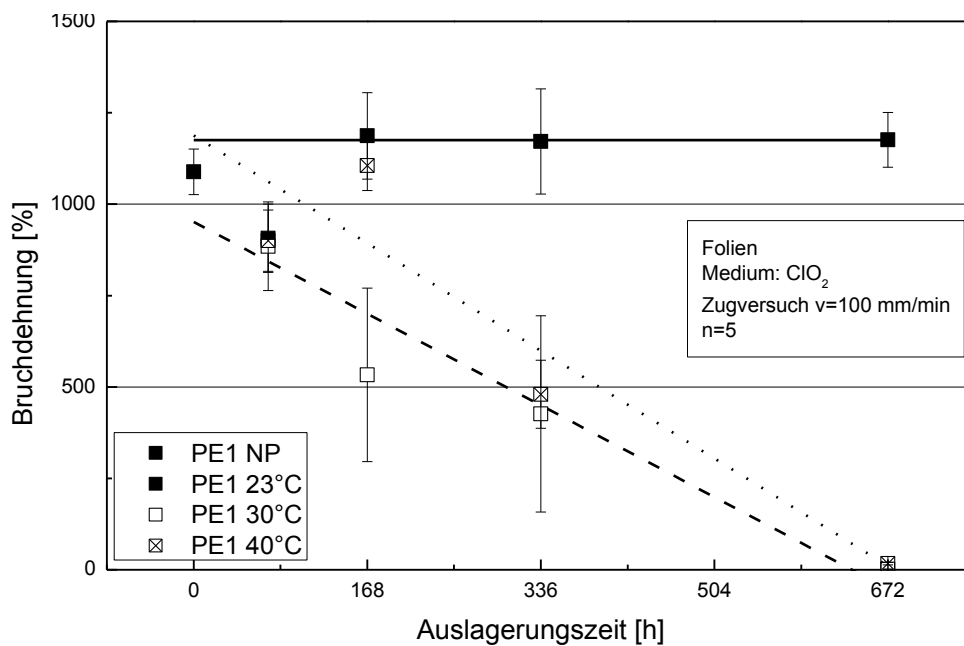


Abb. 4.23: Bruchdehnung von PE1 aus dem Zugversuch als Funktion der Auslagerungszeit für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.

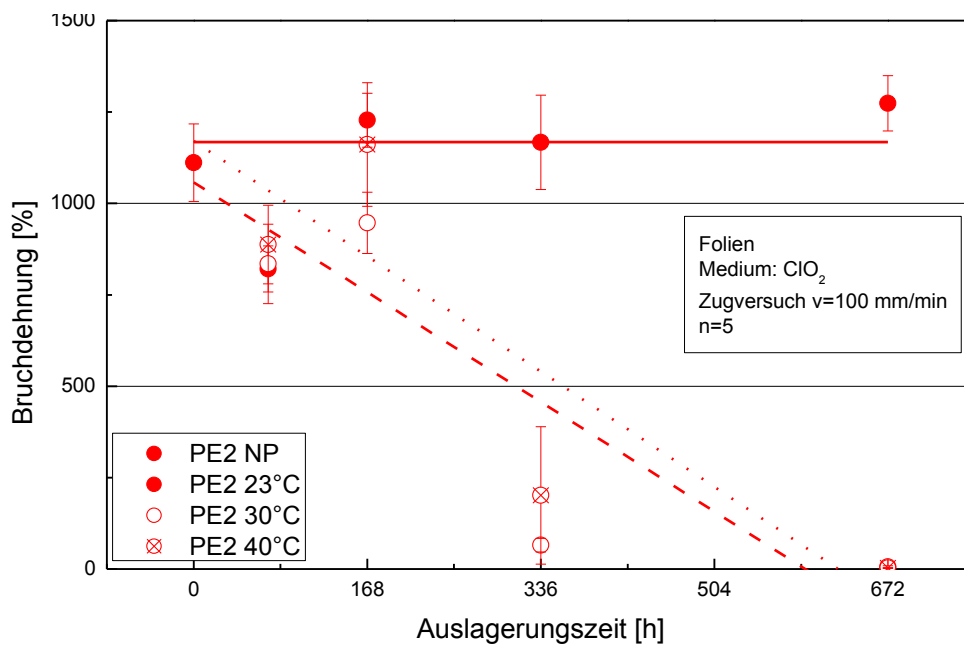


Abb. 4.24: Bruchdehnung von PE2 aus dem Zugversuch als Funktion der Auslagerungszeit für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.

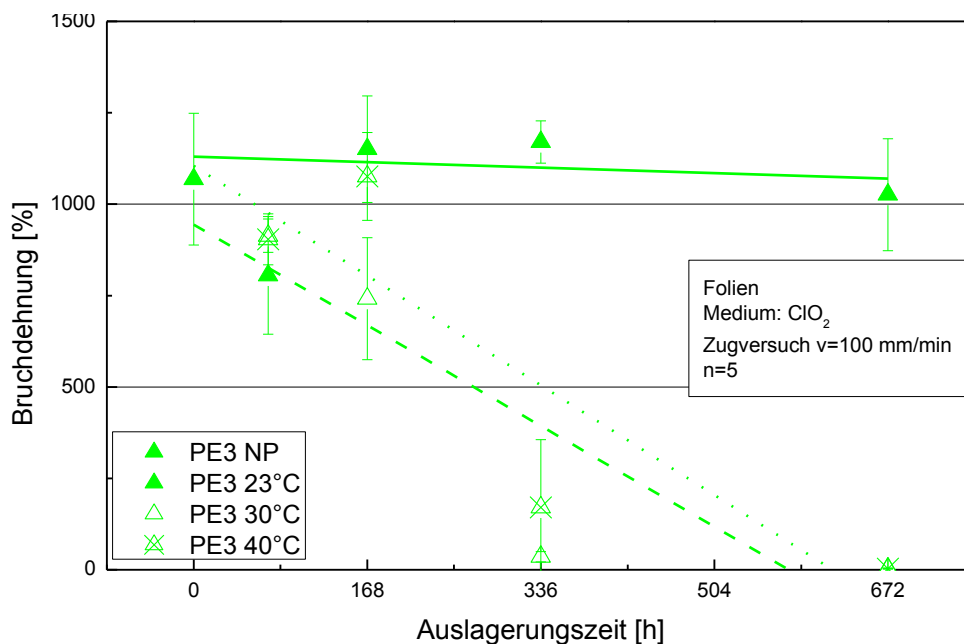


Abb. 4.25: Bruchdehnung von PE3 aus dem Zugversuch als Funktion der Auslagerungszeit für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.

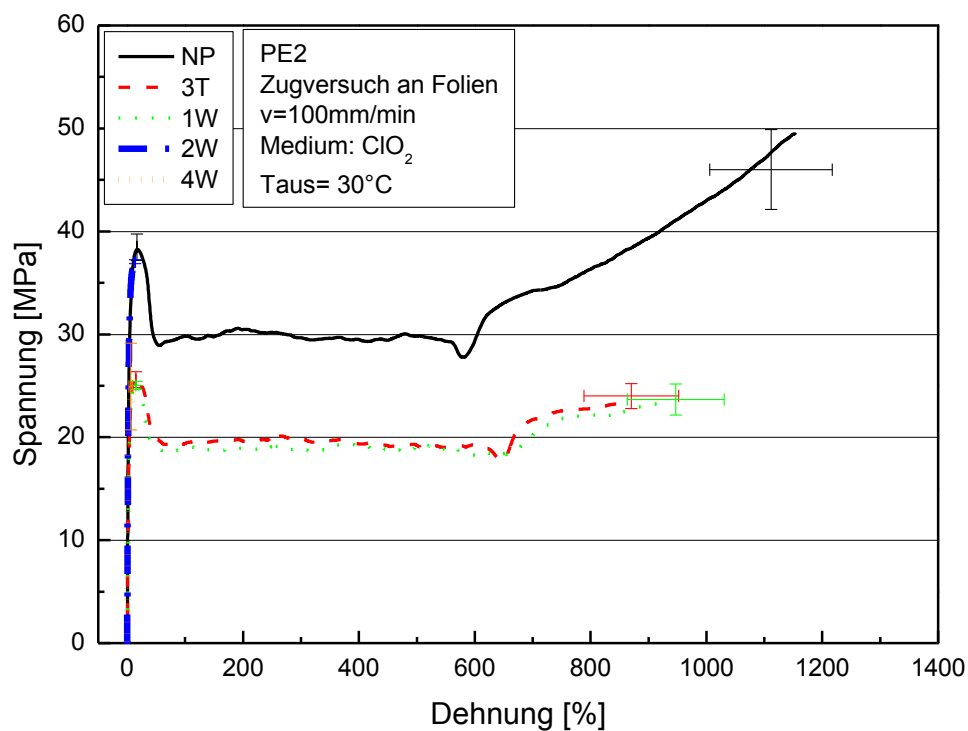


Abb. 4.26: Spannungs-Dehnungs-Kurven für PE2 bei einer Auslagerungstemperatur von 30 °C.

4.3 Stabilisierung

Reines PE altert unter anderem durch die Einwirkung von Chlormedien sehr schnell, weswegen es zum Schutz stabilisiert wird. Um Kenntnisse über die Stabilisierung der untersuchten Materialien zu bekommen, werden im folgenden Abschnitt die Ergebnisse der OIT- und IR-Messungen diskutiert.

4.3.1 Oxidationsinduktionszeit

Die OIT, gemessen bei 230 °C, der einzelnen Materialien ist in Abb. 4.27 dargestellt. Das nicht ausgelagerte PE1 besitzt eine OIT von 41 min. Diese sinkt bereits bei der Auslagerung in 23 °C drastisch auf unter 10 min und weiter auf nur noch weniger Minuten, bis sie nach 2 Wochen nicht mehr messbar ist. Bei 30 °C liegen die Werte bei noch etwas kürzeren Zeiten und bei der Auslagerung in 40 °C ist bereits nach einer Woche keine OIT mehr messbar.

Die nicht ausgelagerte NP von PE2 liegt bei 47 min. Durch die Auslagerung bei 23 °C sinkt die OIT während 2 Wochen stark ab, bis sie nach 4 Wochen nicht mehr messbar ist. Bei 30 und 40 °C ist dieser Effekt noch stärker ausgeprägt. Hier ist bereits nach 2 Wochen keine OIT mehr vorhanden.

Die Referenzmessung von PE3 zeigt eine OIT von 19 min. Selbst bei einer Auslagerungstemperatur von 23 °C ist diese bereits nach drei Tagen nicht mehr messbar.

Die OIT fällt mit steigender Auslagerungszeit und –temperatur drastisch ab, was darauf hindeutet, dass die Stabilisierung während der Auslagerung verloren geht. Sobald die OIT auf Null gesunken ist, sind alle Stabilisatoren verbraucht oder ausgeschwemmt, die Materialien sind dem ClO₂ ungeschützt ausgesetzt und der chemische Abbau kann beginnen.

Am längsten wirkt die Stabilisierung für PE2. Somit besitzt dieses Material im Vergleich zu PE1 und PE3 die beste Stabilisierung gegen den Einfluss von ClO₂. Dies stimmt mit den Angaben des Materialherstellers überein, wonach PE2 auf Anwendungen bei hohen Temperaturen in aggressiven oxidativen Medien optimiert ist.

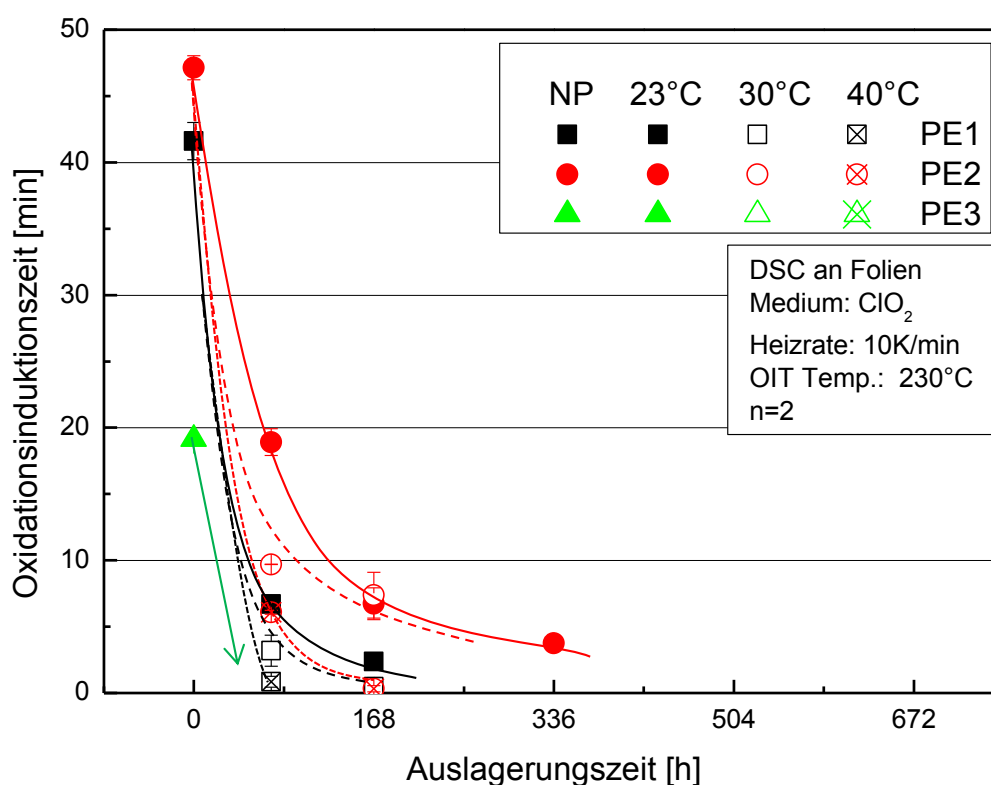


Abb. 4.27: Oxidationsinduktionszeiten für PE1, PE2 und PE3 als Funktion der Auslagerungszeit für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.

4.3.2 Infrarot-Spektroskopie

In Abb. 4.28 ist der CI von PE1 abgebildet. Obwohl die Werte unterschiedlich stark streuen, ist eine deutliche Zunahme über die Auslagerungszeit erkennbar. Derselbe Effekt, sogar etwas stärker, ist bei PE2 (s. Abb. 4.29) erkennbar und auch PE3 (s. Abb. 4.30) zeigt dieselbe Tendenz. Diese Zunahme lässt auf chemische Alterung des Materials schließen. Durch die oxidierende Wirkung des ClO_2 bilden sich mit steigender Auslagerungszeit immer mehr Carbonyl-Gruppen im Material. Bei PE2 und PE3 ist auch der Temperatureinfluss gut erkennbar. Mit steigender Auslagerungstemperatur steigt auch der CI.

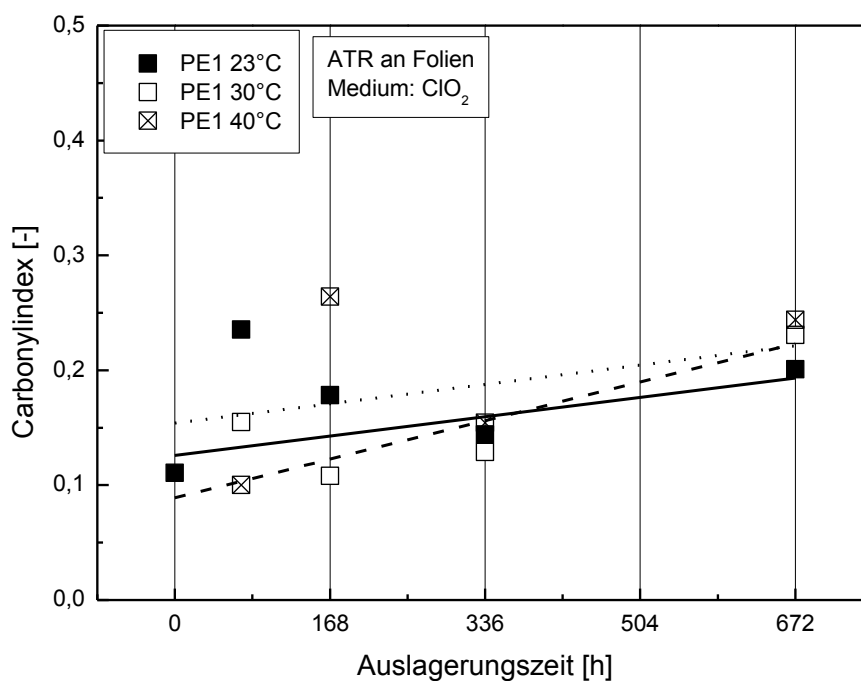


Abb. 4.28: Carbonylindex von PE1 als Funktion der Auslagerungszeit für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.

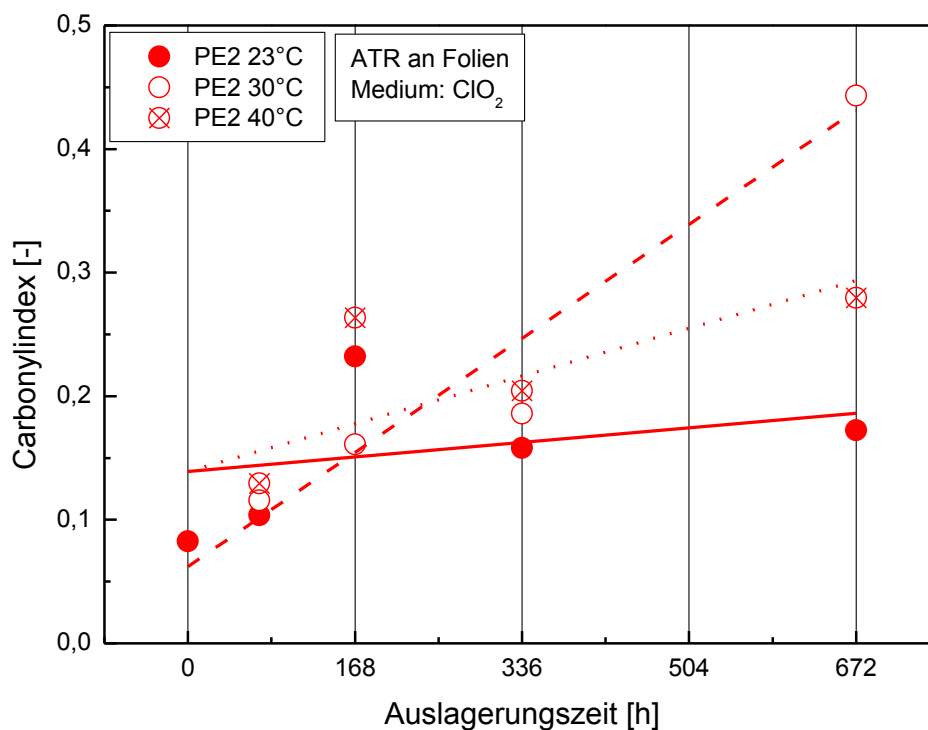


Abb. 4.29: Carbonylindex von PE2 als Funktion der Auslagerungszeit für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.

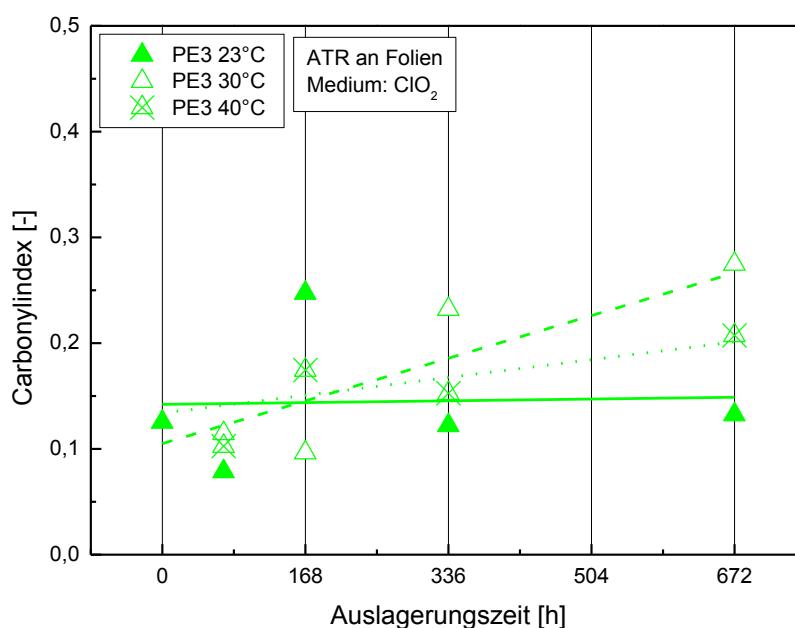


Abb. 4.30: Carbonylindex von PE3 als Funktion der Auslagerungszeit für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen

4.4 Langzeitverhalten

Auch Rohre, die mit ClO₂ desinfiziertes Wasser transportieren, müssen eine gewisse Lebensdauer aufweisen. Der Widerstand des Materials gegen Rissinitiierung und Risswachstum ist dabei von entscheidender Bedeutung. Um die Auswirkung des Chlormediums auf die Rissinitiierungs- und Versagenszyklen zu erläutern, werden im folgenden Kapitel die Ergebnisse der zyklischen CRB-Versuche dargestellt und diskutiert.

4.4.1 Zyklische CRB-Versuche an Luft

In Abb. 4.31 ist ein Ranking der nicht ausgelagerten NP über die Rissinitiierungs- und Versagenszyklen dargestellt. Die kürzesten Versagenszeiten treten eindeutig bei PE1 auf. Das beste Versagensverhalten zeigt PE3. PE2 liegt geringfügig niedriger als PE3. Für PE2 ist der Vergleich zw. den Versagenszeiten der NP und den für 4 Wochen bei unterschiedlichen Temperaturen ausgelagerten Prüfkörpern in Abb. 4.32 ersichtlich. Die Diagramme für PE1 und PE3 befinden sich im Anhang. Bei keinem Material gibt es Unterschiede zw. den bei unterschiedlicher Temperatur ausgelagerten CRB-Prüfkörpern. Die Rissinitiierung für PE2 ist repräsentativ in Abb. 4.33 dargestellt. Auch hier sind keine signifikanten

Unterschiede zw. den bei unterschiedlichen Temperaturen ausgelagerten Prüfkörpern und den NP zu erkennen. Folglich ist auch bei den in Abb. 4.34 abgebildeten Risswachstumszeiten (Versagenszyklen – Rissinitierungszyklen) für PE2 kein Einfluss von ClO_2 zu erkennen.

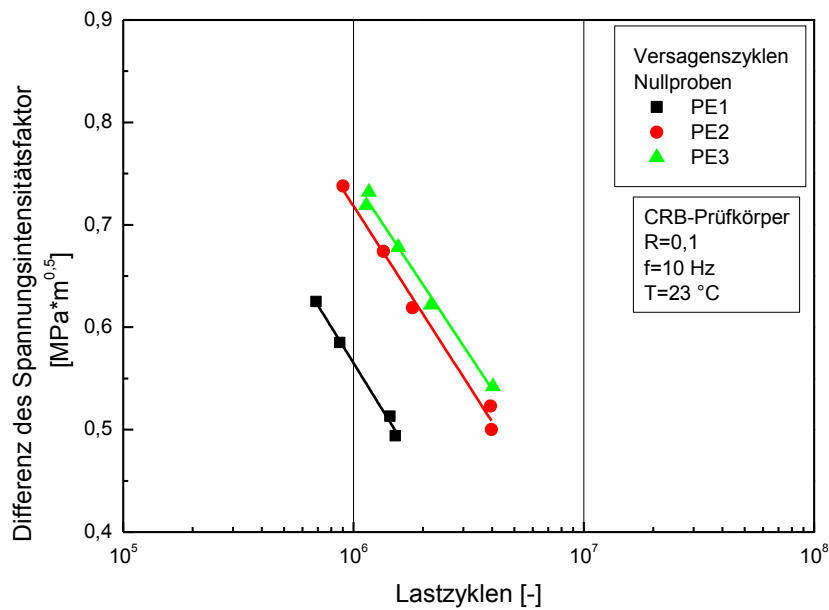


Abb. 4.31: Ranking der unausgelagerten Materialien aus zyklischen CRB-Versuchen in Luft über die Versagenszyklenzahl.

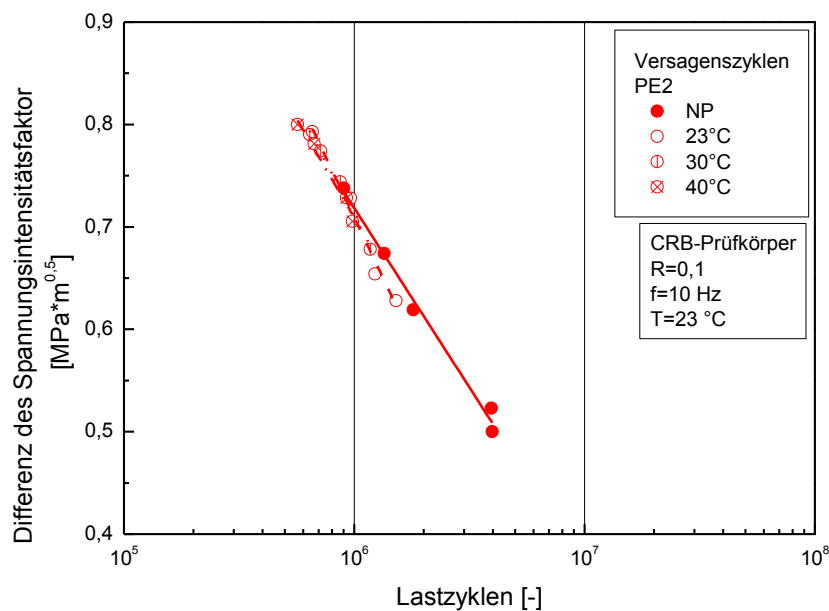


Abb. 4.32: Versagenszyklen für PE2 als Funktion des Spannungsintensitätsfaktors.

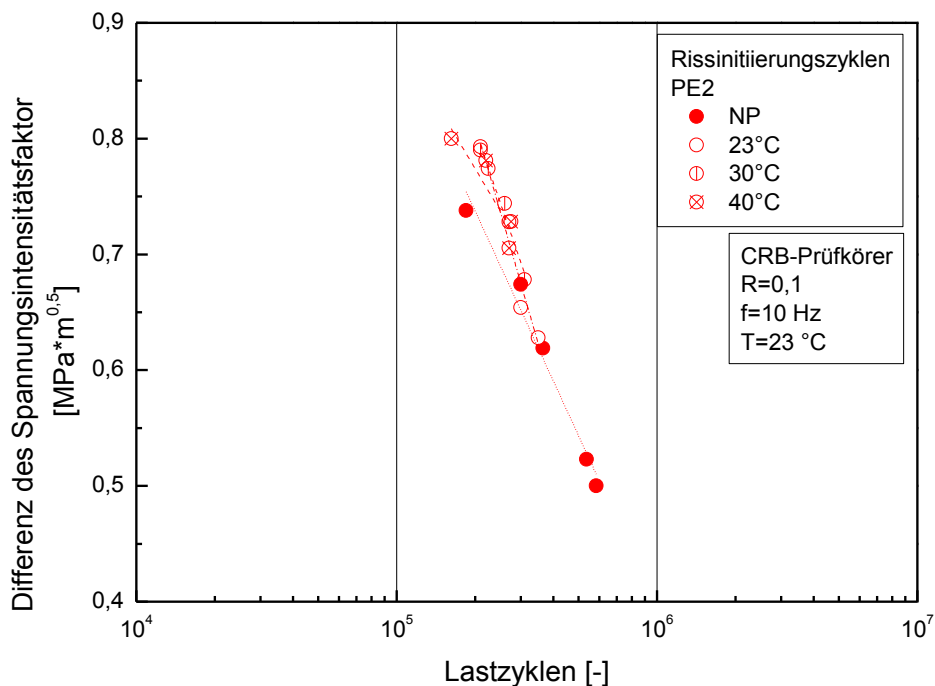


Abb. 4.33: Rissinitiierungszyklen für PE2 als Funktion des Spannungsintensitätsfaktors.

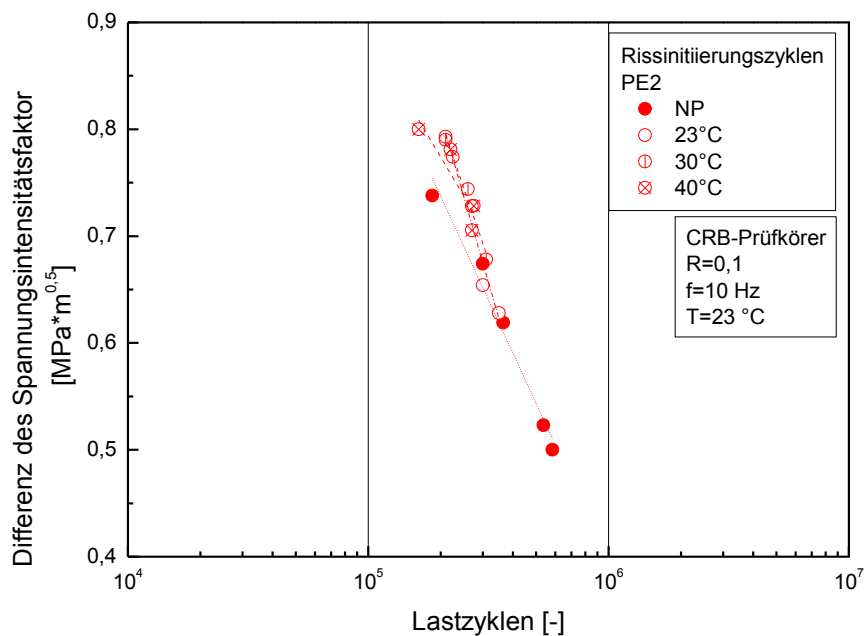


Abb. 4.34: Risswachstumszyklen für PE2 als Funktion des Spannungsintensitätsfaktors.

4.4.2 Zyklische CRB-Versuche in der Medienprüfzelle

Die Versagenszyklen für die Referenzmessungen und der in der MPZ durchgeführten Messungen sind in Abb. 4.35 dargestellt. Bei PE1 liegen die Punkte der CRB-Versuche, welche in der MPZ durchgeführt wurden, bei etwas geringeren Versagenszyklen als die der Referenzmessungen. Bei PE2 und PE3 ist kein Unterschied zwischen den NP und den Messungen in der MPZ und somit kein Einfluss des ClO_2 zu erkennen. Die Rissinitiationszyklen in Abb. 4.36 zeigen bei keinem Material Unterschiede. Bei PE1 sind diese geringfügig länger als die Referenzmessungen. In Abb. 4.37 sind die Risswachstumszyklen für PE1, PE2 und PE3 dargestellt. Nachdem die Versagenszyklen bei PE1 in der MPZ etwas kürzer und die Rissinitiationszyklen etwas länger waren als bei den NP, ist auch hier ein Unterschied ersichtlich. Das langsame Risswachstum wurde hier beschleunigt, was eventuell auf eine lokale Rissspitzenalterung zurückzuführen ist (Pinter, 1999).

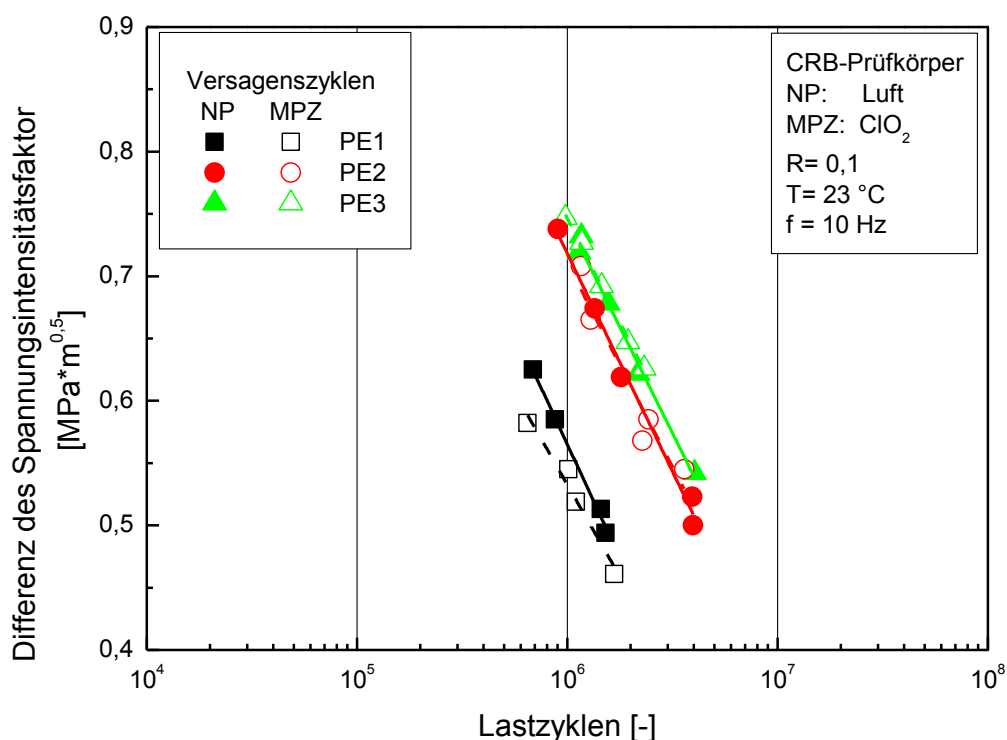


Abb. 4.35: Versagenszyklen der Nullproben und der in der Medienprüfzelle geprüften Proben aus den zyklischen CRB-Versuche als Funktion des Spannungsintensitätsfaktors.

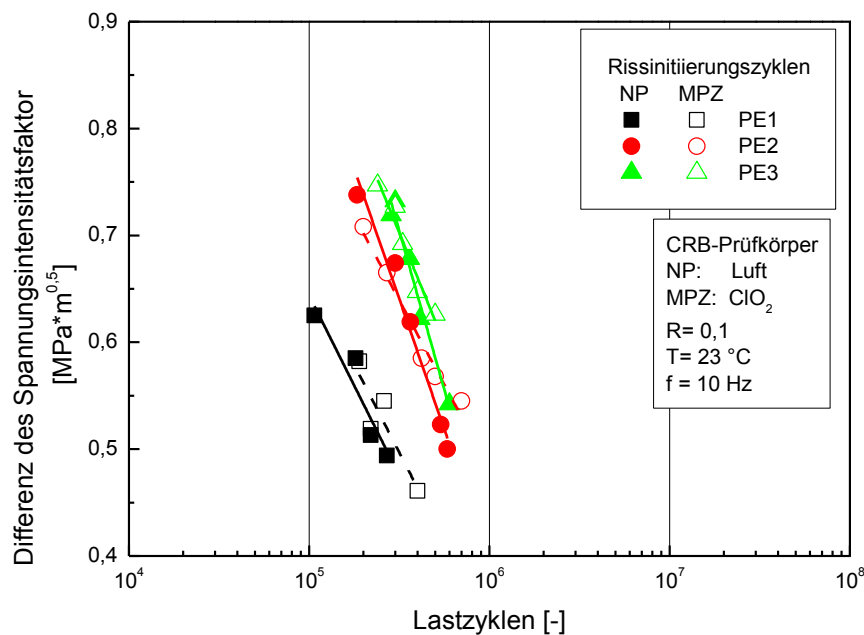


Abb. 4.36: Rissinitierungszyklen der Nullproben und der in der Medienprüfzelle geprüften Proben aus den zyklischen CRB-Versuche als Funktion des Spannungsintensitätsfaktors.

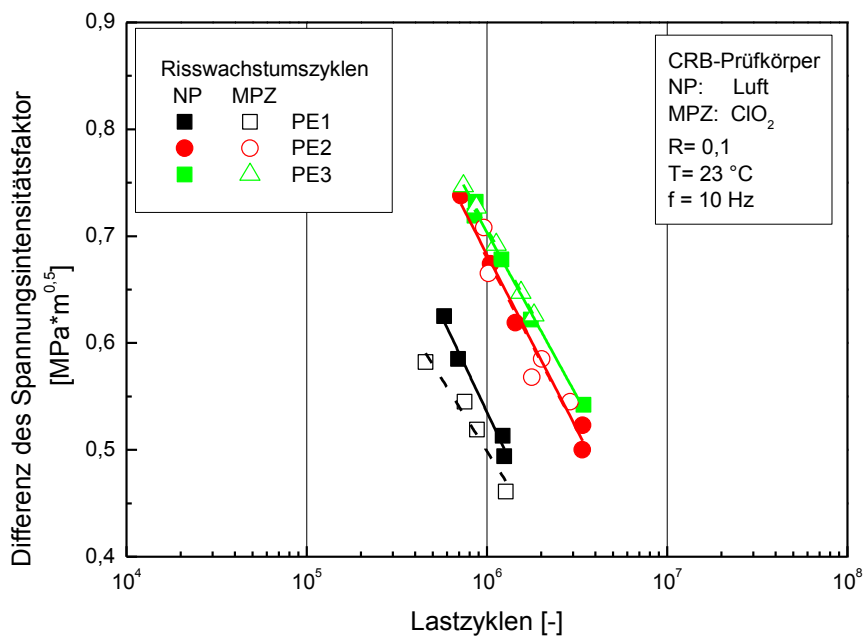


Abb. 4.37: Risswachstumszyklen der Nullproben und der in der Medienprüfzelle geprüften Proben aus den zyklischen CRB-Versuche als Funktion des Spannungsintensitätsfaktors.

In Abb. 4.38 sind repräsentativ die Verläufe von ORP und pH-Wert des ClO_2 während eines zyklischen CRB-Versuchs in der MPZ dargestellt. Das ORP nimmt sofort nach dem Start der Messung kontinuierlich ab, bis es nach etwa 10 h annähernd konstant bleibt. Ab diesem Zeitpunkt ist praktisch kein ClO_2 mehr in der Lösung vorhanden. Der pH-Wert von reinem, mit Kohlendioxid angereichertem Wasser liegt bei 4,5. Während des Konzentrationsabbaus ändert sich der pH-Wert der ClO_2 -Lösung von 3 auf 4, nähert sich also dem von reinem Wasser an (www.lenntech.de, 2012).

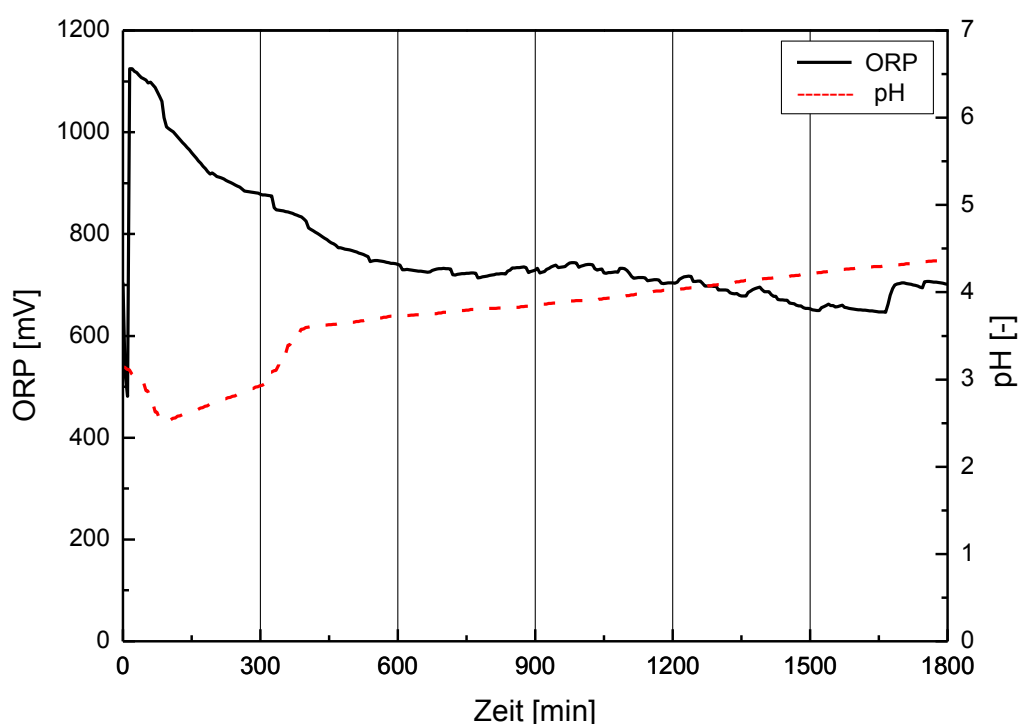


Abb. 4.38: pH-Wert- und ORP-Verlauf von ClO_2 während eines zyklischen CRB-Versuches in der Medienprüfzelle.

Die Ergebnisse der zyklischen CRB-Versuche entsprechen nicht den Erwartungen. Durch die oxidative Wirkung von ClO_2 , wie sie auch durch die konventionellen Prüfmethode nachgewiesen wurde, sollten die Materialien eine oberflächliche Versprödung an der Risspitze verursachen an der leicht Risse initiieren können. Somit sollten die Rissinitiierungszyklen zu kürzeren Zeiten verschoben werden. Dieses Verhalten ist bei diesen Versuchen aber nicht zu erkennen. Einerseits war die Rasierklingenkerbe eventuell zu scharf, wodurch das Medium

nicht bis zur Rissspitze vordringen konnte. Andererseits könnte auch die variierende Mediumskonzentration die Messungen beeinflusst haben. Durch den schnellen Abbau des ClO_2 hatte das Medium bei den Versuchen in der MPZ nur rund 10 h Zeit um das Material zu schädigen, was angesichts der Ergebnisse zu kurz war.

5 ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit erfolgte eine umfangreiche Charakterisierung des chemischen und physikalischen Alterungsverhaltens, sowie der mechanischen Eigenschaften von Polyethylen für Hochtemperaturanwendungen (PE-RT) unter Einfluss von Chlordioxid (ClO_2). Besonderes Augenmerk wurde dabei auf den Einfluss der Einwirkdauer und der Temperatur des Mediums auf die untersuchten Eigenschaften gelegt. Hierfür wurden Auslagerungsversuche in ClO_2 bei drei unterschiedlichen Temperaturen und vier Zeiten (bis zu 672 h) durchgeführt und die Proben danach mit konventionellen Prüfmethode getestet.

Zur Bestimmung mechanischer Kennwerte wurden Zugversuche durchgeführt, mit Hilfe einer Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) wurden die Kristallinität sowie die Oxidationsinduktionszeit (OIT) ermittelt, thermomechanische Kennwerte wurden über Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA) bestimmt und zur Erfassung von Strukturveränderungen und chemischen Alterungsvorgängen wurde die Infrarot (IR)-Spektroskopie verwendet. Zusätzlich wurde der Einfluss von Chlordioxid auf die Rissbeständigkeit der Werkstoffe mit Hilfe von zyklischen Cracked Round Bar (CRB)-Versuchen an ausgelagerten CRB-Prüfkörpern in Luft und an nicht ausgelagerten in einer Medienprüfzelle ermittelt.

Die Ergebnisse der Charakterisierungen bei der Auslagerungstemperatur von 23 °C zeigten keinen wesentlichen Einfluss von ClO_2 auf die untersuchten Eigenschaften. Bei höheren Temperaturen hingegen war sehr wohl ein Einfluss des Mediums erkennbar. Der Modul, welcher über den Zugversuch und die DMA ermittelt wurde, zeigte eine Erhöhung mit zunehmender Auslagerungszeit. Im Vergleich dazu war allerdings kein Anstieg der Kristallisation mittels DSC bestimmbar. Der Zugversuch zeigte außerdem eine Abnahme der Zähigkeit, was anhand von fallenden Werten der Fließspannung und Fließdehnung ersichtlich war, wobei nach zwei Wochen kein Fließpunkt mehr messbar war. Dies ist ein Hinweis für physikalische Alterung des Materials infolge von ClO_2 -Einwirkung. Durch einen signifikanten Abfall der OIT auf den Wert Null, eine Zunahme von Carbonylgruppen sowie einem starken Abfall der Bruchspannung und Bruchdehnung über die Auslagerungszeit, wurde eine chemische Alterung des

Polyethylens nachgewiesen. Im Vergleich dazu zeigten die zyklischen CRB-Versuche keine Auswirkungen von ClO_2 auf das Risswachstumsverhalten der Materialien. Sowohl die Ergebnisse der unausgelagerten und ausgelagerten CRB-Prüfkörper an Luft wie auch die Messungen direkt im Medium zeigten übereinstimmende Rissinitiierungs- und Versagenszyklen. Das Problem bei diesen Messungen war vermutlich, dass die Rasierklingenkerbe zu scharf war und das Medium daher nicht bis zur Rissspitze vordringen konnte.

Abschließend kann festgehalten werden, dass eindeutig chemische und physikalische Alterung im Material aufgrund von ClO_2 in Kombination mit erhöhter Temperatur mittels konventioneller Prüfmethode nachweisbar ist. Die verwendeten dünnen Folien waren sehr vorteilhaft, da diese sehr sensibel auf Medieneinfluss reagieren, sodass bereits relativ kurze Auslagerungszeiten genügten. Die Licht- und Temperaturempfindlichkeit des Mediums stellten eine große Herausforderung dar und war auch in den Ergebnissen erkennbar. Es ist empfehlenswert derartige Auslagerungen in ClO_2 in einem speziellen Umfeld mit geeigneter Messsensorik und Zudosierung durchzuführen, um ein definiertes Medium mit konstanter Konzentration über die gesamte Auslagerungszeit zu gewährleisten. Die zyklischen CRB-Versuche, deren Sensibilität und Verlässlichkeit in Vergangenheit immer wieder unter Beweis gestellt wurden, zeigten in der gegenständlichen Studie keine aussagekräftigen Ergebnisse. Eventuell würde eine Veränderung in der Prüfkörperherstellung die Sensibilität bei der Auslagerung verbessern. Anstatt der Rasierklingenkerbe sollte eine möglichst scharfe V-Kerbe verwendet werden um das Eindringen des Mediums bis an die Rissspitze zu gewährleisten.

6 LITERATUR

Adam G., Lauger P., Stark G. (2009). „Physikalische Chemie und Biophysik“, Springer-Verlag, Berlin, D.

Alberola, N., Cavaille, J.Y., Perez, J. (1992). *European Polymer Journal* 28, 935.

Allen, N.S., Hoang, E., Liauw, C.M., Edge, M., Fontan, E. (2001). *Polymer Degradation and Stability* 72, 367.

Barker, M.B., Bowman, J.A., Bevis, M. (1983). *Journal of Materials Science* 18, 1095-1118.

Bodor, C. (2011). „Charakterisierung des Oxidationsverhaltens von Polyolefinen unter Einwirkung eines oxidierenden Desinfektionsmittel“, Bakkelaureatsarbeit, Institut für Chemie der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Brömstrup, H. (2004). „Rohrsysteme aus PE 100“, Vulkan-Verlag, Essen, D.

Carlowitz, B. (1990). „Die Kunststoffe, Chemie, Physik, Technologie“, Hanser, München, D.

Choi, B., Zhou, Z., Chudnovsky, A., Stivala, S.S., Sehanobish, K., Bosnyak, C.P. (2005). *International Journal of Solids and Structures* 42, 681-695.

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

DIN 4768 (1990) „Ermittlung der Rauigkeitskenngrößen R_a , R_z und R_{max} mit elektrischen Tastschrittgeraten: Begriffe, Messbedingungen“, zurückgezogen 1999.

DIN 5033 (1976 – 2005) „Farbmessung“.

DIN 50035 (1989) „Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien“.

DIN 53383-2 (1983 - 2006) „Oxidationsstabilität durch Ofenalterung; Polyethylen hoher Dichte (PE-HD); Infrarotspektroskopische (IR) Bestimmung des Carbonyl-Gehaltes“.

DIN EN 728 (1997) „Kunststoff-Rohrleitungs- und Schutzrohrsysteme - Röhre und Formstücke aus Polyolefinen - Bestimmung der Oxidations-Induktionszeit“.

- DIN EN ISO 179 (2000 – 2006) „Kunststoffe – Bestimmung der Charpy-Schlag-eigenschaften“.
- DIN EN ISO 527 (1996 – 2003) „Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften“.
- DIN EN ISO 11357 (1997) „Kunststoffe – Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC)“.
- DIN EN ISO 11358 (1997) „Kunststoffe – Thermogravimetrie (TG) von Polymeren – Allgemeine Grundlagen“.
- DIN EN ISO 1628 (1998 – 2003) „Kunststoffe – Bestimmung der Viskosität von Polymeren in verdünnter Lösung durch ein Kapillarviskosimeter“.
- Doležel, B. (1978). „Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi“, Hanser, München, D.
- Domininghaus, H. (1992). „Kunststoffe und ihre Eigenschaften“, VDI Verlag, Düsseldorf, D.
- Ehrenstein G.W. (1999). „Polymer-Werkstoffe: Struktur – Eigenschaften-Anwendung“, Hanser, München, D.
- Ehrenstein G.W., Pongratz S. (2007). „Beständigkeit von Kunststoffen“, Carl Hanser Verlag, München, D.
- Ehrenstein, G.W., Riedel, G., Trawiel, P. (1995). „Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen“, Hanser, München, D.
- EN ISO 9080 (2003). „Plastic piping and ducting systems – Determination of the long-term hydrostatic strength of thermoplastics materials in pipe form by extrapolation“.
- Gao, Z., Niu, X., Zhou, W., Gogotsi, Yu., Chudnovsky, A. (2001). In Proc. „SPE-ANTEC 2001“, Society of Plastic Engineers, Dallas, Texas, USA.
- Gaube, E., Gebler, H., Müller, W., Gondro, C. (1985). Kunststoffe 75, 412-415.
- Grünbeck Wasseraufbereitung (Stand Juli 2010). „Gebrauchsanleitung GENO-Baktox“, Grünbeck Wasseraufbereitung GmbH, Höchstädt, D.

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.

Hsuan Y. G., McGrath T. J. (1999). "NCHRP Report 429 - HDPE Pipe Recommended Material Specifications and Design Requirements", Transportation Research Board, Washington, DC, USA.

Janson, L.-E. (1999). „Plastics Pipes for Water Supply and Sewage Disposal“, Boreallis, Sven Axelsson AB/FäldtsGrafiska AB, Stockholm, Schweden.

Lang, R. W., Pinter, G., Balika, W. (2005). „Ein neues Konzept zur Nachweisführung für Nutzungsdauer und Sicherheit von PE-Druckrohren bei beliebiger Einbausituation.“ 3R international 44(1), 33-41.

Mendes, L.C., Rufino, E.S., de Paula, F.O.C., Torres Jr, A.C. (2002). Polymerdegradation and Stability 79, 371.

Menges, G., Haberstroh, E., Michaeli, W., Schmachtenberg, E. (2002). „Werkstoffkunde Kunststoffe“, Carl Hanser Verlag, München, D.

ÖNORM EN 12671 (2008) „Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch: Chlordioxid“.

ONR 25194 (2001) „Determination of the resistance to slow crack growth of polyethylene with cracked round bar (CRB) specimens“.

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

Popli, R., Glotin, M., Mandelkern, L. (1984). Journal of Polymer Science, Polymer Physics 22, 407.

Redhead, A. (2009). „Zyklische Risswachstumsversuche an CRB-Proben als Qualitätssicherungstest zur Abschätzung des Langzeitverhaltens von PE-

Rohrwerkstoffen“, Masterarbeit, Institut für Werkstoffkunde und –prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Roeske W., Ritter K. (2007). “Trinkwasserdesinfektion“, Oldenbourg Industrieverlag GmbH, München, D.

Saechtling, H., Oberbach, K. (2001). „Kunststoff Taschenbuch“, Carl Hanser Verlag, München, D.

Scheirs, J. (2009). „A Guide to Polymeric Geomembranes: A Practical Approach“, John Wiley and Sons Ltd., West Sussex, UK.

Schmid, T. (2003). „Laserinduzierte photoakustische Spektroskopie als Sensorprinzip: Anwendungen in der Prozess- und Umweltanalytik“, Tenea Verlag, Berlin, D.

Schramm, D. (2010). „The Next Million Kilometers: Use of PE-RT for Industrial Pipe Applications“, In Proc. “Plastics Pipes XV”, Vancouver, Kanada.

Schramm, D., Jeruzal, M. (2006). In Proc. 25th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, Hamburg, D.

Steinbüchel, A., Oppermann-Sanio, F. B. (2003). „Mikrobiologisches Praktikum“, Springer-Verlag Berlin, D.

Wetscher, S. (2011). „Medienbeständigkeit von Polyethylen für Langzeitanwendungen“, Masterarbeit, Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

www.egeplast.de (11.04.2012). „Polyethylen – PE-RT“, egeplast Werner Strumann GmbH & Co. KG, Greven, D.

www.grundfosalldos.com (18.04.2012). „Effektive Desinfektion für gesundes Wasser“, Grundfos Water Treatment GmbH, Söllingen, D.

www.hybridturkeys.com (15.04.2012). “Oxidation-Reduktion Potential (ORP): Ein neues Hilfsmittel zur Auswertung der Wasserreinigung“, Hybrid - A Hendrix Genetics Company, Ontario, Kanada.

www.ir-spektroskopie.de (19.04.2012). “Alles über die IR-Spektroskopie“, D.

www.lenntech.de (24.04.2012). „Deionisiertes und demineralisiertes Wasser“, Lenntech BV, Delft, NL.

www.umweltlexikon-online.de (12.04.2012). „Polyethylen – Marktsituation“, Katalyse Institut, Köln, D.

www.wvsb.at (2012), „Chlordioxid“, Wasserverband südliches Burgenland, Oberwart, A.

ANHANG

Medienaufnahme

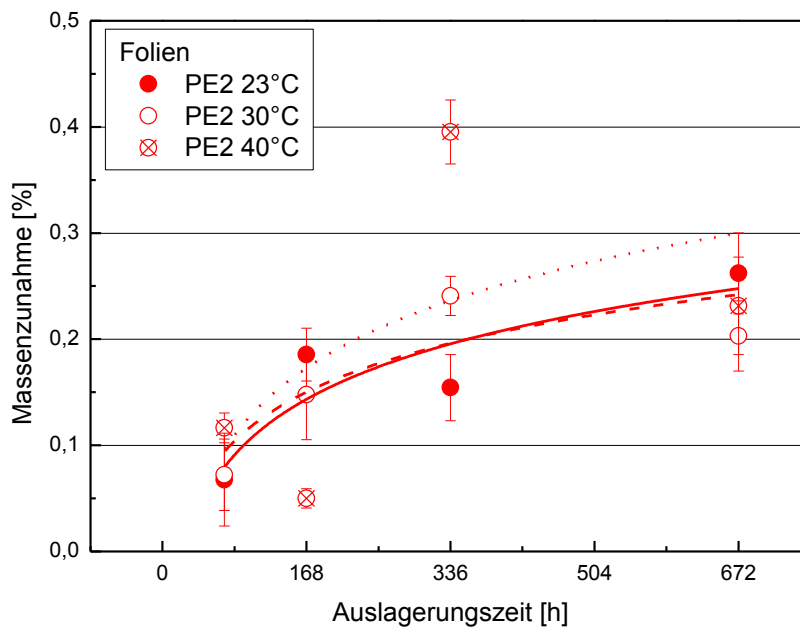


Abb. 1: Prozentuelle Massenzunahme von PE2 als Funktion der Auslagerungszeit für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.

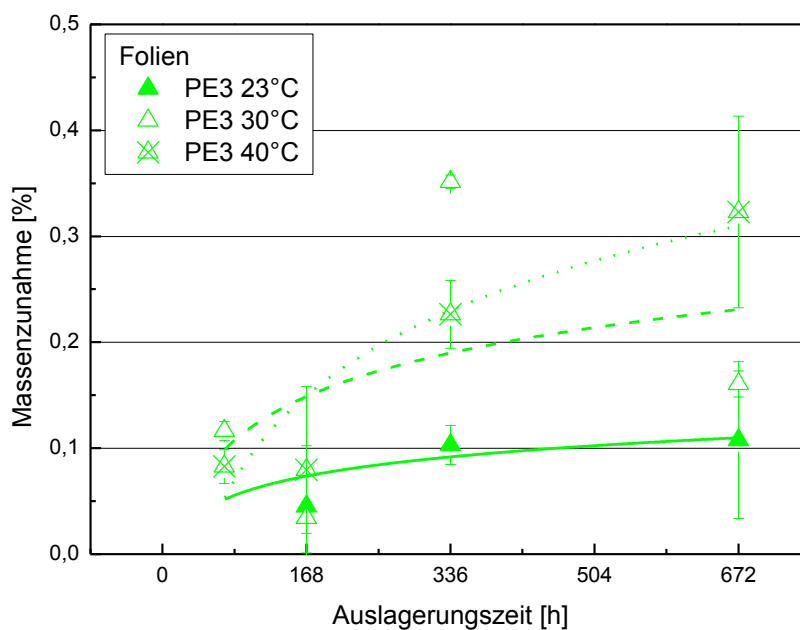


Abb. 2: Prozentuelle Massenzunahme von PE3 als Funktion der Auslagerungszeit für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen.

Zyklische CRB-Versuche an Luft

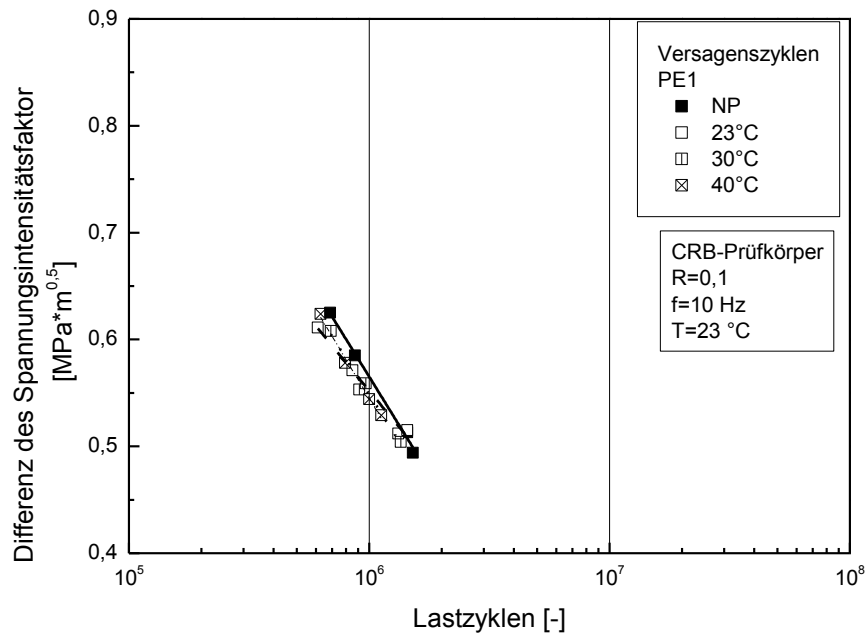


Abb. 3: Versagenszyklen für PE1 als Funktion des Spannungsintensitätsfaktors.

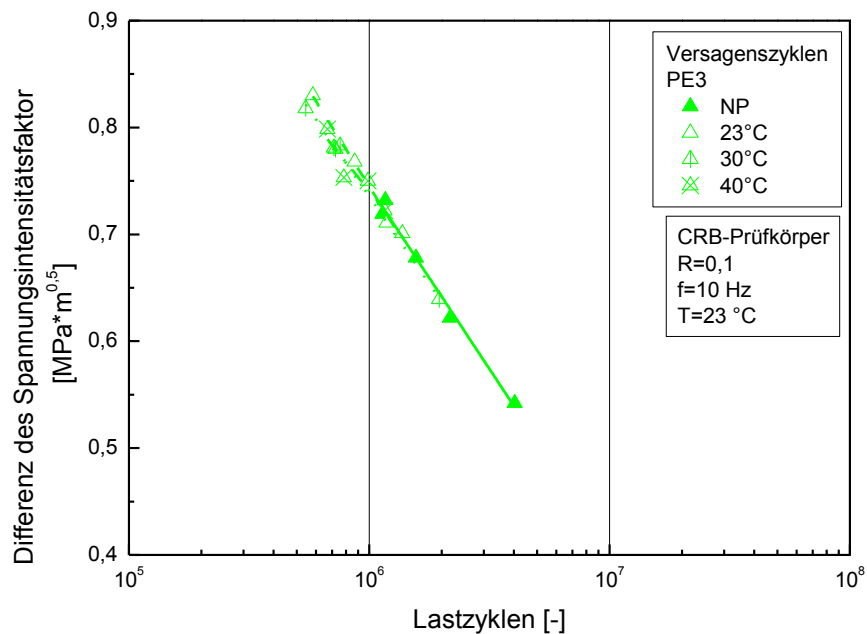


Abb. 4: Versagenszyklen für PE3 als Funktion des Spannungsintensitätsfaktors

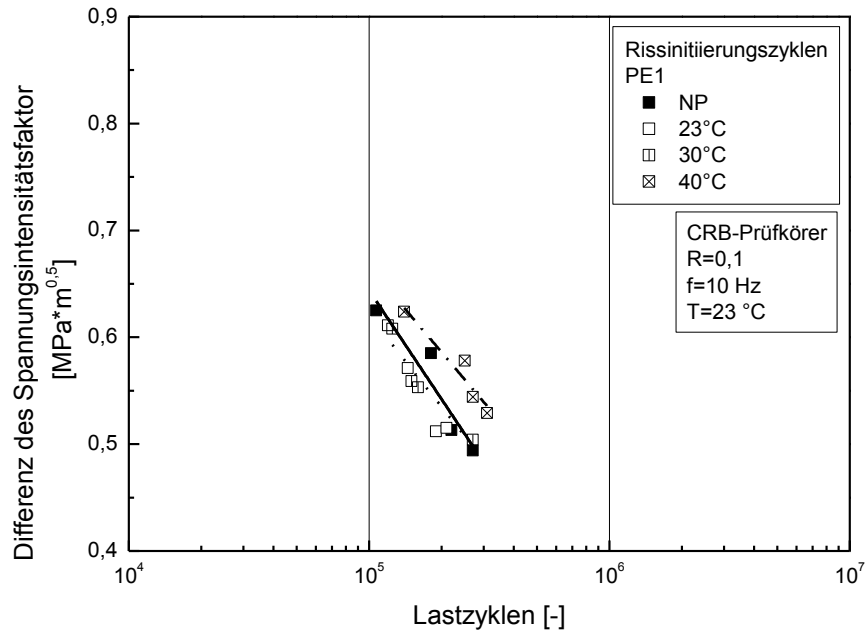


Abb. 5: Rissinitiationszyklen für PE1 als Funktion des Spannungsintensitätsfaktors.

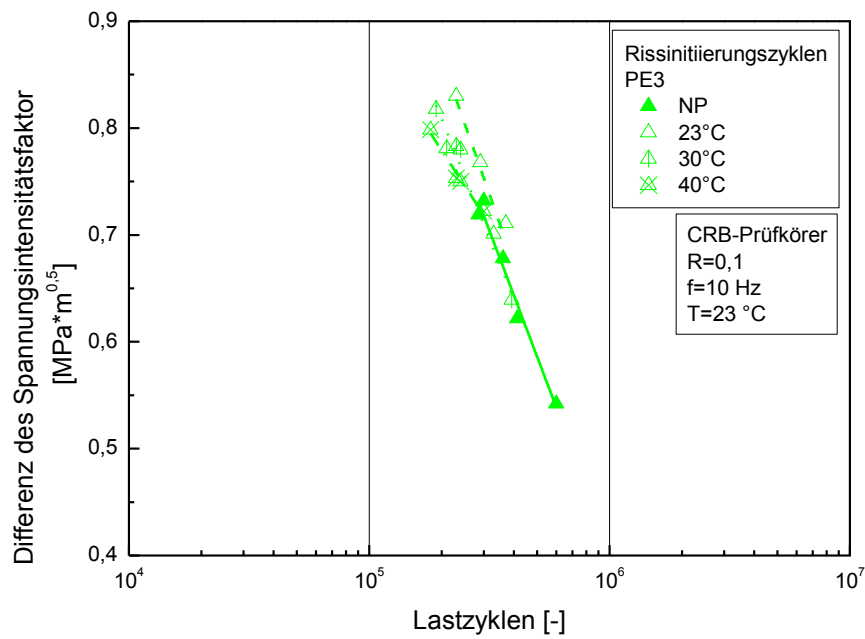


Abb. 6: Rissinitiationszyklen für PE3 als Funktion des Spannungsintensitätsfaktors.

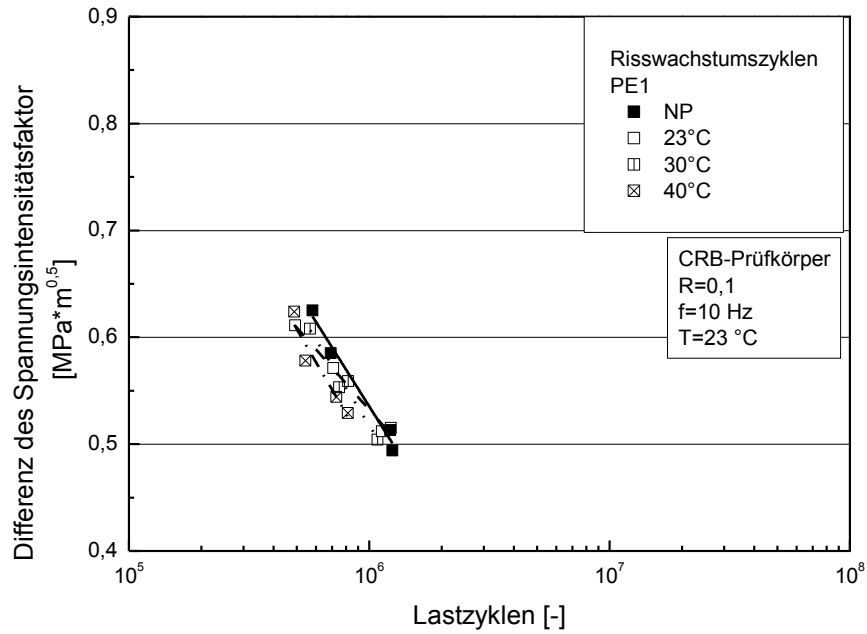


Abb. 7: Risswachstumszyklen für PE1 als Funktion des Spannungsintensitätsfaktors.

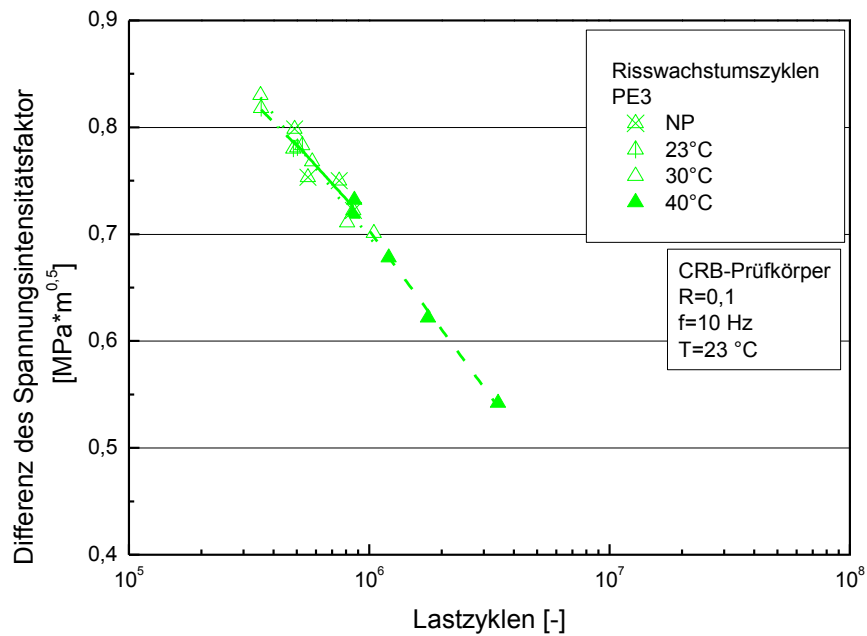


Abb. 8: Risswachstumszyklen für PE3 als Funktion des Spannungsintensitätsfaktors.