

Zusammenfassung

Rohre aus Polypropylen (PP) werden zunehmend im Installationsbereich eingesetzt. Dabei ist aufgrund ihrer besonderen physikalischen Eigenschaften für Warmwasseranwendungen insbesondere der Einsatz der β -nukleierten Variante vorteilhaft. In der Praxis vor Erreichen der Mindestlebensdauer an Rohren aus β -nukleiertem PP aufgetretene Schadensfälle konnten mit den bislang verfügbaren analytischen Möglichkeiten jedoch nicht zufriedenstellend geklärt werden. Insbesondere konnte die Frage nach der morphologischen Struktur und deren Veränderungen während der Gebrauchsdauer nicht hinreichend geklärt werden. Ziel des Forschungsvorhabens war daher die Erarbeitung analytischer Techniken zur orts aufgelösten Analyse der Morphologie von Rohren aus β -nukleiertem PP. Schwerpunktmäßig sollten die Infrarotmikroskopie (μ FTIR) und die Polarisationsmikroskopie (PLM) dergestalt weiterentwickelt werden, dass Korrelationen zwischen dem eingesetzten Material und den Verfahrensparametern der Extrusion einerseits und der Morphologie des PP in der Rohrwandung andererseits ermittelt werden können. In diesem Rahmen sollte auch überprüft werden, inwieweit sich die supramolekulare Struktur des PP als Folge von Alterung verändert und wie sich dies auf die mechanischen Eigenschaften der Rohre auswirkt. Insgesamt sollte ein Beitrag zum besseren Verständnis der Prozess→Struktur→Eigenschaftsbeziehungen insbesondere β -nukleierter Rohre geleistet werden. Dazu wurden zunächst Compounds eines statistischen Ethylen/Propylen-Copolymeren (PP-R) mit unterschiedlicher Nukleierung hergestellt und umfassend charakterisiert. Aus diesen wurden dann unter Variation der Nukleierung und Herstellparameter Rohre extrudiert. Um die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf kommerzielle Systeme abzusichern, wurden auch Rohrmuster aus handelsüblichem Material in die Untersuchungen einbezogen, welche von den Mitgliedern des PA zur Verfügung gestellt wurden. Mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie konnte der für eine effiziente Nukleierung optimale Gehalt an α - und β -Nukleierungsmittel bestimmt werden. Dabei zeigte sich, dass die β -Nukleierung im Hinblick auf die Herstell- und Verarbeitungsparameter wesentlich kritischer als die α -Nukleierung ist. So wurde im Fall der β -Nukleierung eine starke Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften vom Nukleierungsmittelgehalt beobachtet. Die besondere Herausforderung bestand dabei in der Anisotropie des Nukleierungsmittels, welche eine orts aufgelöste Quantifizierung über einen einfachen μ FTIR Line-Scan oder ein Area Map verhindert. Daher wurde eine neuartige Methode basierend auf μ FTIR entwickelt, die es erstmals ermöglicht den Gehalt an Nukleierungsmittel orts aufgelöst und quantitativ zu ermitteln. An Rohren aus β -nukleiertem PP-H konnte die Abhängigkeit des Verhältnisses von β/α -Polymorph von den Abkühlbedingungen gezeigt werden. Die Veränderung der Stabilisierung im hydrostatischen Zeitstand-Innendruckversuch infolge Extraktion und chemischem Verbrauch wurde sowohl mittels μ FTIR als auch durch Messung der oxidativen Induktionszeit (OIT) bestimmt. Darüber hinaus konnte der Einfluss des Temperns und der Langzeitalterung im Zeitstand-Innendruckversuch auf die mechanischen Eigenschaften und die Morphologie β -nukleierter Rohre ermittelt werden. Ein überraschendes Ergebnis ist, dass insbesondere Tempereinflüsse eine Ursache der verbesserten Schlageigenschaften sind. Mit Hilfe einer neuartigen Methode konnte aus Zugversuchen an Rohrsegmenten (NOL-Ring) der Dehnverfestigungsmodul als charakteristischer Kennwert zur Beurteilung der Duktilität bestimmt werden. Mögliche $\beta \rightarrow \alpha$ -Übergänge während der Alterung wurden untersucht. Mit Hilfe der Nukleierungsmittelorientierung konnten mittels μ FTIR $\beta \rightarrow \alpha$ -Übergänge bei mechanischer Beanspruchung detektiert werden.

Die erzielten Ergebnisse können in vielfältiger Art und Weise zur Erhöhung der Wettbewerbsfähigkeit von kmU entlang der Wertschöpfungskette von PP-Rohren beitragen. So können Hersteller von Additiven mit den entwickelten Methoden existierende Produkte weiter verbessern oder neue, effizientere Nukleierungsmittel entwickeln. Rohrhersteller können mit den erarbeiteten Prozess→Struktur→Eigenschaftsbeziehungen ihre Fertigungsparameter entscheidend im Hinblick auf Durchsatz und Qualität verbessern.

Für die beteiligten Forschungsstellen und insgesamt gilt damit:

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
Inhaltsverzeichnis	i
Abkürzungs- und Formelverzeichnis	iii
1. Motivation und Problemstellung	1
2. Untersuchungsmethoden	3
2.1. Bestimmung des Spannungsdehnungsverhaltens.....	3
2.2. Bestimmung der Duktilität	5
2.2.1. Essential Work of Fracture (EWF) Konzept	5
2.2.2. Kerbschlagzähigkeit nach Charpy	6
2.2.3. H50-Wert	6
2.3. Bestimmung der Oxidations-Induktionszeit (OIT)	7
2.4. Differenzkalorimetrie (DSC)	8
2.5. FTIR-Mikroskopie (μ FTIR)	8
2.5.1. Orientierungsmessung	9
2.5.2. Kalibration und Quantifizierung	10
2.6. Polarisationsmikroskopie (PLM)	11
3. Experimentelle Vorgehensweise	14
3.1. Materialauswahl	14
3.2. Voruntersuchungen.....	14
3.2.1. Einfluss der Herstellbedingungen.....	14
3.2.2. Einfluss der Nukleierung	21
3.3. Herstellung von Rohren.....	30
4. Charakterisierung der ungealterten Rohre	32
4.1. Gütesicherung.....	32
4.2. Spannungs-Dehnungsverhalten	33
4.3. Verhalten unter Schlagbeanspruchung	35
4.4. Stabilisierung	36
4.5. Morphologie	38
4.6. Zusammenfassung der Untersuchungen an ungealterten Rohren	45

5. Charakterisierung der gealterten Rohre	46
5.1. Alterung der Rohre im Zeitstand-Innendruckversuch (ZIV).....	46
5.2. Spannungs-Dehnungsverhalten	48
5.3. Verhalten unter Schlagbeanspruchung	50
5.4. Stabilisierung	52
5.5. Morphologie	59
5.6. Zusammenfassung der Untersuchungen an gealterten Rohren und Korrelation der Ergebnisse.....	65
6. Zusammenfassung der Ergebnisse und kmU-Relevanz	67
7. Umsetzung der erzielten Forschungsergebnisse	69
7.1. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft.....	69
7.2. Angaben zur Finanzierbarkeit der industriellen Umsetzung.....	71
8. Literaturverzeichnis	72
9. Anhang	75
Alterungsabhängiges Spannungs-Dehnungsverhalten	75

Abkürzungs- und Formelverzeichnis

$\langle G_{p, \text{tech}} \rangle$	technischer Dehnverfestigungsmodul
$\langle G_p \rangle$	Dehnverfestigungsmodul (engl.: strain hardening modulus)
μFTIR	μ <u>F</u> ourier <u>T</u> ransform <u>I</u> nfra <u>R</u> ed
A	gemessene Absorption
ACS	<u>A</u> merican <u>C</u> hemical <u>S</u> ociety
AK	<u>A</u> rbeits <u>k</u> reis
ATR	<u>a</u> bgeschwächte <u>T</u> otal <u>r</u> eflektion
CORSA	<u>C</u> ost <u>E</u> ffective, <u>R</u> eliable and <u>S</u> afe <u>A</u> cid Management at European Pickling Plants
c_p	spezifische Wärmekapazität
DDEN-T	<u>D</u> eeply <u>D</u> ouble- <u>E</u> dge <u>N</u> otched <u>T</u> ensile
d_{MW}	mittlerer Außendurchmesser
DSC	<u>D</u> ifferential <u>S</u> canning <u>C</u> alorimetry
E-Modul	<u>E</u> lastizitätsmodul
EFW	<u>E</u> ssential <u>W</u> ork of <u>F</u> racture
GfKorr	<u>G</u> esellschaft für <u>K</u> orrosionsschutz e. V.
GPC	<u>G</u> elpermeations <u>c</u> hromatographie
iPP	<u>i</u> sotaktische <u>P</u> olypropylen
IR	<u>I</u> nfra <u>r</u> ot
kmU	<u>k</u> leine und <u>m</u> ittlere <u>U</u> nternehmen
l	Ligamentlänge
MD	Extrusionsrichtung
m_D	Massedurchsatz
ND	Normale zur Extrusionsrichtung
NOL	<u>N</u> aval <u>O</u> rdnance <u>L</u> aboratory
OIT	Oxidations-Induktionszeit (engl.: <u>O</u> xidation <u>I</u> nduction <u>T</u> ime)
p	Innendruck
PA	<u>P</u> rojektbegleitender <u>A</u> usschuss
PLM	<u>P</u> olarisations <u>m</u> ikroskopie
PP	<u>P</u> olypropylen

PP-H	<u>P</u> olypropylen- <u>H</u> omopolymer
PP-R	<u>P</u> olypropylen- <u>R</u> andom-Copolymer
SDR	Durchmesser zu Wanddickenverhältnis (engl.: <u>s</u> tandard <u>d</u> imension <u>r</u> atio)
s_{\min}	minimale Rohrwandstärke
t	Probendicke
TD	Transversale zur Extrusionsrichtung
T_m	Schmelztemperatur
T_{WZ}	Werkzeugtemperatur
WAXS	Weitwinkel-Röntgenstreuung
W_e	innere Brucharbeit
w_e	spezifische wahre (=innere) Brucharbeit
W_f	gesamte dissipierte Brucharbeit
w_f	spezifische Brucharbeit
W_p	Arbeit zur plastischen Verformung außerhalb der Bruchzone
w_p	spezifische plastische Verformungsarbeit
ZIV	<u>Z</u> eitstand- <u>I</u> nnendruck <u>v</u> ersuch
α	monokline Kristallmodifikation
β	Formfaktor
β	hexagonale Kristallmodifikation
β PP-H	β -nukleiertes Polypropylen-Homopolymer
β PP-R	β -nukleiertes Polypropylen-Random-Copolymer
γ	trikline Kristallmodifikation
σ	Spannung bzw. Umfangsspannung
σ_w	wahre Spannung

1. Motivation und Problemstellung

Rohre aus Polypropylen (PP) besitzen im Vergleich zu traditionellen Werkstoffen wie Metall oder Keramik eine geringere Wärmeleitfähigkeit und ein geringeres Gewicht. Das daraus resultierende gute Kosten-Nutzenverhältnis hat seit den 1970er Jahren zu einem vermehrten Einsatz im Installationsbereich geführt. Von großer Bedeutung ist dabei insbesondere der Sektor der Warmwasser-Hausinstallationen in dem PP einen Marktanteil von ca. 50 % besitzt [Löc03, Bos00].

Grundsätzlich können die PP-Rohrwerkstoffe in das Homopolymere, PP-H, sowie das Copolymere PP-R, das statistisch (engl.: random) verteilte Ethylenanteile in den Polymerketten enthält, eingeteilt werden. Die Kristallisation des PP erfolgt in verschiedenen Polymorphen. Bevorzugt entsteht dabei die thermisch stabile monokline α -Modifikation; lediglich unter bestimmten Randbedingungen oder durch die Zugabe von Nukleierungsmitteln sind auch größere Anteile der meta-stabilen hexagonalen β -Modifikation und der triklinen γ -Modifikation anzutreffen [Vol11, KRBG02, NC60, Sal96]. Eine wichtige Innovation im Bereich der PP-Rohrwerkstoffe war daher die Markteinführung von β -nukleierten Materialvarianten anfang der 1990er Jahre [GLR+06]. Üblicherweise wird davon ausgegangen, dass die β -Modifikation gegenüber der α -Modifikation eine bessere Kerbschlagzähigkeit aufweist [KPS97]. Dadurch wird es möglich einerseits Rohre mit geringeren Wandstärken bei identischer Innendruckfestigkeit zu fertigen, was gleichzeitig eine Materialersparnis zur Folge hat. Gleichzeitig kann die Fertigungsgeschwindigkeit in der Extrusion (bei gleichem Massedurchsatz) erhöht werden. Andererseits sind bei identischen Abmaßen höhere Umfangsspannungen zulässig. Bei der Überarbeitung der PP-Rohrnormen DIN EN ISO 8077 und 8078 wurde dem Rechnung getragen und die Werkstoffklasse PP-RCT für β -nukleierte PP-R Rohre eingeführt.

In der Praxis sind allerdings einige Schadensfälle an Installationen aus PP vor Erreichen der Mindestlebensdauer aufgetreten und haben zu teilweise kostspieligen Folgeschäden geführt (bspw. [Sei12, Höf12]). Ein sicherer Nachweis der Versagensgründe erwies sich mit den existierenden analytischen Techniken als unmöglich, da die Zusammenhänge zwischen den Herstellbedingungen, der daraus resultierenden morphologischen Struktur sowie dem Langzeit- bzw. Alterungsverhalten nicht verfügbar waren. Insbesondere fehlen systematische Kenntnisse zu Veränderungen der morphologischen Struktur und der Alterung im Zeitstand-Innendruckversuch. Ein Grund dafür ist, dass die Verteilung der morphologischen Parameter des PP, d. h. des Grades der Kristallinität und des Anteils der Polymorphen, in der Wandung der PP-Rohre anisotrop ist, wie im IGF-FV.-Nr. 14793 N erstmals gezeigt werden konnte [BGK+08, WBG+07]. Darüber hinaus gehende Untersuchungen an extrudierten Bauteilen sind bislang kaum bekannt. Neben dem Grundpolymer sowie den verschiedenen Zuschlagstoffen kommen auch die Herstellparameter bei der Extrusion als weitere mögliche Einflussfaktoren in Betracht. Zur orts aufgelösten Analyse der morphologischen Struktur werden Proben bislang mechanisch entnommen (Mikrotomschnitte) und anschließend mit Hilfe verschiedener analytischer Techniken charakterisiert [ZJG+96]. Nachteilig sind dabei zum einen der enorme präparative Aufwand und zum anderen die auf die Schnittdicke beschränkte Ortsauflösung.

Ziel des Forschungsvorhabens war daher die (Weiter-)Entwicklung der IR- und Polarisationsmikroskopie im Hinblick auf eine orts aufgelöste Charakterisierung der morphologischen Struktur in der Wandung von PP-Rohren. Diese sollte anschließend genutzt werden, um die Auswirkungen der Herstellparameter sowie der Zusammensetzung des verwendeten Compounds, insbesondere bei der Verwendung von Nukleierungsmitteln, exemplarisch zu untersuchen. Es sollte überprüft werden inwieweit die morphologischen Parameter der Rohrwandung mit den mechanischen Eigenschaften der Rohre korrelieren. Abschließend sollten auch die besonders praxisrelevanten alterungsbedingten Eigenschaftsänderungen im Hinblick auf morphologische Veränderungen sowie das mechanische Verhalten durch definierte Alterung von Rohrabschnitten im Zeitstand-Innendruckversuch mit regelmäßigen Entnahmen betrachtet werden. Ein Schwerpunkt lag dabei auf möglichen $\beta \rightarrow \alpha$ -Übergängen und mechanischer Beanspruchung. Damit soll ein innovativer Beitrag zum besseren Verständnis der Prozess \rightarrow Struktur \rightarrow Eigenschaftsbeziehungen geleistet werden.

2. Untersuchungsmethoden

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden verschiedene Untersuchungsmethoden eingesetzt, deren Grundlagen sowie verwendete Prüfparameter in den nachfolgenden Unterkapiteln dargestellt werden.

2.1. Bestimmung des Spannungsdehnungsverhaltens

Das Spannungs-Dehnungsverhalten wurde anhand von Zugversuchen ermittelt. Die Untersuchungen erfolgten auf einer Universalprüfmaschine vom Typ Z 010 der Fa. Zwick / Roell (Ulm). Eine Übersicht der dabei eingesetzten Probekörpertypen und Prüfbedingungen bietet die Tabelle 2.1. Alle Probekörper wurden vor ihrer Prüfung unter Normklimabedingungen gelagert.

Tabelle 2.1: Probekörper und Prüfparameter der Zugversuche

	gepresste Platten	spritzgegossene Platten	extrudierte Rohre	
Probekörpergeometrie	Typ 1B DIN EN ISO 527	Typ 1B DIN EN ISO 527	Typ 2 DIN EN ISO 6258	NOL-Ring [RRS+08]
Probekörperherstellung	fräsen	fräsen	sägen + stanzen	schneiden + fräsen
Prüftemperatur	23 °C	23 °C	23 °C	80 °C
Prüfgeschwindigkeit	50 mm/min	50 mm/min	50 mm/min	20 mm/min

Die Zugversuche an den aus gepressten und spritzgegossenen Platten präparierten Zugstäben wurden mit den angegebenen Prüfparametern in Anlehnung an DIN EN ISO 527 vorgenommen. Zur Prüfung der Rohre kamen zwei verschiedene Verfahren zum Einsatz: Im ungealterten Zustand war eine Charakterisierung bei Raumtemperatur mit einer Prüfgeschwindigkeit von 50 mm/min nach DIN EN ISO 6258 möglich. Bei den im Zeitstand-Innendruckversuch gealterten Rohren (vgl. Kapitel 5.1) standen je Alterungszustand und Rohrcharge für alle durchzuführenden Versuche nur ca. 40 cm Rohr zur Verfügung. Neben der begrenzten Materialverfügbarkeit erwies sich insbesondere die Probenpräparation der teilversprödeten Rohrsegmente mittels Stanzen als kritisch. Daher wurden alternativ sogenannte NOL-Ring-Probekörper [RRS+08] verwendet, die nachfolgend dargestellt sind (Abbildung 2.1).

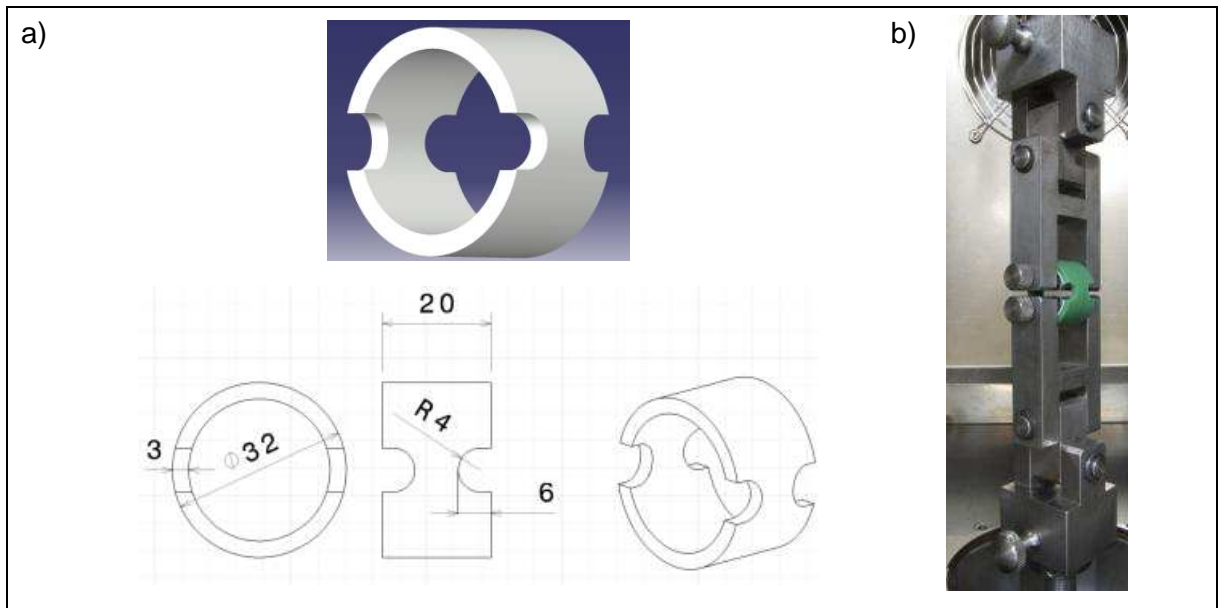


Abbildung 2.1: a) Probekörpergeometrie und b) Prüfaufbau bei Zugversuchen an NOL-Ring-Probekörpern

Zur Herstellung der NOL-Ring-Probekörper werden zunächst mit Hilfe eines Rohrschneiders 20 mm breite Rohrsegmente erzeugt. Vorteilhaft ist bei dieser Vorgehensweise die geringe mechanische und thermische Beanspruchung. Die gegenüberliegenden Verjüngungen werden anschließend eingefräst, wobei Drehzahl und Vorschubgeschwindigkeit so gewählt wurden, dass der (alterungsbedingte) Materialzustand nicht durch die Probenpräparation verfälscht wird. Die Einspannung und damit auch Kräfteinleitung erfolgt mit Hilfe von zwei innenliegenden Halbschalen (wie in ASTM D 2290 beschrieben), die über eine Bolzenhalterung mit den Traversen der Zugprüfmaschine verbunden sind.

Als geeignete Prüfparameter wurden eine Temperatur von 80 °C in Kombination mit einer Traversengeschwindigkeit von 20 mm/min ermittelt. Sie führen auch im gealterten Zustand qualitativ zu einem Materialverhalten wie nachfolgend dargestellt (Abbildung 2.2).

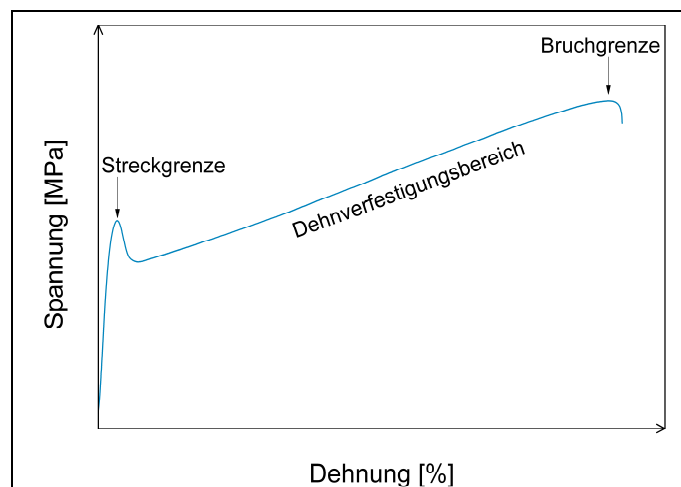


Abbildung 2.2: Spannungs-Dehnungsverhalten bei Zugversuchen an NOL-Ring-Probekörpern

Dies erlaubt sowohl eine Quantifizierung der Streck- (Streckspannung und -dehnung) und Bruchgrenze (Bruchspannung und -dehnung). Darüber hinaus kann die Steigung im linearen

Bereich vor der Bruchgrenze ausgewertet werden. In Anlehnung an das Vorgehen zur Bestimmung des sogenannten Dehnverfestigungsmoduls $\langle G_p \rangle$ (engl.: strain hardening modulus), wurde dazu zunächst die Spannung σ über dem Verstreckgrad aufgetragen. Abweichend von [HKD12, Hav10, MDM+08, KTS+05] wurde jedoch die technische Spannung σ anstelle der wahren Spannung σ_w verwendet, da durch die Verwendung von NOL-Ring-Probekörpern die Annahme von Volumenkonstanz bei der Umrechnung von technischer in wahre Spannung nicht zulässig ist. Der ermittelte Modul, der per definitionem der Steigung im linearen Bereich der Spannungs-Verstreckgrad-Kurve entspricht, wird daher als technischer Dehnverfestigungsmodul $\langle G_{p, \text{tech}} \rangle$ bezeichnet. Ein ähnliches Vorgehen wurde auch von Cheng et. al. [CPP08] zur Charakterisierung von Rohren gewählt. Die ermittelten Werte liegen zwar in anderen Größenordnungen als der Dehnverfestigungsmodul $\langle G_p \rangle$, die Ableitung vergleichender Aussagen bzgl. der Änderung des Materialverhaltens erscheint jedoch legitim, sofern identische Probekörpergeometrien und Prüfparameter verwendet werden. Es wird davon ausgegangen, dass $\langle G_{p, \text{tech}} \rangle$ analog zu $\langle G_p \rangle$ die Zähigkeit des Werkstoffs charakterisiert.

2.2. Bestimmung der Duktilität

2.2.1. Essential Work of Fracture (EWF) Konzept

Die Essential Work of Fracture (EWF) Methode [Bro68] ist ein Konzept zur Charakterisierung des duktilen Werkstoffverhaltens. Ausgangspunkt ist die Betrachtung eines ebenen Spannungszustandes, der eine Zerlegung der gesamten dissipierten Brucharbeit W_f in zwei Anteile bei elastisch-plastischem Bruchverhalten erlaubt.

$$W_f = W_e + W_p$$

Gleichung 2.1

Die innere Brucharbeit W_e bezeichnet denjenigen Anteil, der für den eigentlichen Bruchprozess notwendig ist. Im Unterschied dazu beschreibt W_p die plastische Verformung außerhalb der Bruchzone. Bei der experimentellen Untersuchung werden sogenannte Deeply Double-Edge Notched Tensile (DDEN-T) Probekörper wie nachfolgend abgebildet (Abbildung 2.3a) verwendet.

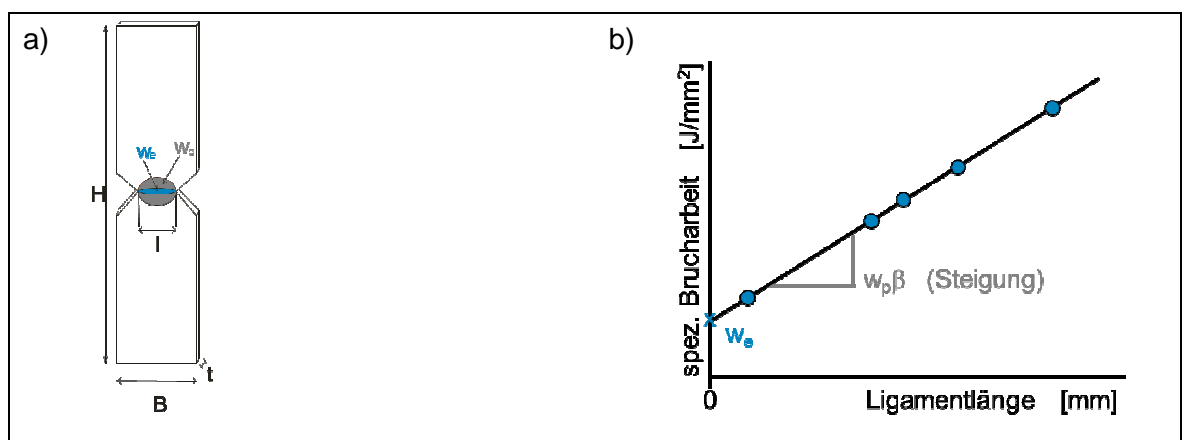


Abbildung 2.3: a) DDEN-T Probekörper und b) Prinzip der EWF-Methode

Mit der Probendicke t und der Ligamentlänge l sowie dem Formfaktor β , der die Gestalt der plastischen Zone beschreibt, lässt sich Gleichung 2.1 schreiben als:

$$W_f = w_e l t + w_p \beta l^2 t \quad \text{Gleichung 2.2}$$

Durch Division mit dem Probenquerschnitt $l t$ erhält man die spezifische Brucharbeit w_f .

$$w_f = \frac{W_f}{l t} = w_e + w_p \beta l \quad \text{Gleichung 2.3}$$

Die spezifische wahre Brucharbeit w_e lässt sich an Probekörpern, welche sich nur in ihrer Ligamentlänge unterscheiden, unter Verwendung identischer Versuchsbedingungen ermitteln. Aus der Auftragung der spezifischen Brucharbeit über der Ligamentlänge ergibt sich w_e durch Extrapolation auf die Ligamentlänge $l = 0$ (vgl. Abbildung 2.3b), da im Fall des ebenen Spannungszustands w_f linear von l abhängt.

w_e ist dabei eine Materialkonstante und folglich von der Probengeometrie unabhängig. Als Maß für das charakteristische Verformungsverhalten kann der Anteil der zu leistenden plastischen Verformungsarbeit βw_p , d. h. die Steigung der Geraden, herangezogen werden. Die Zugversuche wurden mit einer Universalprüfmaschine vom Typ Z 010 der Fa. Zwick / Roell (Ulm) bei Raumtemperatur mit einer Beanspruchungsgeschwindigkeit von 10 mm/min jeweils als Doppelbestimmung für alle Ligamentlängen durchgeführt.

2.2.2. Kerbschlagzähigkeit nach Charpy

Zur Ermittlung der Kerbschlagzähigkeit nach Charpy wurden Kerbschlagbiegeprüfungen nach DIN EN ISO 179-1 an Probekörpern aus gepressten und spritzgegossenen Platten auf einem Pendelschlagwerk vom Typ Z 5102 der Fa. Zwick / Roell (Ulm) durchgeführt. Die Prüfungen erfolgten edgewise in Normklima mit 2 bzw. 4 J-Schlagpendeln.

2.2.3. H50-Wert

Die Widerstandsfähigkeit von Rohren gegenüber äußerer Schlagbeanspruchung kann durch den H50-Wert charakterisiert werden, dessen Ermittlung in DIN EN 1411 genormt ist. Der H50-Wert bezeichnet diejenige Fallhöhe eines Fallhammers mit festgelegtem Gewicht, bei der 50 % der Probekörper einer Rohrcharge versagen. Die Versuche im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden an zuvor auf 0 °C temperierten 200 mm langen Rohrabschnitten bei Raumtemperatur durchgeführt. Abweichend von der Norm wurde das Gewicht des Fallhammers nicht angepasst. Vielmehr wurden alle kommerziellen und selbst hergestellten PP-R Rohrchargen jeweils mit identischen Gewichten beansprucht. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass ein direkter quantitativer Vergleich zwischen den H50-Werten verschiedener Rohrchargen möglich ist. Lediglich für die selbst hergestellte Rohrcharge der Dimension 50 SDR 5 (26-XX) war aufgrund der größeren Wandstärke von 10 mm im Vergleich zu 3 mm bei 32 SDR 11 (20-XX bis 25-XX) ein schwererer Fallhammer notwendig.

2.3. Bestimmung der Oxidations-Induktionszeit (OIT)

Das Vorgehen zur Bestimmung der Oxidations-Induktionszeit (OIT, engl.: Oxidation Induction Time) ist bspw. in DIN EN 728 genormt. Die OIT ist ein Maß für den Stabilisierungszustand und die thermische Stabilität von Polyolefinen. Zu deren Bestimmung wird die Probe in einem Kalorimeter zunächst mit einer konstanten Aufheizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre auf die Prüftemperatur im Bereich von ca. 200 °C gebracht. Nach einer isothermen Haltephase wird auf eine reine Sauerstoffatmosphäre umgeschaltet, und die Zeitmessung für die OIT beginnt. Der Wärmestrom ergibt dann typischerweise einen Kurvenverlauf wie er in Abbildung 2.4 wiedergegeben ist. Der Schnittpunkt von verlängerter Basislinie und verlängerter Tangente der Exothermen wird als OIT bezeichnet.

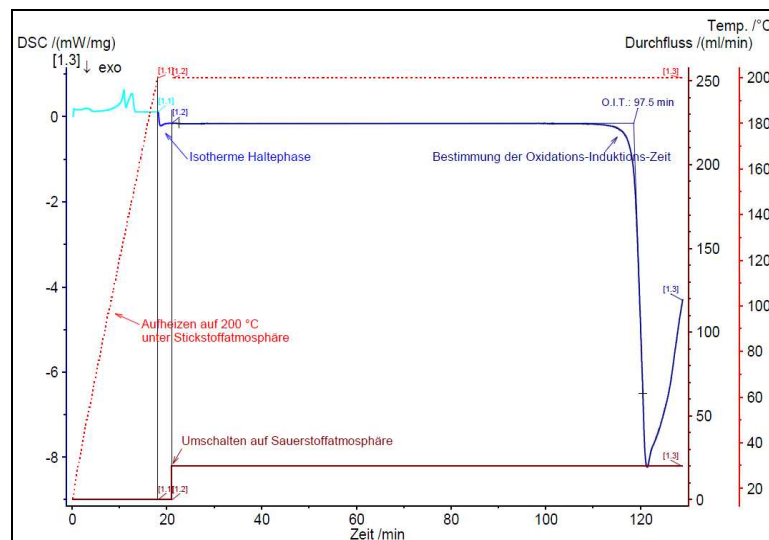


Abbildung 2.4: Verlauf von Sauerstoff (dunkelrot), Temperatur (rot) und Wärmestrom (blau) während einer OIT-Messung von kommerziellem β PP-R (31-XX, Rohrwandmitte)

Die Aussagekraft der OIT-Messungen ist immer von der Art der eingesetzten Additive abhängig. So sind bspw. phenolische Langzeitstabilisatoren, im Gegensatz zu sterisch-gehinderten Aminen (HALS-Stabilisatoren), gut charakterisierbar [PDT93] und es existiert eine direkte Proportionalität zwischen der OIT und dem Gehalt des Stabilisators. Für die selbst compoundingen PP-R Werkstoffe wurde daher ein Grundpolymer mit einem phenolischen Stabilisatorpaket ausgewählt.

Die Messungen im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurden auf einer DSC 204F1 Phoenix der Firma Netzsch (Selb) jeweils bei 200 °C in Doppelbestimmung durchgeführt. Zur orts aufgelösten Charakterisierung der Stabilisierung von Rohren wird aus diesen zunächst mit Hilfe eines Kernlochbohrers ein Zylinder entnommen, dessen Durchmesser ($d = 5$ mm) dem des Probenriegels für die OIT-Messung entspricht. Anschließend wurden Mikrotomschnitte mit einer Dicke von 200 μm mittels Rotationsmikrotom RM2255 der Fa. Leica (Wetzlar) erzeugt. Dabei wurden jeweils 5 Schnitte gleichmäßig über die Rohrwand verteilt.

2.4. Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Differenzkalorimetrie (DSC) ist ein etabliertes Verfahren zur Charakterisierung der thermischen Eigenschaften von Werkstoffen. Dabei wird der Wärmefluss zwischen der Probe und einer Referenz während eines definierten Temperaturwechselprogramms ausgewertet. Aus der Messkurve können Schmelz-, Kristallisations- und die Glasübergangstemperatur bestimmen werden [Sch09]. Da sich die Schmelzpunkte verschiedener Kristallmodifikationen unterscheiden, ermöglicht die thermische Analyse von isotaktischem Polypropylen (iPP) die Unterscheidung und Quantifizierung der α - und β -Modifikation sowie die Bestimmung des Kristallinitätsgrades [WZC+10].

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden Untersuchungen an 200-300 μm dicken Mikrotomschnitten und an Granulaten durchgeführt. Die Messungen erfolgten auf einer DSC 822E der Fa. Mettler Toledo (Gießen) sowie einer DSC 204F1 Phoenix der Firma Netzsch (Selb). Alle Proben wurden mit einer konstanten Aufheizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre in Temperaturbereichen von Raumtemperatur bis maximal 230 °C geprüft. Zur Bestimmung des Kristallinitätsgrades und das β/α -Verhältnis wurde der erste Heizzyklus ausgewertet.

2.5. FTIR-Mikroskopie (μFTIR)

Die Infrarot-Mikroskopie (IR-Mikroskopie) bietet im Vergleich zur herkömmlichen FTIR-Spektroskopie die Möglichkeit, sowohl die räumliche Verteilung der chemischen Zusammensetzung als auch morphologische Parameter wie z. B. den Kristallinitätsgrad, d. h. das Verhältnis von kristalliner zu amorpher Phase, und die Orientierung der Polymerketten zu bestimmen [BPJ+04, EMG04, WGB+07].

Die IR-mikroskopische Untersuchung erfolgt mit Hilfe eines motorgetriebenen XY-Tisches, indem die Probe entlang einer vorgegebenen Linie, dem sog. Line-Scan, abgerastert wird. Folglich erhält man zu jedem Messpunkt auf dieser Linie ein IR-Spektrum und kann somit, neben der Intensitätsverteilung der interessierenden Bande, auch einen farbcodierten Konturplot (Area Map) erstellen. Die Messungen können im Transmissions-, Reflektions- oder abgeschwächten Totalreflektionsmodus (ATR) durchgeführt werden. Für die Analyse im Transmissionsmodus wird ein Mikrotomschnitt der Probe in einem Probenhalter fixiert und die Probe durchstrahlt. Die Schnittdicke der Proben beträgt je nach Fragestellung 100 bis 200 μm .

Im IR-Spektrum des PP (Abbildung 2.5) erkennt man intensive Banden der C-C-Streckschwingungen bei 998 und 974 cm^{-1} . Bei 1742 cm^{-1} zeigt sich eine Carbonylbande die dem phenolischen Langzeitstabilisator zugeordnet werden kann [JK79]. Die Esterbande bei 1559 cm^{-1} und die Amidbande bei 1628 cm^{-1} stammen von den beiden Nukleierungsmitteln. Eine Fehlerquelle bei der Integration kann eine Überlagerung zweier nahe liegender Banden sein. Dem wurde versucht entgegenzuwirken, indem nur diejenige Hälfte der Bande integriert wurde, deren Ende die geringere Extinktion aufweist.

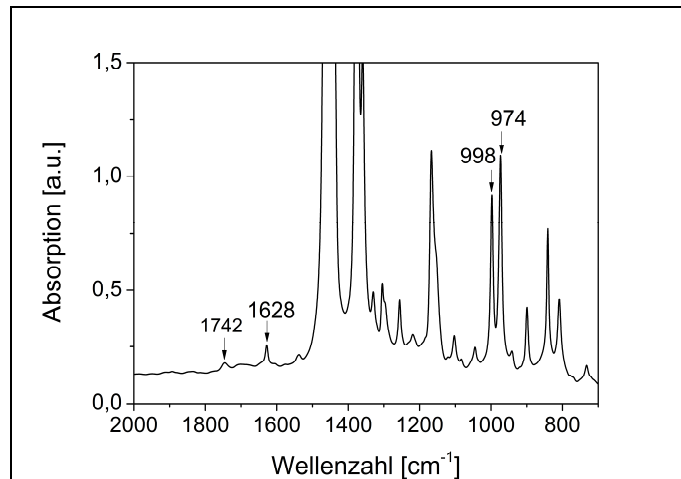


Abbildung 2.5: Ausschnitt aus dem IR Spektrum von β nukleiertem PP-R

Die zur Auswertung verwendeten Banden des PP und zugegebener Additive sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Die Untersuchung von PP-Rohren mittels der FTIR-Mikroskopie ermöglicht eine Profilierung hinsichtlich Morphologie oder Additivgehalt von der Rohinnenwand zur Rohraußenwand. [BGK+08].

Tabelle 2.2: Ausgewählte Schwingungsbanden im IR-Spektrum

Parameter	Schwingungsmodus	Bande [cm^{-1}]	Funktionelle Gruppe
Kristallinität	CH ₃ rock C-C stretch	998	
Antioxidant	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1747	Ester
β -Nukleierungsmittel	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1628	Amid
α -Nukleierungsmittel	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1559	Carboxylat
Referenzbande	CH ₃ rock C-C stretch	974	

2.5.1. Orientierungsmessung

Die Beweglichkeit von Molekülen in Festkörpern ist stark eingeschränkt. Dadurch ist der Übergangsdipolmoment nicht mehr frei beweglich, wie es bei Flüssigkeiten oder Gasen der Fall wäre. Die Absorption von infrarotem (IR)-Licht hängt von der Richtung des Übergangsdipolmomentes und der Polarisation des eingestrahnten elektrischen Feldvektors ab. Zeigt ein Material ein richtungsabhängiges Absorptionsverhalten bezüglich seiner optischen Achsen spricht man von Dichroismus. Bei dichroitischen Materialien wie z. B. verrecktem PP hängt demnach die Absorption von linear polarisiertem IR-Licht durch funktionelle Gruppen von deren Orientierung in der Polymermatrix ab [Kis83]. Ein neu entwickeltes Modell ermöglicht es, durch IR-Mikroskopie unter linear polarisiertem IR-Licht die orts aufgelöste dreidimensionale Orientierung bezüglich vordefinierter Bauteilachsen zu bestimmen [Bru10]. Auch geringe, extrusionsbedingte Orientierungen in verschiedenen Arealen eines Bauteils bzw. Halbzeugs lassen sich so erfassen. Für die dreidimensionale Orientierungsmessung wird ein selbstdefiniertes Koordinatensystem verwendet. Als Koordinatenachsen wählt man z. B. die Extrusionsrichtung (MD), sowie

die dazugehörige Normale (ND) und Transversale (TD). Abbildung 2.6 zeigt die Darstellung der Achsen am Beispiel eines Rohres.

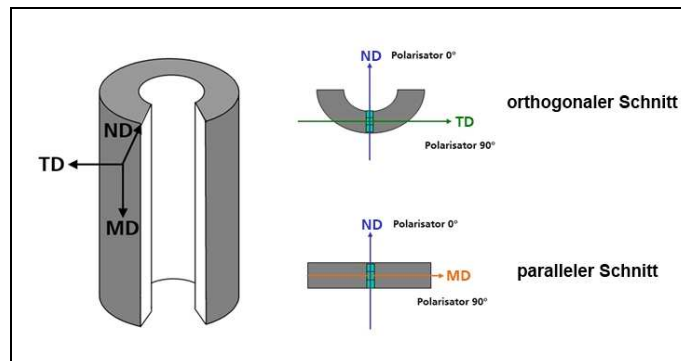


Abbildung 2.6: Darstellung der Orientierungsachsen eines Rohres in Extrusionsrichtung (MD) sowie die dazugehörige Normale (ND) und Transversale (TD)

Zur Messung werden zwei orthogonal zueinander entnommene Mikrotomschnitte präparierte Mikrotomschnitte, parallel respektive senkrecht zur Extrusionsrichtung, untersucht. Je Mikrotomschnitt werden zwei Messungen mit linear polarisierter IR-Strahlung, die jeweils eine senkrecht zueinander stehende Polarisation aufweisen, durchgeführt. Die resultierenden Absorptionen können direkt zur Bestimmung der Orientierung herangezogen werden. Für ein vereinfachtes Modell ergibt sich Gleichung 2.4:

$$A_{MD} + A_{TD} + A_{ND} = \text{const.} \quad \text{Gleichung 2.4}$$

A ist die gemessene Absorption; die Indices geben die Koordinatenbezeichnung an. Unter der Annahme, dass die Summe der Absorptionen konstant ist, kann über die Einzelabsorptionen die dreidimensionale Orientierung bestimmt werden.

2.5.2. Kalibration und Quantifizierung

Zurzeit wird die IR-Mikroskopie in der Routineanalytik vor allem zur qualitativen Bestimmung von Fremdkörpern eingesetzt. Auch eine quantitative Analyse ist möglich, die vor allem von der Probenpräparation, z. B. der Dicke des Mikrotomschnittes sowie von den Messbedingungen, wie z. B. der Apparaturöffnung oder der Anzahl der Scans pro Spektrum, abhängt [GBW09]. Weiterhin müssen über den gesamten Zeitraum der Messung konstante Messbedingungen gewährleistet sein.

Zur Kalibrierung von Additiven müssen Compounds des PP mit präzise definierten Anteilen des Additivs für den in Rohren typischerweise verwendeten Konzentrationsbereich hergestellt werden. Für den phenolischen Langzeitstabilisator konnte auf vorhandene Standards zurückgegriffen werden (aus dem IGF-FV Nr. 14973 N).

Dichroitische Additive zeigen eine starke Richtungsabhängigkeit der Absorption von linear polarisiertem infrarotem Licht. Dies macht sich besonders bei hoch orientierten Additiven bemerkbar. Abbildung 2.7 zeigt einen Ausschnitt des IR-Spektrums von β -nukleiertem PP, der die richtungsabhängige Absorption der Bande bei 1628 cm^{-1} verdeutlicht. Im Gegensatz zur Carbonylbande bei 1747 cm^{-1} zeigt die Bande bei 1628 cm^{-1} eine extreme Abhängigkeit der Absorption von der Schnitttrichtung.

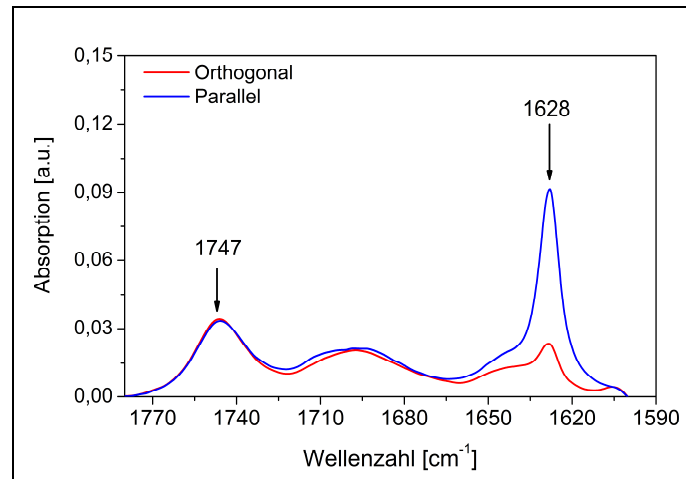


Abbildung 2.7.: Ausschnitt des IR-Spektrums im Bereich der Additivabsorption in Abhängigkeit von der Schnitttrichtung

Diese konnte mit Hilfe einer neu entwickelten Methode zur Orientierungsmessung ebenfalls quantifiziert werden. Dabei wird das vereinfachte Modell aus Gleichung 2.4 wie folgt erweitert:

$$A_{MD} + A_{TD} + A_{ND} = \text{const.} \sim \text{Gehalt}$$

Gleichung 2.5

Aus A_{MD} , A_{ND} und A_{TD} wird der Summenparameter $\sum A_{1628}$ berechnet, der proportional zum Nukleierungsmittelgehalt ist. Um eine möglichst homogene Nukleierungsmittelverteilung zu erreichen, wurden mit einem Mikroextruder MICRO 5 der Fa. DSM (Geleen) kleine Stäbe mit unterschiedlichem Nukleierungsmittelgehalt hergestellt.

2.6. Polarisationsmikroskopie (PLM)

Ein Polarisationsmikroskop unterscheidet sich von einem herkömmlichen Durchlichtmikroskop durch zusätzliche Filter: Den Polarisator und den Analysator. Natürliches Licht ist weitgehend unpolarisiert, d. h. die elektromagnetischen Wellen breiten sich ungerichtet aus. Linear polarisiertes Licht dagegen verfügt über eine definierte Schwingungsebene, die durch ihre Ausbreitungs- und Schwingungsrichtung gekennzeichnet ist. Der Polarisator filtert Licht einer bestimmten Schwingungsebene (lineare Polarisation). Ein Polarisations-Dunkelfeld entsteht, wenn das linear polarisierte Licht durch den Analysator komplett gesperrt wird. Dies ist immer dann der Fall, wenn die Transmissionsrichtungen (Durchlassrichtungen) von Polarisator und Analysator senkrecht zueinander gewählt werden. Man spricht auch von gekreuzten Polarisatoren. Für die mikroskopische Untersuchung befindet sich das anisotrope Objekt auf einem motorisierten Tisch. Wenn sich das Objekt zum Polarisator in Diagonalstellung befindet, wird das linear-polarisierte Licht, ausgehend vom Polarisator, im Untersuchungsobjekt in zwei Wellenzüge aufgespalten. Im Objekt erfahren diese zwei Wellenzüge anschließend als Funktion der Doppelbrechung und der Dicke des Objektes einen Gangunterschied, die sog. Phasenverschiebung.

Anwendungsfelder der Polarisationsmikroskopie (PLM) sind beispielsweise die Untersuchung des Kristallwachstums, die Visualisierung von mechanischen Spannungen (Spannungsdoppelbrechung) [FZJ+89] oder kristallinen Bereichen in Polymeren [Jac86]. Da

teilkristalline thermoplastische Werkstoffe in verschiedenen Strukturen kristallisieren können, bilden sie optisch unterschiedlich erscheinende Sphärolithe aus, die sich mit Hilfe von PLM unterscheiden lassen. PP bildet u. a. α - und β -Sphärolithe aus. Die α -Sphärolithe verfügen über eine monokline Kristallstruktur und die β -Sphärolithe über eine hexagonale Kristallstruktur. Die zugrunde liegenden PP-Kristalle sind zwar lichtmikroskopisch nicht erfassbar, dafür kann aber die wesentlich größere Überstruktur, die Sphärolithe, anhand der Doppelbrechung sichtbar gemacht werden (Abbildung 2.8). Durch Einsatz eines Kompensatorplättchens sind bspw. α - und β -Sphärolithe eindeutig identifizierbar. Dabei erzeugen β -Sphärolithe im ersten und dritten Quadranten des Sphärolithen eine gelbe Farbe und α -Sphärolithe im zweiten und vierten Quadranten.

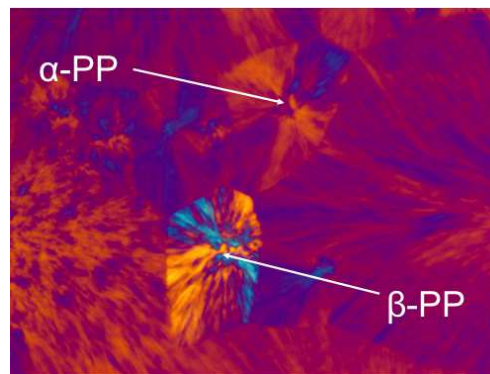


Abbildung 2.8: PLM-Aufnahme von α - und β -Sphärolithen mit Hilfe eines Kompensatorplättchens

Für die mikroskopischen Untersuchungen wurde ein Mikroskop BX50 der Fa. Olympus (Hamburg) ausgestattet mit uPlan Objektiven, einem drehbaren Polarisator (U-POT), Analysator (U-AN360) und einem Kompensatorplättchen (U-TP530) verwendet. Mit Hilfe eines Rotationsmikrotoms RM2245 der Fa. Leica (Wetzlar) wurden 10 μm dicke Mikrotomschnitte angefertigt und mit Harz (Histokitt) auf dem Objektträger fixiert.

Mit der Software AnalySIS auto 5.1 der Fa. Olympus (Hamburg) wurden Grauwertbilder erstellt, aus denen ein räumliches Histogramm der Grauwertverteilung erstellt und über die Rohrwandung ausgewertet wurde. Die Software ist mit einem Partikelanalysetool ausgestattet, welches eine automatische Bestimmung von Partikeln bezüglich einer Vielzahl von Parametern wie Form, Durchmesser, Aspektverhältnis oder Fläche ermöglicht. Voraussetzung für eine Detektion von Partikeln ist das Setzen von Schwellenwerten. Das bedeutet, dass ein ausreichender Kontrast zwischen Partikel und Matrix vorliegen muss. Darüber hinaus können nur zusammenhängende Flächen bestimmt werden. Partikel oder Kristallstrukturen, die sowohl helle als auch dunkle Anteile enthalten, können von der Software nicht als zusammenhängende Struktur erkannt werden. Abbildung 2.9 zeigt zur Verdeutlichung die PLM-Aufnahme eines unnukleierten und eines β -nukleierten (1000 ppm) PP-R.

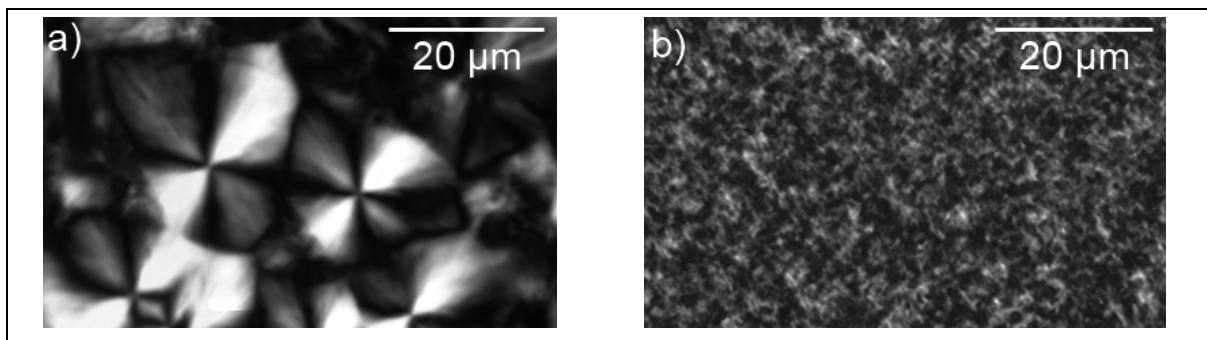


Abbildung 2.9: PLM-Aufnahmen a) unnukleiertem und b) β -nukleiertem (1000ppm) PP-R

Obwohl in Abbildung 2.9a die Sphärolithgrenzflächen klar erkennbar sind, ist es nicht möglich, die Fläche mittels Software zu bestimmen. Durch Zugabe von Nukleierungsmitteln ergibt sich zusätzlich eine noch feinere Struktur (Abbildung 2.9b), die eine genaue Identifizierung von einzelnen Sphärolithen unmöglich macht. Um dennoch eine qualitative Aussage über das Kristallinitätsprofil zu erhalten, wurde die Grauwertverteilung über die Rohrwand für einen Vergleich zwischen μ FTIR und PLM verwendet. Darüber hinaus wurden Mikrotomschnitte radial über die Rohrwand abgetragen und mit DSC charakterisiert. Das daraus erstellte Kristallinitätsprofil wurde anschließend mit den Ergebnissen von μ FTIR und PLM verglichen.

3. Experimentelle Vorgehensweise

3.1. Materialauswahl

Bei der Materialauswahl wurden einerseits kommerziell verfügbare und im Bereich der Druckrohre eingesetzte Rohrwerkstoffe ausgewählt, um die Praxisrelevanz der Forschungsarbeiten zu gewährleisten. Die Wahl fiel hierbei auf einen β -nukleierten PP-H Werkstoff (in hellgrauer Einfärbung) sowie einen PP-R Werkstoff (in grüner und grauer Einfärbung). Granulat und Rohre ($d = 32$ mm, SDR 11) der kommerziellen Werkstoffe wurden von Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschusses (PA) zur Verfügung gestellt. Andererseits wurden zur Untersuchung der Einflüsse von Nukleierungsmittelart und -gehalt verschiedene Compounds selbst hergestellt. Dabei wurden neben den vorgesehenen β -Nukleierungen auf ausdrücklichen Wunsch von PA-Mitgliedern zusätzlich auch α -Nukleierungen realisiert. Die Basis bildete in beiden Fällen eine unnukleierte, stabilisierte PP-R Rohrtype.

3.2. Voruntersuchungen

3.2.1. Einfluss der Herstellbedingungen

Die Untersuchung des Einflusses der Herstellbedingungen, insbesondere der Kühlrate, sollte laut Antrag an gepressten Platten erfolgen. Da die hierfür benötigte Plattenpresse nicht genehmigt wurde und die vorhandene Plattenpresse keine definierten, konstanten Kühlraten ermöglicht, wurde alternativ eine mehrstufige Vorgehensweise gewählt:

- Untersuchung der kühlratenabhängigen Morphologieausbildung mittels DSC an kommerziellem β PP-H Granulat
- Untersuchung des Einflusses von Schmelze- und Werkzeugtemperatur an spritzgegossenen Platten aus kommerziellem β PP-H
- Untersuchung des kühlratenabhängigen Verhaltens an gepressten Platten aus kommerziellem β PP-R

Kühlratenabhängige Morphologieausbildung (β PP-H Granulat)

In den Untersuchungen mittels DSC konnten Kühlraten zwischen 1 und 20 K/min realisiert werden; das daraus resultierende unterschiedliche Aufschmelzverhalten ist in Abbildung 3.1a dargestellt. Aufgetragen ist der gemessene Wärmestrom über der Temperatur. Es zeigen sich 2 Peaks, die auf das unterschiedliche Aufschmelzverhalten der einzelnen Polymorphen zurückzuführen sind [Var92]. Der Peak bei der niedrigeren Schmelztemperatur (links) wird den meta-stabilen β -Kristalliten zugeordnet, während der Peak bei der höheren Schmelztemperatur (rechts) den thermisch stabilen α -Kristalliten zugeordnet wird. Die einzelnen Kristallitanteile lassen sich aus den jeweiligen Schmelzenthalpien, d. h. den Peakflächen unterhalb der Kurve, ermitteln. Gut erkennbar führt eine Abnahme der Kühlrate zu einer Abnahme des α -Kristallitanteils bzw. einer Zunahme des β -Kristallitanteils. Zur besseren Veranschaulichung sind die ermittelten Schmelzenthalpien in Abbildung 3.1b über der Kühlrate aufgetragen. Die doppelt-

logarithmische Auftragung des β/α -Verhältnisses über der Abkühlgeschwindigkeit offenbart eine lineare Abhängigkeit der beiden Größen (Abbildung 3.1c).

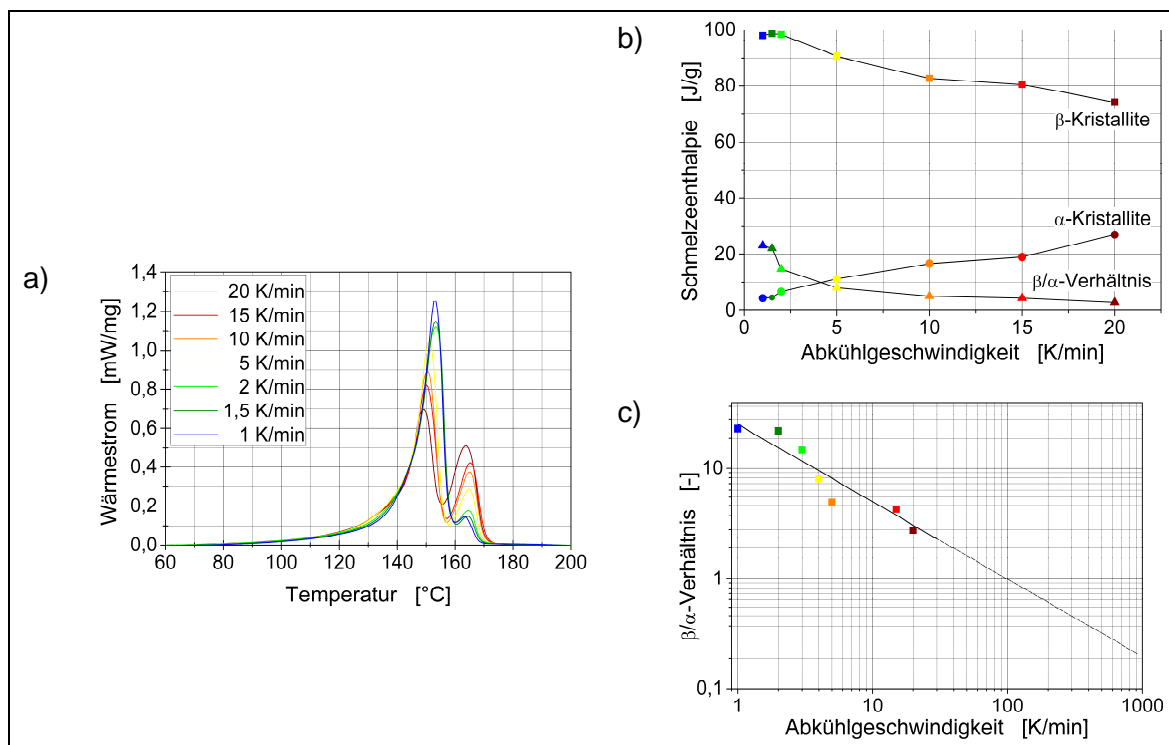


Abbildung 3.1: Kühlraten abhängige Morphologieausbildung von kommerziellem β PP-H
a) Aufschmelzverhalten, b) Schmelzenthalpien und c) β/α -Verhältnis

Einfluss der Schmelze- und Werkzeugtemperatur (β PP-H Spritzgussplatten)

Der Einfluss von Schmelztemperatur und Abkühlgeschwindigkeit wurde anhand von spritzgegossenen Platten aus kommerziellem β PP-H betrachtet. Dazu wurden sowohl Schmelze- als auch Werkzeugtemperatur bei der Herstellung separat variiert, während die übrigen Spritzgießparameter konstant gehalten wurden. Eine Übersicht der verschiedenen Varianten ist in Tabelle 3.1 gegeben.

Tabelle 3.1: Herstellparameter der Spritzgussplatten aus kommerziellem β PP-H

Variante	1	2	3	4	5
Schmelztemperatur T_m [°C]	220	220	220	240	240
Werkzeugtemperatur T_{WZ} [°C]	40	80	60	40	80

Im Anschluss an die Herstellung wurde zunächst die Morphologie der spritzgegossenen Platten charakterisiert. Dazu wurden 5 Mikrotomschnitte äquidistant über der Plattendicke verteilt (vgl. Abbildung 3.2) präpariert und anschließend mittels DSC untersucht. Das beobachtete Aufschmelzverhalten der verschiedenen Varianten unterscheidet sich kaum, so dass exemplarisch die Ergebnisse von Variante 3 in Abbildung 3.2 wiedergegeben sind. Dargestellt ist der Wärmestrom als Funktion der Temperatur für verschiedene Positionen der Platte. Den symmetrischen Abkühlbedingungen (Kühlung von außen) im Spritzgießprozess entsprechend, stimmt das Aufschmelzverhalten von Schnitt 1 und 5 sowie von Schnitt 2 und 4 sowohl qualitativ als auch quantitativ gut überein, d. h. die

Morphologie der entsprechenden Schichten ist identisch. Während die äußeren Schichten (1 und 5) fast ausschließlich α -Kristallite aufweisen, finden zur Plattenmitte hin zunehmend β -Kristallite. Dies stimmt mit den Ergebnissen, die bei der Untersuchung des Kühlrateneinflusses erzielt wurden, überein.

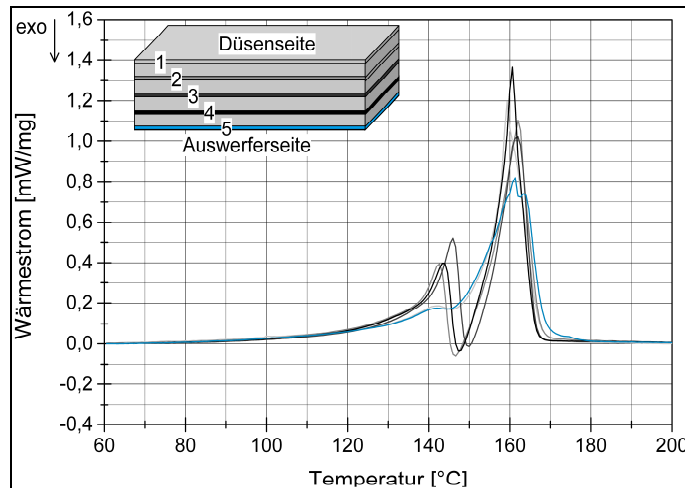


Abbildung 3.2: Morphologie einer spritzgegossenen Platte aus kommerziellem β PP-H (Variante 3)

Darüber hinaus wurden DSC-Messungen über den gesamten Querschnitt der Platten durchgeführt (Abbildung 3.3). Auch hier zeigt der Kurvenverlauf eine gute Übereinstimmung von Variante 1 und 4 sowie 2 und 5. Die Varianten mit übereinstimmenden Kurvenverläufen wurden jeweils mit denselben Werkzeugtemperaturen aber unterschiedlichen Schmelzetemperaturen hergestellt. Die Ergebnisse zeigen daher, dass die Werkzeugtemperatur im Vergleich zur Schmelzetemperatur einen höheren Einfluss auf die entstehende Morphologie und insbesondere den β -Kristallitanteil besitzt. Dieser ist bei höheren Werkzeugtemperaturen infolge der langsameren Abkühlung größer.

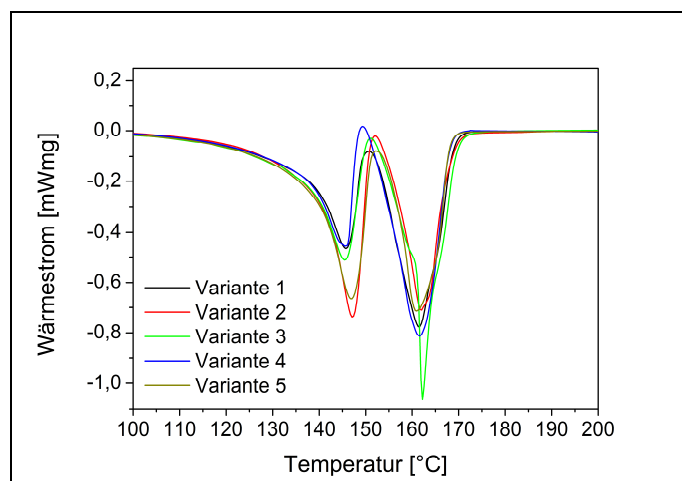


Abbildung 3.3: DSC-Kurven des 1. Heizlaufs der β PP-H Spritzgussplatten mit 10 K/min

Um Kristallinitätsprofile mit hoher Ortsauflösung zu erhalten, wurden die Spritzgussplatten mit μ FTIR untersucht. Zur Auswertung wurde dabei das Bandenflächenverhältnis von 998 und 974 cm^{-1} herangezogen. In Abbildung 3.4 sind die Verläufe über der Plattenhöhe dargestellt. Die Kristallinitätsprofile zeigen jeweils ein deutliches Maximum im Zentrum

und ein Minimum in den Randschichten der Platten. Signifikante Unterschiede abhängig von den variierten Herstellparametern sind nicht festzustellen.

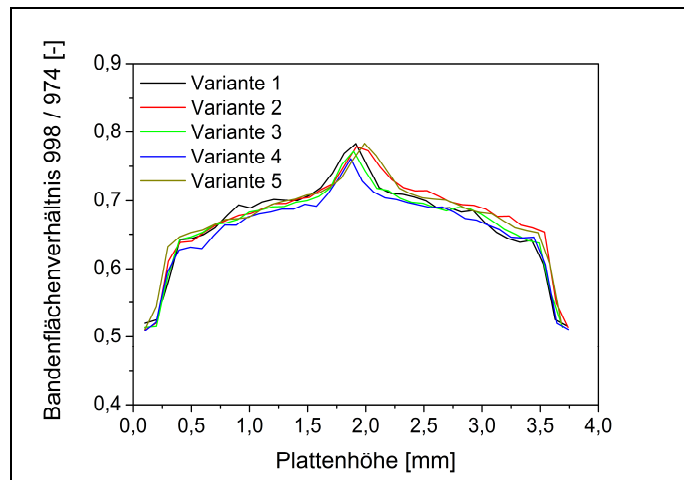


Abbildung 3.4: Kristallinitätsprofil der β PP-H Spritzgussplatten über die Plattenhöhe

Zusätzlich zu den μ FTIR-Untersuchungen wurden zur eingehenderen Betrachtung der morphologischen Struktur polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Platten erstellt (Abbildung 3.5). Je höher die lokale Kristallinität ist, desto heller erscheint dieser Bereich in den PLM-Aufnahmen. Die Lage der hellsten und dunkelsten Bereiche in Abbildung 3.5 stimmen gut mit den mittels μ FTIR bestimmten Bereichen maximaler und minimaler Kristallinität überein. Die fast schwarzen Randschichten der Platten deuten auf eine überwiegend amorphe Phase hin, die auf eine schockartige Abkühlung der Schmelze an der kalten Werkzeugwand bei der Herstellung im Spritzgießprozess zurückgeführt werden kann. I. A. kann man davon ausgehen, dass die nachdrückende Schmelze eine Dehnung und Scherung der äußersten Randschicht bewirkt. Diese ist in Abbildung 3.5 als sehr dünne hoch orientierte Grenzschicht („weiße Linie“) zu erkennen. Aufgrund der verwendeten höheren Werkzeugtemperatur bei Varianten 2 und 5, ist bei diesen der Effekt deutlich schwächer ausgeprägt. Qualitativ stimmen die gemessenen Profile und die morphologische Struktur der verschiedenen Varianten sehr gut überein. Die quantitativen Unterschiede fallen eher gering aus, können aber eindeutig auf die Herstellparameter zurückgeführt werden.

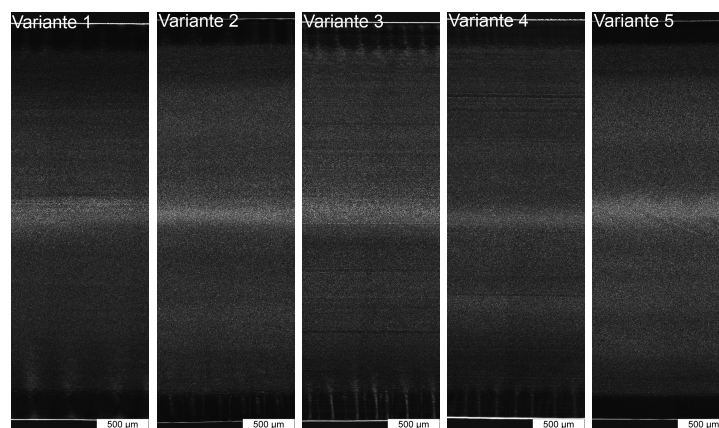


Abbildung 3.5: PLM-Aufnahmen der β PP-H Spritzgussplatten

Neben der Korrelation von Morphologie und Herstellparametern wurde auch deren Einfluss auf das mechanische Verhalten untersucht. Das Bruchverhalten wurde dazu wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben mit Hilfe des Essential Work of Fracture (EWF) Konzeptes charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.6 graphisch dargestellt. Aufgetragen ist die plastische Verformungsarbeit in Abhängigkeit von der Schmelze- und Werkzeugtemperatur. Die Werkzeugtemperatur führt zu einer (leichten) Veränderung der zu leistenden plastischen Verformungsarbeit. Diese nimmt mit sinkender Werkzeugtemperatur zu – der Werkstoff verhält sich folglich zäher. Ein signifikanter Einfluss der Schmelzetemperatur konnte nicht festgestellt werden.

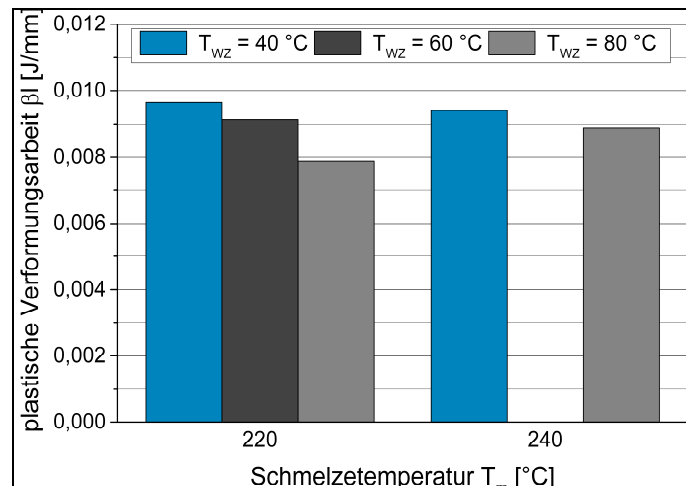


Abbildung 3.6: Herstellparameterabhängige spezifische Brucharbeit spritzgegossener Platten aus kommerziellem β PP-H

Bei der Untersuchung des Spannungs-Dehnungsverhaltens in Zugversuchen nach DIN EN ISO 527 schälte sich die äußere Schicht ab (vgl. Abbildung 3.7). Dies ist auf die zuvor mittels PLM nachgewiesene starke morphologische Inhomogenität im Randbereich der spritzgegossenen Platten zurückzuführen. Eine Abhängigkeit des mechanischen Verhaltens von den variierten Herstellparametern konnte nicht detektiert werden. Da für weitere Werkstoffe aufgrund des Herstellprozesses eine qualitativ ähnliche morphologische Kern-Schale-Struktur zu erwarten ist, wurden weitere Untersuchungen an Spritzgussplatten für nicht zweckmäßig erachtet. Ebenso wie in den Zugversuchen konnten bei der Ermittlung der Kerbschlagbiegefestigkeit nach DIN EN ISO 179-1 keine signifikanten Unterschiede in Abhängigkeit von der Schmelze- oder Werkzeugtemperatur detektiert werden. Auf eine Darstellung der Messergebnisse wird daher an dieser Stelle verzichtet.

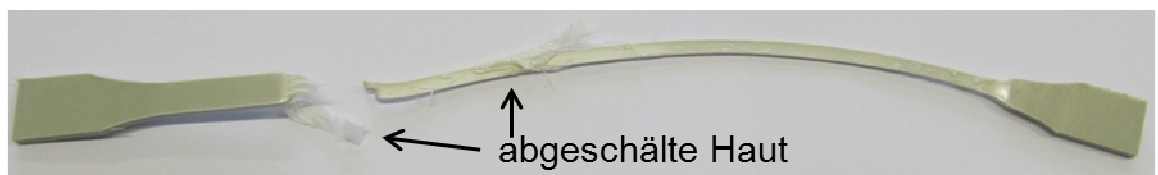


Abbildung 3.7: Probekörper aus kommerziellem β PP-H nach Zugprüfung

Kühlratenabhängiges Verhalten (β PP-R Pressplatten)

Der Einfluss der Abkühlbedingungen wurde zusätzlich auch an gepressten Platten aus einem kommerziellen β PP-R Rohrwerkstoff (grau) untersucht, die von einem Unternehmen für das Forschungsvorhaben zur Verfügung gestellt wurden. Bei der Plattenherstellung wurden Abkühlgeschwindigkeiten von 10 und 20 K/min sowie eine schockartige Abkühlung realisiert.

Das Spannungs-Dehnungsverhalten der Pressplatten wurde nach DIN EN ISO 527 in Zugversuchen untersucht. Im Unterschied zu den Spritzgussplatten trat kein Abschälen der Randschicht auf, und die Verformung erfolgte homogen. Ursächlich dafür dürften die im Vergleich zum Spritzgießen deutlich homogeneren Abkühlbedingungen beim Pressen sein. Die ermittelten Werte von E-Modul sowie Streckspannung und -dehnung sind für die verschiedenen Abkühlbedingungen in Abbildung 3.8 gezeigt. Die Probekörper wurden sowohl senkrecht als auch waagrecht aus den Pressplatten entnommen, weshalb in Abbildung 3.8 jeder Abkühlbedingung zwei Punkte zugeordnet sind. Wie die Übereinstimmung der Werte zeigt liegt erwartungsgemäß keine Richtungsabhängigkeit vor. Der Einfluss der unterschiedlichen Abkühlbedingungen fällt insgesamt relativ gering aus. Es ist jedoch erkennbar, dass der E-Modul und die Streckspannung mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit tendenziell abnehmen während die Streckdehnung steigt.

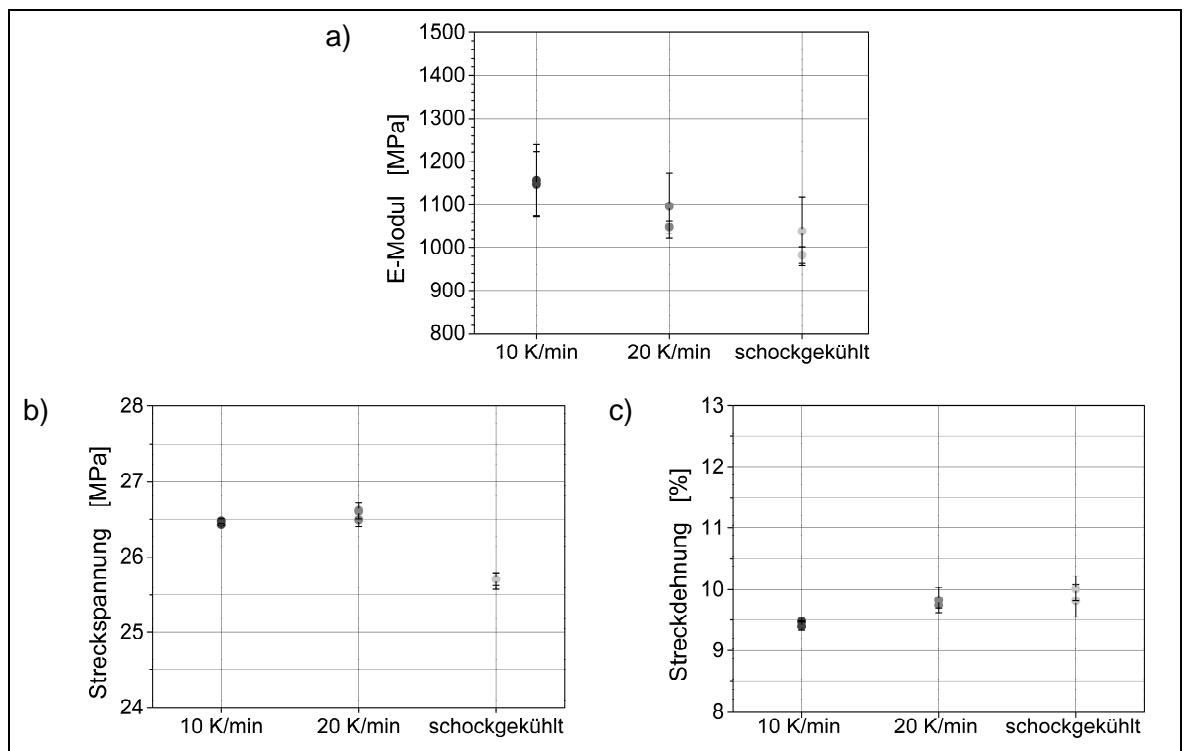


Abbildung 3.8: Kühlratenabhängiges Spannungs-Dehnungsverhalten von kommerziellem β PP-R
a) E-Modul, b) Streckspannung und c) Streckdehnung

Auch unter schlagartiger Beanspruchung fallen die abkühlbedingten Unterschiede relativ gering aus. Abbildung 3.9 gibt die in Kerbschlagbiegeversuchen (Charpy) nach DIN EN ISO 179-1 ermittelte Kerbschlagzähigkeit wieder. Diese steigt mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit leicht an.

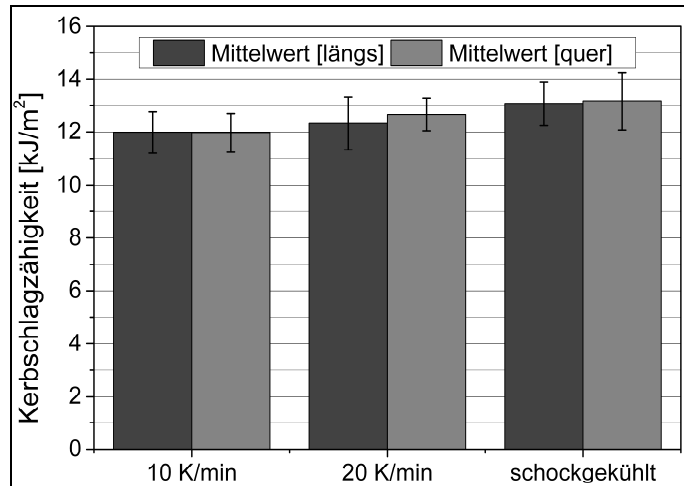


Abbildung 3.9: Kühlratenabhängige Kerbschlagzähigkeit von kommerziellem β PP-R

Zur morphologischen Charakterisierung wurden μ FTIR-, PLM- und DSC-Untersuchungen an den Pressplatten durchgeführt. Der mittels μ FTIR bestimmte Verlauf der Kristallinität über der Plattendicke (Abbildung 3.10) ist näherungsweise konstant und zeigt im Rahmen der Messgenauigkeit keine kühlratenabhängigen Unterschiede.

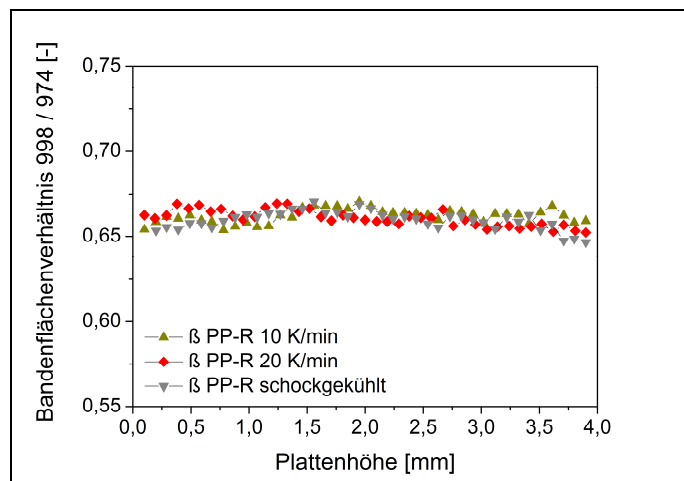


Abbildung 3.10: Kristallinitätsprofil von kommerziellem β PP-R über die Höhe der Pressplatten

Ergänzend wurde die Kristallinität der Pressplatten auch mittels DSC bestimmt. Die Messwerte sind ebenso wie der β -Kristallanteil in Abbildung 3.11 aufgetragen. Die Kristallinität zeigt einen geringfügigen Anstieg mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit, wohingegen der β -Kristallanteil deutlich abnimmt. Bei sehr hohen Abkühlraten wird demnach trotz spezifischem β -Nukleierungsmittel ein hoher Anteil der thermodynamisch stabileren α -Modifikation gebildet.

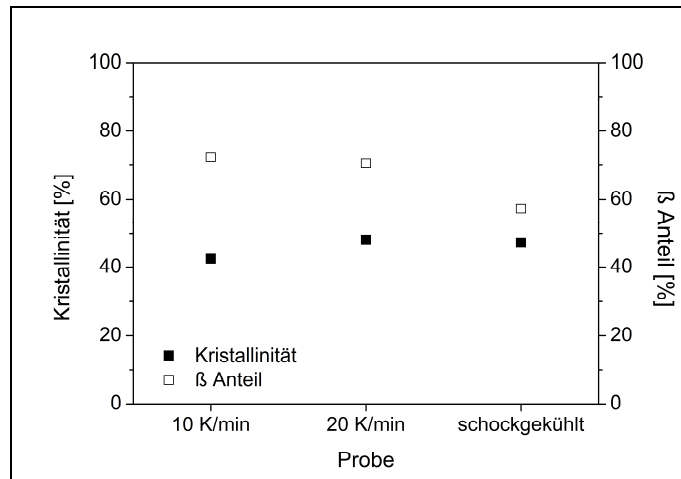


Abbildung 3.11: Kristallinität und β -Kristallitanteil von kommerziellem β PP-R

Zusätzlich ist in PLM-Aufnahmen, die mit einem Kompensatorplättchen durchgeführt wurden, ein Einfluss der Abkühlrate in Bezug auf die Sphärolithgröße detektierbar. Wie aus Abbildung 3.12 hervor geht nimmt die Sphärolithgröße mit steigender Kühlrate ab, d. h. die Struktur erscheint daher auch optisch feiner.

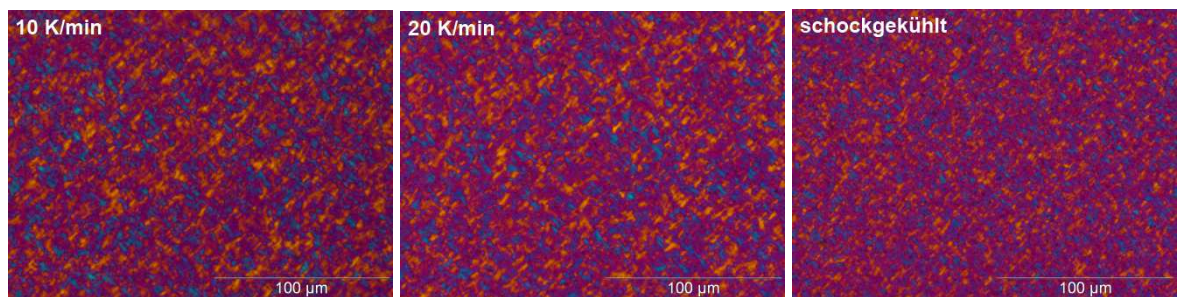


Abbildung 3.12: PLM-Aufnahmen mit Kompensatorplättchen von kommerziellem β PP-R

3.2.2. Einfluss der Nukleierung

Neben dem Einfluss der Herstellbedingungen wurde auch der Einfluss des Nukleierungsmittels auf die Morphologie und die daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften untersucht. Dazu wurden Compounds mit variierenden Gehalten an α - und β -Nukleierungsmittel auf Basis eines stabilisierten kommerziellen PP-R Rohrwerkstoffs hergestellt. Zur antioxidativen Stabilisierung wurde ein Standardsystem aus einem phosphitischen Verarbeitungsstabilisator und phenolischen Langzeitstabilisatoren verwendet. Der bereits stabilisierte PP-R Rohrwerkstoff und die Nukleierungsmittel wurden von einem PA-Mitglied zur Verfügung gestellt. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick der realisierten Nukleierungsvarianten.

Tabelle 3.2: Nukleierungsmittelart und –gehalt der PP-R Compounds

Compound		01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
Nukleierung	Art	α	α	α	α	α	β	β	β	β	β	β	β
	Gehalt [ppm]	300	500	1000	1500	2000	100	300	500	1000	1500	2000	2500

Die Schmelzetemperatur von 200 °C und der Massedurchsatz von 65 kg/h wurden bei der Herstellung für alle Compounds identisch gewählt. Um einen sinnvollen Vergleich mit dem unnukleierten Material zu ermöglichen, wurde dieses denselben Verarbeitungsschritten unterzogen. Die thermische Beanspruchungsgeschichte aller Compounds ist somit vergleichbar.

Nukleierungsabhängige Morphologieausbildung

Die Compounds wurden im Anschluss an ihre Herstellung mittels DSC charakterisiert. Die Proben wurden dazu zunächst auf 220 °C aufgeheizt und anschließend definiert abgekühlt. Sowohl das Heizen als auch die Abkühlung erfolgten mit einer Rate von 10 K/min. Ein Vergleich des Aufschmelzverhaltens aller Compounds sowie des Grundmaterials im Ausgangszustand ist wurde aus dem anschließenden 2. Heizlauf bestimmt. Ausschnitte daraus sind für den Temperaturbereich von 110 bis 160 °C in Abbildung 3.13a und b für die α - bzw. β -nukleierten Compounds wiedergegeben. Zur einfacheren Zuordnung von Messergebnissen aus unterschiedlichen Prüfungen wird die farbliche Zuordnung hinsichtlich Nukleierungsmittelart und -gehalt aus Abbildung 3.13 im gesamten Bericht verwendet.

Das unnukleierte Material zeigt einen Einzelpeak bei ca. 142 °C, der α -Kristalliten zugeordnet werden kann. Bei α -Nukleierung ist im Vergleich zum unnukleierten PP eine näherungsweise vom Nukleierungsmittelgehalt unabhängige Verschiebung des α -Peaks um ca. 3 °C in Richtung höherer Temperaturen sowie die Entstehung einer Schulter zu erkennen. Im Unterschied dazu führt die β -Nukleierung zu einer deutlichen Ausbildung eines zweiten Peaks bei ca. 132 °C (β -Peak) und einer leichten Erhöhung der α -Kristallitschmelztemperatur analog zu den α -nukleierten Compounds, bei deutlicher Abhängigkeit vom Nukleierungsmittelgehalt. So ist für einen Gehalt von 100 ppm fast keine Veränderung gegenüber dem unnukleierten Material festzustellen, wohingegen ab 300 ppm der Doppelpeak auftritt. Nimmt die Höhe des β -Peaks zunächst mit steigendem Nukleierungsmittelgehalt zu, so wird bei ca. 1000 ppm die maximale Nukleierungswirkung erreicht. Eine Erhöhung des Gehaltes über dieses Maximum hinaus führt zu einer Reduktion des β -Kristallitanteils.

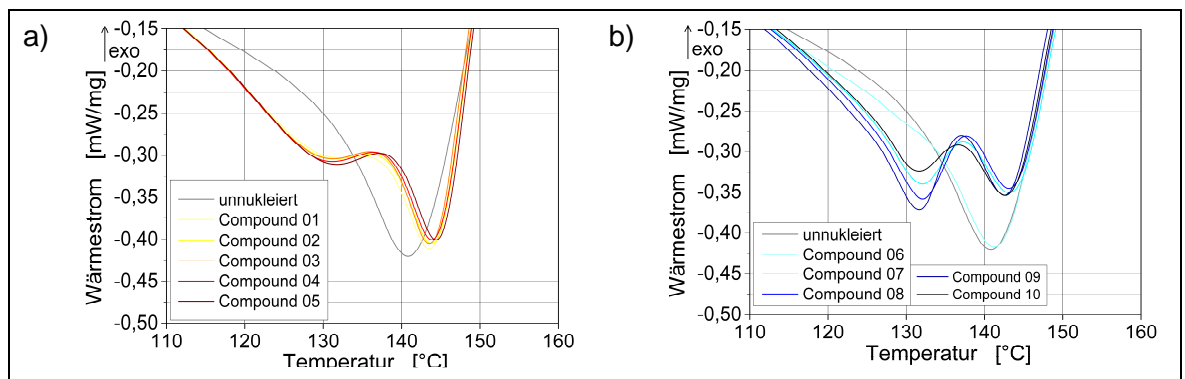


Abbildung 3.13: Nukleierungsabhängige Morphologieausbildung der PP-R Compounds

a) α -nukleierte Compounds und b) β -nukleierte Compounds

Trägt man das β/α -Verhältnis über dem Nukleierungsmittelgehalt auf, weist dessen Verlauf folgerichtig ebenfalls ein Maximum zwischen 500 und 1000 ppm auf (Abbildung 3.14c). Einen ähnlichen Verlauf der Abhängigkeit vom β -Nukleierungsmittelgehalt ergibt sich auch für die Kristallisationstemperatur, die in Abbildung 3.14b dargestellt ist und aus der Abkühlkurve nach dem ersten Heizen ermittelt wurde. Bei den α -nukleierten Compounds ist eine derart ausgeprägte Abhängigkeit vom Nukleierungsmittelgehalt nicht zu beobachten. Die in Abbildung 3.14a aufgetragene Gesamtkristallinität ist unabhängig von Nukleierungsmittelart und -gehalt näherungsweise konstant, wobei der Kristallinitätsgrad α -nukleierter Compounds minimal größer als der β -nukleierter Compounds ist.

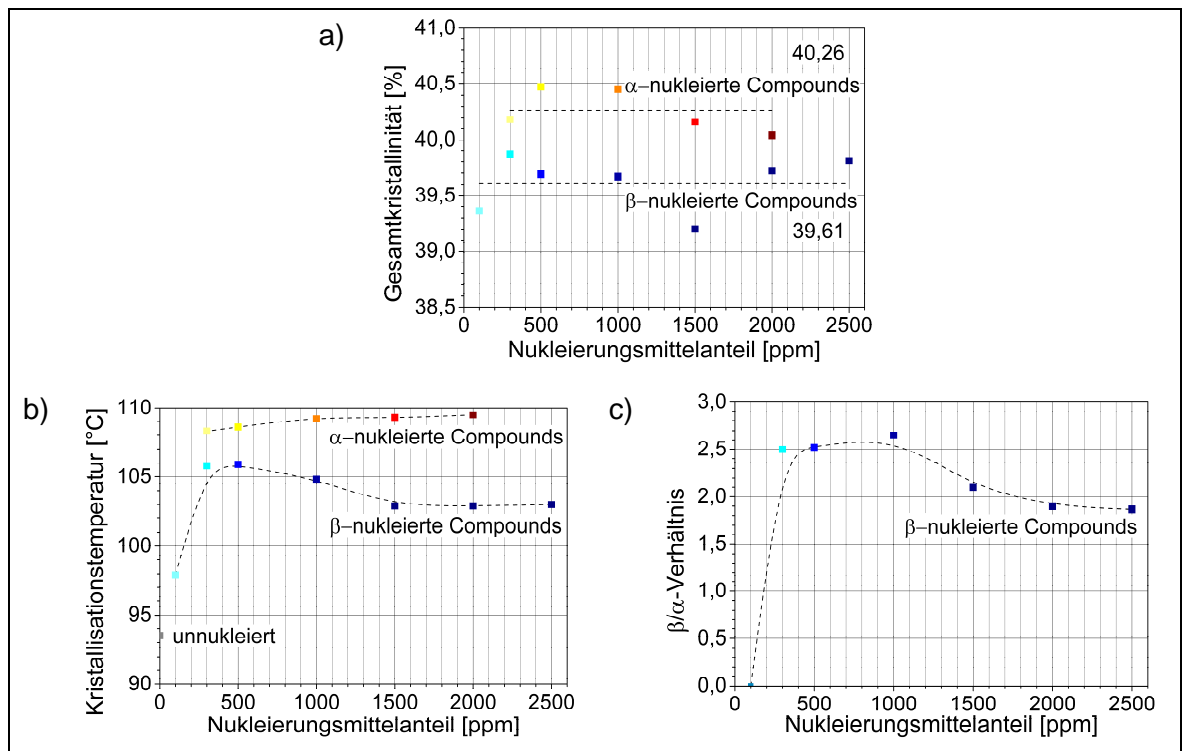


Abbildung 3.14: Kristallisationsverhalten der PP-R Compounds

a) Gesamtkristallinität, b) Kristallisationstemperatur und c) β/α -Verhältnis

Für weitergehende Untersuchungen des nukleierungsabhängigen Werkstoffverhaltens wurden 4 mm dicke Platten auf einer Plattenpresse von Typ Polystat 200T der Fa. Schwabenthan (Berlin) hergestellt. Als Pressparameter wurde für alle Compounds eine Temperatur der Heizplatten von 220 °C beim Aufschmelzen gewählt. Die Abkühlung bis auf ca. 30 °C erfolgte innerhalb von 50-55 Minuten, d. h. mit einer mittleren Abkühlgeschwindigkeit von ca. 3,5 K/min. Zur Charakterisierung der Gesamtkristallinität wurden DSC-Messungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 3.15 über dem Nukleierungsmittelgehalt aufgetragen sind. Es sind keine Unterschiede abhängig von Art und Gehalt der Nukleierungsmittel festzustellen. Mit einer Kristallinität von ca. 40 % stimmen die Ergebnisse auch quantitativ gut mit den an Granulaten ermittelten Werten überein.

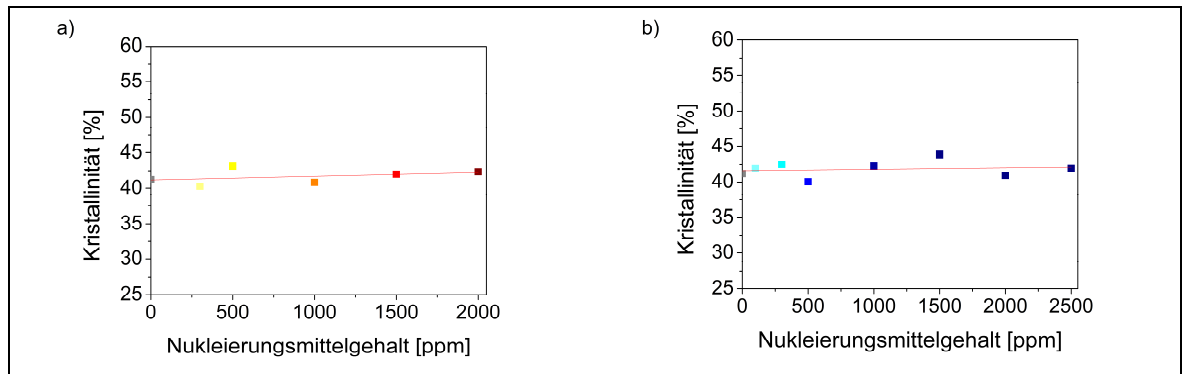


Abbildung 3.15: Mittels DSC bestimmte Kristallinität der PP-R Compounds bei
a) α -Nukleierung und b) β -Nukleierung

Im Gegensatz dazu zeigen die mittels μ FTIR ermittelten ortsaufgelösten Kristallinitätsprofile (Abbildung 3.16) deutliche Unterschiede zwischen den α - und β -nukleierten Compounds. Während für die β -nukleierten Platten kein wesentlicher Kristallinitätsunterschied zum unnukleierten Material gemessen werden konnte, zeigt sich bei α -Nukleierung eine wesentlich geringere Kristallinität mit einem Maximum in der Plattenmitte. Eine Abhängigkeit vom Nukleierungsmittelgehalt wurde nicht festgestellt. Ein vergleichbares Ergebnis wurde bereits für anderweitig α -nukleierte PP-Rohre erhalten [BGK+08].

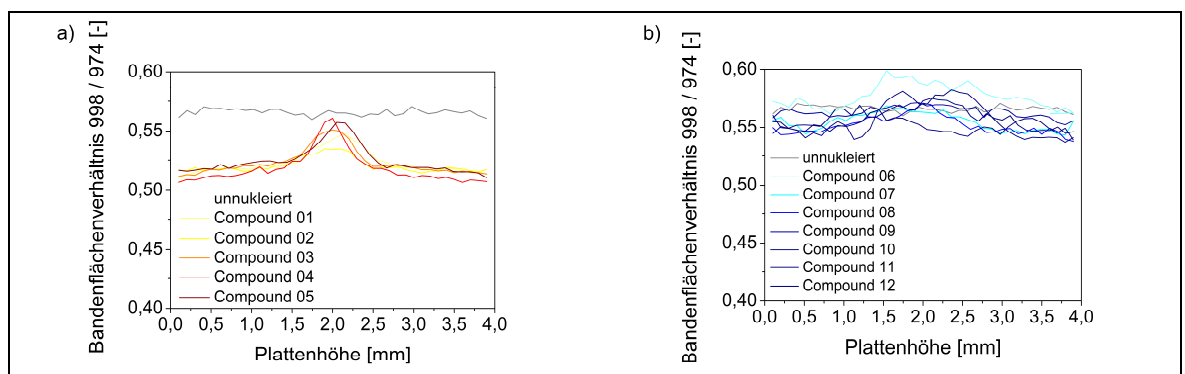


Abbildung 3.16: Mit μ FTIR bestimmte Kristallinitätsprofile der PP-R Compounds bei
a) α -Nukleierung und b) β -Nukleierung

Detailliertere Informationen über die Morphologie lieferten PLM-Aufnahmen der Pressplatten. In Abbildung 3.17 sind die unnukleierte sowie die α -nukleierten Pressplatten mit dem jeweiligen Nukleierungsmittelgehalt dargestellt. Bei der unnukleierten Platte sind ausgeprägte Sphärolithe mit einem Durchmesser von bis zu 100 μ m vorhanden. Das α -Nukleierungsmittel zeigt bereits bei geringem Gehalt eine hohe nukleierende Wirkung, die mit zunehmendem Gehalt zu einer immer feineren Morphologie führt.

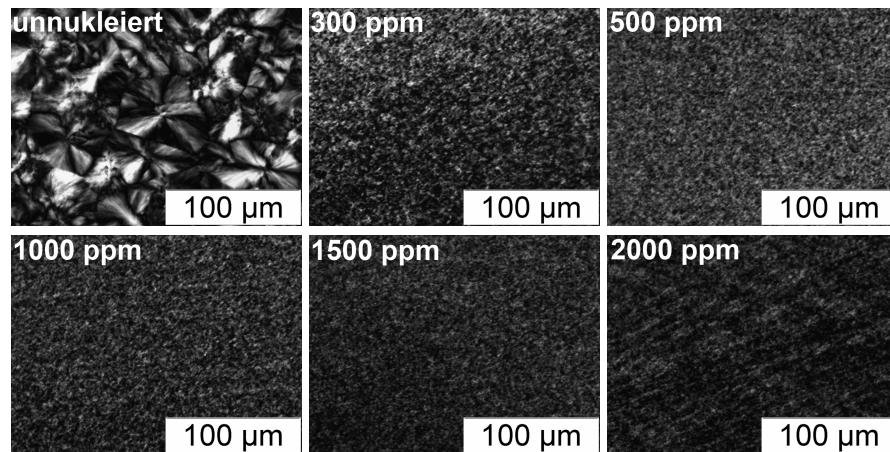


Abbildung 3.17: PLM-Aufnahmen des unnukleierten und der α -nukleiert PP-R Compounds

Die Morphologie der β -nukleierten Platten ist in Abbildung 3.18 abgebildet. Wie bei den α -nukleierten Compounds, wurde auch bei den β -nukleierten Proben eine durchgehende Nukleierung bei einem Gehalt von 300 ppm erreicht. Dabei wird bis zu einem Gehalt von 1000 ppm eine immer feiner werdende Morphologie erhalten. Bei weiterer Zugabe an Nukleierungsmittel nimmt die nukleierende Wirkung wieder ab.

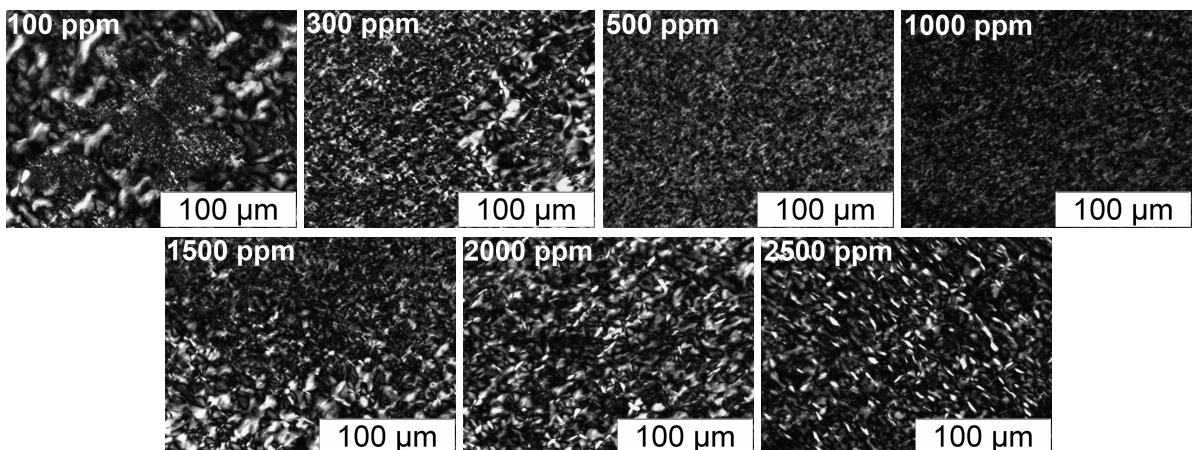


Abbildung 3.18: PLM-Aufnahmen der β -nukleiert PP-R Compounds

Ein Gehalt von 100 ppm führt lediglich zu einer sporadischen Nukleierung, wie Abbildung 3.19 verdeutlicht. Mit Hilfe eines Kompensatorplättchens konnte dabei die Doppelbrechung von α - und β -Sphärolithen unterschieden werden, so dass die nukleierten und die unnukleierten Bereiche eindeutig identifizierbar sind.

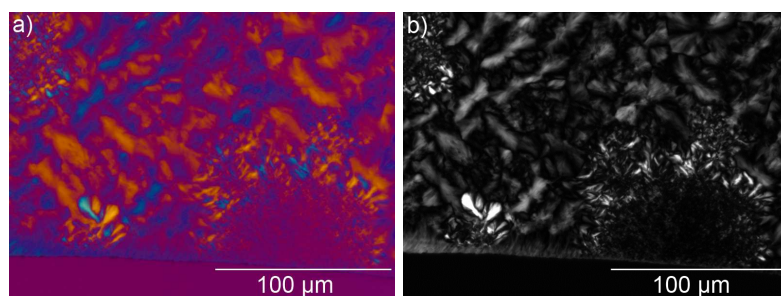


Abbildung 3.19: Detaillierte PLM-Aufnahme der gepressten Platte von Compound 06

Verfahrensbedingt kommt es beim Pressen der Platten kaum zu einer Durchmischung der Schmelze, infolge dessen bleiben die Grenzen der Granulatkörner erkennbar (vgl. Abbildung 3.20). Eine ungleichmäßige Verteilung des Nukleierungsmittels innerhalb eines Granulatkorns und die bedingte Löslichkeit des β -Nukleierungsmittels in der Polymer-schmelze verursachen zwischen 500 und 1000 ppm eine Agglomeratbildung des β -Nukleierungsmittels. Wie aus Abbildung 3.20b hervorgeht, führt dies an den Grenzflächen zu einer verminderten Nukleierung. Ursächlich dafür ist eine bevorzugte Ansammlung der Nukleierungsmittelagglomerate, die als dunkle Partikel erkennbar sind (Abbildung 3.20a).

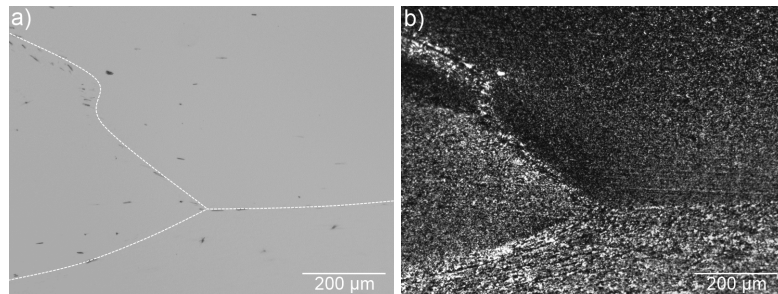


Abbildung 3.20: PLM-Aufnahme der gepressten Platte von Compound 09
a) ohne Polarisator (weiß gestrichelt Granulatkorngrenze) und b) mit Polarisator

Quantifizierung von Gehalt und Verteilung des Nukleierungsmittels

Um die Nukleierungsmittelverteilung orts aufgelöst bestimmen zu können, wurden IR-Spektren (Line-Scans) über die Plattenhöhe aufgenommen. Anschließend konnte die für das α -Nukleierungsmittel charakteristische Bande bei 1559 cm^{-1} für eine Quantifizierung herangezogen werden. Die Verteilung über der Plattenhöhe bei verschiedenen Nukleierungsmittelgehalten ist in Abbildung 3.21a dargestellt. Für die Kalibration in Abbildung 3.21b wurden die Messpunkte über die gesamte Plattenhöhe gemittelt und über dem Nukleierungsmittelgehalt aufgetragen. Das α -Nukleierungsmittel ist weitgehend homogen in der Platte verteilt und zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen Absorption und Gehalt.

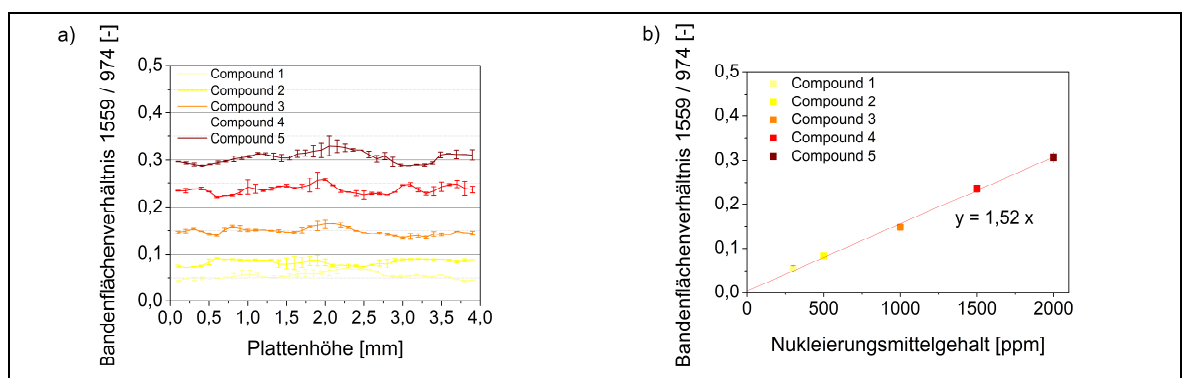


Abbildung 3.21: a) α -Nukleierungsmittelverteilung der gepressten PP-R Platten und
b) die daraus ermittelte Kalibrationskurve

Im Gegensatz dazu zeigt das β -Nukleierungsmittel eine sehr inhomogene Verteilung in den gepressten Platten. Um die Verteilung des Nukleierungsmittels besser einschätzen

zu können, wurde zusätzlich zu den Line-Scans ein IR-Mapping über die gesamte Plattenhöhe von Compound 09 durchgeführt. Dazu wurde die für Amidbindungen spezifische Bande bei 1628 cm^{-1} verwendet. Der erhaltene Konturplot wurde mit der entsprechenden PLM-Aufnahme überlagert und ist nachfolgend in Abbildung 3.22 dargestellt. Der IR-Konturplot belegt die inhomogene Verteilung des Nukleierungsmittels. Zwar lagern sich die Agglomerate bevorzugt an den Grenzflächen an, der Großteil des Nukleierungsmittels befindet sich jedoch im Inneren des Granulatkorns.

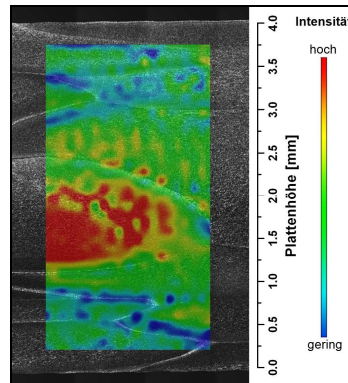


Abbildung 3.22: Überlagerung von IR-Konturplot (Bande 1628 cm^{-1}) und PLM-Aufnahme der gepressten Platte aus Compound 09

Bei eingehenderen Untersuchungen wurde eine richtungsabhängige Absorption des Nukleierungsmittels festgestellt. Daher musste eine neue Methode (wie in Kapitel 2.5.2 beschrieben) entwickelt werden, um den exakten Gehalt des Nukleierungsmittels bestimmen zu können. In Abbildung 3.23 sind die Verteilung und die Kalibrationskurve unter Verwendung des Summenparameters ΣA_{1628} aufgetragen. Dieser verhält sich proportional zum Nukleierungsmittelgehalt und kann daher für eine Quantifizierung verwendet werden.

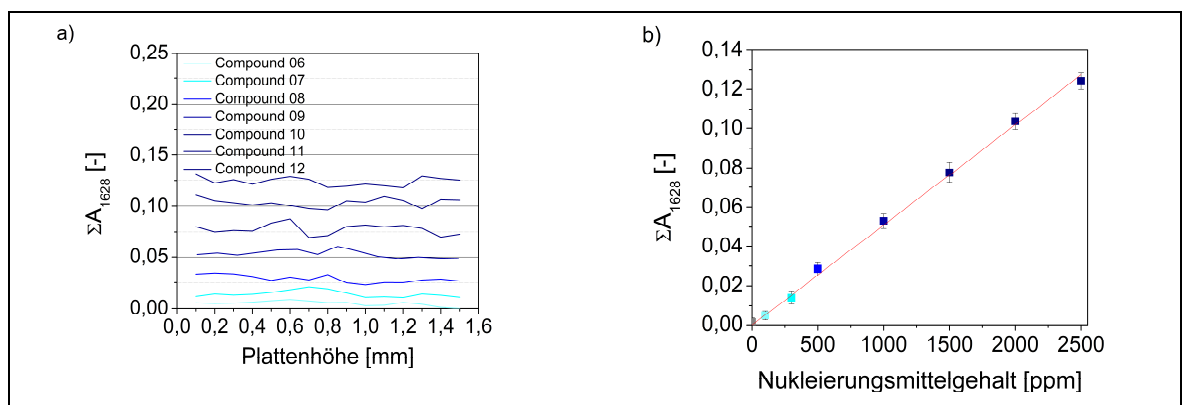


Abbildung 3.23: a) β -Nukleierungsmittelverteilung der spritzgegossenen PP-R Platten und b) die daraus ermittelte Kalibrationskurve

Quantifizierung von Gehalt und Verteilung des Langzeitstabilisators

Die IR-Untersuchungen an unterschiedlichen PP-Materialien zeigen, dass der Extinktionskoeffizient des phenolischen Langzeitstabilisators maßgeblich von der Polymermatrix abhängt. Daher wurde eine Quantifizierung nur für die selbst hergestellten PP-R Rohre durchgeführt. Die Stabilisatorverteilung über der Plattenhöhe für die verschiedenen nukleierten Compounds zeigt Abbildung 3.24. Der Stabilisator ist in allen Platten gleichmäßig über die gesamte Plattenhöhe verteilt. Die geringfügigen Abweichungen des Stabilisatorgehaltes zwischen den α - und β -nukleierten Platten liegt innerhalb der Messgenauigkeit.

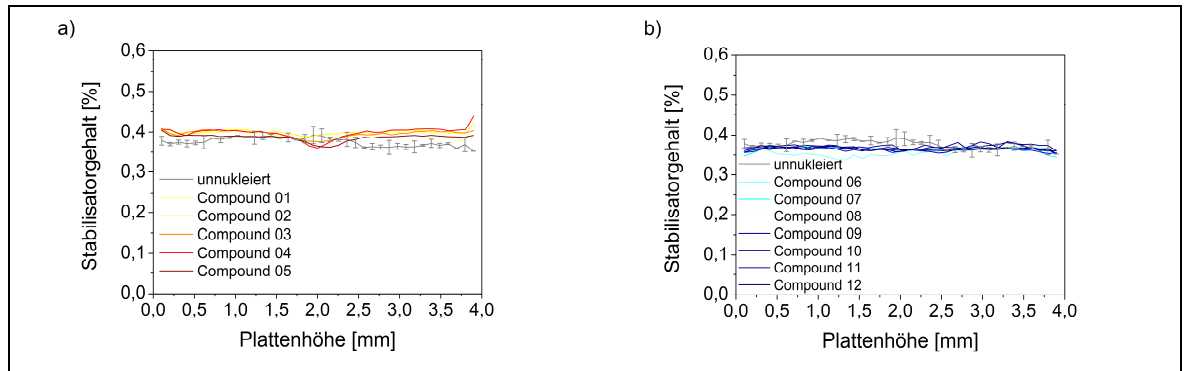


Abbildung 3.24: Mit μ FTIR bestimmte Stabilisatorverteilung der PP-R Compounds bei
a) α -Nukleierung und b) β -Nukleierung

Nukleierungsabhängiges mechanisches Verhalten

Die Charakterisierung des Spannungs-Dehnungsverhaltens sowie des Verhaltens unter Schlagbeanspruchung erfolgte wie die zuvor beschriebene morphologische Charakterisierung an gepressten Platten. Abbildung 3.25 gibt die Ergebnisse der entsprechend DIN EN ISO 527 durchgeführten Zugversuche wieder. Aufgetragen sind jeweils Streckdehnung und -spannung über dem Nukleierungsmittelgehalt. Jeder Datenpunkt entspricht dabei dem an 5 Probekörpern einer einzigen gepressten Platte gemittelten Messwert. Die Abweichungen zwischen den einzelnen Punkten ist daher ein Maß für die Reproduzierbarkeit der Pressplattenherstellung. Wie schon in der Morphologie, so ist auch im Spannungs-Dehnungsverhalten der α -nukleierten Compounds keine Abhängigkeit vom Nukleierungsmittelgehalt feststellbar. Ein differenzierteres Bild ergibt sich für die β -nukleierten Compounds: Während die Streckdehnung weitgehend unabhängig vom Nukleierungsmittelgehalt ist, weist die Streckspannung eine deutliche Abhängigkeit auf. Der Verlauf entspricht dabei weitgehend dem der Strukturparameter, so dass die Ursache für das nukleierungsabhängige mechanische Verhalten auf die Morphologie zurückgeführt werden kann. Die Streckdehnung ist bei α -Nukleierung größer, die Streckspannung tendenziell etwas kleiner als bei β -Nukleierung, d. h. der Werkstoff verhält sich etwas weicher bzw. zäher.

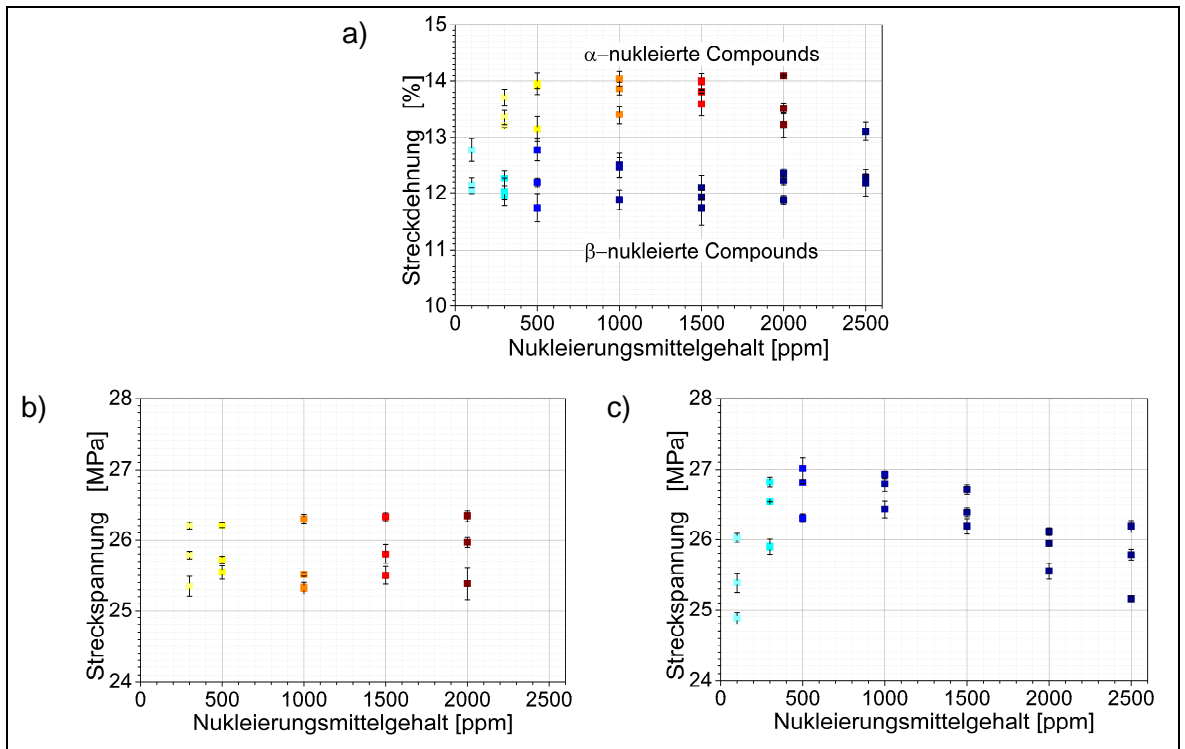


Abbildung 3.25: Spannungs-Dehnungsverhalten der PP-R Compounds

a) Streckdehnung sowie Streckspannung bei b) α -Nukleierung und c) β -Nukleierung

Diese qualitative Einschätzung wird durch das in Schlagbiegeprüfungen nach DIN EN ISO 179-1 (Charpy) beobachtete Materialverhalten bestätigt. Die ermittelten Kerbschlagzähigkeiten sind in Abhängigkeit von Nukleierungsmitteltyp und -gehalt in Abbildung 3.26 dargestellt. Die α -nukleierten Compounds weisen bei identischer Beanspruchung eine näherungsweise konstante sowie im Vergleich zu β -nukleierten Compounds höhere Kerbschlagzähigkeit auf. Bei letzteren zeigt sich erneut die in der Morphologie und anderen mechanischen Eigenschaften gefundene Abhängigkeit vom Nukleierungsmittelgehalt.

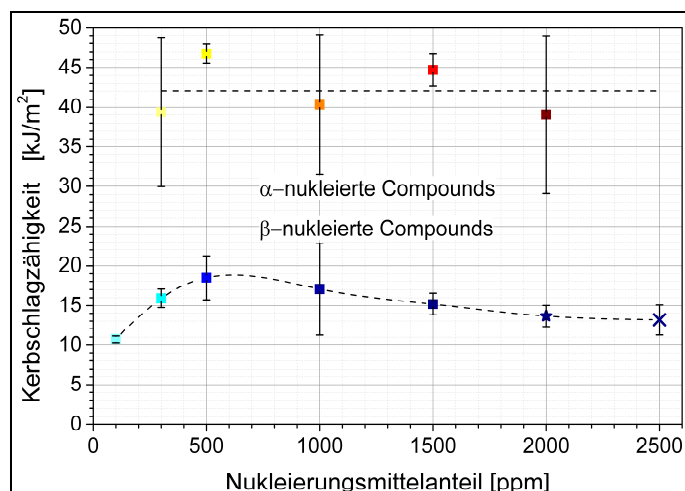


Abbildung 3.26: Kerbschlagzähigkeit der PP-R Compounds

3.3. Herstellung von Rohren

Basierend auf den Ergebnissen der morphologischen und mechanischen Materialcharakterisierung wurden drei verschiedene Varianten der Nukleierung für die Rohrherstellung ausgewählt. Aufgrund des näherungsweise vom Nukleierungsmittelgehalt unabhängigen Verhaltens bei α -Nukleierung wurde ein fixer Gehalt von 500 ppm für ausreichend erachtet. Im Unterschied dazu wurden zwei verschiedene Nukleierungsmittelgehalte bei β -Nukleierung realisiert: Zum einen der notwendige Mindestgehalt von 300 ppm zur Erreichung einer Nukleierungswirkung, und zum anderen der experimentell ermittelte optimale β -Nukleierungsmittelgehalt von 1000 ppm. Darüber hinaus wurde als Referenz eine unnukleierte Rohrcharge extrudiert.

In den Voruntersuchungen konnten keine bzw. nur sehr geringe Unterschiede infolge veränderter Herstellparameter festgestellt werden. Diese wurden daher bei der Rohrextrusion ausschließlich für das Rohrcompound mit optimaler β -Nukleierung (1000 ppm) variiert. Im Rahmen der technisch realisierbaren Herstellparameter wurde versucht direkt über die Massetemperatur T_m sowie indirekt über den Massedurchsatz m_D (und damit auch der Abkühlgeschwindigkeit) möglichst unterschiedliche thermische Bedingungen zu schaffen, weil diese in den Vorversuchen als einzige einen messbaren Einfluss auf die Morphologie bzw. die mechanischen Eigenschaften zeigten. Insgesamt wurden somit sieben verschiedene Rohrchargen hergestellt. Eine tabellarische Übersicht der Nukleierung sowie der Herstellparameter inklusive Nomenklatur der Rohrchargen ist Tabelle 3.3 zu entnehmen.

Tabelle 3.3: Herstellparameter und Nomenklatur der PP-R Rohre

Name	Werkstoff	Dimension	T_m [°C]	m_D [kg/h]
20-XX	PP-R unnukleiert	32 SDR 11	200	40
21-XX	PP-R + 500 ppm α -Nukleierungsmittel	32 SDR 11	200	40
22-XX	PP-R + 300 ppm β -Nukleierungsmittel	32 SDR 11	200	40
23-XX	PP-R + 1000 ppm β -Nukleierungsmittel	32 SDR 11	200	40
24-XX	PP-R + 1000 ppm β -Nukleierungsmittel	32 SDR 11	207	80
25-XX	PP-R + 1000 ppm β -Nukleierungsmittel	32 SDR 11	225	40
26-XX	PP-R + 1000 ppm β -Nukleierungsmittel	50 SDR 5	204	40

Die Extrusion der Rohre erfolgte auf einem Einschneckenextruder der Fa. Kraus-Maffei (München, Schneckendurchmesser $D = 45$ mm, $L/D = 30$) mit Wendelverteilerwerkzeug. Die Extrusionslinie (Abbildung 3.27) verfügt über eine Kontrolle des Rohrdurchmessers und der Wanddicke mittels Ultraschall.



Abbildung 3.27: Zur Rohrextrusion eingesetzte Extrusionslinie

Neben den selbst hergestellten PP-R Rohren standen für das Forschungsvorhaben kommerziell erhältliche Rohre zur Verfügung, die von Mitgliedern des PA bereitgestellt wurden – eine Übersicht gibt Tabelle 3.4:

Tabelle 3.4: Nomenklatur der kommerziell erhältlichen Rohre

Name	Werkstoff	Dimension	Farbe
10-XX	β PP-H	32 SDR 11	hellgrau
30-XX	β PP-R	32 SDR 11	grün
31-XX	β PP-R	32 SDR 11	dunkelgrau

4. Charakterisierung der ungealterten Rohre

4.1. Gütesicherung

In DIN EN ISO 15874-2 sind die Anforderungen an Kunststoff-Rohrleitungssysteme für die Warm- und Kaltwasserinstallation aus Polypropylen (PP) beschrieben. Da dies ein typisches Einsatzgebiet β -nukleierter PP-Rohre ist, wurden alle selbst hergestellten Rohrchargen im Anschluss an die Extrusion einer Qualitätsprüfung in Anlehnung an diese Norm unterzogen. Die geforderten Grenzwerte hinsichtlich Rohrdurchmesser, Wanddicke sowie zulässigen Längsschrumpf werden eingehalten. Die geforderte Freiheit von Riefen, Blasen und anderen sichtbaren Inhomogenitäten konnte ebenfalls bestätigt werden. Zur genaueren Charakterisierung der Rohrinnen- und Rohraußenoberfläche wurden diese zusätzlich mit Hilfe eines Mikroskops untersucht. In Abbildung 4.1 sind die Oberflächen bei identischer Vergrößerung wiedergegeben.

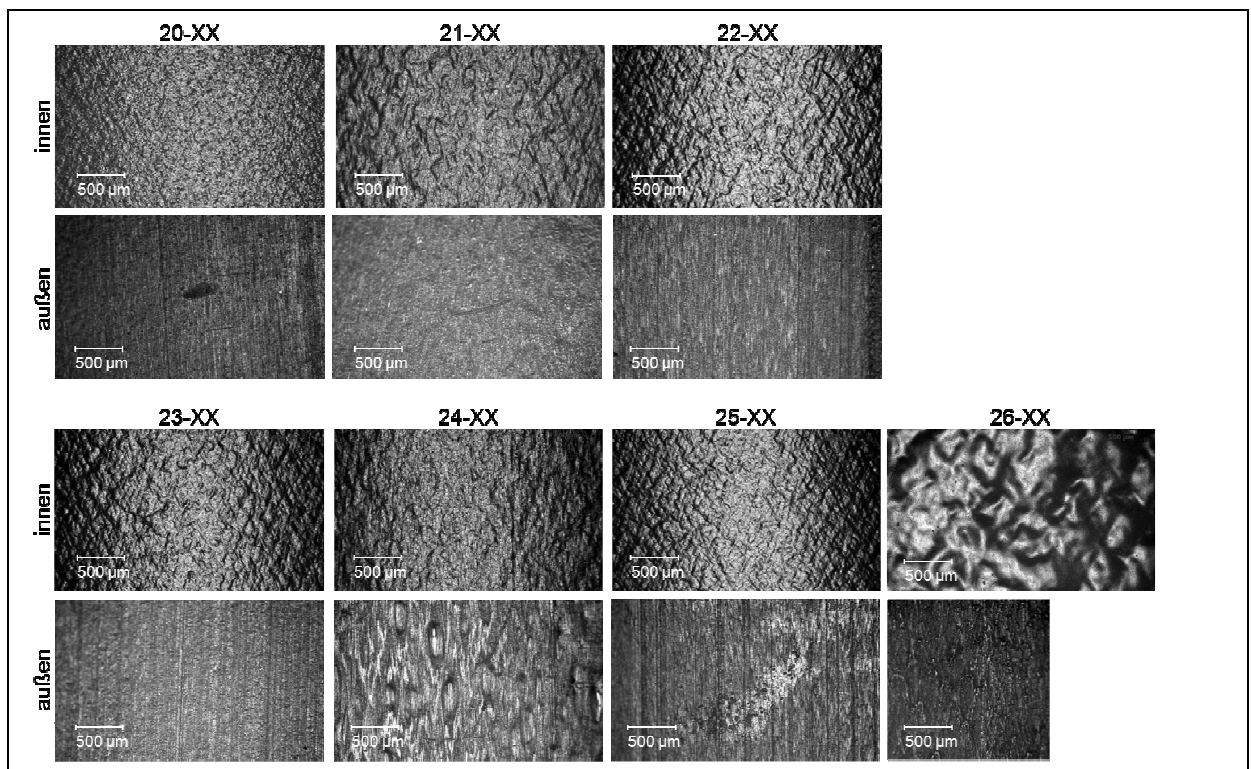


Abbildung 4.1: Mikroskopieaufnahmen der Oberflächen der PP-R Rohre

Vergleicht man die Aufnahmen der Innenoberflächen mit denen der Außenoberflächen, so weist die Innenseite eine etwas gröbere Struktur auf. Dies ist auf die Abkühlbedingungen während der Rohrextension zurückzuführen. So wird das Rohr im Werkzeug kalibriert und anschließend von außen aktiv mit Wasser gekühlt, wodurch die Schmelze dort zügig abkühlt. Im Unterschied dazu ist die Innenkühlung nur passiv mit Luft möglich. Infolgedessen ist die Abkühlgeschwindigkeit an der Rohrinneinnenseite aufgrund der schlechteren Wärmeübertragung an die Luft im Vergleich zu Wasser geringer. Je dickwandiger die Rohre sind, desto stärker ist dieser Unterschied aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit des Kunststoffs ausgeprägt. Die Oberflächenstruktur der Rohrinneinnenseite ist daher bei der

Rohrcharge 26-XX (größere Wandstärke und geringere Extrusionsgeschwindigkeit bei gleichem Massedurchsatz im Vergleich zu Rohren der Dimension 32 SDR 11) deutlich gröber strukturiert. Auf der Außenoberfläche ist die Extrusionsrichtung erkennbar, die sich in den Mikroskopieaufnahmen als senkrechte Struktur zeigt. Die Bildung von Mikroporen an der Rohraußenseite im Fall von Rohrcharge 24-XX ist eine Folge der im Vergleich zu den anderen Rohrchargen deutlich höheren Extrusionsgeschwindigkeit.

In der Norm wird hinsichtlich der Zeitstand-Innendruckfestigkeit eine Mindeststandzeit von 1000 h bei einer Prüfung mit einer nominellen Umfangsspannung von 3,5 MPa bei 95 °C gefordert. Diese Anforderung wurde von allen selbst hergestellten PP-R Rohren sowie den kommerziell erhältlichen Rohren erfüllt. Um die thermische Beanspruchung des Rohrwerkstoffs während des Herstellprozesses beurteilen zu können, wurde die OIT im Lieferzustand, nach der Compoundierung, sowie nach der Extrusion ermittelt. Die Zeiten sind nahezu identisch, so dass eine thermische Schädigung des Materials während der Rohrherstellung ausgeschlossen werden kann. Die Untersuchungen wurden an unnukleiertem PP-R durchgeführt, um eine Beeinflussung des Messergebnisses durch das Nukleierungsmittel ausschließen zu können.

4.2. Spannungs-Dehnungsverhalten

Zur Ermittlung des Spannungs-Dehnungsverhaltens der selbst hergestellten sowie der kommerziellen Rohre wurden Zugversuche nach DIN EN ISO 6258 durchgeführt. In Abbildung 4.2 ist exemplarisch der Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurven der aus den kommerziellen Rohren entnommenen Zugstäben wiedergegeben. Nach einem steilen Anstieg der Spannung bis zum Erreichen der Streckgrenze erfolgt ein Spannungsabfall bis der waagerechte Bereich der Kaltverstreckung erreicht wird. Anschließend kommt es zu einem erneuten Spannungsanstieg mit anschließendem Bruchversagen.

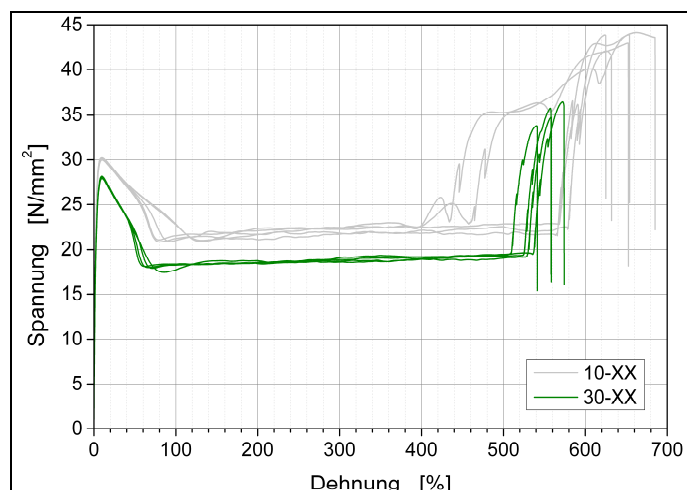


Abbildung 4.2: Spannungs-Dehnungsverhalten der Rohre aus kommerziellem β PP-H (10-XX) und β PP-R (30-XX)

Die Bestimmung der Streckgrenze weist eine gute Reproduzierbarkeit auf wie der (fast) deckungsgleiche Verlauf der Messkurven belegt. Eine quantitative Auswertung der Bruchgrenze war aufgrund des stufenförmigen Verlaufs der Spannungs-Dehnungskurve im Bereich großer Dehnungen nicht möglich. Ein möglicher Erklärungsansatz für den stufenförmigen Verlauf ist die Verstreckung der Probenschultern. In den Versuchen konnte mehrfach beobachtet werden, dass der in der Verstreckung befindliche Bereich zwischen den beiden Schultern wechselt. Die Teilentlastung würde in diesem Fall im Moment des Wechsels erfolgen bevor die Spannung wieder ansteigt. Eine andere Erklärung ist das Auftreten zusätzlicher lokaler Einschnürungen im Bereich des bereits kaltverstreckten Materials, welches ebenfalls beobachtet wurden.

In Abbildung 4.3 sind die aus den Spannungs-Dehnungskurven ermittelten Werte der Streckspannung und -dehnung der kommerziellen Rohre aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Streckspannung des β -nukleierten Homopolymers größer und die Streckdehnung kleiner als die des Random-Copolymers ist.

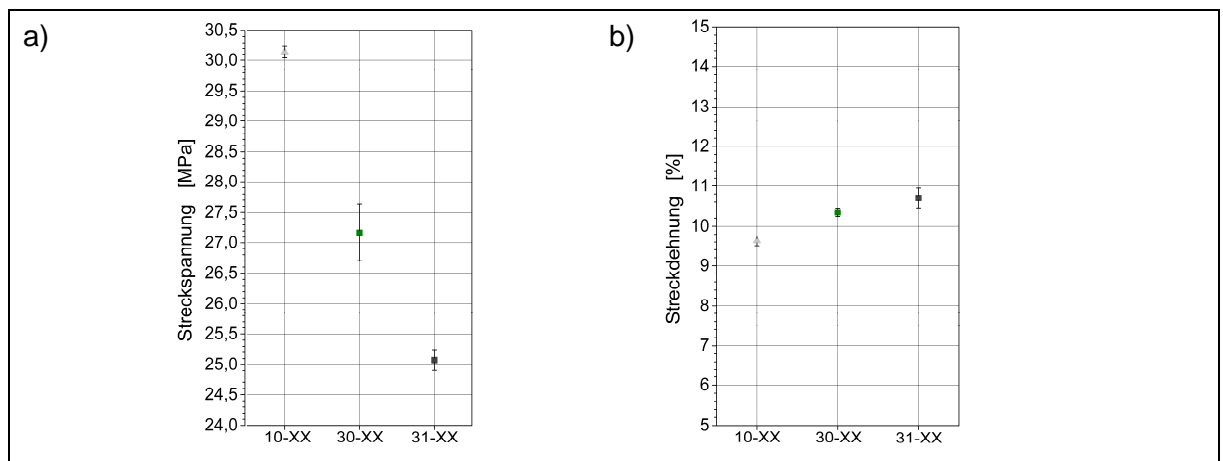


Abbildung 4.3: a) Streckspannung und b) Streckdehnung der kommerziellen β PP-H und β PP-R Rohre

Das Spannungs-Dehnungsverhalten der selbst hergestellten PP-R Rohre unterscheidet sich abhängig von der Nukleierung deutlich. Abbildung 4.4 gibt die ermittelten Werte von Streckspannung und -dehnung der verschiedenen Rohrchargen wieder. Erwartungsgemäß gehen höhere Streckspannungen mit geringeren Streckdehnungen einher, da sich das Material steifer verhält. Im Vergleich zu unnukleierten PP-R Rohren verhalten sich alle nukleierten PP-R Rohre steifer. Je größer der nukleierungsbedingt zu erwartende β -Kristallitanteil ist, desto größer ist die Streckspannung bzw. kleiner ist die Streckdehnung. Die Ergebnisse stimmen mit den Resultaten der Untersuchung des Nukleierungseinflusses an Granulaten und gepressten Platten überein. Ein Einfluss der unterschiedlichen Herstellparameter (23-XX bis 25-XX) ist kaum bzw. nur sehr schwach vorhanden.

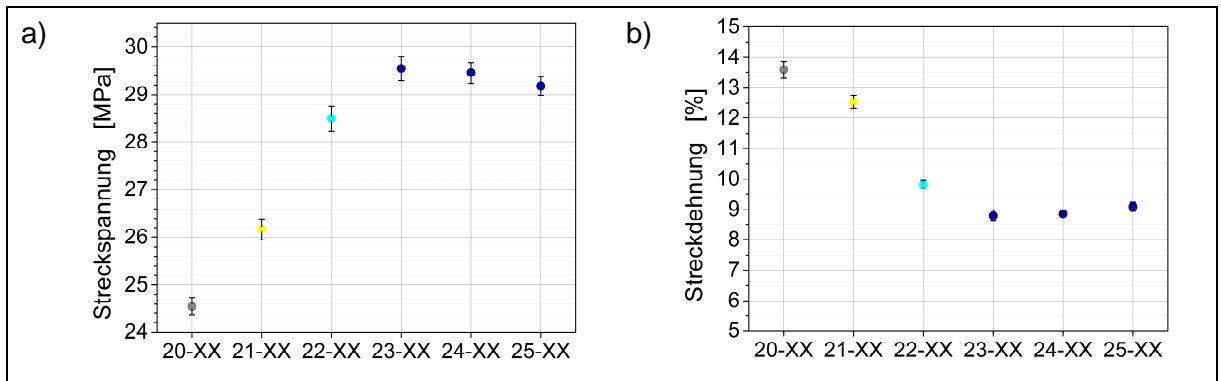


Abbildung 4.4: a) Streckspannung und b) Streckdehnung der PP-R Rohre

4.3. Verhalten unter Schlagbeanspruchung

Es wurden Schagbiegeversuche nach DIN EN ISO 179-1 zur Charakterisierung des Verhaltens der Rohre unter Schlagbeanspruchung durchgeführt. Dabei führten die normgerechten Prüfparameter entweder nicht zu Brüchen (und damit quantifizierbaren Werten) oder die gemessenen Schlagarbeiten waren sehr klein. Quantifizierbare Ergebnisse konnten bei Verwendung von auf 80 % Restwandstärke auf der Rohrinne-Seite gekerbten Probekörpern erzielt werden. Geprüft wurde mit einem 0,5 J Schlagpendel und flatwisser Beanspruchung bei einer Temperatur von 23 °C. In Abbildung 4.5 sind die ermittelten Kerbschlagzähigkeiten verschiedener Rohrchargen vergleichend aufgetragen. Die Interpretation der Ergebnisse ist jedoch, bedingt durch die geringen Unterschiede zwischen den verschiedenen Rohrchargen sowie der überlagerten großen Streubreite, kaum möglich. Erklärt werden kann die starke Streuung der Messwerte durch die relativ starke Krümmung der einzelnen Probekörper (Rohrsegmente) aufgrund des Rohrdurchmessers von 32 mm und den daraus resultierenden Schwierigkeiten bei der Probenpräparation.

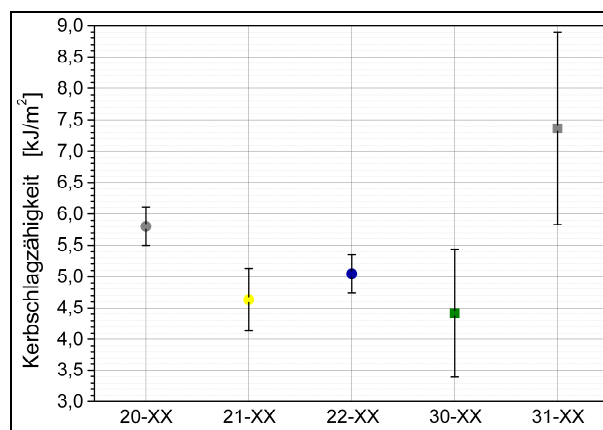


Abbildung 4.5: Kerbschlagzähigkeit (Charpy) in Anlehnung an DIN EN ISO 9854

Alternativ erfolgte daher die Charakterisierung des Schlagverhaltens aller Rohrchargen mit Hilfe des H50-Wertes in Anlehnung an DIN EN 1411 wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben. Die ermittelten H50-Werte der kommerziellen (a) und selbst hergestellten Rohre (b) sind in Abbildung 4.6 aufgetragen. Der H50-Wert der kommerziellen Rohre liegt trotz Verwendung eines geringeren Fallgewichts unterhalb derer der selbst hergestellten PP-R Rohre (Ausnahme 24-XX). Eine Prüfung mit identischen Fallgewichten war aufgrund der

prüftechnisch bedingten minimalen Fallhöhe nicht möglich. Die Rohrcharge der Dimension 50 SDR 5 wurde ebenfalls untersucht (H50-Wert = 1,98 m), ist an dieser Stelle jedoch nicht dargestellt, da aufgrund der deutlich größeren Wandstärke ein höheres Schlaggewicht von 2 kg notwendig war und daher keine direkte Vergleichbarkeit gegeben ist.

Tendenziell sind Werte der kommerziellen β PP-R Werkstoffe im Vergleich zu denen von β PP-H leicht erhöht. Bei identischen Herstellbedingungen (Rohrchargen 20-XX bis 23-XX) zeigt das maximal β -nukleierte Rohr (23-XX) das beste Verhalten unter Schlagbeanspruchung, d. h. den größten H50-Wert. Wie Abbildung 4.6b jedoch auch zu entnehmen ist, können ungeeignete Herstellparameter, die im Rahmen des Forschungsvorhabens gezielt gewählt wurden (Rohrchargen 24-XX und 25-XX), zu einem dramatisch schlechteren Verhalten unter schlagartiger Beanspruchung führen. So führt die deutlich erhöhte Extrusionsgeschwindigkeit bei der Herstellung von Rohrcharge 24-XX zu einer Reduktion des H50-Wertes um fast 80 %.

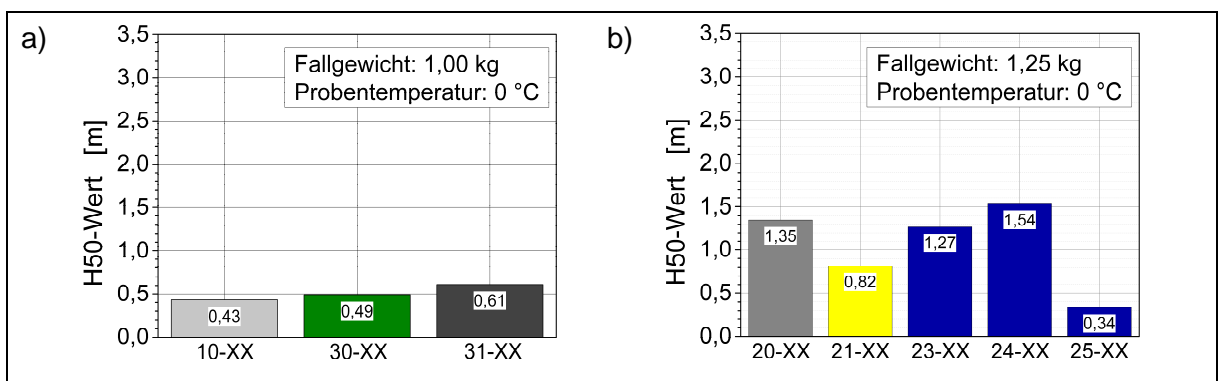


Abbildung 4.6: H50-Werte a) der kommerziellen β PP-H sowie β PP-R Rohre und b) der PP-R Rohre in Anlehnung an DIN EN ISO 6258

4.4. Stabilisierung

Der Stabilisierungszustand aller Rohrchargen wurde anhand von OIT-Messungen an über der Rohrwand verteilten Mikrotomschnitten ermittelt (s. Kapitel 2.3). In Abbildung 4.7 sind die Oxidations-Induktionszeiten als Funktion der Rohrwandposition aufgetragen. Für die selbst hergestellten Rohre ist ein näherungsweise identischer Verlauf zu erwarten, da sie auf der Basis derselben stabilisierten PP-R Rohrtype hergestellt wurden. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit sind daher exemplarisch die unnukleierte, die α - und die maximal β -nukleierte Rohrcharge wiedergegeben. Mit OIT-Werten größer 80 min verfügen alle Rohre über eine praxisübliche Stabilisierung. Sowohl die kommerziellen Rohre als auch die selbst hergestellten PP-R Rohre zeigen nahezu identische waagerechte Verläufe mit minimal geringeren Werten in den Randbereichen.

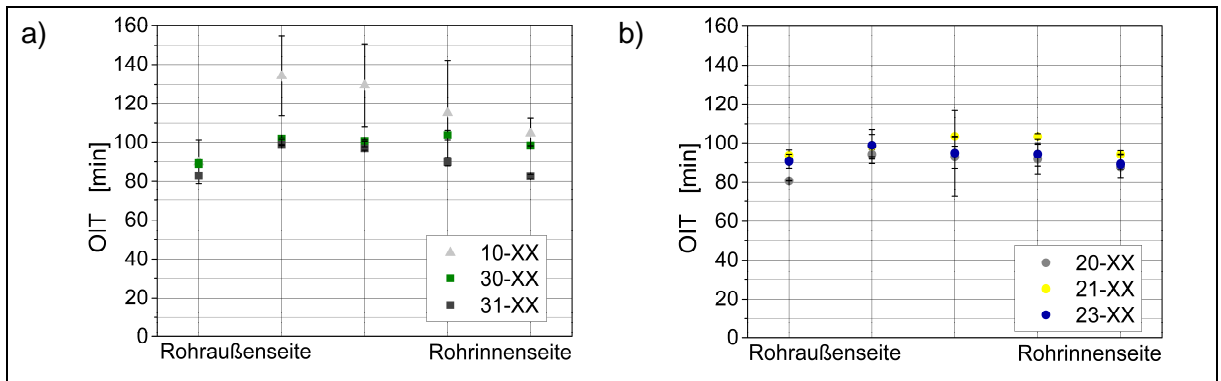


Abbildung 4.7: Verläufe der Oxidations-Induktionszeit (OIT) über der Rohrwand im Ausgangszustand
a) der kommerziellen β PP-H sowie β PP-R Rohre und b) der PP-R Rohre

Eine orts aufgelöste Bestimmung der Stabilisatorverteilung an den ungealterten Rohren war mit Hilfe von μ FTIR Untersuchungen möglich, die auf die gleiche Art wie bei den gepressten Platten durchgeführt wurden. Ausgewertet wurde die räumliche Verteilung des phenolischen Langzeitstabilisators (Abbildung 4.8). Die kommerziellen β PP-Materialien zeigen einen signifikanten Unterschied in Bezug auf die Carbonylbandenintensität von β PP-H und β PP-R. Dabei weist das β PP-H (10-XX) eine deutlich höhere Intensität auf. Bei den beiden β PP-R Rohren (30-XX und 31-XX) konnte kein Einfluss der unterschiedlichen Pigmentierung auf die Antioxidantverteilung festgestellt werden. Eine genaue Bestimmung des exakten Gehaltes an Antioxidantien mittels μ FTIR ließ sich aufgrund der unterschiedlichen Polymermatrix und der mangelnden Information über die Stabilisierung der kommerziellen Rohre für diese nicht ermitteln. Aufgetragen in Abbildung 4.8a ist deshalb lediglich das gemessene Bandenflächenverhältnis. Im Unterschied dazu war auf Basis der Kalibriererserien (vgl. Kapitel 2.5.2) eine Quantifizierung für die selbst hergestellten Rohre möglich. In Abbildung 4.8b ist die Stabilisatorverteilung aller selbst hergestellten PP-R Rohre gezeigt. Erwartungsgemäß zeigen alle eine nahezu identische und gleichmäßige Stabilisatorverteilung über die gesamte Rohrwand. Lediglich das α -nukleierte Rohr weist ein leichtes Minimum in der Rohrwandmitte auf. Die mittels μ FTIR und OIT-Messungen ermittelten Ergebnisse stimmen gut überein.

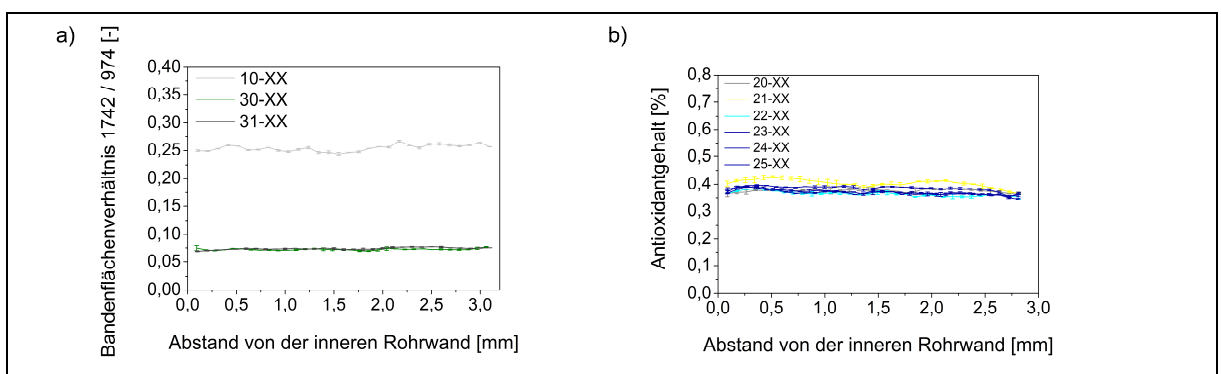


Abbildung 4.8: Stabilisatorverteilung im Ausgangszustand
a) der kommerziellen β PP-H sowie β PP-R Rohre und b) der PP-R Rohre

4.5. Morphologie

Zur morphologischen Charakterisierung der Rohre wurden DSC-Messungen an 5 äquidistant über der Rohrwand verteilten Mikrotomschnitten durchgeführt. Die gemessenen Wärmestromverläufe sind für die kommerziellen β PP-H und β PP-R Rohre in Abbildung 4.9 über der Temperatur aufgetragen. Dabei sind die einzelnen Messkurven durch Punkte auf dem abgebildeten Rohrquerschnitt farblich zugeordnet. Die asymmetrischen Abkühlbedingungen der Rohrextrusion mit Wasserkühlung an der Rohraußenseite spiegeln sich in einer asymmetrischen Struktur der Morphologie wieder. So führt die maximale Abkühlgeschwindigkeit an der Rohraußenseite zu einem minimalen Kristallinitätsgrad (vgl. Abbildung 4.10) sowie der Entstehung von (fast) ausschließlich α -Kristalliten. Bereiche mit geringeren Abkühlgeschwindigkeiten zeigen eine größere Kristallinität. In diesen Bereichen entstehen auch bevorzugt β -Kristallite. Die Messergebnisse stimmen somit mit den an Granulaten sowie gepressten und spritzgegossenen Platten durchgeführten Untersuchungen überein.

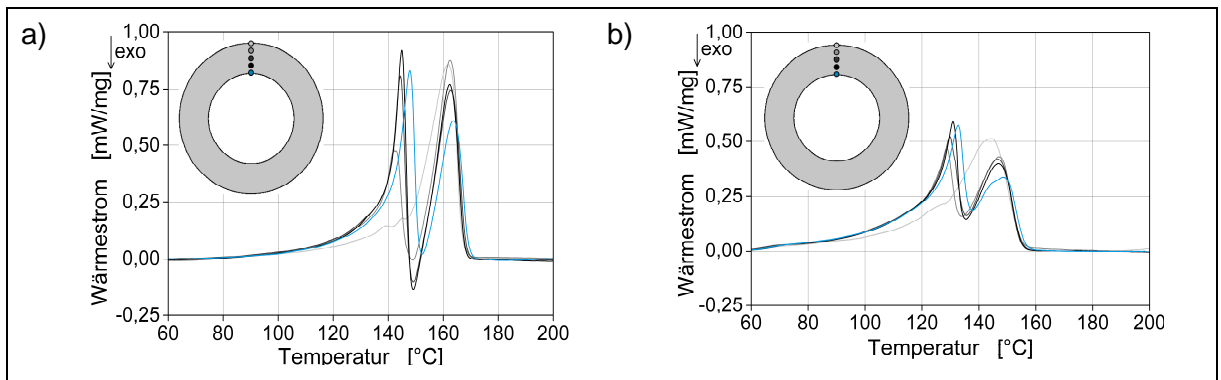


Abbildung 4.9: Morphologie der kommerziellen Rohre im Ausgangszustand
a) β PP-H (10-XX) sowie b) β PP-R (30-XX)

In Abbildung 4.10 ist der Kristallinitätsgrad als Funktion der Rohrwandposition für die kommerziellen Rohre wiedergegeben. Im Unterschied zu der qualitativen Übereinstimmung der morphologischen Struktur von β PP-H und β PP-R Rohren zeigen sich quantitativ deutliche Unterschiede. So ist der Kristallinitätsgrad der β PP-H Rohre erwartungsgemäß höher (ca. 8 %).

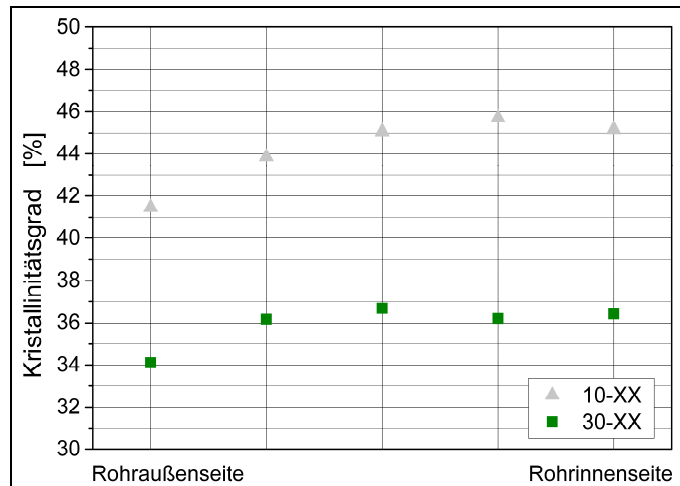


Abbildung 4.10: Verläufe des Kristallinitätsgrades der kommerziellen β PP-H (10-XX) sowie β PP-R Rohre (30-XX) über der Rohrwand im Ausgangszustand

Für die β PP-H Rohrschnitte wurden β/α -Verhältnisse in einer Größenordnung von 0,75 bis 1,70 ermittelt. Trägt man diese in Abbildung 3.1 ein, erhält man mittlere Abkühlgeschwindigkeiten der einzelnen Schichten von ca. 45 bis 145 K/min (Abbildung 4.11). Diese Werte liegen in einer für die Extrusionspraxis erwartbaren Größenordnung, so dass eine Übertragbarkeit des an β PP-H Granulat abgeleiteten linearen Zusammenhangs bei doppelt-logarithmischer Auftragung legitim erscheint.

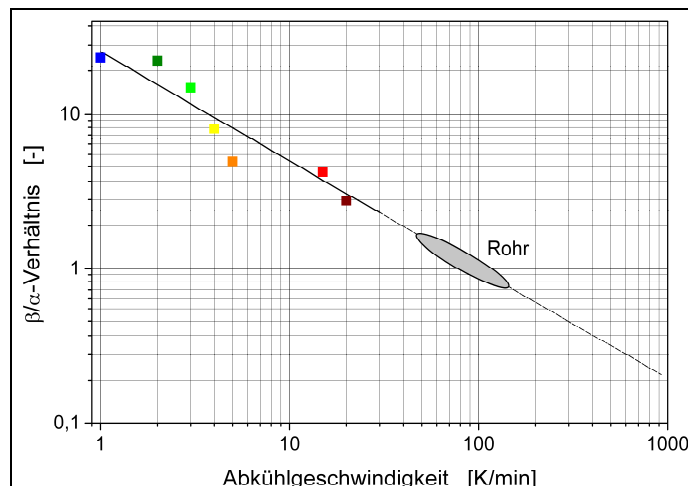


Abbildung 4.11: Vergleich des β/α -Verhältnis von Granulat und Rohren aus kommerziellen β PP-H

Analog zu den kommerziellen Rohren wurden auch die selbst extrudierten PP-R Rohre mittels DSC charakterisiert. Die farbliche Zuordnung von Messkurven und Schnittposition ist oben rechts in Abbildung 4.12 gezeigt. Aufgetragen sind jeweils die Wärmestromverläufe über der Temperatur. Die Morphologie der Rohre zeigt eine deutliche Abhängigkeit von Nukleierungsmittelart und -gehalt. Unnukleierte (20-XX) und α -nukleierte Rohre (21-XX) weisen nur einen Peak auf, d. h. es liegen ausschließlich α -Kristallite vor. Die β -nukleierten Rohre (22-XX bis 26-XX) zeigen in ihrem Aufschmelzverhalten mehr oder weniger stark ausgeprägte Doppelpeaks, d. h. ihre kristalline Struktur besteht aus α - und β -Kristalliten. Die Grundstruktur der kommerziell verfügbaren β PP-R Rohre und der selbst hergestellten

PP-R Rohre stimmt überein. Die Extrusionsparameter beeinflussen die Morphologie im Gegensatz zur Nukleierung kaum (Vergleich der Rohrchargen 23-XX bis 25-XX). Lediglich die geänderte Geometrie von 50 SDR 5 (26-XX) führt im Vergleich zu 32 SDR 11 (23-XX) durch die wesentlich langsamere Abkühlgeschwindigkeit zu einem deutlich erhöhten β -Kristallitanteil (vgl. Abbildung 4.12, 26-XX). Je langsamer die Abkühlung bei der Rohrextrusion erfolgt, desto größer sind der Kristallinitätsgrad und im Fall β -nukleierter Rohrwerkstoffe das β/α -Verhältnis.

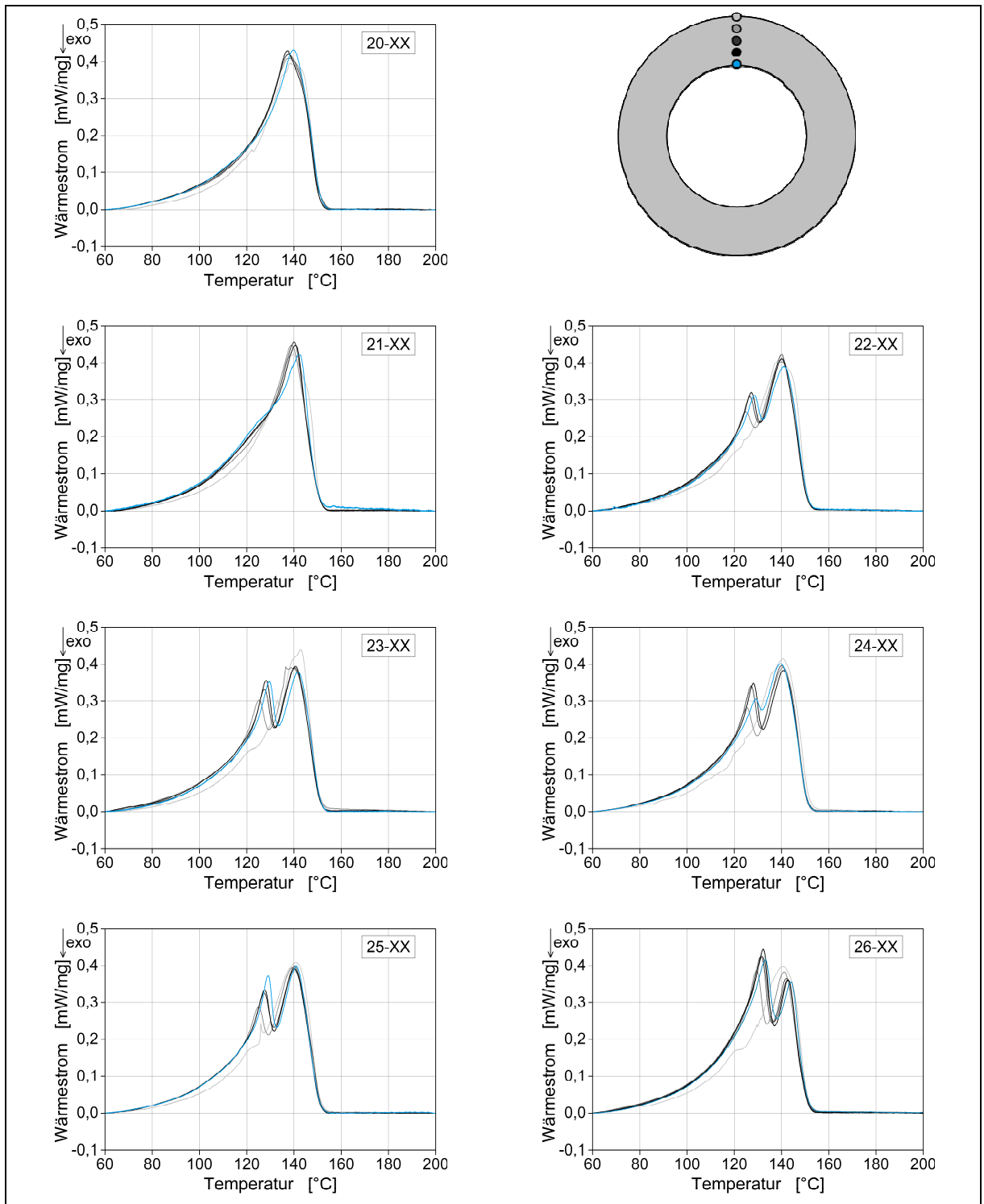


Abbildung 4.12: Morphologie der PP-R Rohre im Ausgangszustand

Kristallinitätsprofile mit einer im Vergleich zur DSC-Messung deutlich höheren Ortsauflösung können mittels μ FTIR erzielt werden. Die mittels μ FTIR bestimmte spektrale Kristallinität der ungealterten Rohrproben wird über das Flächenverhältnis des Bandenpaares 998 cm^{-1} / 974 cm^{-1} wiedergegeben. Die Bande bei 998 cm^{-1} kann dabei den kristallinen Sequenzen im PP zugeschrieben werden, während die Bande bei 974 cm^{-1} von kristallinen und amorphen Domänen herrührt. Auf diese Weise erhält man ortsaufgelöste morphologische Informationen über den Kristallinitätsgrad. In Abbildung 4.13 sind die Kristallinitätsprofile der kommerziellen β PP-Rohre dargestellt, die alle ein vergleichbares Kristallinitätsprofil über der Rohrwand aufweisen. Dabei nimmt die spektrale Kristallinität zur Außenseite des Rohres hin stark ab, und es zeigt sich darüber hinaus jeweils ein leichtes Maximum in der Rohrwandmitte. Allerdings weist das β PP-H eine deutlich höhere spektrale Kristallinität als das β PP-R auf. Die Kristallinitätsprofile stimmen gut mit den mittels DSC bestimmten (Abbildung 4.10) überein.

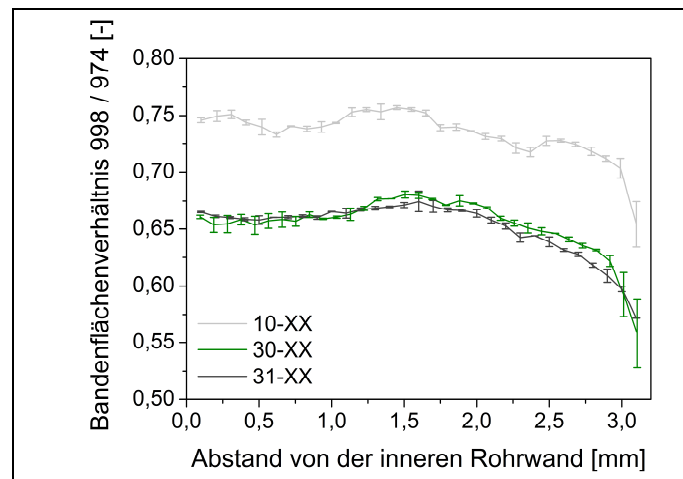


Abbildung 4.13: Spektrale Kristallinität der kommerziellen β PP-H und β PP-R Rohre im Ausgangszustand

Ergänzend wurden die Rohre mittels PLM charakterisiert – die PLM-Aufnahmen der kommerziellen Rohre sind in Abbildung 4.14 wiedergegeben. Es zeigt sich eine sehr feine Sphärolithstruktur und eine gute qualitative Übereinstimmung mit den mittels μ FTIR und DSC bestimmten Kristallinitätsprofilen. So ist außen die Kristallinität am geringsten (dunkle Bereiche) mit einer Zunahme in Richtung Rohrwandmitte (zunehmende Helligkeit) und anschließend näherungsweise konstantem Verlauf (gleichbleibende Helligkeit). Insbesondere bei dem β PP-H (10-XX) ist das bereits mittels μ FTIR detektierte leichte Kristallinitätsmaximum in der Rohrwandmitte gut zu erkennen. Die Intensitätsunterschiede in den PLM-Aufnahmen zwischen den beiden kommerziellen β PP-R Rohren sind auf die unterschiedliche Pigmentierung zurückzuführen.

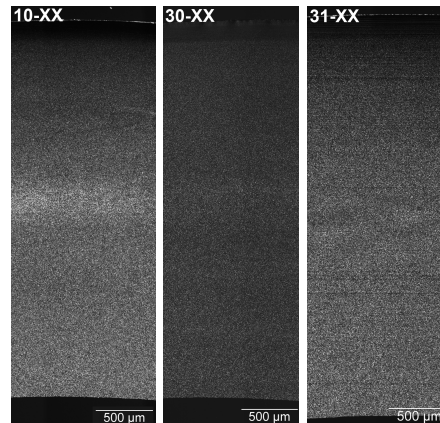


Abbildung 4.14: Morphologie der kommerziellen β PP-H bzw. β PP-R Rohre im Ausgangszustand

Für die selbst hergestellten PP-R Rohre wurde ebenfalls die spektrale Kristallinität mittels μ FTIR bestimmt, deren Verläufe in Abbildung 4.15 wiedergegeben sind. Auch hier zeigen alle Rohre qualitativ ein Kristallinitätsprofil mit einem Minimum an der Rohraußenwand. Auffällig ist zudem eine leichte Abnahme der spektralen Kristallinität unmittelbar an der Rohrinneenseite, die für die β -nukleierten Rohre besonders stark ausgeprägt ist. Abhängig von der Nukleierung zeigen sich demnach charakteristische Unterschiede in den quantitativen Kristallinitätsprofilen: Wie bei den gepressten Platten zeigt die α -Nukleierung (21-XX) beim Rohr ein klares Maximum in der Rohrwandmitte. Das unnukleierte Rohr (20-XX) zeigt dagegen eher einen kontinuierlichen Anstieg von der Rohraußen- zur Rohrinne wand. Für β -nukleierte PP-R Rohre (Rohrchargen 22-XX bis 25-XX) sind Kristallinitätsprofile, die keinen Einfluss des Nukleierungsmittelgehalt oder den Herstellungsbedingungen offenbaren.

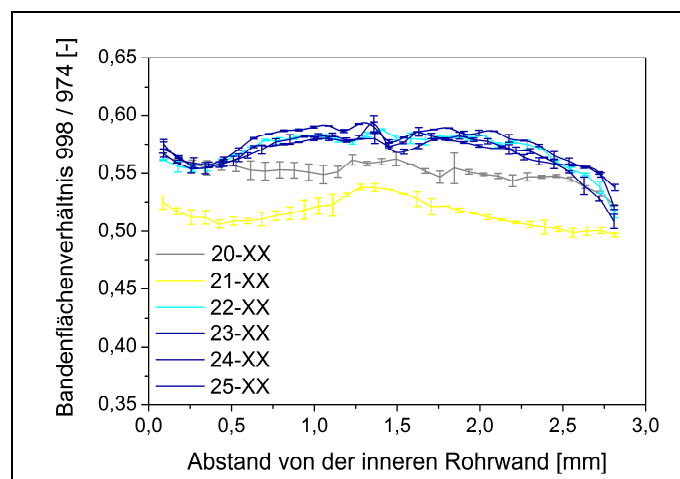


Abbildung 4.15: Spektrale Kristallinität der PP-R Rohre im Ausgangszustand

Die PLM-Aufnahmen (Abbildung 4.16) zeigen die maßgebliche Beeinflussung der Morphologie durch das Nukleierungsmittel. Dabei sind die Strukturen vergleichbar mit den gepressten Platten. Das unnukleierte Rohr (20-XX) weist eine deutlich gröbere Sphärolithstruktur mit einer konstanten Annahme der Sphärolithgröße von der Rohrinne wand zur Außenseite auf (kontinuierlicher Hell-Dunkel-Verlauf). Die nukleierten Rohre zeigen eine erhöhte Anisotropie im Zentrum der Rohrwand. Diese ist anhand des hellen Streifen zu erkennen und bei den β -nukleierten PP-R Rohren besonders stark

ausgeprägt. Des Weiteren zeigen alle nukleierten Rohre eine nahezu konstante Sphärolithgrößenverteilung über die gesamte Rohrwandung. Dabei sind die Strukturen deutlich kleiner als 1 μm . Mit dem Lichtmikroskop kann eine Auflösung von maximal 0,5 μm erzielt werden, was eine Quantifizierung der Größenverteilung unmöglich macht.

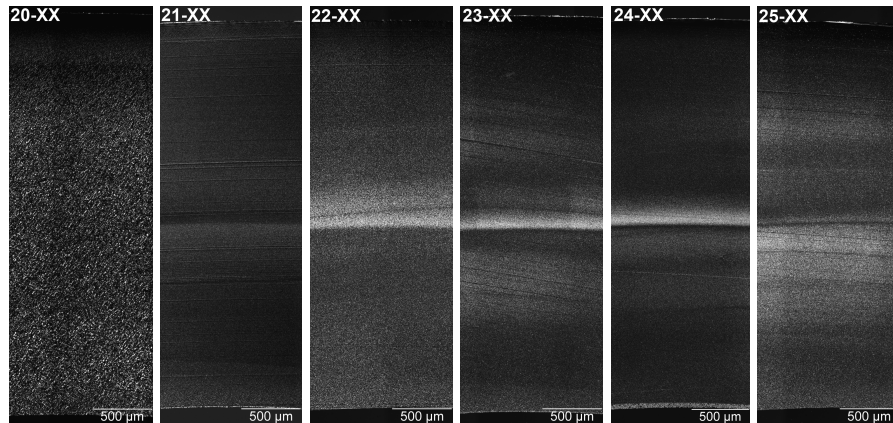


Abbildung 4.16: Morphologie der PP-R Rohre im Ausgangszustand

Um eine Kalibration von μFTIR und PLM bezüglich des Kristallinitätsgrades zu ermöglichen, wurden die Rohre 20-XX und 23-XX zusätzlich mit Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS) gemessen. Eine Überlagerung der Profile von μFTIR und WAXS ist in Abbildung 4.17 dargestellt.

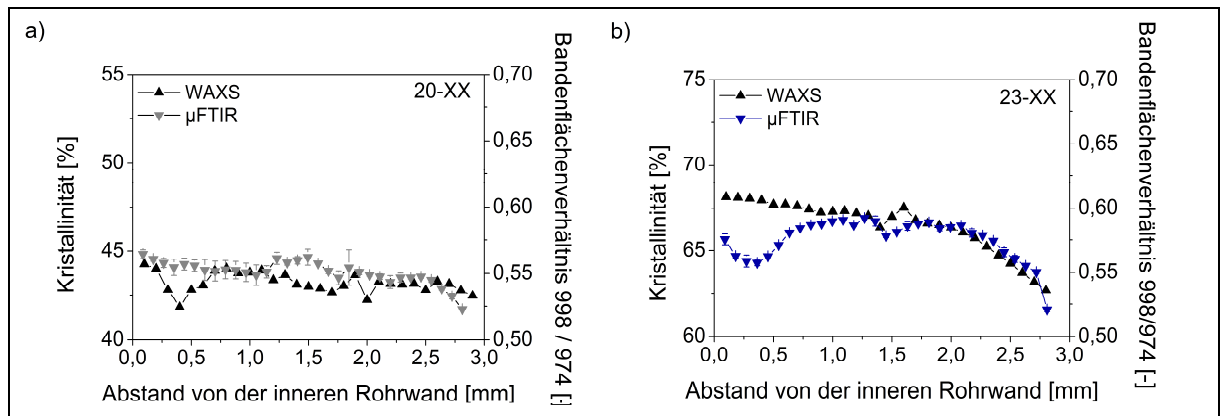


Abbildung 4.17: Überlagerung der Kristallinitätsprofile von WAXS und μFTIR im Ausgangszustand der PP-R Rohre a) 20-XX und b) 23-XX

Die beiden Profile stimmen sowohl für 20-XX als auch 23-XX weitestgehend gut überein. Die Abweichungen bei 20-XX liegen im Rahmen der Messgenauigkeit, während 23-XX dagegen signifikante Unterschiede zwischen den beiden Methoden an der Rohrinne zeigt. Diese könnten auf Orientierungseffekte zurückzuführen sein. Eine gemeinsame Überlagerung der beiden Rohre ist in Abbildung 4.18 gezeigt.

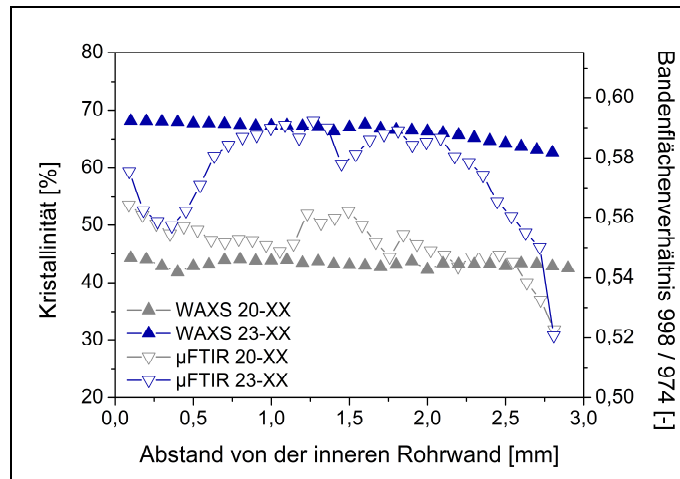


Abbildung 4.18: Überlagerung der Kristallinitätsprofile von WAXS und μ FTIR im Ausgangszustand der PP-R Rohre 20-XX und 23-XX

Während mit WAXS Kristallinitätsunterschiede von mehr als 25 % über die gesamte Rohrwand bestimmt wurden, zeigen die μ FTIR Untersuchungen nur in der Mitte der Rohrwand Intensitätsunterschiede. In den Randbereichen dagegen ist zwischen 20-XX und 23-XX kein Unterschied feststellbar.

Trotz der guten Korrelation zwischen WAXS und μ FTIR ist eine Kalibration mit den ermittelten Werten an dieser Stelle nicht sinnvoll.

Das mittels PLM erstellte Histogramm von 23-XX korreliert ebenfalls nicht mit den WAXS Untersuchungen, während die Profile der μ FTIR und PLM Untersuchungen vergleichbar sind. Eine Überlagerung der beiden Profile ist in Abbildung 4.19 dargestellt. Allerdings weichen die Profile der beiden Methoden in der Mitte der Rohrwand stark voneinander ab, wo PLM ein deutliches Maximum zeigt, was mit den μ FTIR Untersuchungen nicht erhalten wird. Auch hier erweist sich eine Quantifizierung des Kristallinitätsgrades als schwierig.

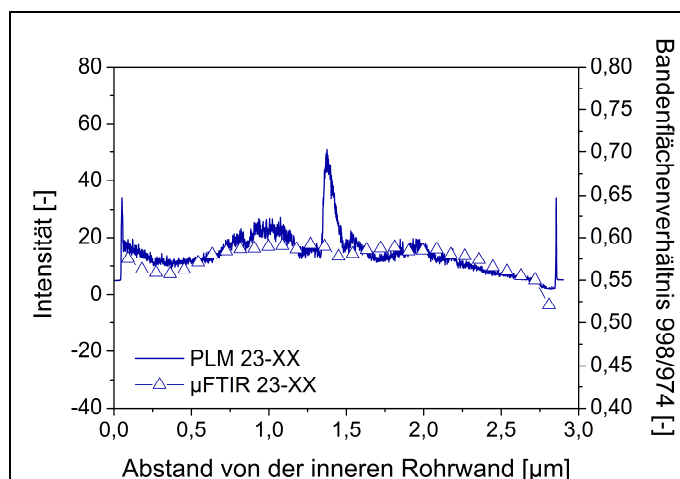


Abbildung 4.19: Überlagerung der Kristallinitätsprofile von PLM und μ FTIR im Ausgangszustand von 23-XX

4.6. Zusammenfassung der Untersuchungen an ungealterten Rohren

Zur Charakterisierung der ungealterten Rohre wurden diese einer eingehenden Charakterisierung unterzogen. Sowohl die untersuchten kommerziellen Rohre als auch die selbst hergestellten PP-R Rohre erfüllen die praxisüblichen Anforderungen hinsichtlich Abmaßen, Stabilisierung und mechanischem Verhalten. Im Spannungs-Dehnungsverhalten wiesen die kommerziellen β PP-H Rohre erwartungsgemäß ein steiferes Verhalten als die kommerziellen β PP-R Rohre auf. Für die selbst hergestellten PP-R Rohre zeigten sich abhängig von den variierten Herstellparametern kaum Unterschiede. Im Gegensatz dazu waren deutliche nukleierungsbedingte Unterschiede im Verhalten zu erkennen. So steigt die Streckspannung mit zunehmendem β -Kristallitanteil während die Streckdehnung abnimmt. Eine Charakterisierung des mechanischen Verhaltens unter schlagartiger Beanspruchung war mit Hilfe des H50-Wertes möglich. Dabei offenbarten die selbst hergestellten PP-R Rohre eine geringere Empfindlichkeit gegenüber Schlagbeanspruchung als die kommerziellen Rohre. Es konnte darüber hinaus ein deutlicher Einfluss der Herstellparameter auf die Schlageigenschaften detektiert werden. So führte insbesondere die erhöhte Extrusionsgeschwindigkeit zu einem rapiden Absinken des H50-Wertes. Neben dem mechanischen Verhalten wurden alle Rohre einer detaillierten morphologischen Charakterisierung unterzogen. Dabei stimmten die Ergebnisse von DSC, μ FTIR und PLM gut überein. An Mikrotomschnitten wurden mittels DSC die Polymorphenverteilung und der Kristallinitätsgrad über der Rohrwand ermittelt. Qualitativ weisen alle β -nukleierten Rohre eine ähnliche Struktur auf. Entscheidend für die polymorphe Struktur sind dabei die Abkühlbedingungen. So führt eine schnelle Abkühlung an der Außenseite zu α -Kristalliten, wohingegen in Bereichen mit langsamerer Abkühlung vermehrt β -Kristallite entstehen. Erwartungsgemäß wurden bei α - und unnukleierten Rohren keine β -Kristallite detektiert. Der Kristallinitätsgrad ist beim Homopolymeren größer als beim Random-Copolymer. Detaillierte Kristallinitätsverläufe über der Rohrwand lieferten μ FTIR-Untersuchungen. Analog zu den DSC-Messungen wurde an der Rohraußenwand die geringste Kristallinität festgestellt. Zur Rohrwandmitte hin nimmt die Kristallinität zu und bleibt dann fast konstant bis zur Rohrinnenwand. Für die selbst hergestellten PP-R Rohre wurde ein leichtes Maximum festgestellt, das auch auf PLM-Aufnahmen gut zu erkennen ist. Die PLM-Aufnahmen lieferten zusätzliche Aussagen zur Sphärolithstruktur, die bei den unnukleierten Rohren deutlich gröber ausfällt als bei den nukleierten Rohren. Als Ausgangsbasis für die Untersuchung des Alterungseinflusses standen somit umfassend charakterisierte Rohre zur Verfügung, die sich hinsichtlich Morphologie und mechanischem Verhalten zum Teil deutlich unterscheiden.

5. Charakterisierung der gealterten Rohre

5.1. Alterung der Rohre im Zeitstand-Innendruckversuch (ZIV)

Die Alterung von Rohrabschnitten im Zeitstand-Innendruckversuch (ZIV) ist ein etabliertes Verfahren zur Charakterisierung und Abschätzung des langfristigen Versagensverhaltens von Rohren. Für Rohre aus Polypropylen (PP) ist der ZIV in DIN EN ISO 8078 genormt. Bei der Prüfung werden Rohrabschnitte mit unterschiedlichen Innendrücken und Temperaturen beaufschlagt. Die resultierende Umfangsspannung σ in MPa lässt sich dann mit Hilfe der sogenannten Kesselformel (Gleichung 5.1) für dünnwandige Hohlzylinder aus dem Innendruck p in bar, dem mittleren Außendurchmesser d_{MW} und der minimalen Rohrwandstärke s_{min} jeweils in mm berechnen.

$$\sigma = p \cdot \frac{d_{MW} - s_{min}}{20 \cdot s_{min}} \quad \text{Gleichung 5.1}$$

Als Prüfmedium im Inneren der Rohrprobekörper wird Wasser verwendet. Außen kommt abhängig von der Prüftemperatur bis 95 °C Wasser und bei höheren Temperaturen Luft zum Einsatz. Neben der Ermittlung kompletter Zeitstand-Kurven wird für einige Bereiche (bspw. in der Gütesicherung nach DIN EN ISO 15874-2) der Nachweis bestimmter Standzeiten unter definierter Beanspruchung gefordert. Darüber hinaus ist es möglich durch Beanspruchung von Rohrabschnitten und deren Entnahme an zuvor festzulegenden Zeitpunkten definierte Alterungszustände zu erzeugen, die eine explizite Betrachtung der Alterungsmechanismen erlauben. Ein solches Vorgehen wurde im Rahmen des Forschungsvorhabens gewählt, da die Untersuchung der Alterungsmechanismen sowie die Entwicklung geeigneter analytischer Methoden im Vordergrund standen und keine Neu- bzw. Weiterentwicklung von PP-Rohrwerkstoffen.

Um die Spannungsniveaus zu ermitteln, für die bei 70 °C und 110 °C Versagenszeiten zwischen 1000 h und 8000 h zu erwarten sind, wurden an zwei der selbst hergestellten PP-R Rohrchargen (20-XX und 23-XX) sowie an einem kommerziellen β PP-R Rohr (30-XX) Vorversuche durchgeführt. Die ermittelten Standzeiten sind mit den zugehörigen Umfangsspannungen in Abbildung 5.1 farbig dargestellt. Ausgefüllte Symbole kennzeichnen dabei duktilen Werkstoffversagen, teilgefüllte einen singulären spröden Riss und offene Symbole das Auftreten mehrerer spröder Risse. Vergleichend sind frei zugängliche Werte eines kommerziellen β PP-R Werkstoffes [NN06, NN10] ohne Differenzierung hinsichtlich der Versagensart eingetragen. Es zeigten sich eine gute Übereinstimmung von gemessenen Zeitstanddaten und Literaturwerten.

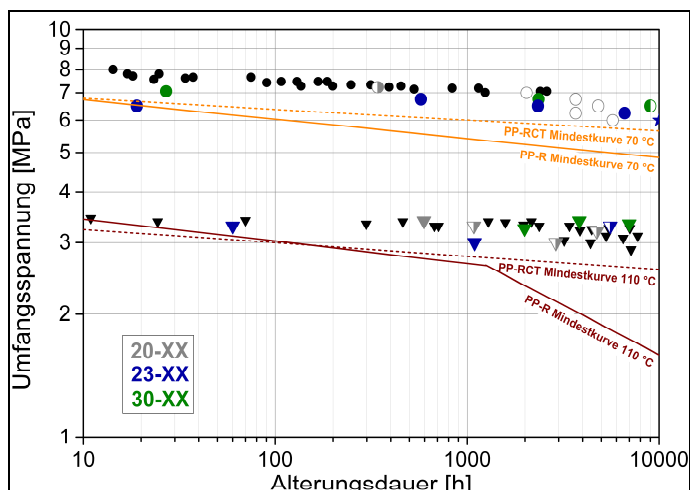


Abbildung 5.1: Vorversuche zur Ermittlung der Spannungsniveaus für die Alterung im ZIV

Aufgrund der sehr flachen Kurvenverläufe erschien die Wahl von zwei verschiedenen Druckniveaus nicht sinnvoll. Es wurde daher je Temperatur ein Niveau ausgewählt, für das im gewünschten Zeitbereich von 1000 bis 8000 h ein sprödes Versagen (durch langsames Risswachstum oder thermo-oxidativen Abbau), nicht jedoch duktilen Versagen, der verwendeten Werkstoffe zu erwarten war. Die Alterungsbedingungen und Zeitpunkte der vorzeitigen Entnahmen der ZIV wurden für alle untersuchten Rohrchargen identisch gewählt und sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Zusätzlich zu den Entnahmen wurden bei 70 und 110 °C jeweils 2 Rohrabschnitte und ergänzend 1 Rohrabschnitt bei 95 °C der Rohrchargen bis zum Bruch bzw. einer maximalen Alterungsdauer von 10.000 h geprüft.

Tabelle 5.1: Alterungsbedingungen und Entnahmezeiten im ZIV

Temperatur	Umfangsspannung	Entnahmezeiten					
			500 h	1000 h	1500 h	3000 h	Bruch bzw. 10.000 h
70 °C	5,8 MPa		500 h	1000 h	1500 h	3000 h	Bruch bzw. 10.000 h
95 °C	3,5 MPa	300 h	500 h	1000 h			Bruch bzw. 10.000 h
110 °C	2,5 MPa		500 h	1000 h	1500 h	3000 h	Bruch bzw. 10.000 h

Die resultierenden Standzeiten sind Tabelle 5.2 zu entnehmen. Rote Zahlen kennzeichnen dabei Brüche, wohingegen die schwarzen 10.000 h eine Entnahme ohne Bruch anzeigen. Während bei den kommerziellen β PP-R Rohren (30-XX und 31-XX) für alle Alterungstemperaturen kein Versagen beobachtet werden konnte, versagen die selbst hergestellten PP-R Rohre insbesondere bei 110 °C durch Sprödbrüche. Obwohl die Rohrchargen 23-XX bis 26-XX aus demselben Compound hergestellt wurden, unterscheiden sie sich in den Standzeiten: So treten bei 110 °C aufgrund der aufgebrauchten Stabilisierung ähnliche Versagenszeiten auf, wohingegen bei den niedrigeren Temperaturen im ZIV für die Rohrchargen 25-XX und 26-XX kein Bruch innerhalb der maximalen Alterungsdauer von 10.000 h beobachtet werden konnte. Diesen Rohrchargen ist gemein, dass sie im Unterschied zu den übrigen bei der Herstellung langsamer abkühlen. Zum einen bedingt durch die höhere Massetemperatur (25-XX) und zum anderen durch die Dimension (26-XX). Möglicherweise führt dies zu einer geringeren Anzahl innerer Fehlstellen, welchen i. d. R.

eine tragende Rolle bei der Rissinitiierung zugeschrieben wird [DBRW11] und das bessere Zeitstandverhalten (bei niedrigeren Temperaturen) erklären würde.

Tabelle 5.2: Bruchverhalten der Rohre im ZIV

	Temperatur im ZIV					
	70 °C		95 °C	110 °C		
10-XX	10.000 h	4386 h	6936 h	10.000 h	10.000 h	
20-XX	8869 h	7105 h	10.000 h	10.000 h	7400 h	
21-XX	4012 h	6179 h	7292 h	10.000 h	6837 h	
22-XX	10.000 h	10.000 h	8552 h	7193 h	2381 h	
23-XX	3094 h	10.000 h	8794 h	7244 h	2817 h	
24-XX	8175 h	7668 h	8458 h	5729 h	3349 h	
25-XX	10.000 h	10.000 h	10.000 h	9247 h	2139 h	
26-XX	10.000 h	10.000 h	10.000 h	3849 h	2101 h	2599 h
30-XX	10.000 h	10.000 h	10.000 h	10.000 h		10.000 h
31-XX	10.000 h	10.000 h	10.000 h	10.000 h		10.000 h

5.2. Spannungs-Dehnungsverhalten

Die Untersuchung des alterungsabhängigen Spannungs-Dehnungsverhaltens der Rohre erfolgte wie in Kapitel 2.1 beschrieben unter Verwendung von NOL-Ring-Probekörpern. Dazu wurde als Referenz zunächst das Verhalten im ungealterten Zustand untersucht. Alle Messungen erfolgten als Dreifachbestimmung und zeigten nur eine geringfügige Streuung, d. h. die Messkurven verliefen fast deckungsgleich. Im Unterschied zu den nach DIN EN ISO 6258 (vgl. Kapitel 4.2) durchgeführten Zugversuchen konnte neben der Streckgrenze auch die Bruchgrenze sowie die Dehnverfestigung, d. h. der Bereich des linearen Anstiegs vor dem Bruch, quantifiziert werden. Während relative Veränderungen sehr gut beurteilt werden können, ist ein direkter Vergleich der Absolutwerte mit denen konventioneller Zugprüfungen nicht möglich – die grundlegenden Effekte bleiben jedoch erhalten.

In Abbildung 5.2 sind die aus drei Einzelversuchen gemittelten Spannungs- und Dehnungswerte der Streck- und Bruchgrenze über der Alterungsdauer aufgetragen. Gezeigt ist exemplarisch das Alterungsverhalten bei 110 °C, da die Alterungsprozesse mit zunehmender Temperatur gemäß dem Arrhenius-Prinzip schneller ablaufen. Die Ergebnisse der Alterungsserien bei 70 und 95 °C sind dem Anhang zu entnehmen (Kapitel 9).

Erwartungsgemäß wurden auch in den NOL-Ring Versuchen für den β PP-H Werkstoff (10-XX) höhere Streck- und Bruchspannungen als bei den PP-R Werkstoffen beobachtet. Für alle Rohrwerkstoffe und Temperaturen konnte eine deutliche Zunahme der Streckspannung bei kurzen Alterungszeiten (≤ 1000 h) festgestellt werden. Wie die Untersuchung zusätzlicher Alterungsstufen an der β -nukleierten Rohrcharge 23-XX bei 110 °C zeigt, erfolgt

diese Zunahme sehr schnell (≤ 500 h, vgl. Abbildung 5.2a). Der Anstieg, der sich ebenfalls in der Bruchspannung wiederfindet, kann auf Tempereffekte, insbesondere auf die Nachkristallisation (vgl. Kapitel 5.5), zurückgeführt werden. Im Bereich längerer Alterungszeiten verändern sich die Spannungswerte nur noch geringfügig. Analog zur Betrachtung der mechanischen Eigenschaften in Kapitel 3.1 gehen höhere Spannungswerte mit einer Verringerung der zugehörigen Dehnungswerte einher.

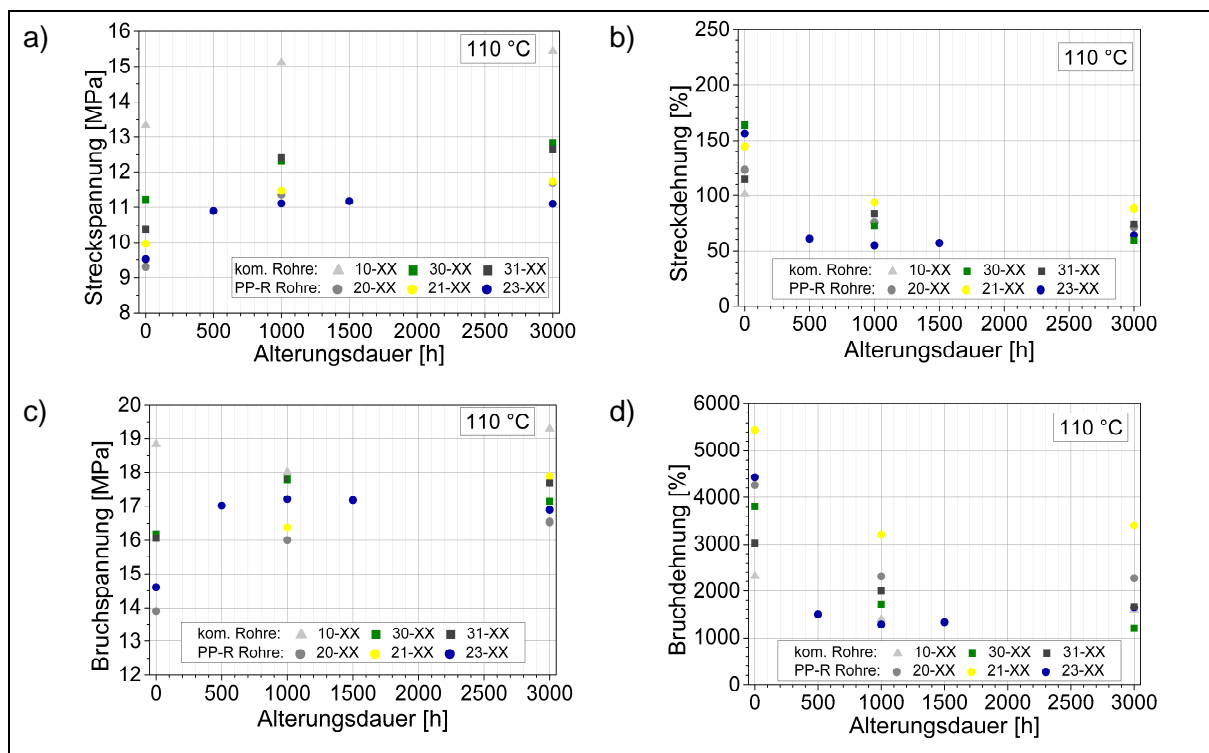


Abbildung 5.2: a) Streckspannung, b) Streckdehnung, c) Bruchspannung und d) Bruchdehnung der Rohre abhängig von der Alterungsdauer im ZIV bei 110 °C

Als Maß für die Zähigkeit bzw. Duktilität der Rohr(werkstoff)e wurde die Steigung im Dehnverfestigungsbereich herangezogen. Als Kennwert dient dabei der in Kapitel 2.1 definierte technische Dehnverfestigungsmodul $\langle G_{p, \text{tech}} \rangle$. Dessen zeitlicher Verlauf ist für die Alterung bei 110 °C im ZIV für die kommerziellen β PP-Rohre sowie selbst hergestellte, unterschiedlich nukleierte PP-R Rohre in Abbildung 5.3 aufgetragen (für 70 und 95 °C s. Anhang Kapitel 9). Analog zu den Ergebnissen für die Streck- und Bruchgrenze zeigt sich im Bereich kurzer Alterungszeiten ein Anstieg der Dehnverfestigungswerte, d. h. eine Erhöhung der Duktilität. Während für die kommerziellen β PP-Rohre auch bei 110 °C für Alterungszeiten von 3000 h eine weitere Zunahme beobachtet werden konnte, weisen die selbst hergestellten PP-R Rohre eine Abnahme des Dehnverfestigungsmoduls auf (23-XX) bzw. bleiben konstant (20-XX und 21-XX). Eine Abnahme bedeutet dabei eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der PP-R Rohre. Diese ist auf Alterungseffekte zurückzuführen, die zu einer Versprödung des Werkstoffs führen. In ZIV führte dieses unterschiedliche Alterungsverhalten von kommerziellen und selbst extrudierten Rohren (werkstoffbedingt) zu einem vermehrten Spröbruchversagen der PP-R Rohre, wohingegen die kommerziellen Rohre auch für Alterungszeiten bis 10.000 h bei den selben

Prüfparametern (Temperatur und nominelle Umfangsspannung) keine Brüche zeigten (vgl. Kapitel 5.1). Die zu einem deutlich früheren Zeitpunkt einsetzende Versprödung der PP-R Rohre ist dabei eine Folge des schnelleren Stabilisierungsverlusts (vgl. Kapitel 5.4).

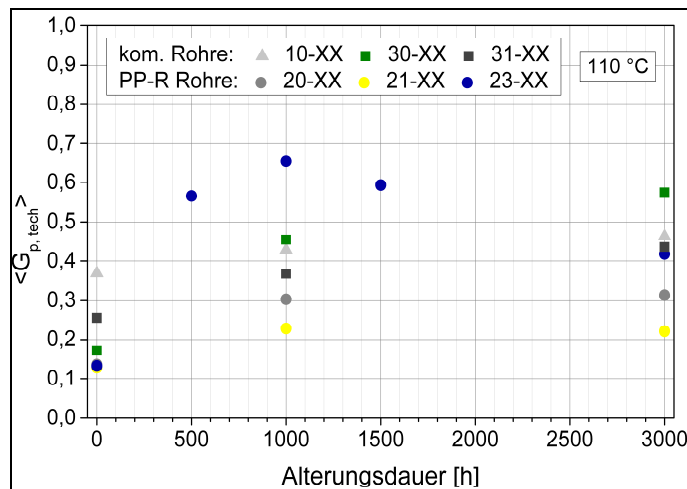


Abbildung 5.3: technischer Dehnverfestigungsmodul $\langle G_{p, tech} \rangle$ abhängig von der Alterungsdauer im ZIV bei 110 °C

5.3. Verhalten unter Schlagbeanspruchung

Die Verhaltensänderung der Rohre unter Schlagbeanspruchung wurde mit Hilfe des H50-Wertes in Anlehnung an DIN EN 1411 betrachtet. Für die Ermittlung des H50-Wertes sind mindestens 6 m Rohr notwendig, da es sich um ein Statistik-basiertes Prüfverfahren handelt. Um eine Aussage an im ZIV gealterten Rohren zu erhalten, müssten daher ca. 15 Rohrabschnitte je Alterungsbedingung eingelagert werden. Dies war zeitlich und wirtschaftlich nicht möglich, so dass alternativ Rohrabschnitte in einem Wärmeschrank vom Typ FED 240 der Fa. Binder (Tuttlingen) bei einer Temperatur von 95 °C für 4 h getempert wurden. Diese Vorgehensweise erscheint zulässig, da wie zuvor in Kapitel 5.2 gezeigt, während der (beschleunigten) Alterung zunächst der Einfluss von Tempereffekten überwiegt.

In Abbildung 5.4 sind die ermittelten H50-Werte der getemperten Rohre (schraffiert) denen ungetemperten Rohre (vgl. Kapitel 4.3) gegenübergestellt. Dabei sind die Messergebnisse der kommerziellen β PP-Rohre (a) und der selbst hergestellten PP-R Rohre (b) getrennt dargestellt, da sie mit bereits im ungealterten Zustand unterschiedlichen Fallgewichten geprüft werden mussten, wodurch ein direkter Vergleich unzulässig ist. Bei allen Rohren führt das Tempern zu einer drastischen Eigenschaftsverbesserung gegenüber Schlagbeanspruchung. Am größten fällt die Änderung bei den kommerziellen β PP-R Rohren aus: Wiesen diese im Lieferzustand noch H50-Werte deutlich unter 1 m auf, so konnte an den getemperten Rohrsegmenten auch unter Ausnutzung der apparativ bedingten maximalen Fallhöhe von 3,2 m kein Versagen beobachtet werden. Zeigte sich bei den PP-R Rohren im Ausgangszustand noch ein deutlich unterschiedliches Materialverhalten unter schlagartiger Beanspruchung abhängig von den Herstellparametern (insbesondere der Extrusions-

geschwindigkeit, 24-XX), so führt die Ofenlagerung bei 95 °C zu einer weitgehenden Angleichung des mechanischen Verhaltens.

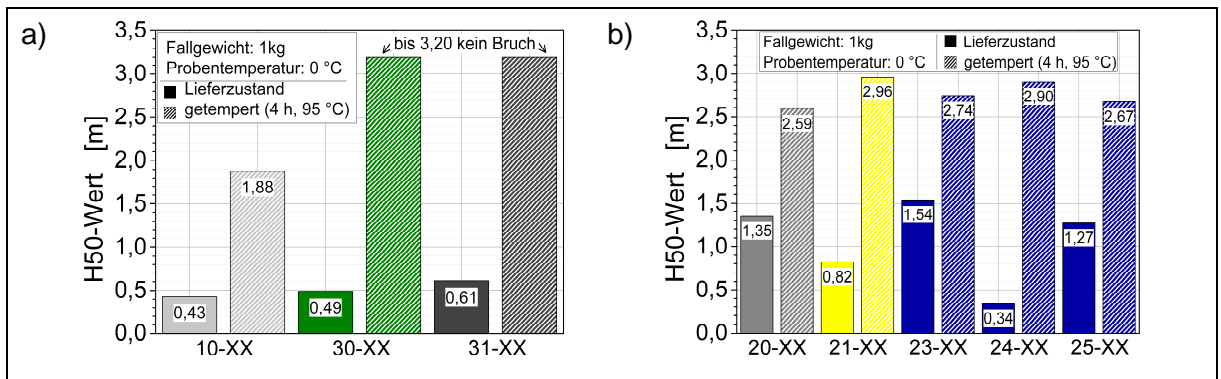


Abbildung 5.4: H50-Wert vor und nach dem Tempern (95 °C, 4 h)

a) kommerzielle β PP-H sowie β PP-R Rohre und b) PP-R Rohre

Eine mögliche Erklärung für die deutliche Verbesserung des mechanischen Verhaltens der Rohre durch das Tempern liefern μ FTIR-Untersuchungen. So zeigt das ungetemperte Rohr in Abbildung 5.5a eine erhöhte Kristallinität an der Rohrrinnenwand sowie ein leichtes Minimum in der Mitte der Rohrwand. Durch das Tempern findet eine Verschiebung des Kristallinitätsmaximums in Richtung der Rohrwandmitte statt (Abbildung 5.5b). Zwar erhöht sich der Kristallinitätsgrad nicht wesentlich, es stellt sich allerdings ein deutlich homogenerer Kristallinitätsverlauf ein. Durch die Extrusion bedingte Kristallinitätsunterschiede innerhalb der Rohrwand können während des Temporns ausgeglichen werden und führen letztlich zu verbesserten mechanischen Eigenschaften.

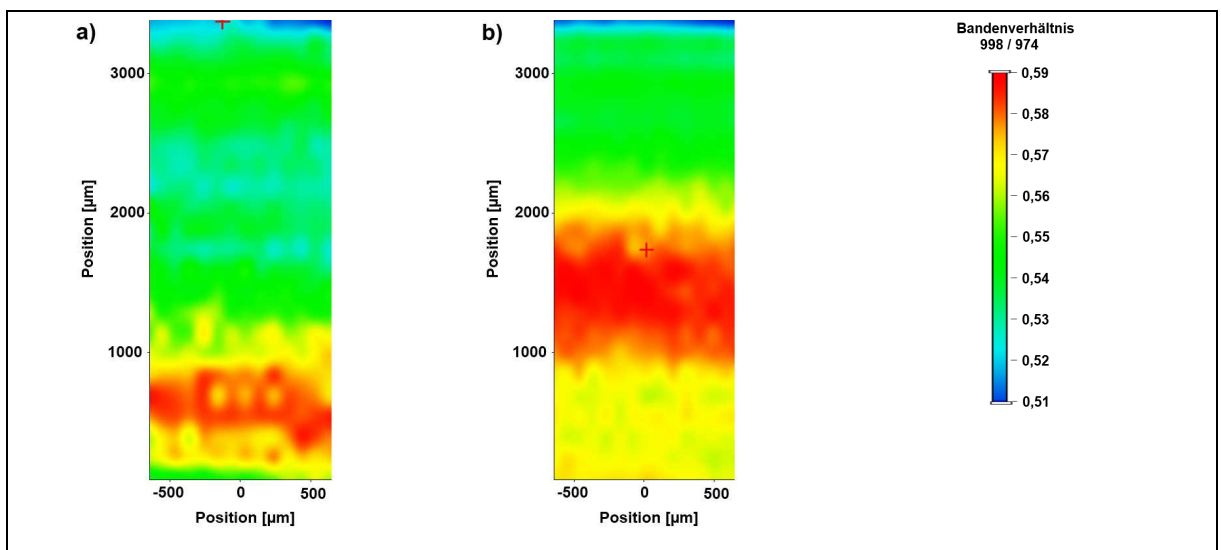


Abbildung 5.5: Bandenverhältnis 998 / 974 cm^{-1} von a) ungetemperten, b) getemperten Rohren im Aufprallbereich des Fallhammers im H50-Test für die Rohrcharge 20-XX

Die zuvor dargestellten Ergebnisse wurden an bei 95 °C getemperten Rohren erzielt. Solche hohen Temperaturen treten jedoch in der Praxis der Warmwasser-Hausinstallationen üblicherweise nicht auf. Ergänzend wurde daher untersucht, inwieweit auch im normalen Betrieb ein solches, gegenüber dem Zustand unmittelbar nach der Rohrherstellung, verbessertes Verhalten angenommen werden darf. Dies ist insbesondere deshalb relevant,

weil bei der normgerechten und für die Zulassung der Rohre vorgeschriebenen Ermittlung der Langzeiteigenschaften mittels ZIV bei erhöhten Temperaturen geprüft wird. Somit liegen auch dort bereits nach kürzester Zeit getemperten Rohre vor. Die Untersuchungen wurden exemplarisch an kommerziellen β PP-R Rohren (31-XX) durchgeführt. Dazu wurden diese in einem Wärmeschrank vom Typ FED 240 der Fa. Binder (Tuttlingen) zunächst jeweils 5 Rohrabschnitte bei (für den Warmwasserbereich typischen) Temperaturen von 50 bis 60 °C für 24 h getempert. Anschließend wurden diese mit einem 1 kg Fallbolzen und einer konstanten Fallhöhe von 2,00 m analog zum H50-Test beansprucht. Die Auswahl der Fallhöhe erfolgte dabei auf Basis der zuvor dargestellten Ergebnisse der H50-Tests. So betrug der H50-Wert im Lieferzustand 0,61 m, wohingegen nach dem Tempern auch bei einer Fallhöhe von 3,20 m kein Versagen mehr beobachtet werden konnte. In Abbildung 5.6 sind die ermittelten Bruchquoten als Funktion der Temperdauer und -temperatur dargestellt. Erwartungsgemäß versagten alle 5 ungetemperten Rohrabschnitte bei einer Fallhöhe von 2,00 m. Die 24 h bei 55 und 60 °C getemperten Proben zeigten keine Brüche, so dass die (durch das Tempern) verbesserten mechanischen Eigenschaften bei diesen Temperaturen innerhalb kürzester Zeiten auch im praktischen Betrieb angenommen werden können. Eine Bruchquote von 60 % stellte sich bei den mit 50 °C getemperten Proben ein. Es wurden daher weitere Rohrabschnitte bei dieser Temperatur für 48 und 96 h einer Ofenlagerung unterzogen. Wie Abbildung 5.6 zu entnehmen ist, führt eine steigende Temperdauer zu einem weiteren Abfall der Bruchquote. Folglich scheint auch bei einem Betrieb der Rohre mit 50 °C, die Annahme der verbesserten mechanischen Eigenschaften legitim, da sich diese nach wenigen Tagen einstellen sollten.

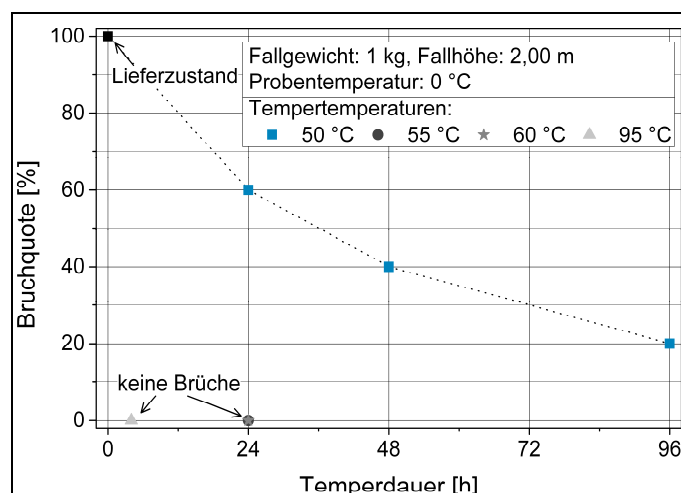


Abbildung 5.6: Bruchquote im Fallbolzentest abhängig von Temperdauer und -temperatur von kommerziellen β PP-R Rohren (31-XX)

5.4. Stabilisierung

Sowohl an Rohren im Ausgangszustand als auch an ausgewählten im ZIV gealterten und nach definierten Zeiten ohne Bruch entnommenen Rohrproben wurden die Oxidations-Induktionszeiten (OIT) zur Charakterisierung der (Rest-)Stabilisierung ermittelt. Exemplarisch ist in Abbildung 5.7 das Verhalten des selbst hergestellten β PP-R Rohrs (23-XX) für die Alterung im ZIV bei 70 und 110 °C wiedergegeben. Aufgetragen sind dazu die OIT über

der Rohrwand für verschiedene Alterungsstufen. Im Vergleich zu dem fast konstanten Verlauf über der gesamten Rohrwand im Ausgangszustand mit minimal niedrigeren Werten direkt an der Rohrrinnen- und –außenseite, bilden sich während der Alterung üblicherweise parabelförmige Profile der OIT über der Rohrwand aus. Je höher die Temperatur bei der Alterung im ZIV ist, desto schneller nimmt die Reststabilisierung ab. Neben der Temperatur haben jedoch auch die Randbedingungen der Prüfung einen nicht unerheblichen Einfluss: Während bei 70 und 95 °C innen und außen Wasser als Medium dient, wird bei 110 °C außen mit Luft geprüft. In der Folge ergeben sich unterschiedliche Profilformen basierend auf den sich einstellenden Diffusionsvorgängen und Auswaschungseffekten.

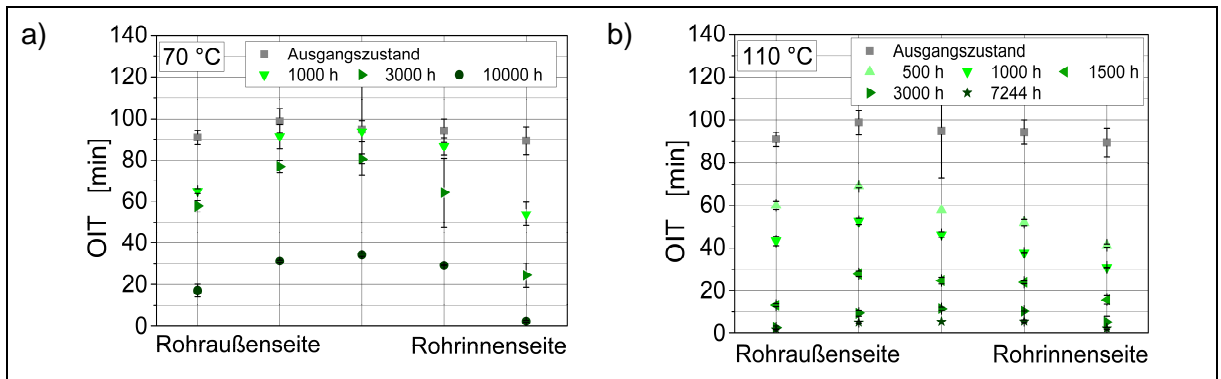


Abbildung 5.7: Verläufe der Oxidations-Induktionszeit (OIT) der Rohrcharge 23-XX über der Rohrwand abhängig von der Alterungsdauer im ZIV bei a) 70 °C und b) 110 °C

Bei 110 °C erreichte kein Rohrabschnitt der Rohrcharge 23-XX eine Standzeit von 10.000 h, so dass alternativ der Rohrabschnitt mit der längsten Standzeit (7244 h) untersucht wurde, das spröde mit einem einzelnen Riss versagt hat. In Abbildung 5.8 wird dies durch das Sternchensymbol im Unterschied zu den übrigen nach definierten Zeiten ohne Bruch aus dem ZIV entnommenen Rohrprobekörpern gekennzeichnet.

Um die Verläufe der Reststabilisierung über der Alterungsdauer verschiedener Rohrchargen besser miteinander vergleichen zu können, wurde rechnerisch die mittlere Reststabilisierung bestimmt. Dazu wurden die gemessenen OIT-Werte über der Rohrwand gemittelt. Die Werte direkt an der Rohrrinnen- und –außenseite wurden dabei vernachlässigt, da in diesem Bereich bedingt durch die Probenpräparation die Streuung am größten ist. In Abbildung 5.8 sind die OIT-Werte alterungsabhängig für die kommerziellen Rohre aus β PP-H (10-XX) sowie β PP-R (31-XX) und der unnukleierten (20-XX) sowie mit 1000 ppm β -nukleierten (23-XX) PP-R Rohre vergleichend für 110 °C wiedergegeben. Alle Rohre zeigen eine Abnahme der Reststabilisierung über der Alterungsdauer. Auffällig ist, dass bei ähnlichen OIT-Werten im Ausgangszustand von kommerziellem β PP-R und den selbst hergestellten PP-R Rohren die Werte für letztere deutlich schneller absinken. Sie liegen bereits nach 3000 h Alterung bei nur noch 10 min, d. h. der Stabilisator ist weitgehend aufgebraucht. In der Folge ist mit einem spröden Bruchversagen der betreffenden Rohrabschnitte zu rechnen, das auch experimentell beobachtet wurde (vgl. Kapitel 5.1). Für die Rohre aus β PP-H zeigt sich ein qualitativ ähnliches Alterungsverhalten, allerdings werden am Anfang deutlich und im weiteren Alterungsverlauf leicht längere OIT gemessen. Dies ist vermutlich auf eine im Vergleich zu den anderen Rohren bessere Stabilisierung zurückzuführen.

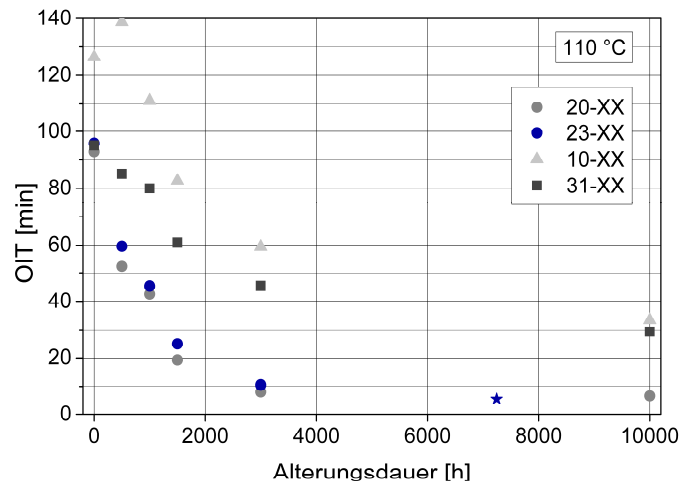


Abbildung 5.8: Abhängigkeit der Oxidations-Induktionszeit (OIT) von der Alterungsdauer im ZIV bei 110 °C

Da es sich bei dem β PP-H um ein kommerziell erhältliches Produkt handelt, ist das verwendete Stabilisatorpaket unbekannt. Als Besonderheit zeigte sich im Bereich sehr kurzer Alterungszeiten ein Anstieg der OIT-Werte. Eine mögliche Erklärung dafür wären Stabilisatoren mit mehrstufiger Wirkweise, die zu einer scheinbaren Zunahme der Stabilisierung im Vergleich zum Ausgangszustand führen. Analog zu den OIT-Messungen zeigen auch die μ FTIR-Untersuchungen eine lokal erhöhte Absorption der Carbonylbande bei 1742 cm^{-1} . Daher wurde das Alterungsverhalten von β PP-H bis 100 h in kürzeren Zeitabständen näher untersucht. In Abbildung 5.9 ist die Intensitätsverteilung der Bande bei 1742 cm^{-1} dargestellt. Bereits nach 5 h ist eine leichte Zunahme innerhalb der Rohrwand beobachtbar; die maximale Intensität wird nach 50 h erreicht. Im Gegensatz dazu wird an der Rohraußenseite eine konstante Abnahme der Carbonylbandenintensität festgestellt.

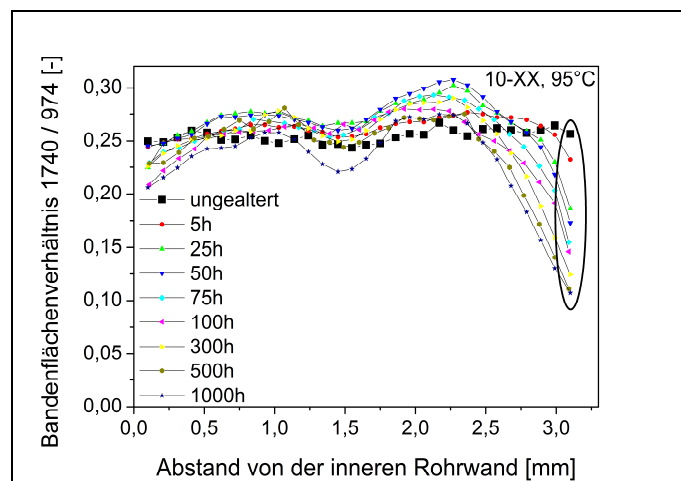


Abbildung 5.9: Stabilisatorverteilung von kommerziellem β PP-H (10-XX) über der Rohrwand abhängig von der Alterungsdauer im ZIV bei 95 °C

Zur über OIT-Messungen wesentlich hinausgehenden Aufklärung des Alterungsverhaltens wurde der Stabilisierungszustand der Rohrabschnitte mittels μ FTIR orts aufgelöst für verschiedene Alterungsstufen bestimmt. Unter Hinzunahme der Zeitachse ergeben sich dann charakteristische dreidimensionale Plots. Diese werden nachfolgend für die unterschiedlichen Werkstoffe und Alterungstemperaturen im ZIV dargestellt.

Abbildung 5.10 zeigt die Verteilung der Intensität der Carbonylbande bei 1742 cm^{-1} über der Wand des kommerziellen β PP-H Rohres bei unterschiedlichen Temperaturen als Funktion der Alterungsdauer. Während der Alterung bildet sich bei 70 und 110 °C eine bimodale Stabilisatorverteilung über der Rohrwand aus. An den Außenseiten, die im direkten Kontakt mit Wasser bzw. Luft stehen nimmt der Stabilisatorgehalt am stärksten ab. Das kommerzielle β PP-H Rohr zeigt unabhängig von der Temperatur eine sehr geringe Stabilisatorextraktion und selbst bei 110 °C sind nach 10000 h stellenweise noch 20% des anfänglichen Gehaltes vorhanden.

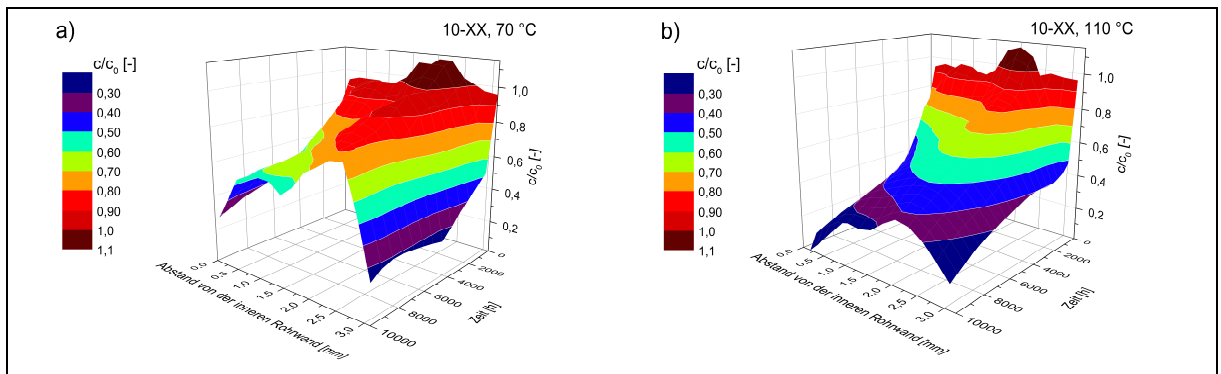


Abbildung 5.10: Stabilisatorverteilung des kommerziellen β PP-H (10-XX) über der Rohrwand abhängig von der Alterungsdauer im ZIV bei a) 70 °C und b) 110 °C

Bei den kommerziellen β PP-R Rohren (30-XX und 31-XX) wird dagegen ein grundlegend anderes Diffusionsverhalten festgestellt. Da sich beide kommerziellen β PP-R Rohre während der Alterung vergleichbar verhalten, sind die Ergebnisse in Abbildung 5.11 nur für das grüne Muster (30-XX) dargestellt. Im Gegensatz zum Homopolymer ist keine Zunahme der Carbonylbandenintensität beobachtbar. Bei allen Temperaturen bildet sich während der Alterung eine parabelförmige Stabilisatorverteilung aus. Der Stabilisatorverlust nimmt mit erhöhter Temperatur zu. Da eine Extraktion des Stabilisators an der Grenzfläche Polymer-Wasser deutlich schneller verläuft als an der Grenzfläche Polymer-Luft, verläuft die Extraktion bei 110 °C an der Rohraußenseite und in der Rohrwandmitte langsamer.

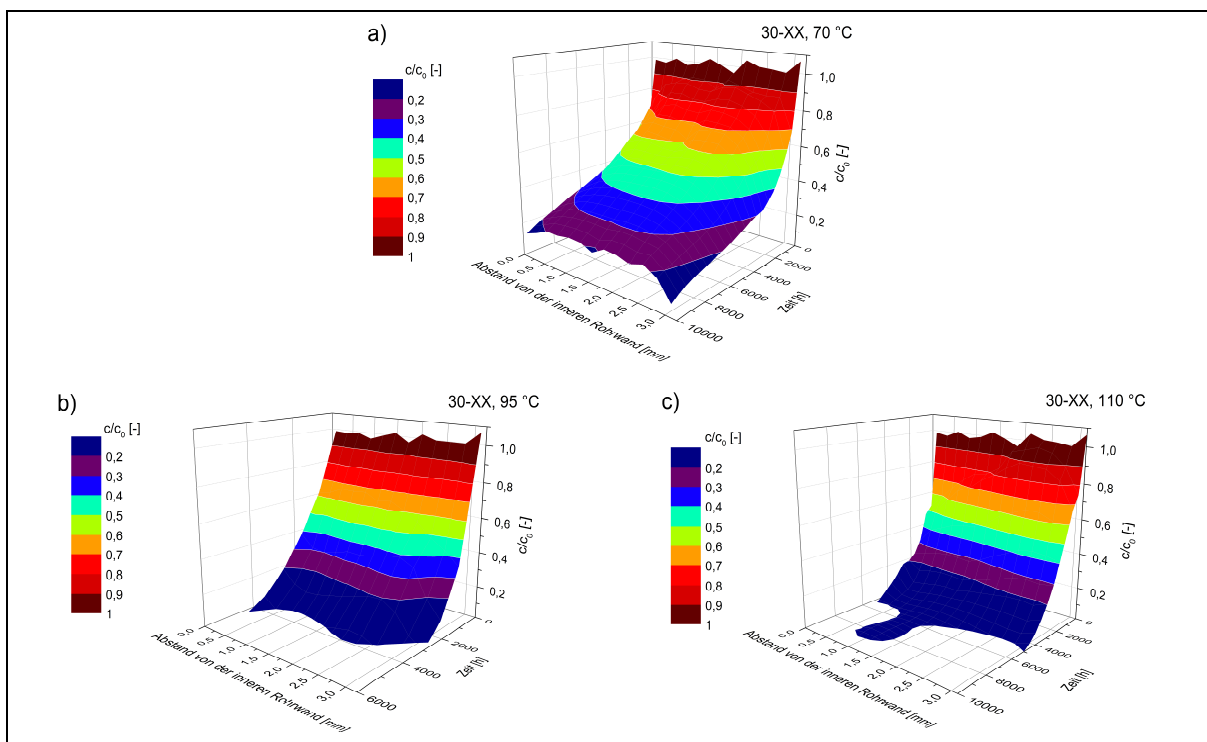
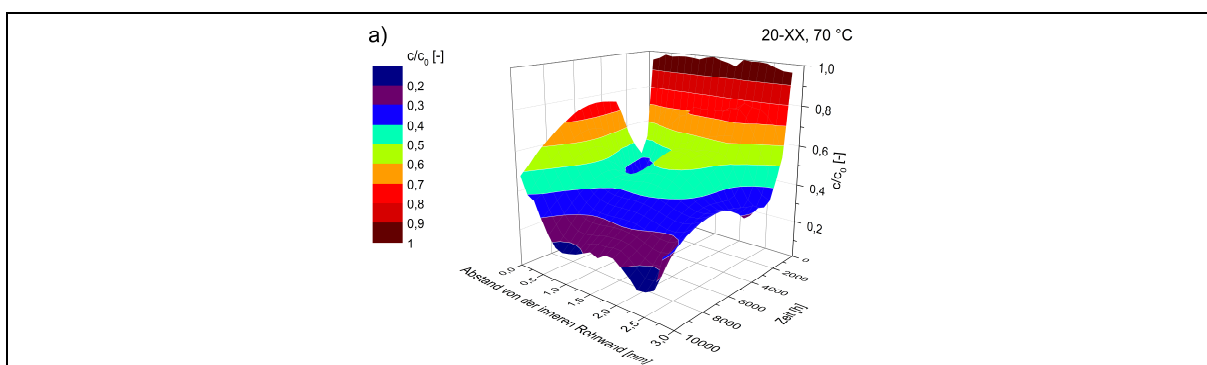


Abbildung 5.11: Stabilisatorverteilung des kommerziellen β PP-R Rohres (30-XX) über der Rohrwand abhängig von der Alterungsdauer im ZIV bei a) 70 °C, b) 95 °C und c) 110 °C

Im Folgenden wird das Diffusionsverhalten in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit für die selbst hergestellten PP-R Rohre erläutert. Für 32 SDR 11 wurde auf die Darstellung der Stabilisatorverteilung bei 95 °C verzichtet, da ein identisches Diffusionsverhalten wie bei den kommerziellen β PP-R Rohren beobachtet wurde. In Abbildung 5.12 ist die zeit- und orts aufgelöste Verteilung der Carbonylbande (1742 cm^{-1}) bei 70 °C dargestellt. Bei 70 °C geht der Großteil an Stabilisator, unabhängig von der Nukleierung, bereits nach 500 h verloren. Im Gegensatz zu den nukleierten Rohren zeigt das unnukleierte Rohr allerdings nach etwa 3000 h eine erhöhte Intensität der Carbonylbande an der Rohrinneenseite. Da eine erneute Abnahme der Intensität erfolgt, sollte es sich nicht um Abbauprodukte des Polymeren handeln, sondern um Abbauprodukte des Stabilisators. Auch mittels GPC konnte kein Polymerabbau festgestellt werden. Hinsichtlich des Nukleierungsmittelgehalts und der Verarbeitungseinflüsse wurden für β -nukleierte Rohre keine Unterschiede in der Stabilisatorextraktion festgestellt. Daher wurde auf eine detaillierte Darstellung der Messergebnisse für die Rohrchargen 22-XX, 24-XX und 25-XX an dieser Stelle verzichtet.



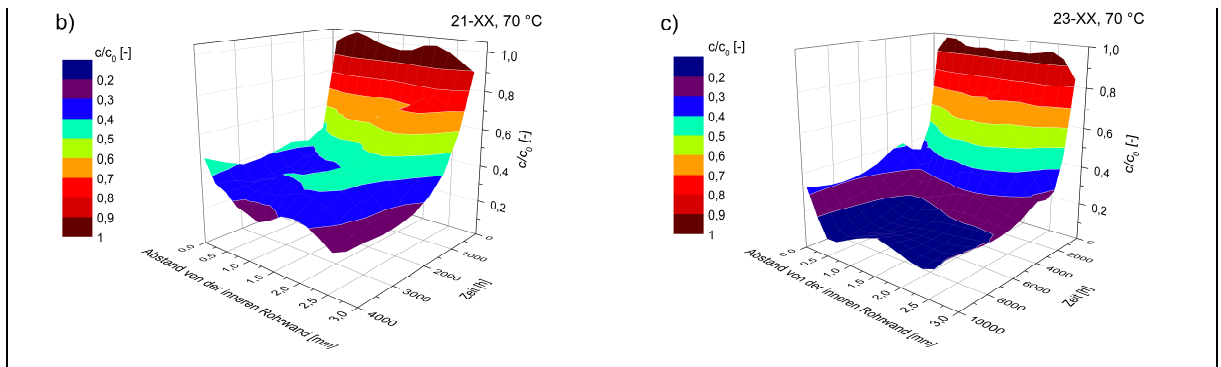


Abbildung 5.12: Stabilisatorverteilung über der Rohrwand bei 70 °C abhängig von der Alterungsdauer im ZIV von a) 20-XX, b) 21-XX und c) 23-XX

Abbildung 5.13 zeigt die Stabilisatorextraktion bei 110 °C. Generell führt die höhere Temperatur zu einer beschleunigten Extraktion des Stabilisators. Ein vollständiger Verlust des Stabilisators ist nach etwa 2000 h erreicht. Anders als bei 70 °C bilden sich bei allen Rohren bereits nach kürzester Zeit Abbauprodukte an der Innenseite der Rohrwand. Wie zuvor beschrieben, verringert sich auch hier die Intensität mit vorschreitender Alterung.

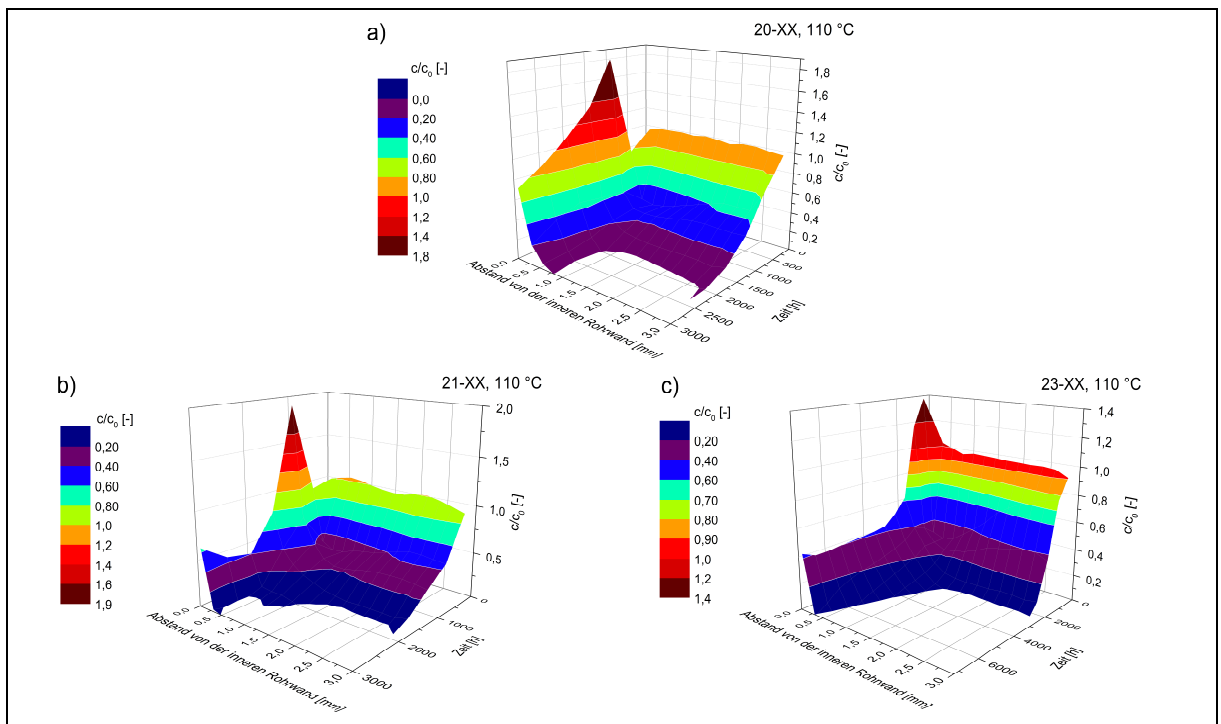


Abbildung 5.13: Stabilisatorverteilung über der Rohrwand bei 110 °C abhängig von der Alterungsdauer im ZIV von a) 20-XX, b) 21-XX und c) 23-XX

Eine genauere Betrachtung des IR-Spektrums offenbart, dass nicht nur die Intensität der Carbonylbande bei 1742 cm^{-1} , sondern die Absorption im gesamten Bereich zwischen 1800 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} ansteigt. Dies deutet auf eine Vielzahl unterschiedlicher Abbauprodukte hin, die sowohl durch den Stabilisator als auch das Polymer gebildet werden können. Beispielhaft ist in Abbildung 5.14 eine Überlagerung der IR-Spektren des unnukleierten 20-XX gezeigt. Eine eindeutige Zuordnung der Carbonylbanden ist durch die signifikante Zunahme der Bande bei 1742 cm^{-1} nicht mehr möglich.

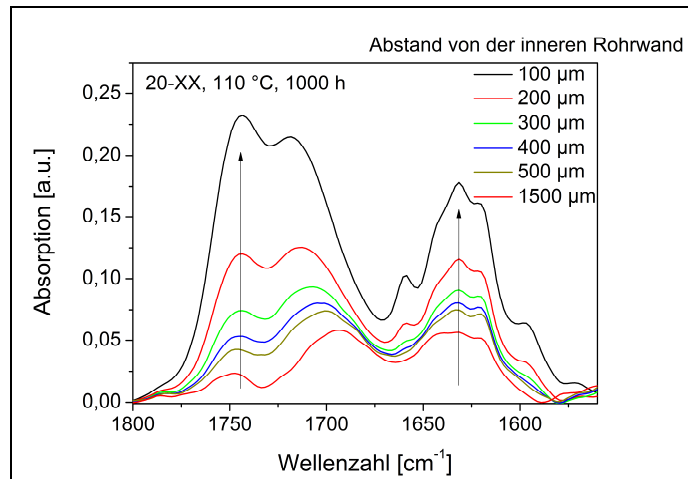
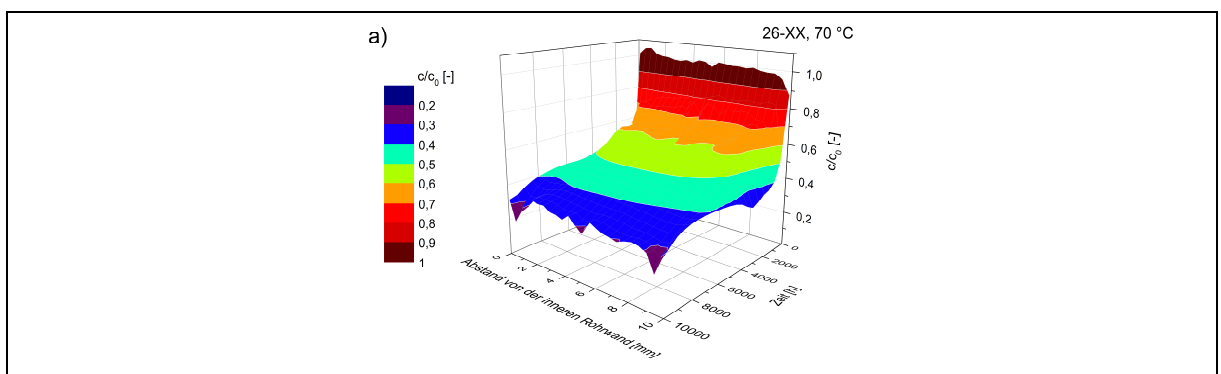


Abbildung 5.14: Ausschnitt des IR-Spektrums im Bereich zwischen 1800 und 1600 cm^{-1} von 20-XX

Die Untersuchungen an PP-R Rohren der Dimension 50 SDR 5 (26-XX) sind aufgrund der abweichenden Dimension separat dargestellt (Abbildung 5.15). Bei 70 und 95 °C findet während der Alterung auf der Innen- und Außenseite der Rohrwand ein gleichmäßiger Stabilisatorverlust statt. Dabei erfolgt die Extraktion erwartungsgemäß bei 95 °C deutlich schneller als bei 70 °C. Durch die größere Wandstärke ist bei 95 °C selbst nach 10000 h noch Stabilisator vorhanden. Wie bei den β -nukleierten Rohren mit kleinerem Durchmesser (32 mm) werden bei 70 und 95 °C keine Abbauprodukte des Stabilisators gebildet. Bei 110 °C findet die Stabilisatorextraktion hauptsächlich an der Rohrinneenseite statt, was auf die höhere Extrahierbarkeit des Stabilisators an der Wasser-Polymergrenzfläche zurückzuführen ist. Darüber hinaus wird an der Rohrinneenseite nach etwa 1000 h eine erhebliche Menge an Abbauprodukten gebildet, die mit fortschreitender Alterung weiter zunimmt. Der anschließende Verlust der Carbonylbandenintensität lässt auch hier den Rückschluss auf Abbauprodukte des Stabilisators zu.



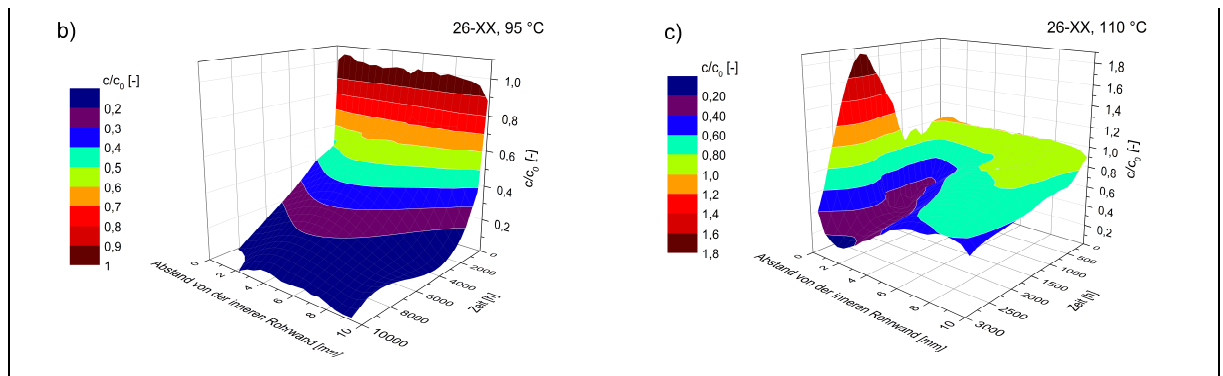


Abbildung 5.15: Stabilisatorverteilung von 26-XX über der Rohrwand abhängig von der Alterungsdauer im ZIV bei a) 70 °C, b) 95 °C und c) 110 °C

5.5. Morphologie

Alterungsbedingte $\beta \rightarrow \alpha$ -Übergänge und weitere Morphologieveränderungen

Im Verlauf der Alterung sollten mögliche $\beta \rightarrow \alpha$ -Übergänge und damit einhergehende Änderungen der mechanischen Eigenschaften untersucht werden. In Abbildung 5.16 ist der orts aufgelöste spektrale Kristallinitätsgrad des kommerziellen β PP-H Rohres dargestellt. Unabhängig von der Temperatur findet eine Erhöhung der Kristallinität über der gesamten Rohrwand statt. Im Rahmen der Untersuchungen wurde festgestellt, dass das IR-Spektrum zwar von den einzelnen Polymorphen beeinflusst wird, mögliche $\beta \rightarrow \alpha$ -Übergänge konnten jedoch nicht detektiert werden.

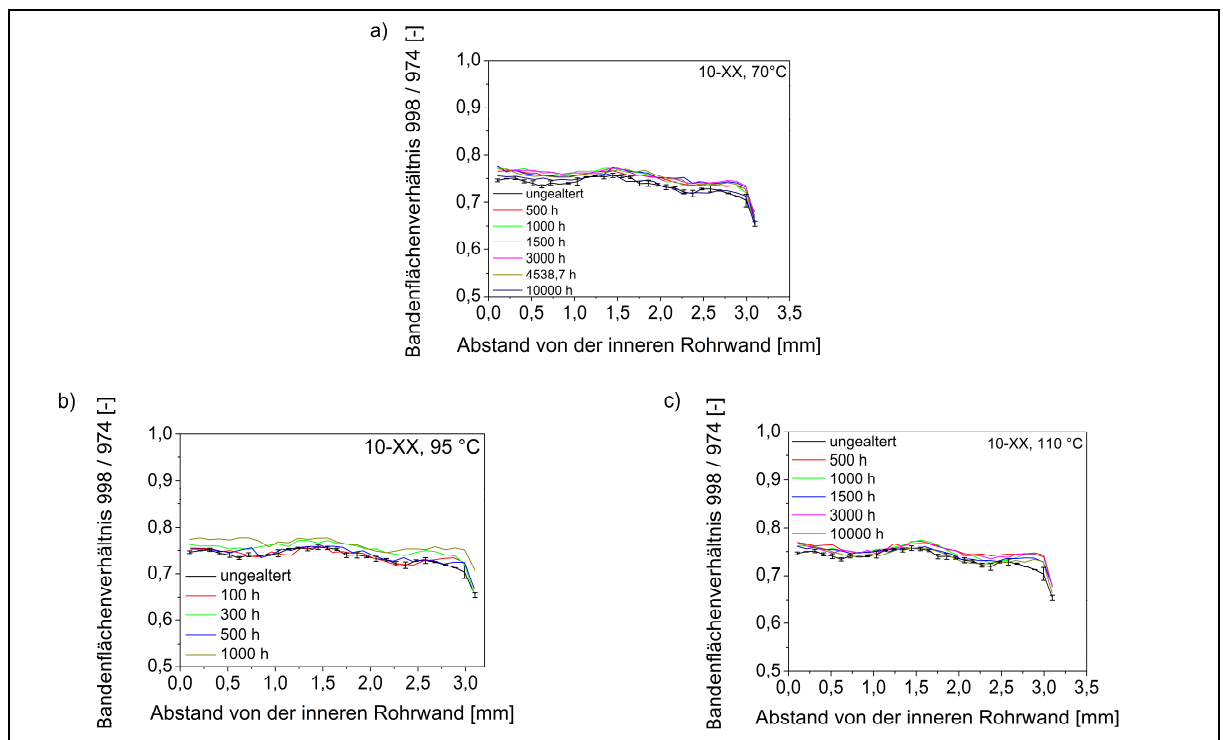


Abbildung 5.16: Spektrale Kristallinität des kommerziellen β PP-H Rohres (10-XX) über der Rohrwand abhängig von der Alterungsdauer im ZIV bei a) 70 °C, b) 95 °C und c) 110 °C

Auch die PLM-Aufnahmen geben keine Auskunft über die Polymorphenverteilung innerhalb der Rohrwand – allerdings wurde eine erhöhte Anisotropie beobachtet. Abbildung 5.17 zeigt die aus den PLM-Aufnahmen berechneten Histogramme bei 95 °C. Die Intensitätszunahme der Histogramme stimmt mit den IR-Ergebnissen gut überein.

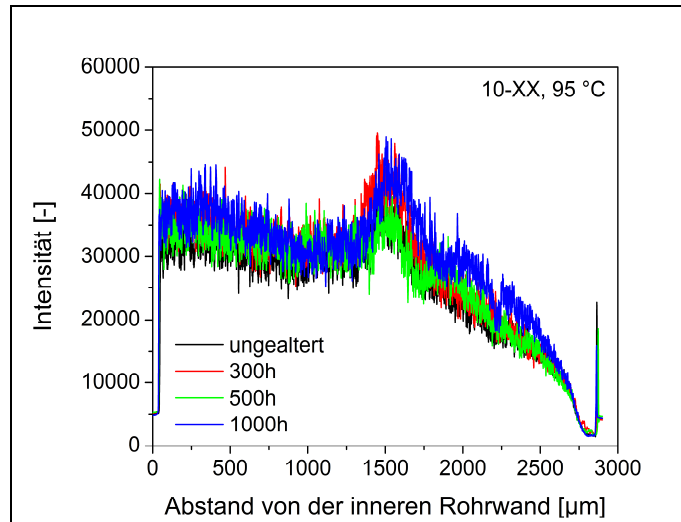


Abbildung 5.17: PLM-Histogramme über die Rohrwand der kommerziellen β PP-H Rohre abhängig von der Alterungsdauer im ZIV bei 95 °C.

Des Weiteren sind in Abbildung 5.18 die dazugehörigen PLM-Aufnahmen mit Kompensatorplättchen von der inneren Rohrwand dargestellt. Während der Alterung kann eine leichte Zunahme der gelben Bereiche beobachtet werden. Durch Einsatz eines Kompensatorplättchens erscheint der erste und dritte Quadrant eines β -Sphärolithen gelb, wodurch eine Identifikation möglich wird. Daraus kann man auf eine Zunahme der β -Modifikation schließen, deren Anteil aufgrund der sehr feinen Struktur jedoch nicht quantifiziert werden kann.

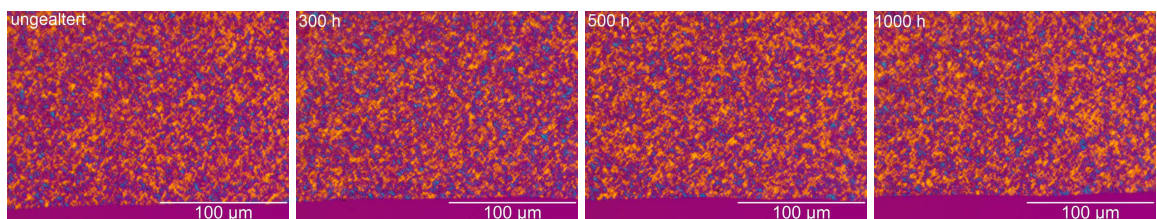


Abbildung 5.18: PLM Aufnahmen mit Kompensatorplättchen an der Innenseite der kommerziellen β PP-H Rohre abhängig von der Alterungsdauer im ZIV bei 95 °C.

Der direkte Vergleich zwischen kommerziellen β PP-H und β PP-R Rohren zeigt wesentliche Unterschiede im Alterungsverhalten. Die Ergebnisse der mittels μ FTIR ermittelten spektralen Kristallinität für das kommerzielle β PP-R Rohr (31-XX) ist in Abbildung 5.19 gezeigt. Während des gesamten ZIV wurden keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Kristallinität festgestellt. Die Unterschiede sind mittels PLM nur schwer zu identifizieren, weshalb auf eine Darstellung verzichtet wird.

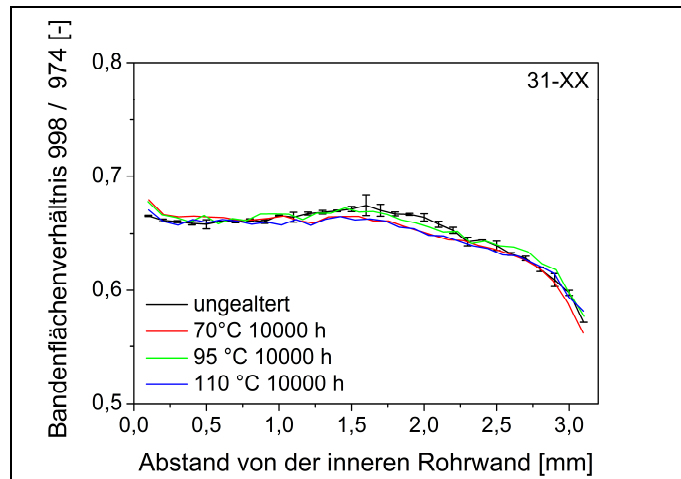


Abbildung 5.19: Spektrale Kristallinität des kommerziellen β PP-R Rohres (31-XX) über der Rohrwand abhängig von Alterungsdauer und Temperatur im ZIV

Abbildung 5.20 zeigt den Kristallinitätsverlauf der selbst hergestellten PP-R Rohre. Man erkennt, dass in Folge der Alterung im ZIV keine signifikante Veränderung der mittels IR-Spektroskopie bestimmten Verteilung des Kristallinitätsgrades eintritt.

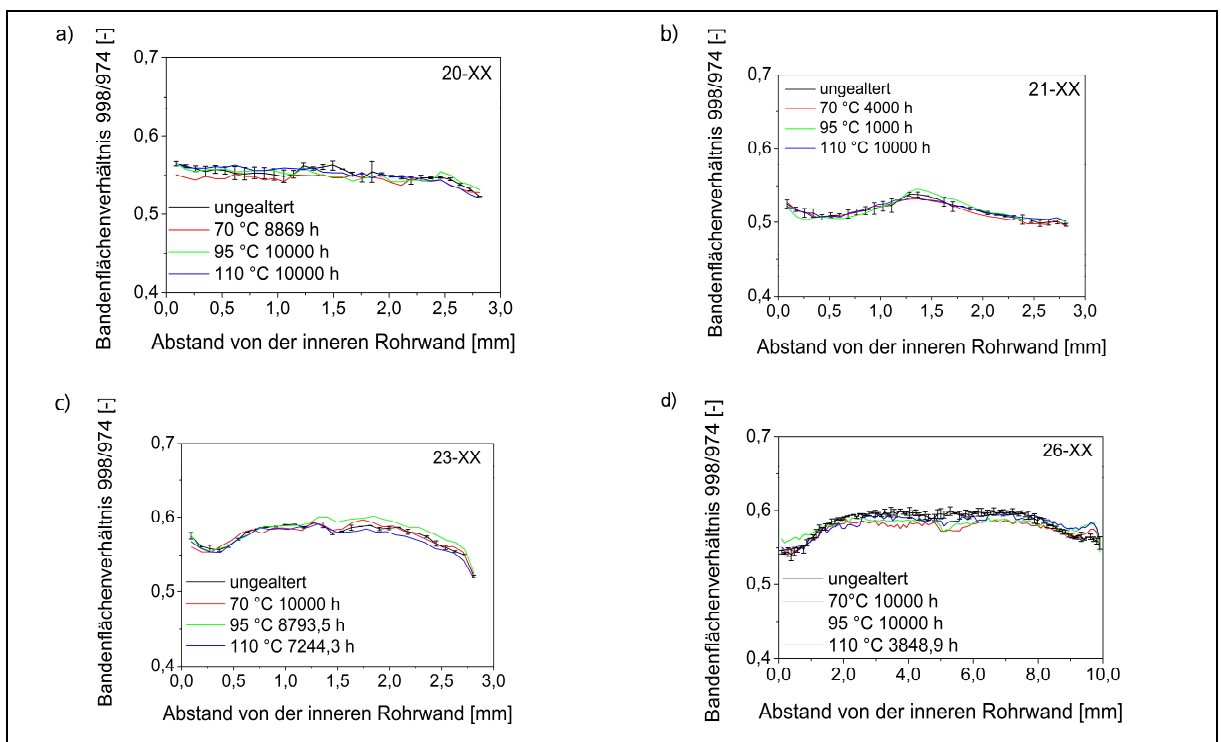


Abbildung 5.20: Spektrale Kristallinität über der Rohrwand abhängig von Alterungsdauer und -temperatur im ZIV von a) 20-XX, b) 21-XX, c) 23-XX und d) 26-XX

Eine mögliche Erklärung ist die eventuelle Kompensation von Veränderungen bezüglich der Kristallinität und $\beta \rightarrow \alpha$ -Übergängen. Daher wurden für das selbst hergestellte β PP-R Rohr (23-XX) ergänzende DSC-Messungen durchgeführt (Abbildung 5.21). Es zeigen sich wesentliche Unterschiede in der Kristallinität und dem β -Kristallitanteil zwischen den jeweiligen Alterungstemperaturen. Bei 70 °C gealterte Rohre zeigen eine gleichzeitige Zunahme von Kristallinität und β -Kristallitanteil. Während bei 95 °C der β -Kristallitanteil nach

kurzem Anstieg nahezu konstant bleibt, sinkt er bei 110 °C deutlich ab. Die Abnahme könnte ein Indiz für einen alterungsbedingten $\beta \rightarrow \alpha$ -Übergang sein.

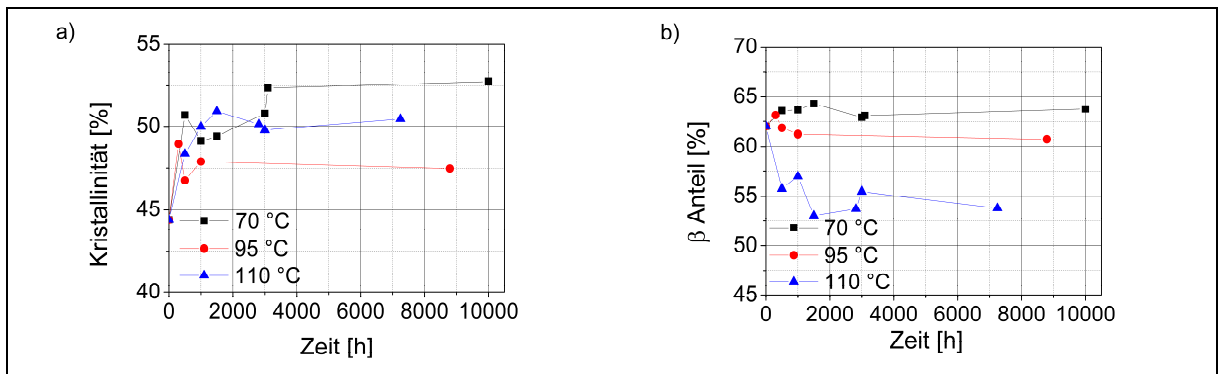


Abbildung 5.21: Mittels DSC bestimmter a) Kristallinitätsgrad und b) β -Kristallitanteil von 23-XX abhängig von der Alterungsdauer im ZIV

Für ein besseres Verständnis der Kristallinitätsänderung sind in Abbildung 5.22 die Thermogramme des 1. Heizlaufs gezeigt. Die Breite der Schmelzkurve ist unter anderem ein Maß für die Kristallitgrößenverteilung. [ERT03] Abbildung 5.22 verdeutlicht den Temperatureinfluss auf die Nach- bzw. Rekristallisation während der Alterung. Je höher die Temperatur ist, desto schmaler wird die Schmelzkurve bzw. desto enger wird die Kristallitgrößenverteilung. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial wird bei 70 °C Alterungstemperatur die Schmelzkurve zunächst breiter. Es bildet sich eine Schulter bei niedrigeren Temperaturen aus. Demnach findet bereits bei 70 °C eine Nachkristallisation statt, die durch Neubildung von kleinen Kristalliten zu erklären ist. Mit steigender Alterungstemperatur wird die Kristallitgrößenverteilung immer schmaler. Auffällig ist der unmittelbare Anstieg der Enthalpie nach Erreichen der Alterungstemperatur. Dies ist durch eine Rekristallisation kleinerer Kristallite, gekoppelt mit einer Nachkristallisation, zu erklären.

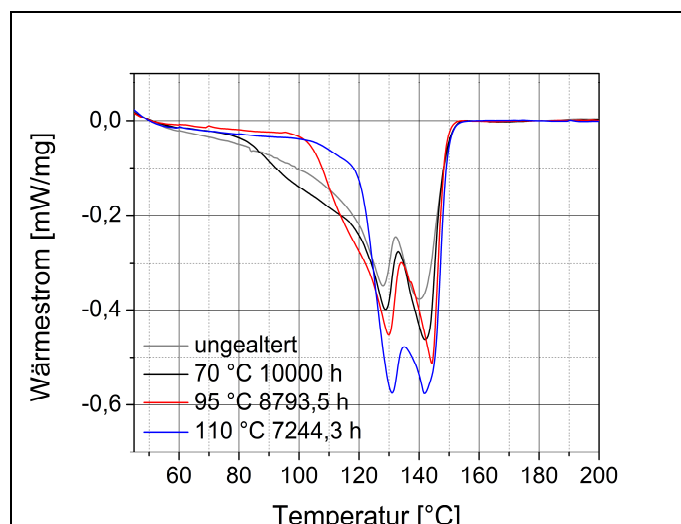


Abbildung 5.22: 1. DSC-Heizkurve von 23-XX abhängig von Alterungsdauer und Temperatur im ZIV.

$\beta \rightarrow \alpha$ -Übergänge in Folge mechanischer Beanspruchung

Die Orientierung der Polymerketten in PP-Rohren hängt stark von den Herstellbedingungen und der Sphärolithstruktur ab. Darüber hinaus ist auch die Verteilung des Nukleierungsmittels maßgebend. [PNU+11] Das verwendete β -Nukleierungsmittel bildet nadelförmige Agglomerate, die eine hochorientierte Nebenphase bilden, aus. [VM07] Dadurch ergibt sich eine charakteristische Polymerkettenorientierung über der Rohrwand, die sich signifikant von dem unnukleierten Rohr unterscheidet. Abbildung 5.23 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen orthogonal und parallel zur Extrusionsrichtung. In der Abbildung sind die einzelnen Agglomerate des β -Nukleierungsmittels deutlich zu erkennen.

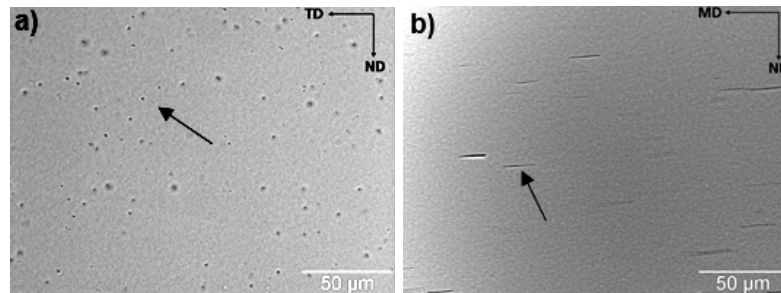


Abbildung 5.23: Lichtmikroskopische Aufnahme von 23-XX
a) orthogonal und b) parallel zur Extrusionsrichtung

Die Agglomerate sind hoch orientiert. Zur Quantifizierung des Orientierungsgrades wurde daher die Nukleierungsmittellorientierung orts aufgelöst über der Rohrwand mittels μ FTIR bestimmt (Abbildung 5.24). Es zeigt sich, dass das β -Nukleierungsmittel vollständig in Extrusionsrichtung (MD) orientiert ist. Dabei wird nicht nur die Orientierung der Agglomerate erfasst, sondern die mittlere Orientierung aller Nukleierungsmittelmoleküle.

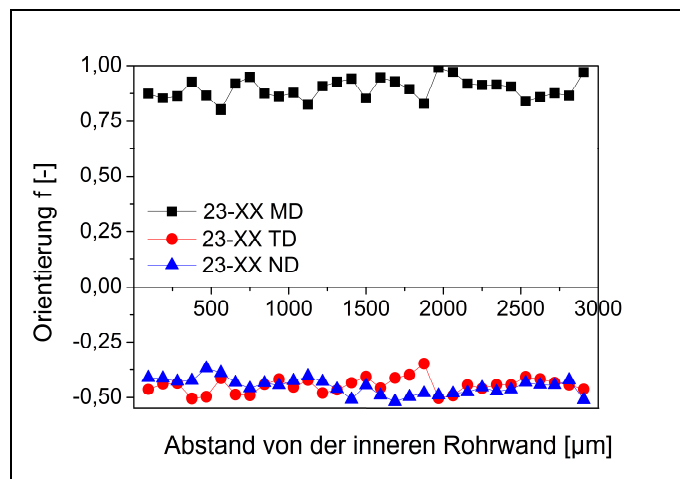


Abbildung 5.24: Orientierung des Nukleierungsmittels von 23-XX

Für das unnukleierte (20-XX) und das β -nukleierte (23-XX) PP-R Rohr ergeben sich die in Abbildung 5.25 dargestellten Orientierungen. Die MD-Orientierung der Polymerketten in dem unnukleierten PP-R Rohr (20-XX) nimmt konstant von der Rohrinne nach außen zu, während für ND ein gegenläufiges Verhalten beobachtet wird. Dies wird durch das Scherfeld der Extrusion und die Tatsache, dass von außen nach innen gekühlt wird, verursacht. In Richtung TD wird nahezu keine Orientierung beobachtet. Für das β -nukleierte PP-R Rohr

nimmt die Orientierung in MD monoton von der inneren zur äußeren Rohrwand zu, mit einem steilen Anstieg an der Außenseite. Die Orientierung in TD und ND ist V-förmig mit einem ausgeprägten Minimum in der Wandmitte. Im Unterschied dazu zeigt die Orientierung der Polymerketten in der Mitte keine Vorzugsrichtung. In diesem Bereich findet aufgrund der höheren Temperatur ein isotropes Kristallwachstum statt.

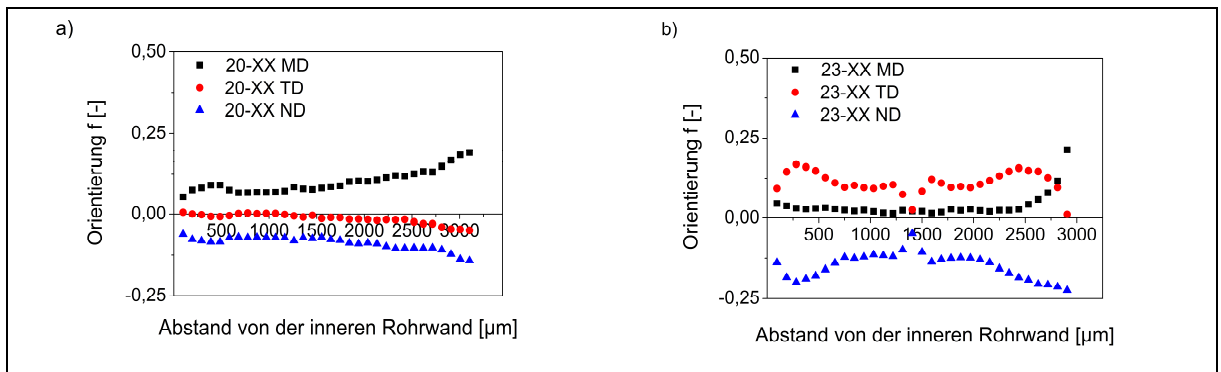


Abbildung 5.25: Orientierung von a) 20-XX und b) 23-XX

Ein möglicher $\beta \rightarrow \alpha$ -Übergang während der plastischen Verformung der Rohre sollte sich direkt in der Polymerkettenorientierung bemerkbar machen. In Abbildung 5.26 sind die jeweiligen Orientierungen nach der Verstreckung des unnukleierten (20-XX) und β -nukleierten (23-XX) PP-R Rohres dargestellt. Zwischen den beiden Rohrchargen sind nach der Verstreckung keine Unterschiede in der Kettenorientierung mehr feststellbar, die Orientierungen stimmen in jeder der drei Richtungsachsen überein. Folglich müssen während der Verstreckung Phasenübergänge stattgefunden haben.

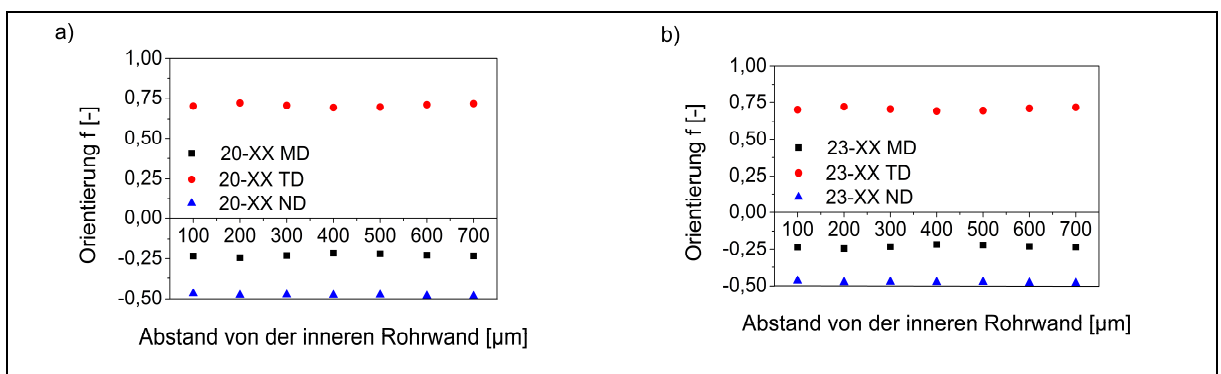


Abbildung 5.26: Orientierung der verstreckten NOL-Ring-Probekörper von a) 20-XX und b) 23-XX

5.6. Zusammenfassung der Untersuchungen an gealterten Rohren und Korrelation der Ergebnisse

Nach der umfassenden Charakterisierung der Rohre (vgl. Kapitel 4) wurden diese definiert in Zeitstand-Innendruckversuchen bei 70, 95 und 110 °C gealtert, um eine anschließende Betrachtung alterungsbedingter Eigenschaftsveränderungen zu ermöglichen. Die mechanische Charakterisierung des Spannungs-Dehnungsverhaltens an NOL-Ring-Probekörpern zeigte im Bereich kurzer Alterungszeiten (≤ 1000 h) eine deutliche Zunahme der Streck- und Bruchspannung sowie eine entsprechende Abnahme der Dehnungswerte aufgrund von Tempereffekten. Während bei den kommerziellen Rohren auch für große Alterungszeiten bei 110 °C noch Tempereffekte überwogen, zeigten die selbst hergestellten Rohre eine deutliche Versprödung. Dies spiegeln zum einen die ermittelten Standzeiten und das spröde Bruchversagen wieder. Zum anderen wurde eine Abnahme des technischen Dehnverfestigungsmoduls detektiert, welcher ein Maß für die Duktilität bzw. die Widerstandsfähigkeit gegen Rissinitiierung und -wachstum ist. Die Untersuchung des Verhaltens unter schlagartiger Beanspruchung anhand des H50-Wertes zeigte, dass Tempereffekte zu extremen Eigenschaftverbesserungen führen, die herstellbedingte Unterschiede weitgehend auslöschen. Es konnte dabei nachgewiesen werden, dass auch während des Betriebs der Rohre bspw. in Warmwasser-Installationen das verbesserte Verhalten angenommen werden darf. Erwartungsgemäß zeigte sich in OIT- und μ FTIR-Untersuchung eine Abnahme der Reststabilisierung über der Alterungszeit unter Ausbildung charakteristischer Stabilisatorverteilungsprofile über der Rohrwand. μ FTIR-Messungen ermöglichten dabei die gleichzeitige orts- und zeitaufgelöste Auftragung des Stabilisatorgehaltes. Eine Abhängigkeit von der Nukleierung oder den Extrusionsparametern bei der Rohrerstellung konnte nicht festgestellt werden. Im Vergleich zu den kommerziellen Rohren zeigten die selbst hergestellten Rohre jedoch eine deutlich schnellere Stabilisatorextraktion, die sich auch in den Standzeiten im ZIV niederschlägt. Mittels μ FTIR und PLM konnte für β PP-H eine Zunahme der Kristallinität und des β -Kristallitanteils detektiert werden. Während die mit Hilfe der μ FTIR ermittelten Kristallinitätsprofile alterungsabhängig kaum eine Veränderung aufwiesen, konnte in ergänzenden DSC-Messungen eine Zunahme der Kristallinität in Folge von Nach- und teilweise Rekristallisation nachgewiesen werden. Für das β -nukleierte Rohr zeigte sich bei 110 °C eine Abnahme des β -Kristallitanteils bei gleichzeitiger Kristallinitätszunahme, die auf einen alterungsbedingten $\beta \rightarrow \alpha$ -Übergang hindeuten. Mit Hilfe von μ FTIR-Untersuchungen konnte darüber hinaus die Orientierung des β -Nukleierungsmittels ebenso quantifiziert werden, wie die der Polymerketten. Vergleichende Untersuchungen von β - und unnukleierten PP-R Rohren zeigten, dass die im Ausgangszustand differierende Orientierungen durch eine Verstreckung angeglichen werden. Es konnte somit auf eine beanspruchungsbedingte Strukturveränderung geschlossen werden.

Der Einfluss von Nukleierung und Herstellparametern auf die resultierende morphologische Struktur und die mechanischen Eigenschaften wurde eingehend untersucht. Dabei wurden auch Veränderungen in Folge von Alterungseffekten betrachtet. Unterschiede im mechanischen Verhalten ließen sich dabei eindeutig auf morphologische Unterschiede zurückführen, die mittels μ FTIR, PLM und DSC charakterisiert wurden. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Morphologie mit dem Nukleierungszustand sowie die verwendeten Herstellverfahren und -parameter erklären lässt. Einen besonders großen Einfluss auf die Morphologie hatten die jeweiligen Abkühlbedingungen. Alterungsabhängige Veränderungen des mechanischen Verhaltens resultierten vor allem aus dem (Rest-)Stabilisierungszustand. Weiterhin wurden Indizien für alterungs- und beanspruchungsbedingte Morphologieveränderungen gefunden. Eine funktionale Quantifizierung der festgestellten Korrelationen von Werkstoffzusammensetzung, Prozessparametern und der daraus resultierenden Morphologie, des mechanischen Verhaltens sowie alterungsbedingter Veränderungen war aufgrund der sehr feinen Sphärolithstruktur der nukleierten PP-Werkstoffe nicht möglich. Eine weitere Schwierigkeit bei der angestrebten Quantifizierung war die festgestellte Orientierung der Polymerketten sowie des β -Nukleierungsmittels. Dazu wurde ein Verfahren entwickelt, welches erstmals die direkte orts aufgelöste Quantifizierung von hoch orientierten Additiven erlaubt.

6. Zusammenfassung der Ergebnisse und kmU-Relevanz

Rohre aus Polypropylen (PP) werden zunehmend im Installationsbereich eingesetzt. Dabei ist insbesondere der Einsatz der β -nukleierten Variante im Warmwasserbereich aufgrund ihrer besonderen physikalischen Eigenschaften vorteilhaft. In der Praxis vor Erreichen der Mindestlebensdauer aufgetretene Schadensfälle konnten mit den bislang verfügbaren analytischen Möglichkeiten nicht zufriedenstellend geklärt werden. Ziel des Forschungsvorhabens war daher die Weiterentwicklung der Infrarotmikroskopie (μ FTIR) und Polarisationsmikroskopie (PLM) zur orts aufgelösten Charakterisierung der Morphologie entsprechender Rohre. Weiterhin sollte die Abhängigkeit der Morphologie von Material und Verfahrensparametern untersucht werden. Dabei sollte auch überprüft werden inwieweit eine Korrelation der supramolekularen Struktur mit den mechanischen Eigenschaften festgestellt werden kann. Insbesondere alterungsbedingte Veränderungen sollten im Hinblick auf ihr Auftreten und ihre Detektierbarkeit betrachtet werden. Insgesamt sollte ein Beitrag zum besseren Verständnis der Prozess→Struktur→Eigenschaftsbeziehungen insbesondere β -nukleierter Rohre geleistet werden. Dazu wurden zunächst PP-R Compounds unterschiedlicher Nukleierung hergestellt und umfassend charakterisiert. Auf Basis der Ergebnisse wurden Rohre unter Variation der Nukleierung und Herstellparameter extrudiert. Um die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf kommerzielle Systeme abzusichern, wurden auch Rohrmuster aus handelsüblichem Material in die Untersuchungen einbezogen, welche von den Mitgliedern des PA zur Verfügung gestellt wurden. Mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie konnte die optimale Konzentration des α - und β -Nukleierungsmittels ermittelt werden. Es zeigte sich, dass die β -Nukleierung hinsichtlich der Herstell- und Verarbeitungsparameter wesentlich kritischer als die α -Nukleierung ist. So konnte im Fall der β -Nukleierung bspw. eine starke Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften vom Nukleierungsmittelgehalt beobachtet werden. Zur Aufklärung der Nukleierung wurde eine neuartige Methode entwickelt, die es ermöglicht mittels μ FTIR orts aufgelöst den Nukleierungsmittelgehalt nach geeigneter Kalibrierung zu ermitteln. Dabei gelang es die Orientierung des β -Nukleierungsmittels zu quantifizieren und bei der Ermittlung des Gehaltes zu berücksichtigen. An β -nukleiertem PP-H konnte die Abhängigkeit des β/α -Verhältnisses von den Abkühlbedingungen gezeigt werden. Die Alterungsabhängigkeit der Stabilisierung konnte mittels IR- und OIT-Messungen verfolgt werden. Darüber hinaus konnte der Einfluss des Temperns und der Langzeitalterung auf die mechanischen Eigenschaften und die Morphologie ermittelt werden. Insbesondere Tempereinflüsse konnten als Ursache der verbesserten Schlageigenschaften identifiziert werden. Mit Hilfe einer neuartigen Methode, konnte aus Zugversuchen an Rohrsegmenten (NOL-Ring) der Dehnverfestigungsmodul als charakteristischer Kennwert zur Beurteilung der Duktilität bestimmt werden. Mögliche $\beta \rightarrow \alpha$ -Übergänge während der Alterung wurden untersucht. Anhand der Nukleierungsmittelorientierung konnten mittels μ FTIR $\beta \rightarrow \alpha$ -Übergänge bei mechanischer Beanspruchung detektiert werden.

In dem Forschungsvorhaben konnten die μ FTIR und PLM entscheidend weiterentwickelt werden. Wesentliche Fortschritte wurden insbesondere hinsichtlich der orts aufgelösten Quantifizierung der Nukleierungsmittel erreicht. Aus diesen Methodenentwicklungen ergeben sich außerordentlich vielfältige Einsatzmöglichkeiten für kmU entlang der gesamten Wertschöpfungskette. Hersteller von nukleierenden Additiven, welche zu einem beträchtlichen Anteil dem kmU-Sektor zuzurechnen sind, können neu entwickelte Nukleierungsmittel im Hinblick auf ihre Wirksamkeit und die Einsatzempfehlungen für Compoundeure optimieren. Auf dieser Basis kann dann eine Produktoptimierung erfolgen. Die gezeigte Abhängigkeit der Morphologie von den Abkühlbedingungen erlaubt den klein- und mittelständischen Herstellern von Rohren, ihre Prozessparameter hinsichtlich Durchsatz und Nukleierungseffizienz zu optimieren. Auf Basis der erzielten Forschungsergebnisse ist zudem eine bessere Einschätzung des Langzeitverhaltens der Rohre möglich. Dies ist eine wertvolle Ergänzung zu den Ergebnissen der Zeitstand-Innendruckversuche. Insbesondere konnte gezeigt werden, dass die verbesserten Eigenschaften unter Schlagbeanspruchung erst aufgrund von Temperatureffekten erzielt werden.

Ingenieurbüros und Prüflaboren, die in der weit überwiegenden Mehrheit dem klein- und mittelständischen Bereich angehören, stehen mit den weiterentwickelten analytischen Methoden leistungsstarke Verfahren zur Verfügung. Sie können zum einen im Bereich der Schadensanalytik eingesetzt werden. Sie können die analytischen Methoden sowie die erarbeiteten Prozess→Struktur→Eigenschaftsbeziehungen gleichermaßen nutzen, um analytischen Dienstleistung auf dem Gebiet der Qualitätskontrolle oder Methodenoptimierung für Ihre Kunden zu erbringen, welche diese Methoden nicht selbst in ihre Routineanalytik implementieren möchten.

Zukünftig ist eine Übertragung der entwickelten analytischen Techniken auf andere anisotrope Materialien, wie bspw. Biocomposite mit Naturfasern, die in eine thermoplastische bzw. duromere Matrix eingebettet sind, denkbar.

7. Umsetzung der erzielten Forschungsergebnisse

7.1. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Im Rahmen des SKZ-Seminars „Desinfektion von Trinkwasserleitungen aus Kunststoff“ am 14.10.2010 in Würzburg wurde das Forschungsvorhaben kleinen und mittleren Unternehmen (kmU) im persönlichen Kontakt vorgestellt und einzelne Teilaspekte intensiver diskutiert. Zudem wurden im Rahmen des Besuchs der K-Messe am 2./3.11.2010 gezielt weitere Unternehmen (nicht PA-Mitglieder) angesprochen, für die das Forschungsvorhaben von Interesse sein könnte. Die Werkstoffauswahl, insbesondere die Wahl der Nukleierungsmittel und deren Gehalt sowie Fragen der Zugabe von Antioxidantien, Pigmenten etc. fand in einem intensiven Austausch mit der Industrie statt. Eine Projektvorstellung für die Homepage des SKZ wurde erarbeitet und Anfang 2011 online gestellt. Das erste Treffen des PAs fand am 17.02.2011 am SKZ in Würzburg statt. Den anwesenden Mitgliedern des PA sowie weiteren interessierten Unternehmen wurden erste Ergebnisse sowie die geplante weitere Vorgehensweise vorgestellt und anschließend durch die Teilnehmer aus Forschung und Wirtschaft diskutiert. Eine Präsentation des Forschungsvorhabens gegenüber einem weiteren interessierten Unternehmen (Nicht-PA-Mitglied) erfolgte am 07.04.2011 am SKZ. Dieses Unternehmen unterstützte das Forschungsprojekt seither unter anderem durch die Bereitstellung von Untersuchungsmaterial in Form von Granulat, Platten und Rohrstücken. Für die neue Homepage des SKZ wurde eine Projektvorstellung in deutscher sowie englischer Sprache erstellt. Die Ergebnisse wurden auf dem CORSA-Workshop am 28.11.2011 in Düsseldorf einer großen Zahl von Unternehmen vorgestellt. Am 20.10.2011 wurden die Ergebnisse in der Sitzung der Arbeitsgruppe Korrosion von Polymerwerkstoffen in Frankfurt präsentiert. Darüber hinaus wurden die Ergebnisse auch auf der Eurotec in Barcelona 14/15.11.2011, dem ACS-Seminar Advances in Polyolefins in Sonoma, 25.–28.09.2011 und im Arbeitskreis Polymeranalytik in Darmstadt, 27.08.2011 vorgestellt. Die zweite Sitzung des PAs fand am 01.03.2012 in Würzburg am SKZ statt. Dabei wurde der aktuelle Projektfortschritt des Forschungsvorhabens den Mitgliedern des PAs sowie weiteren anwesenden Firmenvertretern vorgestellt. Anschließend erfolgte eine Diskussion der bis dahin erzielten Ergebnisse und der Vorgehensweise während der restlichen Projektlaufzeit. Anschließend wurden die Ergebnisse auf der Third Intern. Multicomponent Polymer Conference in Kerala, Indien, 23.-25.03.2012 präsentiert.

Maßnahme	Ziel	Zeitraum
Information der Unternehmen des Projektbegleitenden Ausschusses (PA)	Transfer der Ergebnisse in die Unternehmen; Möglichkeit der Einflussnahme der Unternehmen während der Projektlaufzeit	1. Sitzung: 17.02.2011, SKZ Würzburg 2. Sitzung: 01.03.2012, SKZ Würzburg
Vorstellung der Projekte im Internet	Information der Unternehmen über laufende Forschungstätigkeiten	während der Projektlaufzeit bspw. auf der SKZ Homepage
Publikation der Ergebnisse im Internet	Transfer von Ergebnissen an eine möglichst große Zahl interessierter Personen und Unternehmen	unmittelbar nach Projektende auf der SKZ Homepage
englischsprachige Veröffentlichung in Fachzeitschrift	Transfer der wissenschaftlichen Ergebnisse an Fachleute in den Unternehmen	spätestens 6 Monate nach Projektende
deutschsprachige Veröffentlichung in anwendernaher Zeitschrift	Transfer der Ergebnisse an Anwender in den Unternehmen	spätestens 6 Monate nach Projektende
Präsentation der Ergebnisse auf Fachtagungen und Seminaren (ggf. im persönlichen Gespräch)	Bereitstellen der Ergebnisse an einen möglichst breiten Nutzerkreis	14.10.2010 SKZ Seminar, Würzburg 28.11.2011 CORSA-Workshop, Düsseldorf 14/15.11.2011 Eurotec, Barcelona 25.-28.09.2011 ACS-Seminar, Sonoma
Weitergabe von ausführlichen Forschungsberichten	Weitergabe detaillierter Informationen an interessierte Unternehmen	nach Projektende
Vorstellung der Ergebnisse in Experten- und Arbeitskreisen der beiden Projektpartner	Diskussion und Ergebnistransfer an nicht im PA vertretene Unternehmen	20.10.2011 GfKorr, Frankfurt a. M. 27.08.2011 AK Polymeranalytik, Darmstadt
gezielte Ansprache von potentiell interessierten Unternehmen auch außerhalb des PA	Transfer der Ergebnisse an einen möglichst breiten Kreis interessierter Unternehmen	2./3.11.2010 K-Messe, Düsseldorf 07.04.2011 SKZ, Würzburg 23.-25.03.2012 Third Intern. Multicomponent Polymer Conference, Kerala, Indien,

7.2. Angaben zur Finanzierbarkeit der industriellen Umsetzung

Zentrales Ziel des Forschungsvorhabens war die Weiterentwicklung der IR- und Polarisationsmikroskopie zur orts aufgelösten Charakterisierung von Rohren. Diese ermöglichen Aussagen über die morphologische Struktur unterschiedlich nukleierter Polypropylene. Dadurch wird eine Optimierung von Produkten und Prozessen möglich. Die dazu benötigte instrumentelle Ausstattung mit Polarisationsmikroskopie (PLM) und IR-Spektroskopie ist in vielen Unternehmen, insbesondere kleinen und mittelständischen Unternehmen (kmU) bereits vorhanden. Fundierte Kenntnisse hinsichtlich Bedienung und Auswertung der Ergebnisse liegen bei den für die Qualitätssicherung verantwortlichen Mitarbeitern bereits vor. Zur Implementierung der IR-Mikroskopie ist als Investition die Anschaffung des Mikroskops erforderlich, deren Kosten je nach Ausstattung 30–40 k€ betragen. Fortschritte hinsichtlich der orts aufgelösten Untersuchung großflächiger Areale konnten insbesondere durch Einsatz eines automatisierten Probentisches erzielt werden. Eine nachträgliche Aufrüstung bestehender Systeme ist mit Investitionen in Höhe von 12 k€ möglich. Der Investitionsrahmen liegt damit in einem Rahmen, welcher von kmU routinemäßig in analytische Methoden investiert wird. Sowohl hinsichtlich der automatisierten PLM als auch der IR-Mikroskopie sind zusätzlich mehrtägige Schulungen der entsprechenden Mitarbeiter erforderlich, welche jedoch in der Regel bereits in den oben angeführten Kosten enthalten sind. Die im Rahmen des Forschungsvorhabens erzielten Erkenntnisse im Hinblick auf die Zusammenhänge zwischen Nukleierung, Morphologie, mechanischem Verhalten und den Langzeiteigenschaften können ohne weitere Investitionen bei der Produkt- und Prozessoptimierung eingesetzt werden. Insgesamt ist somit eine direkte industrielle Nutzung der erzielten Forschungsergebnisse möglich.

8. Literaturverzeichnis

- [BGK+08] Brüll, R., Geertz, G., Kothe, H., Macko, T., Rudschuck, M., Wenzel, M., Engelsing, K., Wüst, J., Bastian, M., Analysis of the Influence of Processing Conditions on the Supramolecular Structure and Antioxidant Distribution in PP-Pipes Using Infrared Microscopy, *Macromolecular Materials and Engineering*, 293, 5, (2008), 400-408
- [Bos00] Bos, A.: *Werkstoffe in Kunststoffrohren*, Vulkan Verlag, Essen, 2000, 8-65
- [BPJ+04] Brüll, R., Pasch, H., Johner, N., Zachmann, G, Abgebaute Polyolefine unter dem FTIR-Mikroskop, *Nachrichten aus der Chemie* 52, 9, (2004), 985-987
- [Bro68] Broberg, K. B.: Critical review of some theories in fracture mechanics, *International Journal of Fracture* 4 (1968), 11-19
- [Bru10] Brüll, R., Maria, R., Rode, K., Characterizing the Three-Dimensional Orientation in Polymers using FT-IR Spectroscopy with Linear Polarized Light, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211, 20, (2010), 2233-2239
- [CPP08] Cheng, J. J., Polak, M. A., Penlidis, A.: A Tensile Strain Hardening Test Indicator of Environmental Stress Cracking Resistance, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 45 (2008), 599-611
- [DBRW11] Deblieck, R. A. C., van Beek, D. J. M., Remerie, K., Ward, I. M.: Failure mechanisms in polyolefines: The role of crazing, shear yielding and the entanglement network, *Polymer* 52 (2011) 14, 2979-2990
- [ERT03] Ehrenstein, G. W., Riedel, G., Trawiel, P., *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*, Carl Hanser Verlag, München, 2003, 11-18
- [EMG04] Ellis, G., Marco, C., Gómez, M., Highly resolved transmission infrared microscopy in polymer science, *Infrared Physics & Technology* 45 (2004) 349–364
- [FZJ+89] Fleischmann, E., Zipper, P., Jánosi, A., Geymayer, W., Koppelman, J., Schurz, J., Investigations of the layered structure of injection-molded polypropylene discs and of its behavior in tensile tests, *Polymer Engineering & Science*, 29, 12, (1989), 835-843
- [GBW09] Geertz, G., Brüll, R., Wieser, J., Maria, R., Wenzel, M., Engelsing, K., Wüst, J., Bastian, M., Rudschuck, M., Stabiliser diffusion in long-term pressure tested polypropylene pipes analysed by IR microscopy, *Polymer Degradation and Stability*, 94, (2009), 1092-1102
- [GLR+06] Gahleitner, M., Liedauer, S., Ruemer, F., Jansen, N., Gard, R., Alastalo, K.: *Process for the production of impact resistant pipe*, European Patent EP 1887034
- [Hav10] Havermans, L.: Strain Hardening method, An accelerated method to determine slow crack growth behavior of HDPE – HDPE pipe grades –, DIN, Ochtrup, 10.03.2010

- [HKD12] Havermans, L., Kloth, R., Deblieck, R.: Strain Hardening Modulus: An accurate measure for slow crack growth behavior of HDPE pipe materials, Plastic Pipes XVI Conference, 24.-26.09.2012, Barcelona (Spain)
- [Höf12] Höffer, U.: Und sie eignen sich doch!, *Kunststoffe* (2012) 12, 50-51
- [Jac86] Jacoby, P., Bersted, B. H., Kissel, W. J., Smith, C. E., Studies on the beta-Crystalline form of Isotactic Polypropylene, *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics*, 24, 3, (1986), 461-491
- [JK79] Jasse, B., Koenig, J. L., Orientational Measurements in Polymers Using Vibrational Spectroscopy, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 17, 1, 61-135
- [Kis83] Kissin, Y. V., Orientation of isotactic polypropylene in crystalline and amorphous phases: IR methods, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 21, 10, (1983), 2085-2096
- [KPS97] Karger-Kocsis, J., Putnoki, I., Schoepf, A.: Radial perforation impact behavior of beta-polypropylene homopolymer pipes and polypropylene random copolymer pipes, *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications* 26 (1997) 8, 372-375
- [KRBG02] J. Kotek, M. Raab, J. Baldrian, W. Grellmann, *J. Appl. Polym. Sci.*, 85, 1174, 2002 [aus Vol11]
- [KTSD05] Kurelec, L., Teeuwen, M., Schoffeleers, H., Deblieck, R.: Strain hardening modulus as a measure of environmental stress crack resistance of high density polyethylene, *Polymer* 46 (2005) 17, 6369-6379
- [Löc03] Löckenhoff, E.: *Marktentwicklung und Bedeutung der Kunststoffrohre heute*, Information des Kunststoffrohrverbandes e. V., Bonn, 2003
- [MDM+08] McCarthy, M., Deblieck, R., Mindermann, P., Kloth, R., Kurelec, L., Martens, H.: New accelerated method to determine slow crack growth behavior of polyethylene pipe materials, Plastic pipes XIV, Budapest, Ungarn, 2008
- [NC60] G. Natta, P. Corradini, *Nuovo Cimento*, 15, 40, 1960 [aus Vol11]
- [NN06] N. N.: *Beta-PPRTM – The New Performance Level in Polypropylene Plumbing & Heating Systems*, Firmenbroschüre Borealis A/S, January 2006
- [NN10] N. N.: *BorPEXTM, PP-R and PP-RCT materials for plumbing & heating pipe systems*, Firmenbroschüre Borealis AG, Wien, 2010
- [PDT93] Pauquet, J. R.; Todesco, R. V., Drake, W. O.: Limitations and Applications of Oxidative Induction Time (OIT) to Quality Control of Polyolefins, 42nd International Wire & Cable Symposium, St. Louis (USA), Nov. 1993
- [PNU+11] Phulkerd, P., Nobukawa, S., Uchiyama, Y., Yamaguchi, M., Anomalous mechanical anisotropy of β form polypropylene sheet with N,N'-dicyclohexyl-2,6-naphthalenedicarboxamide, *Polymer*, 52, 21, (2011), 4867-4872

- [RRS+08] Rozental-Evesque, M., Rabaud, B., Sanchez, M., Louis, S., Bruzek, C.-E.: The NOL Ring Test – An improved Tool for Characterizing the Mechanical Degradation of non-failed Polyethylene Pipe House Connections, Plastic Pipes XIV, Budapest (Hungary), 22.-24.09.2008
- [Sal96] J.C. Salamone, *Polymermaterials Encyclopedia*, Vol. 9, CRC Press, New York, 1996 [aus Vol11]
- [Sch09] Schick, C.: Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers *Analytical Bioanalytical Chemistry* (2009) 395,1589–1611
- [Sei12] Seidler, D.: Aus Schaden klug werden, *Kunststoffe* (2012) 7, 70-71
- [Var92] Varga, J.: Review, Supermolecular structure of isotactic polypropylene, *Journal of Materials Science* 27 (1992) 10, 2557-2579
- [VM07] Varga, J., Menyhárd, A., Effect of Solubility and Nucleating Duality of N,N'-Dicyclohexyl-2,6-naphthalenedicarboxamide on the Supermolecular Structure of Isotactic Polypropylene, *Macromolecules*, 40, 7, (2007), 2422-2431
- [Vol11] Volke, S.: *Modifizierung der Werkstoffeigenschaften von Polypropylen-Kompositen durch eine Hochtemperatur-Elektronenbehandlung*, TU Dresden, Dissertation, 2011
- [WBG+07] Wenzel, M., Brüll, R., Geertz, G., Engelsing, K., Wüst, J., Bastian, Martin FTIR-Mikroskopie zur orts aufgelösten Verfolgung von Morphologie und Stabilisierung in PP-R-Rohren, *3R international*, 12, (2007), 819-823
- [WZC+10] Wei, Z., Zhang, W., Chen, G., Liang, J., Yang, S., Wang, P. Liu, Lian, Crystallization and melting behavior of isotactic polypropylene nucleated with individual and compound nucleating agents, *Journal of Thermal Analytical Calorimetry* (2010) 102:775–783
- [ZJG+96] Zipper, P., Janosi, A., Geymayer, W., Ingolic, E., Fleischmann, E.: Comparative X-ray Scattering, Microscopical, and mechanical Studies on Rectangular Plates Injection Molded From Different Types of Isotactic Polypropylene, *Polymer Engineering Science* 36 (1996) 4, 467-482

9. Anhang

Alterungsabhängiges Spannungs-Dehnungsverhalten

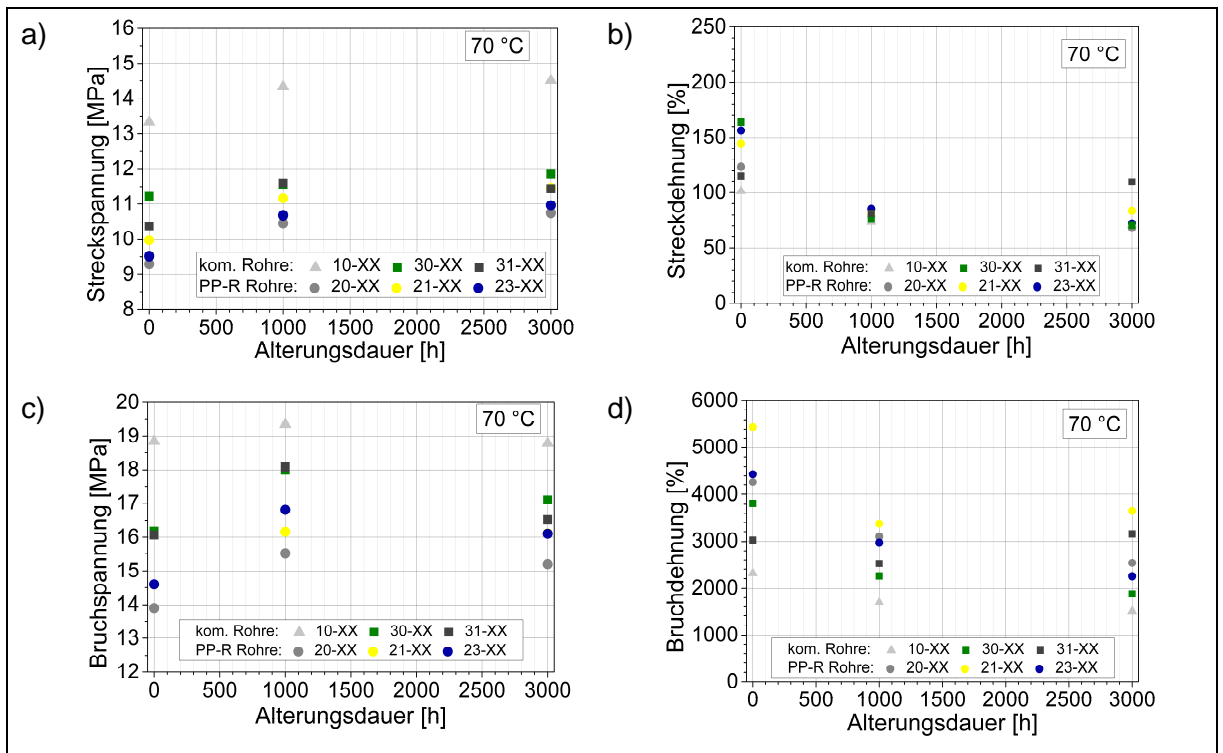


Abbildung 9.1: a) Streckspannung, b) Streckdehnung, c) Bruchspannung und d) Bruchdehnung der Rohre abhängig von der Alterungsdauer im ZIV bei 70 °C

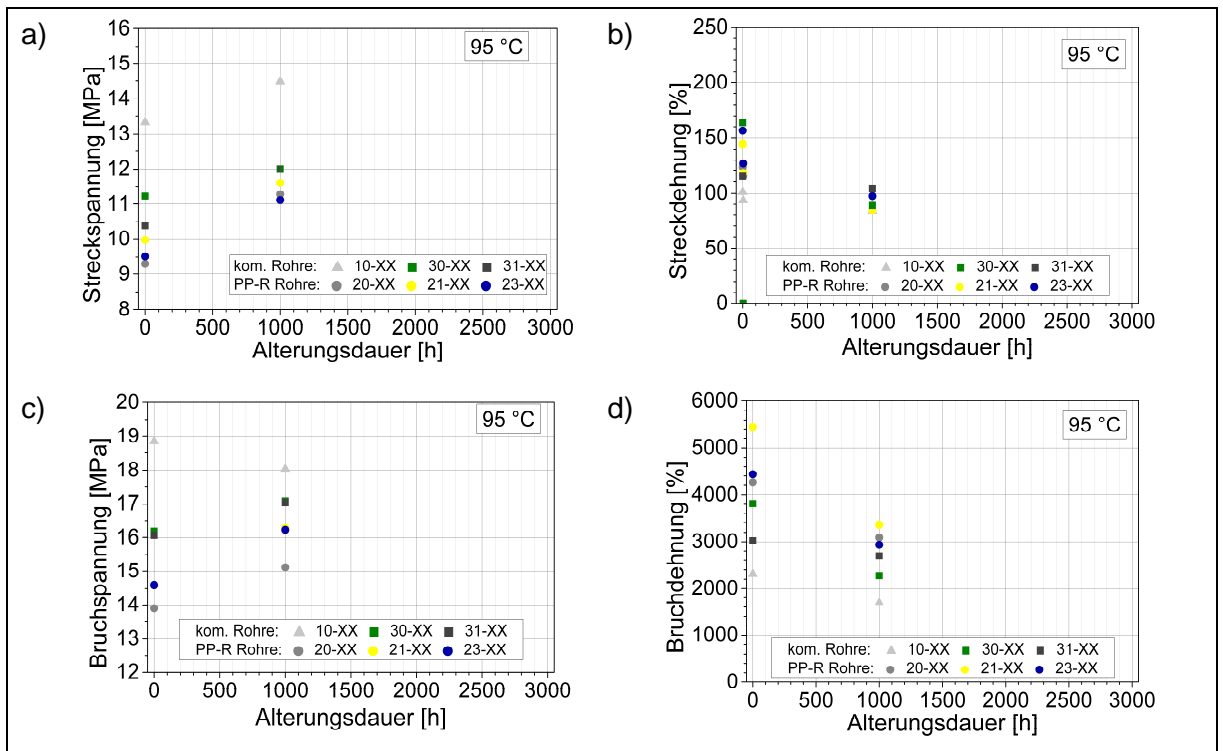


Abbildung 9.2: a) Streckspannung, b) Streckdehnung, c) Bruchspannung und d) Bruchdehnung der Rohre abhängig von der Alterungsdauer im ZIV bei 95 °C

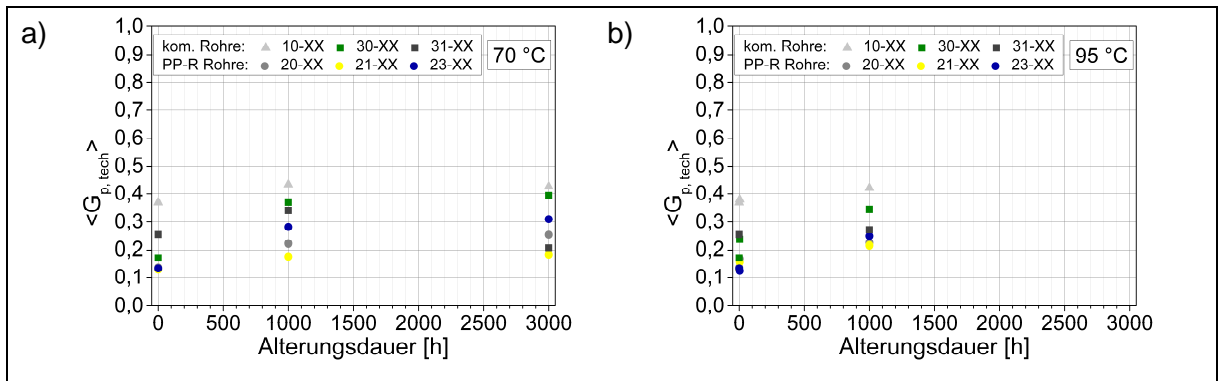


Abbildung 9.3: technischer Dehnverfestigungsmodul $\langle G_{p, tech} \rangle$ abhängig von der Alterungsdauer im ZIV bei a) 70 °C und b) 95 °C