

SKZ – Das Kunststoff-Zentrum
SKZ - Testing GmbH

**Steigerung der Energieeffizienz und Verminderung
der Umweltbelastung durch
beschleunigte Werkstoffprüfverfahren für Kunststoffe**

Abschlussbericht über ein Forschungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 30861 - 21/0
von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dr.-Ing. Gerald Aengenheyster
Dipl. biol. Thomas Stintzing
Dipl.-Ing. Sebastian Hausmann
M.Sc. Anja Martin

Würzburg, Mai 2016

Bezugsquelle des Forschungsberichts:

SKZ - Testing GmbH
Friedrich-Bergius-Ring 22
97076 Würzburg

t.stintzing@skz.de
0931 4104-390

SKZ – Das Kunststoff-Zentrum
SKZ - Testing GmbH

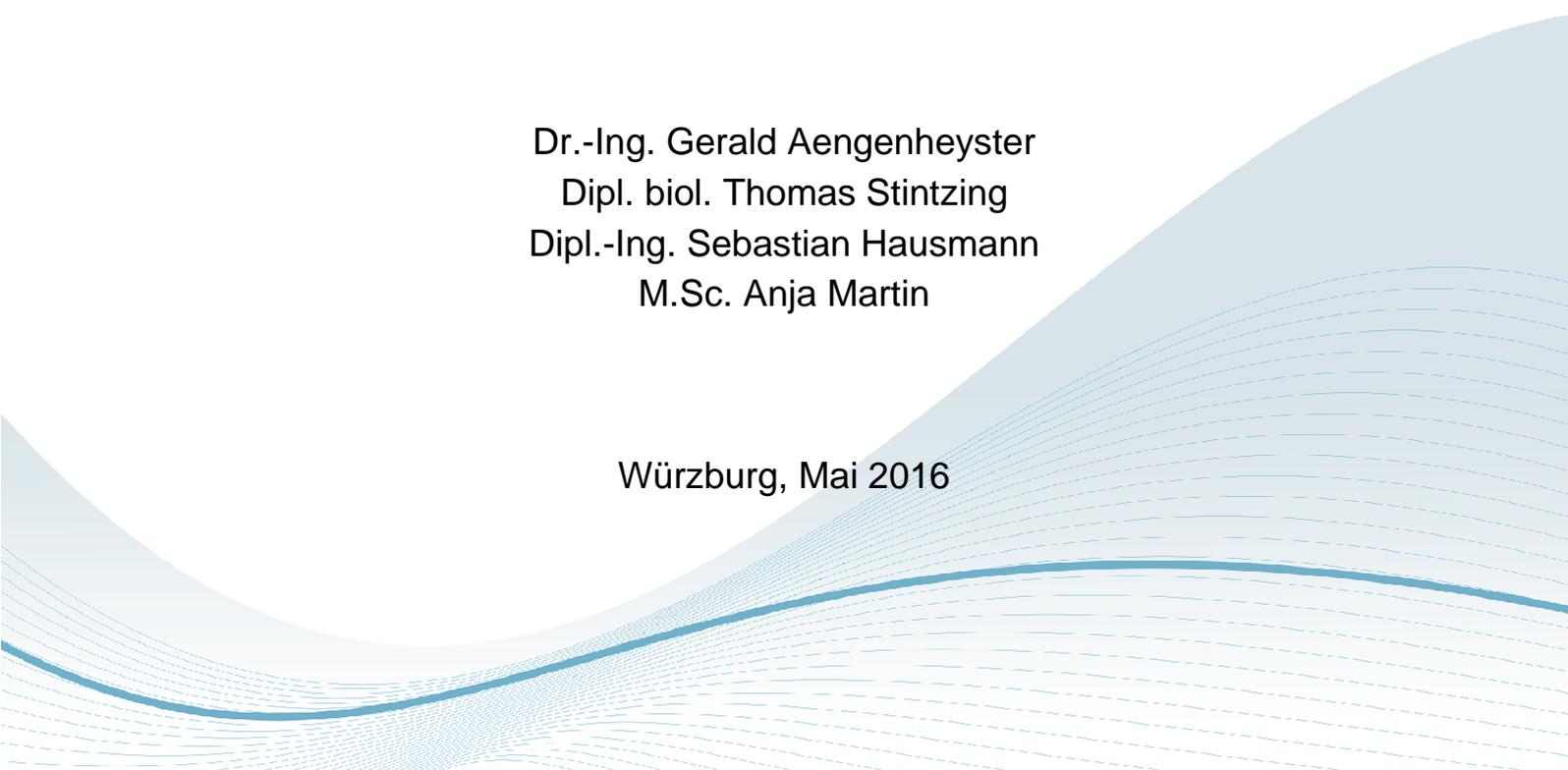
**Steigerung der Energieeffizienz und Verminderung
der Umweltbelastung durch
beschleunigte Werkstoffprüfverfahren für Kunststoffe**

Abschlussbericht über ein Forschungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 30861 - 21/0
von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dr.-Ing. Gerald Aengenheyster
Dipl. biol. Thomas Stintzing
Dipl.-Ing. Sebastian Hausmann
M.Sc. Anja Martin

Würzburg, Mai 2016

A decorative graphic at the bottom of the page consists of several wavy, horizontal lines in shades of blue and grey, creating a sense of movement and depth.

Ergebnisse und Diskussion

Zur Erreichung der Ziele wurde ein detaillierter Prüfplan entwickelt, anhand dessen verschiedene aussagekräftige Ergebnisse erarbeitet wurden. Dazu wurde eine entsprechende Werkstoffauswahl getroffen. Für die Durchführung der Thermooxidation wurde ein phenolisch stabilisiertes PE-HD gewählt, welches in Form eines extrudierten Rohres vorlag, aus welchem die Probekörper entnommen wurden. Für die SIM- und SSM-Methode wurden zwei Polymere, Polypropylen und Polycarbonat ausgewählt.

Nach einer umfassenden Analyse der Ausgangseigenschaften der Prüfstücke wurden die verschiedenen Prüfungen anhand des Prüfplanes vorgenommen und der Verlauf der Polymeralterung dokumentiert. Dabei war es von besonderer Bedeutung, dass den Ergebnissen neuer Prüfverfahren Ergebnisse konventioneller Prüfverfahren gegenübergestellt werden konnten, um zum einen die Vergleichbarkeit der Methoden und zum anderen den Energiebedarf der verschiedenen Verfahren bewerten zu können.

Mit den verschiedenen Untersuchungen konnte schließlich eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse festgestellt werden. Mit der Dokumentation des Energiebedarfs konnten die zuvor abgeschätzten Ergebnisse nicht nur bestätigt werden, es zeigte sich sogar, dass der tatsächliche Energiebedarf noch geringer ist wie ursprünglich angenommen.

Mit den Untersuchungen wurden zudem noch weitere Entwicklungspotentiale aufgedeckt sowie Erkenntnisse zur Übertragbarkeit auf weitere Polymere erarbeitet.

Das mittel- bis langfristige Ziel einer verbreiterten Anwendung dieser Technologien zeigt enormes Potenzial den Energiebedarf von Prüflaboren im Kunststoffsektor nachhaltig zu senken.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Eine Teilberichterstattung zu dem Projekt fand in der Ausgabe 09/2014 der Fachzeitschrift Kunststoffe statt. Weitere Veröffentlichungen sind mit Abschluss des Projektes geplant. Weiterhin bietet das SKZ als eine der größten Aus- und Weiterbildungseinrichtungen Europas auf dem Kunststoffsektor die Gewähr für Verbreitung und gezielte Umsetzung der erarbeiteten Forschungsergebnisse. Diese werden in den alljährlich stattfindenden Fachtagungen, Lehrgängen und Seminaren in sämtliche Hierarchieebenen der Unternehmen getragen (z. B. SKZ/TÜV-LGA Deponietagung, Würzburger Kunststoffrohr-Tagung, Prüfen von Thermoplasten (Seminar)).

Die wichtigste Plattform zur Verbreitung der Forschungsergebnisse bildet die Normungsarbeit, welche einen integralen Teil der Aufgaben des SKZ darstellt. Hier soll die Veröffentlichung der Ergebnisse dazu beitragen, die Akzeptanz der Methoden bei Prüflaboren zu erhöhen und die Methoden in neue Normen mit aufzunehmen.

Fazit

Die Ergebnisse des Projektes zeigen, dass mit den neuen Prüfmethode der Hochdruckautoklaventechnologie, der Stepped Isothermal-Method und der Stepped Isostress Method durchweg vergleichbare Ergebnisse zu konventionellen Prüfverfahren erzielt werden können. Die Zeit- und vor allem auch die Energieersparnisse bieten sowohl ökonomische als auch ökologische Vorteile und unterstreichen die Relevanz neu entwickelter Prüftechnologien in der Kunststofftechnik. Die Ergebnisse werden somit einen wertvollen Beitrag zur weiteren Verbreitung der Verfahren sowie zur Senkung des Energiebedarfs in der Kunststoffprüfung leisten.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	10
2	Grundlagen.....	12
2.1	Polymeralterung.....	12
2.1.1	Thermo-oxidative Alterung.....	13
2.2	Langzeit-Kriechverhalten.....	18
2.2.1	Konventionelle Kriechversuche.....	18
2.2.2	Zeitraffende Kriechversuche.....	19
3	Experimentelle Arbeiten.....	21
3.1	HPAT-Methode.....	21
3.1.1	Analytische und mechanische Untersuchungsmethoden.....	21
3.1.2	Ofenlagerung.....	22
3.1.3	Hochdruck-Autoklaventests.....	25
3.1.4	Ermittlung des Energiebedarfs.....	32
3.2	Langzeit-Kriechverhalten.....	35
3.2.1	Probekörperherstellung und -charakterisierung.....	35
3.2.2	Anpassung der Prüfapparatur.....	36
3.2.3	Langzeit-Kriechversuche.....	37
3.2.4	SIM-Versuche.....	38
3.2.5	SSM-Versuche.....	40
3.2.6	Ermittlung des Energiebedarfs.....	42
4	Ökologische und ökonomische Bewertung.....	48
5	Fazit der Untersuchungen.....	52
6	Maßnahmen zur Verbreitung der Forschungsergebnisse.....	54
7	Literatur.....	55
8	Anhänge.....	58
Anhang 1	58
Anhang 2	63
Anhang 3	64
Anhang 4	65
Anhang 5	67
Anhang 6	70
Anhang 7	72

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1:	Alterungsfaktoren	12
Abbildung 2-2:	Quervernetzung und Kettenspaltung.....	13
Abbildung 2-3:	Oxydationszyklus [Zwe97].....	14
Abbildung 2-4:	Arrhenius-Diagramm, Ordinate als logarithmische Zeitskala; Abszisse Reziproke absolute Temperatur -> in °C umgerechnet [EP07]	15
Abbildung 2-5:	Lebensdauerabschätzung von PE-Rohren Modell 1.....	17
Abbildung 2-6:	Schema eines Hochdruckautoklavs zur Ermittlung der Oxidationsbeständigkeit	17
Abbildung 2-7:	Schematische Darstellung eines konventionellen Kriechversuchs im Zeitstand	19
Abbildung 2-8:	Schematische Darstellung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips (links) und daraus basierend Masterkurvenkonstruktion durch Zeit-Temperatur-Verschiebung (rechts)	19
Abbildung 2-9:	Prinzip der Stepped Isothermal Method (SIM)	20
Abbildung 2-10:	Dehnungs- und Spannungsverlauf eines SSM -Versuchs.....	21
Abbildung 3-1:	Bruchdehnung und Oxidations-Induktionszeit in Abhängigkeit der Lagerungszeit im Ofen logarithmisch bei verschiedenen Temperaturen	23
Abbildung 3-2:	Arrhenius-typische Auftragung mit den aus der Ofenlagerung abgeschätzten Versagenszeiten und einer Extrapolation auf Anwendungstemperatur	24
Abbildung 3-3:	Zugeigenschaften und O ₂ -Verbrauch je Gramm Probenmaterial in Abhängigkeit der Lagerungszeit im Hochdruck-Autoklav für Prüfungen mit verschiedenen Sauerstoffdrücken und jeweils 90 °C	26
Abbildung 3-4:	Zugeigenschaften und O ₂ -Verbrauch je Gramm Probenmaterial in Abhängigkeit der Lagerungszeit im Hochdruck-Autoklav für Prüfungen mit verschiedenen Temperaturen und jeweils 5,1 MPa.....	26
Abbildung 3-5:	Lineare Auftragung der Bruchdehnung und des OIT _{180 °C} in Abhängigkeit der logarithmierten Lagerungszeit im Hochdruckautoklav für die Prüfungen bei verschiedenen Sauerstoffdrücken und jeweils 90 °C.....	28
Abbildung 3-6:	Lineare Auftragung der Bruchdehnung und des OIT _{180 °C} in Abhängigkeit der logarithmierten Lagerungszeit im Hochdruckautoklav für die Prüfungen bei verschiedenen Temperaturen und jeweils 5,1 MPa	28
Abbildung 3-7:	3D-Extrapolation auf Anwendungsbedingungen basierend auf einer Rest-Bruchdehnung von 50 % als Versagenskriterium	30
Abbildung 3-8:	Energiebedarf der HPAT-Methode und der Ofen-Methode im Vergleich basierend auf verschiedenen Prüfprogrammen.....	34
Abbildung 3-9:	Zeitaufwand der HPAT-Methode und der Ofen-Methode im Vergleich basierend auf verschiedenen Prüfprogrammen.	35
Abbildung 3-10:	Bestimmung der viskoelastischen Materialeigenschaften für das untersuchten Polycarbonat mit der DMA	36
Abbildung 3-11:	Kriechapparatur der Fa. Coesfeld GmbH & Co. KG: Temperierkammer mit Einspannklemmen (a), Belastungseinheit mit Schrittmotoren (b), Kameras mit Beleuchtungsleisten (c) und Kontrollpult (d)	37

Abbildung 3-12: Zugprobekörper (DIN EN ISO 527, Typ 1A) aus Polycarbonat mit Messmarken für die optische Dehnungsmessung	37
Abbildung 3-13: Langzeit-Kriechversuch (3.000 h) für 3 Belastungsniveaus am Beispiel von Polycarbonat bei 60 °C	38
Abbildung 3-14: Korrektur der Messdaten mittels Abzug der thermischen Längenänderung am Beispiel eines SIM-Versuchs für Polycarbonat bei 23 °C und 32 MPa.....	39
Abbildung 3-15: SIM-Kriechmasterkurven für das Langzeit-Kriechverhalten von Polycarbonat bei 23 °C für 4 Belastungsniveaus.....	39
Abbildung 3-16: Optimierung der Versuchsbedingungen für SIM-Versuche am Beispiel von Polycarbonat	40
Abbildung 3-17: Korrektur der Messdaten mittels Abzug des elastischen Dehnungsanteils am Beispiel eines SSM-Versuchs für Polycarbonat bei 23 °C und 19,2 MPa.	41
Abbildung 3-18: SSM-Kriechmasterkurven für das Langzeit-Kriechverhalten von Polycarbonat bei 23 °C für 4 Belastungsniveaus.....	41
Abbildung 3-19: Optimierung der Versuchsbedingungen für SSM-Versuche am Beispiel von Polycarbonat	42
Abbildung 3-20: Vergleich zwischen Kriechmasterkurven für das Langzeit-Kriechverhalten von Polycarbonat bei 23 °C, welche für das selbe Lastniveau mittels SIM- bzw. SSM-Versuche ermittelt wurden	42
Abbildung 3-21: Energiemessung an der Kriechapparatur für SIM- und SSM-Versuche	43
Abbildung 3-22: Energiemessung über 19 Stunden während eines Langzeit-Kriechversuchs bei 60 °C mit einer Totlast-Kriechapparatur.....	44
Abbildung 3-23: Energiemessung über 19 Stunden während eines SIM-Versuchs bei 60 °C mit der SIM und SSM-Kriechapparatur	45
Abbildung 3-24: Aufsummierter Energiebedarf über 19 Stunden während eines SIM-Versuchs bei 60 °C	45
Abbildung 3-25: Energiemessung über 19 Stunden während eines SSM-Versuchs bei 60 °C mit der SIM und SSM-Kriechapparatur	46
Abbildung 3-26: Aufsummierter Energiebedarf über 19 Stunden während eines SSM-Versuchs bei 60 °C	46
Abbildung 3-27: Vorhersage der durchschnittlichen Leistung nach der Optimierung der Apparatur	47
Abbildung 4-1: Vergleich von SIM- und SSM-Masterkurven mit Referenzdaten aus Langzeit-Kriechversuchen bzw. aus der CAMPUS-Datenbank.....	49
Abbildung 9-1: Logarithmische Auftragung der Bruchdehnung und des OIT _{180 °C} in Abhängigkeit der Lagerungszeit im Hochdruckautoklav für die Prüfungen bei verschiedenen Sauerstoffdrücken und jeweils 90 °C	58
Abbildung 9-2: Logarithmische Auftragung der Bruchdehnung und des OIT _{180 °C} in Abhängigkeit der Lagerungszeit im Hochdruckautoklav für die Prüfungen bei verschiedenen Temperaturen und jeweils 5,1 MPa	59
Abbildung 9-3: Doppellogarithmische Auftragung der gemessenen und extrapolierten Versagenszeiten in Abhängigkeit der im Medium gelösten Sauerstoffmenge bei 90 °C im Hochdruckautoklavenversuch	59

Abbildung 9-4:	Doppellogarithmische Auftragung der gemessenen und extrapolierten Versagenszeiten in Abhängigkeit von der Temperatur im Hochdruckautoklavenversuch bei 5,1 MPa.....	60
Abbildung 9-5:	3D-Extrapolation auf Anwendungsbedingungen basierend auf $OIT_{180\text{ °C}} = 120\text{ s}$ als Versagenskriterium.....	60
Abbildung 9-6:	3D-Extrapolation auf Anwendungsbedingungen basierend auf einer Rest-Streckspannung von 50 % als Versagenskriterium.....	61
Abbildung 9-7:	3D-Extrapolation auf Anwendungsbedingungen basierend auf einer Abnahme der Sauerstoff-Stoffmenge um 0,2 mmol/g als Versagenskriterium.....	61
Abbildung 9-8:	Logarithmische Auftragung der Versagenszeiten über der im Medium gelösten Sauerstoffmenge bei 90 °C im Hochdruckautoklavenversuch.....	62
Abbildung 9-9:	Optimierte Probenaufnahme für die Prüfung von Garnen unter Zugbelastung	63
Abbildung 9-10:	SIM-Kriechmasterkurven (links) bzw. SSM-Kriechmasterkurven (rechts) für das Langzeit-Kriechverhalten von Polycarbonat bei 60 °C für 3 Belastungsniveaus	64
Abbildung 9-11:	Reproduzierbarkeit von SIM-Kriechmasterkurven am Beispiel von Polypropylen bei 23 °C.....	65
Abbildung 9-12:	Reproduzierbarkeit von SSM-Kriechmasterkurven am Beispiel von Polycarbonat bei 23 °C.....	65
Abbildung 9-13:	Vergleich zwischen Kriechmasterkurven für das Langzeit-Kriechverhalten von Polypropylen bei 23 °C, welche für dasselben Lastniveau mittels SIM- bzw. SSM-Versuche ermittelt wurden.....	66
Abbildung 9-14:	Detaillierte Darstellung der Aufheizphase für das Langzeit-Kriechversuch bei 60 °C ...	67
Abbildung 9-15:	Aufsummierter Energiebedarf über 19 Stunden während eines Langzeit-Kriechversuchs bei 60 °C mit einer Totlast-Kriechapparatur	67
Abbildung 9-16:	Extrapolation des Energiebedarfs für einen Langzeit-Kriechversuch bei 60 °C über 1000 h.....	68
Abbildung 9-17:	Detaillierte Darstellung der Aufheizphase für das SIM-Versuch bei 60 °C	68
Abbildung 9-18:	Detaillierte Darstellung der ersten Temperaturstufe für das SIM-Versuch bei 60 °C	69
Abbildung 9-19:	Energiemessung über 19 Stunden während eines SIM-Versuchs bei 23 °C mit der SIM und SSM-Kriechapparatur	70
Abbildung 9-20:	Detaillierte Darstellung der ersten Temperaturstufe für das SIM-Versuch bei 23 °C ...	70
Abbildung 9-21:	Aufsummierter Energiebedarf über 19 Stunden während eines SIM-Versuchs bei 23 °C.....	71

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1:	Extrapolierte Versagenszeit bei der Ofenlagerung unter Anwendung verschiedener Prüftemperaturen	24
Tabelle 3-2:	Angewandte Prüfbedingungen beim HPAT	25
Tabelle 3-3:	Prüfdauer bis zum Erreichen verschiedener Versagenskriterien beim HPAT unter Anwendung verschiedener Sauerstoffdrücke und Prüftemperaturen	27
Tabelle 3-4:	Aus der 3D-Extrapolation erhaltenen Nutzungsdauern bei Anwendungstemperatur (40 °C) und dem Sauerstoffpartialdruck der Atmosphäre (21 kPa) unter Berücksichtigung verschiedener Versagenskriterien	30
Tabelle 4-1:	Energieersparnis und Zeitersparnis unter Anwendung der HPAT- und Ofen-Methode bei verschiedenen Prüfprogrammen	48
Tabelle 4-2:	Zusammenfassung der Energiemessungen bei 60 °C	50
Tabelle 4-3:	Zusammenfassung der Energiemessungen bei 80 °C	50
Tabelle 4-4:	Zusammenfassung der Energiemessungen bei 23 °C	50
Tabelle 7-1:	Geplante Maßnahmen zur Verbreitung der Forschungsergebnisse	54
Tabelle 9-1:	Berechnung der Energiebedarfe bei 80 °C bzw. 23 °C	72

Abkürzungsverzeichnis

DLO	Diffusion Limited Oxidation
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
HPAT	Hochdruckautoklaven-Test
OIT	Oxidations-Induktions-Zeit
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
SIM	Stepped Isothermal Method
SSM	Stepped Isostress Method
UV	Ultraviolett
ZTV	Zeit-Temperaturverschiebung

Zusammenfassung

Ziel dieses Forschungsprojektes war, das Verständnis und die Grundlagen für die beschleunigte Alterung im Bereich der Thermooxidation und des Kriechverhaltens bei Kunststoffen auszubauen, die neuen Verfahren der HPAT-Methode und der SIM- bzw. SSM-Methode auf weitere Polymere zu übertragen sowie deren Anwendung zu verfeinern. Um zu verifizieren, dass es sich bei diesen zeitraffenden Prüfmethode auch um besonders energieeffiziente handelt, wurde der Energiebedarf während der Prüfungen aufgezeichnet und somit das Einsparpotenzial veranschaulicht.

Zur Erreichung der Ziele wurde ein detaillierter Prüfplan entwickelt, anhand dessen möglichst aussagekräftige Ergebnisse erarbeitet werden sollten. Passend zu diesem Prüfplan wurde eine Werkstoffauswahl getroffen. Für die Durchführung der Thermooxidation wurde ein phenolisch stabilisiertes PE-HD gewählt, welches in Form eines extrudierten Rohres vorlag, aus welchem die Probekörper entnommen wurden. Für die SIM- und SSM-Methode wurde zwei Polymere, Polypropylen und Polycarbonat ausgewählt.

Alle Prüfmuster wurden einer eingehenden Analyse unterzogen, um die Ausgangseigenschaften zu bestimmen. In regelmäßigen Abständen wurde der Alterungsverlauf durch erneute Charakterisierung der Prüfstücke dokumentiert. Neben den mechanischen Kennwerten wurden bei der HPAT-Methode OIT-Werte, welche ein Maß für den Stabilisatorabbau darstellen, mit einbezogen und der Sauerstoffverbrauch im Autoklaven ausgewertet. Bei der SIM- bzw. der SSM- Methode wurden auf Basis von Kurzzeit-Kriechversuchen jeweils Kriechmasterkurven für einen Zeitraum erstellt, welcher wesentlich größer als die Summe der einzelnen Messzeiten ist. Die Auswertung erfolgte automatisiert mithilfe eines am SKZ entwickelten Algorithmus.

Besonderes Augenmerk wurde im Projektverlauf auf den Vergleich der innovativen Prüfverfahren mit konventionellen Prüfmethode für Kriechverhalten und Thermooxidation gelegt. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist für die Normungsarbeit und Standardisierung von essenzieller Bedeutung, da nur bei guten Korrelationen neue Prüfverfahren berücksichtigt werden. In dem Projekt konnte sehr gut gezeigt werden, dass die Ergebnisse dieses hohe Maß an Übereinstimmung vorweisen.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass einhergehend mit der gesteigerten Zeitraffung der Prüfungen hohe Energieeinsparpotenziale entstehen:

- HPAT-Methode je nach Prüfprogramm bis zu 90 %
- SIM-Methode bei bis zu 99 %
- SSM-Methode bietet im Vergleich zur SIM Methode zusätzlich ca. 40 %

Die Ergebnisse des Projektes werden einen großen Beitrag zur weiteren Etablierung der untersuchten Prüfverfahren leisten und somit auch nachhaltig zur Reduzierung des Energiebedarfs am SKZ und in weiteren Prüflaboren beitragen.

Für die Möglichkeit zur Untersuchung dieser Sachverhalte im Rahmen des Projektes AZ 30861-21/0 dankt das Kunststoff-Zentrum SKZ der Deutschen Bundesstiftung Umwelt.

1 Einleitung

Kunststoffe werden heute in vielen Bereichen eingesetzt, wo sie über längere Zeiträume eine wichtige Funktion zu erfüllen haben. So werden in Photovoltaik- oder Solarthermieanlagen Kunststoffprodukte verbaut, welche über 25 Jahre konstante Leistungen erbringen müssen. Bei Kunststoffrohren in der Hausinstallation werden bereits bis zu 50 Jahre Lebensdauer erwartet, und bei Deponiebahnen geht die Zeitskala sogar bis zu 100 Jahren. Um die Funktion dieser Bauteile über längere Nutzungszeiträume zu gewährleisten, werden heute zeitraffende Alterungsprüfungen durchgeführt. Um den Zeitraffungseffekt zu erzielen, wird dabei meist mit höheren Temperaturen, Kräften oder Belichtungsstärken gearbeitet. Dies führt zu einem gesteigerten Energieverbrauch in Prüfinstituten, die sich mit alterungsrelevanten Fragestellungen beschäftigen.

Das Prüflabor des Kunststoff-Zentrums SKZ ist auf verschiedenste Alterungsmechanismen spezialisiert und prüft Kunststoffprodukte nach einer Vielzahl (inter-)nationaler Normen. Um die Produkte entsprechend zu prüfen und um Aussagen zum Alterungsverhalten treffen zu können, werden vor allem zeitraffende Prüfverfahren eingesetzt. Aufgrund immer kürzer werdender Produktlebenszyklen und der fortschreitenden Entwicklung bei der Kunststoffstabilisierung stoßen die etablierten Verfahren aber mittlerweile an ihre Grenzen, sodass die Prüfungen heute teilweise bis zu einem Jahr dauern können und einen erheblichen Energiebedarf mit sich bringen. Aus diesem Grund beschäftigt sich das SKZ seit mehreren Jahren mit alternativen energie- und zeiteffizienten Prüfmethoden.

In diesem Projekt stehen die zeitraffenden Prüfverfahren der Stepped Isothermal Method (SIM) und des Hochdruck-Autoklaven-Tests (HPAT) im Fokus. Ergänzend werden auch Prüfungen mit der Stepped Isostress Method (SSM) durchgeführt. Die Prüfungen werden heute bereits zur Abschätzung des mechanischen und thermo-oxidativen Alterungsverhaltens von Geokunststoffen eingesetzt und ermöglichen theoretische Zeit- und Energieersparnisse von über 80 %. Somit können Prüfungen, die unter konventionellen Bedingungen über ein Jahr dauern, in wenigen Tagen bis Wochen durchgeführt werden.

Bisher sind diese Verfahren - mit Ausnahme des HPAT in der DIN EN ISO 13438 - allerdings noch nicht in der europäischen Normenlandschaft vertreten. Dadurch ergibt sich ein nur sehr begrenzter Einsatzbereich im Prüfalltag. In Europa sind nur 3 Institute bekannt, die mit diesen Verfahren arbeiten. Im Rahmen dieses Projektes sollen Daten gesammelt werden, die den Weg für die breitere Anwendung dieser Verfahren ebnen und das abgeschätzte Energieeinsparpotenzial mit Energiemessungen untermauern.

Um moderne Prüfungen im akkreditierten Bereich von Prüflaboren langfristig zu etablieren, müssen diese von den entsprechenden Normen und Standards anerkannt werden. Die im Projekt erzeugten Daten sollen helfen, Korrelationen zu bestehenden Verfahren herzustellen und zu verbessern, sowie den tatsächlichen Alterungsverlauf möglichst genau nachzubilden.

Die Arbeitspakete wurden so angelegt, dass die angestrebten Ergebnisse auf die Überführung in neue Anwendungen, Werkstoffe und Normen hinarbeiten.

So wurde bei der HPAT-Methode das Verhalten von PE insbesondere bei niedrigen Temperaturen und Sauerstoffdrücken untersucht, da in diesem Parameterbereich die Datenlage für ein gesichertes Modell und eine verlässliche Extrapolation derzeit noch nicht ausreicht. Zudem liegen bei Prüfung mit sehr kleinen Sauerstoffdrücken ähnliche Bedingungen wie bei der Ofenlagerung vor, und eine Vergleichbarkeit ist gegeben. Die Auswahl von PE für weitere Untersuchungen ist damit begründet, dass PE neben PP der wichtigste Werkstoff für die Rohrherstellung ist. Da angestrebt wird, die Methoden auf diesen Markt zu übertragen, ist es wichtig, das Verhalten von PE über den gesamten Temperatur- und Druckbereich der HPAT zu verstehen. Außerdem gelten Polyolefine als besonders oxidationsanfällig.

Bei der SIM Methode steht die Prüfung weiterer Materialien im Vordergrund. Wurden bisher hauptsächlich PE-Werkstoffe geprüft, so wurde nun das Kriechverhalten von PP und vor allem Polycarbonat (PC) genauer untersucht. Als weitere neue energieeffiziente Methode wurden Vergleichsmessungen mit der Stepped Isostress Method durchgeführt.

Beide Methoden werden mit konventionellen Verfahren verglichen und der Energieverbrauch protokolliert, um die tatsächlichen Energieeinsparungen darzustellen. Zusätzlich wurde die Auswertung der Ergebnisse gegenübergestellt, um auch auf Seiten der Produkthersteller eine größtmögliche Akzeptanz der Prüfungen zu erreichen.

2 Grundlagen

2.1 Polymeralterung

Alterungserscheinungen prägen ganz besonders das Bild von Kunststoffbauteilen und bestimmen damit sehr wesentlich, wenn nicht sogar hauptsächlich ihre Einsatzzuverlässigkeit. Das reale Alterungsverhalten von Bauteilen bzw. der zugrundeliegenden Werkstoffe kann leider nicht mit einfachen Gesetzmäßigkeiten umschrieben werden. Grund dafür sind die vielen verschiedenen Ursachen, die zu einem Alterungsprozess (vgl. Abbildung 2-1) im Material führen können, welche sich in der Regel komplex überlagern und auch synergistisch wirken können. Folgende Alterungsfaktoren sind für Polymere besonders relevant:

- (Dauerhafte) mechanische Belastungen zerstören das Materialgefüge. Außerdem zeigen Kunststoffe ein zeitabhängiges Verhalten unter Dauerbelastung (Kriechen).
- Luftsauerstoff oxidiert Verbindungen, was zu Molekülkettenbrüchen und/oder Vernetzungsreaktionen führen kann.
- UV-Licht kann zur Vernetzung und/oder zu Kettenbrüchen im Polymer führen.
- Chemikalien haben verschiedenste Auswirkungen auf Kunststoffe: Lösen von Polymeren, Rissbildung, Vernetzung etc.
- Kunststoffe mit speziellen funktionellen Gruppen sind anfällig für Hydrolyse (Kettenspaltung durch Wasser).
- Mikroorganismen greifen das Kohlenstoffgerüst von Polymeren an.
- Erhöhte Einsatztemperaturen führen allgemein zur Beschleunigung chemischer Prozesse.

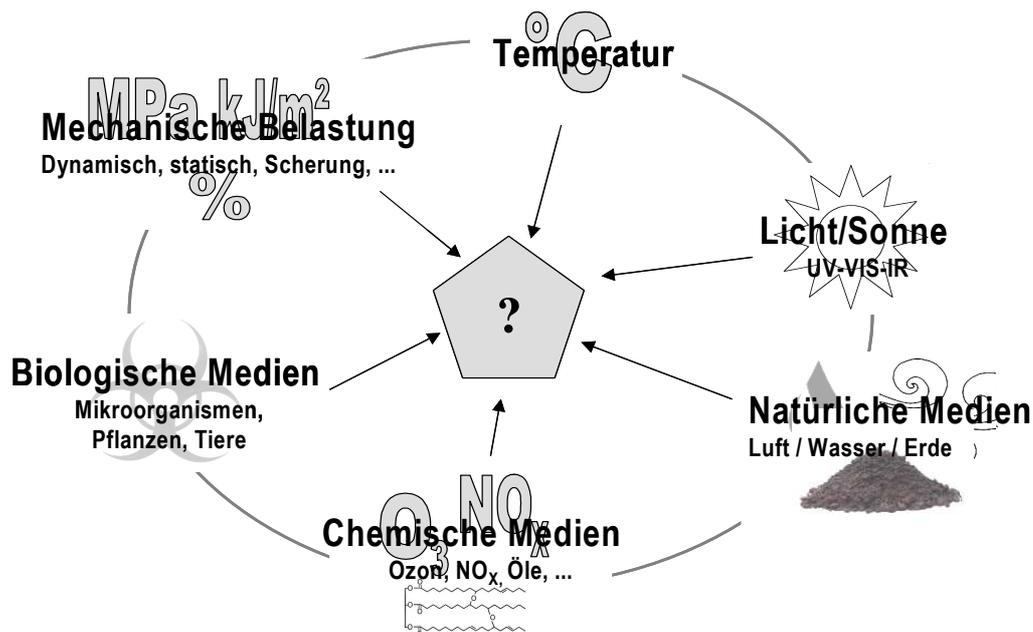


Abbildung 2-1: Alterungsfaktoren

Diese verschiedenen Alterungsfaktoren bewirken eine irreversible Schädigung des Materials und die Werkstoffeigenschaften ändern sich. Folgeschäden sind beispielsweise: Versprödung, Rissbildung und Volumenschrumpfung. Außerdem unterliegen besonders eingefärbte Materialien einer Farbveränderung bzw. Vergilbung. Treten diese Veränderungen bereits während der erwarteten Lebensdauer des Produktes verstärkt auf, bedeutet dies, dass die Funktion nicht mehr erfüllt werden kann und die Sicherheit gefährdet ist. Um dieses Versagen innerhalb der vorgesehenen Nutzungsdauer von vornherein zu vermeiden, müssen relevante Produkte als Eignungsnachweis eine künstliche, beschleunigte Alterung durchlaufen, um die Funktion über die Zeit bestmöglich sicherzustellen.

Die Mechanismen, die diesen Eigenschaftsveränderungen zugrunde liegen, finden auf molekularer Ebene statt. So kann es zu Kettenbrüchen, Quervernetzung (vgl. Abbildung 2-2) Bildung von Monomeren oder zur Veränderung vorhandener und/oder Bildung neuer funktioneller Gruppen kommen.

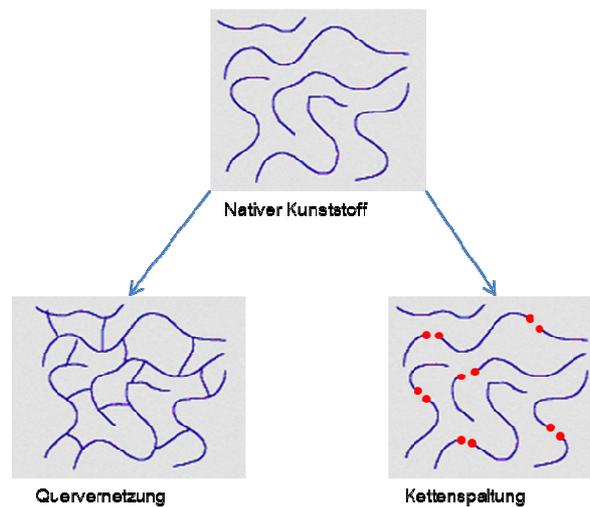


Abbildung 2-2: Quervernetzung und Kettenspaltung

2.1.1 Thermo-oxidative Alterung

Der Begriff „thermo-oxidative Alterung“ beschreibt die Beeinflussung von Materialien durch Wärmeenergie in Anwesenheit von Sauerstoff. Die zugrundeliegende Kettenreaktion (vgl. Abbildung 2-3) gliedert sich dabei in folgende Schritte:

- Bildung aliphatischer Radikale $R\bullet$ in kohlenwasserstoffhaltigen Polymerketten (hier: durch Wärme)
- Das gebildete Radikal bildet mit Sauerstoff Peroxyradikale $ROO\bullet$
- Diese reagieren mit RH zu Hydroperoxiden $ROOH$ und leiten somit die Kettenreaktion ein

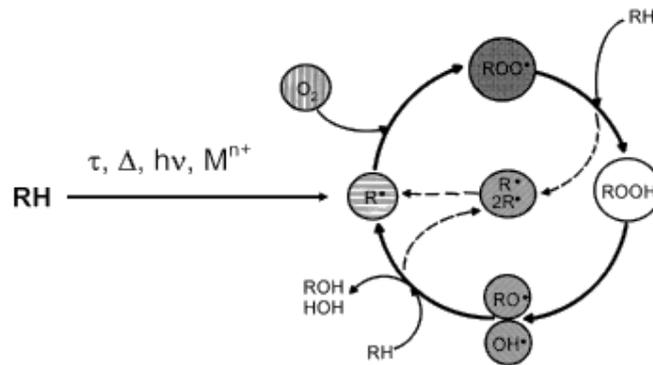


Abbildung 2-3: Oxydationszyklus [Zwe97]

Um diesen Alterungsmechanismus im Labor darzustellen, wird heute vor allem die beschleunigte Ofenalterung bei erhöhten Temperaturen eingesetzt.

Polyolefine sind besonders gefährdet für einen derartigen thermo-oxidativen Angriff. In der Regel werden Produkten auf PE- bzw. PP-Basis deshalb Antioxidantien (Stabilisatoren) zugegeben. Diese können an verschiedenen Stellen vor bzw. während der Kettenreaktion eingreifen und dadurch eine Materialschädigung verhindern. Erst nach Verbrauch der Stabilisatoren kommt es zur Schädigung des Polymers. Es wird zwischen Verarbeitungstabilisatoren und Langzeitstabilisatoren unterschieden. Die Erstgenannten schützen die Molekülketten während der hohen thermischen Belastung der Herstellung. Die Langzeitstabilisatoren sollen das Kunststoffprodukt während des Einsatzes bei gemäßigten Temperaturen dauerhaft schützen.

Der Restgehalt von vielfach eingesetzten phenolischen Langzeitstabilisatoren kann über die Oxidations-Induktionszeit (OIT) qualitativ bestimmt werden.

Sowohl die Ofenalterung als auch die Bestimmung des OIT-Wertes sind seit Jahren in der Qualitätssicherung etabliert, haben aber Schwachstellen, welche mit der HPAT Methode reduziert werden können.

- Bei der **OIT-Bestimmung** wird der zu untersuchende Werkstoff bei ca. 200 °C mit Sauerstoff gespült. Es wird der Zeitpunkt bestimmt, ab dem vorhandene Stabilisatoren aufgebraucht sind und die Oxidation der Molekülketten beginnt (Start der exothermen Oxidation). Dieses Verfahren wird z. B. bei erdverlegten Kabelkanälen (DIN EN 12666-1) angewandt. Der OIT-Wert muss größer 20 min sein.

Nachteil: Mit diesem Verfahren kann eine Ist-Aussage über den Gehalt phenolischer Stabilisatoren zum Zeitpunkt der Messung getroffen werden. Hat man Proben verschiedenen Alters vorliegen, lässt sich damit eine Aussage über den Alterungsverlauf treffen. Allerdings ist diese Methode nicht geeignet, um ein Alterungsverhalten des Werkstoffes an sich zu prognostizieren. Die Prüfung wird an der Polymerschmelze durchgeführt. In diesem Zustand verhält sich das Material grundlegend anders als bei Anwendungstemperaturen.

Deshalb lassen sich aus dem OIT-Wert keine Langzeiteigenschaften des Materials ableiten. Hinzu kommt, dass Stabilisatoren auf Basis sterisch gehinderter Phenole und Amine bei diesem Verfahren nicht erfasst werden. Des Weiteren erhält man lediglich eine Aussage zum Stabilisatorverbrauch, jedoch nicht wie lange das Polymer nach dem Verbrauch der Antioxidantien noch stabil ist.

- Bei der **Ofenalterung** werden Kunststoffbauteile bei verschiedenen, erhöhten Temperaturen in einem Ofen gelagert. Nach definierten Zeitintervallen werden die Probekörper zur Prüfung (z. B. Zugversuch) entnommen bis ein zuvor festgelegter Wert (z. B. 50 % der Ausgangseigenschaft) erreicht wird. Durch den Zusammenhang zwischen Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit, welchen die Arrheniusgleichung beschreibt, können die Werte in ein entsprechendes Arrhenius-Diagramm (Abbildung 2-4) eingetragen und hin zu Zeitwerten niedriger Temperaturen extrapoliert werden.

Arrhenius:

$$k(T) = A \cdot e^{-E/RT} \quad \text{bzw.} \quad \ln k = \frac{-E}{RT} + C \quad (1)$$

k Reaktionsgeschwindigkeit
 E Aktivierungsenergie
 R allg. Gaskonstante
 T Temperatur
 A, C Konstante

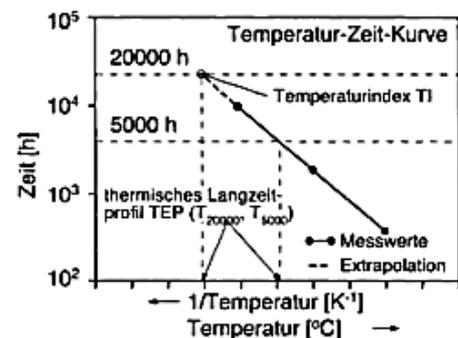


Abbildung 2-4: Arrhenius-Diagramm, Ordinate als logarithmische Zeitskala; Abszisse Reziproke absolute Temperatur -> in °C umgerechnet [EP07]

Nachteil: Da bei der thermo-oxidativen Alterung die Anwesenheit von Sauerstoff essenziell ist, stößt dieses Prüfverfahren, vor allem bei dickeren Bauteilen, an seine Grenzen. Durch die temperaturabhängige Reaktionsbeschleunigung steigt der Sauerstoffverbrauch im Bauteil stark an. Dieser Verbrauch kann bei steigenden Temperaturen nicht mehr durch die natürlich stattfindende Diffusion ausgeglichen werden, wodurch Sauerstoffsenken entstehen können. Das Nichtvorhandensein von Sauerstoff und somit die Diffusion können so zum limitierenden Faktor der Reaktion (DLO, „diffusion limited oxidation“ [Zwe97]) werden, was nicht dem Reaktionsverhalten unter Anwendungsbedingungen entspricht.

Weiterhin werden bei diesem Verfahren oft relativ hohe Temperaturen eingesetzt, um die temperaturbedingte Beschleunigung maximal auszunützen. Bei

diesen Temperaturen können sich die stattfindenden Reaktionen bereits stark von denen bei Anwendungstemperatur unterscheiden. Trotzdem ist bei der Abschätzung von langen Nutzungszeiträumen diese Prüfungen sehr zeitintensiv (> 1-2 Jahre).

Thermo-oxidative Alterung am Beispiel PE-Rohr

Bei modernen PE-Rohren stößt die Ofenalterung bereits heute an ihre Grenzen, da die Qualität neuwertiger PE-Werkstoffe oft so hoch ist, dass in annehmbaren Zeiten keine Ergebnisse erzielt werden können. Die Arrhenius-Extrapolation ist im Bereich von Phasenübergängen nicht mehr gültig, sodass man bei Polyethylen mit der Messtemperatur auf ein Maximum von ca. 100 °C beschränkt ist. Selbst bei solch hohen Temperaturen liegt die Prüfzeit bei neuwertigen Rohstoffen oft bei größer einem Jahr. Für eine Nutzungsdauer-Abschätzung wären zusätzliche Prüfungen bei weiteren, niedrigeren Temperaturen notwendig, die eine noch längere Prüfzeit zur Folge hätten. Wird die Ofenalterung nicht durchgeführt, hat man lediglich den OIT-Wert als Messgröße zur Verfügung, der als Maß für den aktuellen Widerstand gegen Oxidation dient. Wenn hingegen eine Aussage zum Abbauverhalten durch Oxidation getroffen werden soll, steht im Moment nur die langwierige, kosten- und energieintensive Ofenlagerung zur Verfügung.

HPAT-Methode

Bei der HPAT-Methode werden die Faktoren Temperatur und Sauerstoffsättigung reguliert, um eine beschleunigte thermo-oxidative Alterung des Materials zu erreichen. Dabei wird das zu untersuchende Material bis zur Versprödung in einem Hochdruckautoklav (Abbildung 2-6) eingelagert. Das Material ist in dem Druckbehälter mit einem flüssigen Medium bedeckt, das eine Temperatur von bis zu 90 °C erreicht. In dem freien Raum oberhalb der Flüssigkeit befindet sich reiner Sauerstoff mit einem Druck von maximal 51 bar. Dadurch wird, anders als bei der Ofenalterung, eine Beschleunigung der Materialoxidation nicht nur durch erhöhte Temperatur, sondern zusätzlich durch das hohe Sauerstoffvorkommen erreicht.

Der HPAT wird momentan vor allem bei Geotextilien auf PE- oder PP-Basis eingesetzt, da bei Polyolefinen die Oxidation als besonders kritischer Alterungsmechanismus gilt. Außerdem gibt es in der Literatur zur HPAT-Prüfung von Polyolefinen bereits Interpretationsansätze für die Extrapolation der Daten auf Anwendungsbedingungen und damit zur Nutzungsdauerprognose des untersuchten Werkstoffs. Schröder et al. [SMB08] haben für die Extrapolation auf Anwendungsbedingungen drei Modelle vorgeschlagen, von denen Modell 1 beispielhaft in Abbildung 2-5 graphisch dargestellt ist.

Alle Extrapolationsmodelle für den HPAT beruhen auf einem druckmodifizierten Arrheniusterm.

$$\text{Modell 1: } \frac{1}{Y} = A \cdot e^{(B+C_p)T} \cdot \frac{p}{1+Dp} \quad (2)$$

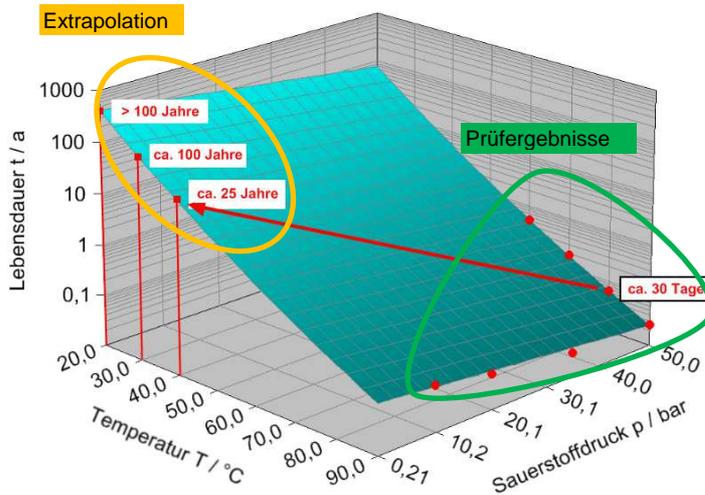


Abbildung 2-5: Lebensdauerabschätzung von PE-Rohren
Modell 1

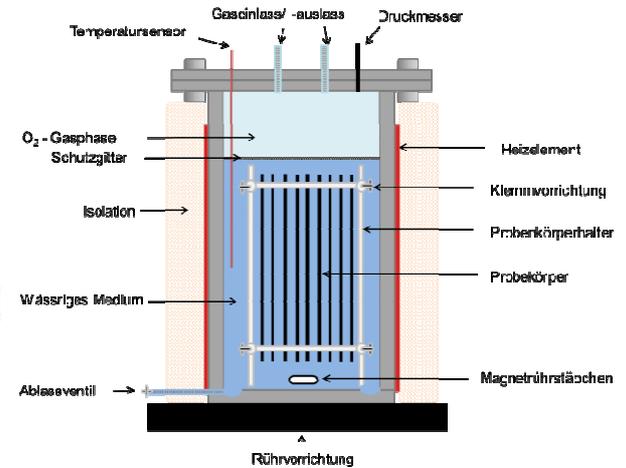


Abbildung 2-6: Schema eines Hochdruckautoklavs
zur Ermittlung der Oxidationsbeständigkeit

Es ist bekannt, dass in einem Temperaturbereich, in dem das Polymer keinen Phasenübergang durchläuft und die Aktivierungsenergie konstant ist, die Arrheniusgleichung für eine Extrapolation herangezogen werden kann (z. B. nach EN ISO 2578 : 1998 [EN98]). Da es sich bei dem Arrheniusterm um einen exponentiellen Zusammenhang handelt, ergibt sich eine starke Zeitraffung durch die Temperaturerhöhung. Zusätzlich wird über den hohen Sauerstoffpartialdruck der bei der Ofenlagerung limitierende Faktor der Sauerstoffverfügbarkeit reduziert, wenn nicht sogar eliminiert. Der DLO-Effekt der Ofenalterung wird damit ausgeschlossen und das Reaktionsverhalten unter Anwendungsbedingungen besser widerspiegelt. Außerdem bietet die Einlagerung in ein flüssiges Medium weitere Möglichkeiten, auf die Umgebungsbedingungen (z. B. pH-Wert) Einfluss zu nehmen.

Nachteil dieses Verfahrens ist allerdings die nur sehr begrenzte Datengrundlage an Messergebnissen sowie Referenzwerten, was das Anwendungsgebiet dieser Methode derzeit noch stark einschränkt. Durch Ausweitung dieser Daten im Rahmen dieses Projektes soll diesem entgegengewirkt werden. Außerdem können in druckbeaufschlagten Verfahren mit geschäumten Kunststoffen auftreten, wobei diesen mit entsprechend verzögerter Belüftung sehr gut entgegengewirkt werden kann.

Anders als die Abhängigkeit des Materialverhaltens von der Temperatur ist über die Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck nur wenig bekannt. Insbesondere zum Materialverhalten bei der HPAT-Prüfung mit kleinen, anwendungsnahen Sauerstoffdrücken sind praktisch keine Literaturwerte vorhanden, obwohl diese die Lebensdauer vorhersage besonders stark beeinflussen. Gerade bei kleinen Drücken unterscheiden sich die erwähnten Extrapolationsmodelle stark voneinander, sodass diese für die Auswertung bei Atmosphärendruck zum Teil sehr große Differenzen ergeben. Offenbar herrscht besonders bei kleinen Sauerstoffdrücken noch Bedarf, ein geeignetes Modell mit Messungen zu bestätigen.

Bei der HPAT-Prüfung mit einem sehr niedrigen Sauerstoffdruck (0,5 bar) und einer hohen Temperatur (90 °C) sind die Bedingungen ähnlich denen der Ofenalterung, was einen Vergleich der beiden Verfahren zulässt. Eine stufenweise Steigerung des Drucks bei einer Prüftemperatur von 90 °C kann zu einem Regimewechsel von einer diffusionslimitierten zu einer reaktionslimitierten Oxidation führen [GSV]. Erkennbar wäre dies an deutlich unterschiedlichen Verläufen bei Auftragung der Versagenszeiten bei niedrigen und hohen Drücken, was wiederum eine bedeutende Auswirkung auf die Wahl eines geeigneten Extrapolationsmodells hätte. Schröder et al. haben bei ihren Untersuchungen mit Drücken von 10 bis 50 bar geprüft. Bei einem abweichenden Oxidationsverhalten bei Drücken unter 10 bar wären ihre Extrapolationsmodelle entsprechend anzupassen.

Unter üblichen Anwendungsbedingungen (< 40 °C; 0,21 bar O₂) wird die Oxidation überwiegend durch die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt [SMB08]. Die Sauerstoffdiffusion ist in ausreichender Menge gegeben.

Sollte bei den zahlreichen HPAT-Prüfungen mit verschiedenen Drücken ein Regimewechsel festgestellt werden, würde dies darauf hindeuten, dass die Oxidation während der Ofenalterung bei sehr hohen Temperaturen und der damit verbundenen geringen Sauerstoffverfügbarkeit diffusionslimitiert abläuft und damit das Reaktionsverhalten unter Anwendungsbedingungen nur unzureichend widerspiegelt. Neben der Energieeffizienzsteigerung und stärkeren Zeitraffung läge damit ein weiteres Argument vor, den HPAT (mit geeigneten Prüfbedingungen) der Ofenalterung vorzuziehen.

2.2 Langzeit-Kriechverhalten

2.2.1 Konventionelle Kriechversuche

Für Zulassungs- und Überwachungsprüfungen werden heute nach wie vor konventionelle Kriechversuche in den Normen vorgeschrieben (z. B. DIN EN ISO 899 oder bei Geokunststoffen DIN EN ISO 13431). Dabei wird die Bauteilverformung bei einer definierten, konstanten Belastung über die Zeit erfasst (siehe Abbildung 2-7). Eine Extrapolation auf längere Zeiten ist nur sehr eingeschränkt möglich und wird auf maximal eine logarithmische Zeitdekade empfohlen. Die Prüfzeiten betragen üblicherweise zwischen 1.000 (ca. 42 Tage) und 10.000 Stunden (ca. 417 Tage). Sobald eine andere Prüftemperatur als Raumtemperatur erforderlich ist, sind Langzeit-Kriechversuche daher nicht nur zeitaufwändig sondern auch sehr energieaufwendig. Dabei ist die Vorhersage des Kriechverhaltens auf Zeiten bis zu ca. 10 Jahren eingeschränkt und eine Validierung der zunehmend geforderten Lebensdauer von 50 oder sogar 100 Jahren ist damit nicht praktikabel.

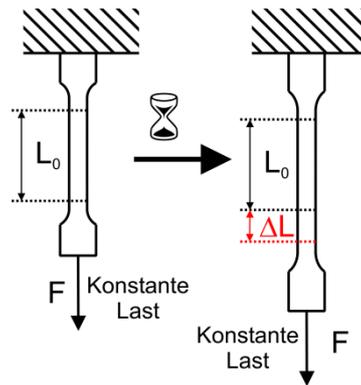


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung eines konventionellen Kriechversuchs im Zeitstand

2.2.2 Zeitraffende Kriechversuche

Die am häufigsten eingesetzte Methode zur Beschleunigung des Kriechverhaltens ist sicherlich die Erhöhung der Temperatur (vgl. Abbildung 2-8) [Fer80, Sch90]. Kriechkurven, welche bei unterschiedlichen Temperaturen T_i in einem begrenzten Zeitfenster bestimmt wurden, lassen sich durch Parallelverschiebung entlang der logarithmischen Zeitachse zu einer Masterkurve verschieben [BB08, GS05]. Diese beschreibt das Langzeit-Kriechverhalten bei der ausgewählten Referenztemperatur für einen Zeitraum, welcher wesentlich größer als die Summe der einzelnen Messzeiten ist.

In der Praxis stellt jedoch der große Messaufwand eine wichtige Hürde zum Einsatz der Methode dar. Dieser Aufwand entsteht dadurch, dass viele einzelne Kurzzeit-Kriechversuche bei unterschiedlichen Prüftemperaturen und -spannungen notwendig sind, um die jeweiligen Kriechmasterkurven zu bilden. Die Streuung aufgrund der Verwendung unterschiedlicher Proben für die einzelnen Kriechversuche muss zudem statistisch durch Wiederholungsmessungen ausgeglichen werden, was die Attraktivität der Methoden stark vermindert.

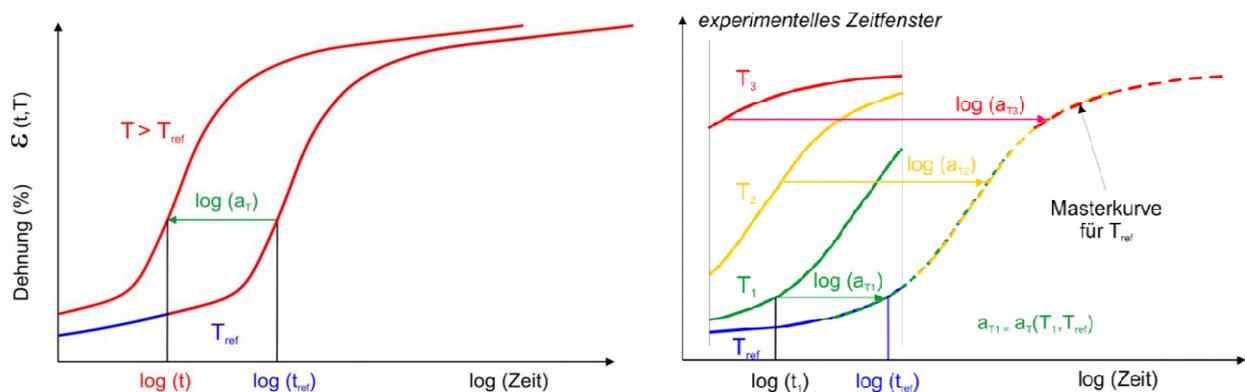


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips (links) und daraus basierend Masterkurvenkonstruktion durch Zeit-Temperatur-Verschiebung (rechts)

Stepped Isothermal Method (SIM)

Ende der 1990er Jahre wurde eine neue Methode beschrieben, die auf einer stufenartigen Erhöhung der Temperatur basiert. Ausgehend von der Zeit-Temperatur-Verschiebung wurde die *Stepped Isothermal Method* (SIM) zur Produktprüfung von Kunststoffen [TATS98, TS99a, TS99b] entwickelt. Die unterschiedlichen Prüftemperaturen

ren werden während des Versuchs nacheinander stufenartig erhöht (siehe Prinzip in Abbildung 2-9) und dabei die zeitabhängige Verformung erfasst, so dass die komplette Kriechkurve an ein und derselben Probe bestimmt werden kann [AB08, GB12, GV00].

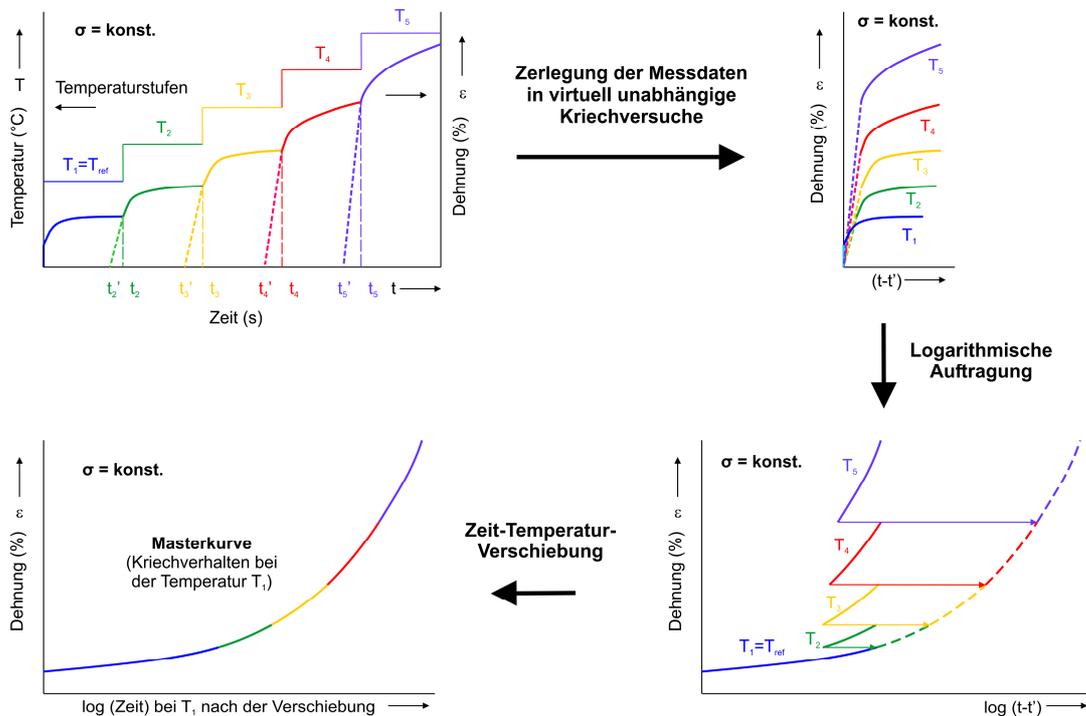


Abbildung 2-9: Prinzip der Stepped Isothermal Method (SIM)

Dadurch wird die Streuung durch Probenvariation minimiert. Kernpunkt der Auswertung stellt die empirische Zerlegung der Messdaten unter Einbeziehung des Boltzmann'schen Superpositionsprinzips dar. Anschließend kann die Zeit-Temperatur-Verschiebung angewendet werden, um die entsprechende Kriechmasterkurve zu generieren.

Wesentlicher Vorteil dieser Methode ist die stark ausgeprägte Reduzierung des Messaufwands, da mit einem Versuch von weniger als 100 h eine Masterkurve für das Langzeit-Kriechverhalten (i. d. R. >10 Jahre) bei einer konstanten Spannung und Temperatur generiert werden kann [AEBH13, AEH11]. Aufgrund der guten Übereinstimmung mit den Langzeitdaten hat sich bei den Geokunststoffen die *Stepped Isothermal Method* etabliert und ist zur Produktprüfung mittlerweile durch zwei ASTM-Normen (D-6992 und D-7361) definiert.

Stepped Isostress Method (SSM)

Wie bei der Äquivalenz zwischen Zeit und Temperatur, bewirkt eine Erhöhung der mechanischen Belastung eine Beschleunigung des Kriechverhaltens [Bro00, JLBV05, KP06, LWVJ07]. In analoger Weise zur Zeit-Temperatur-Verschiebung kann das Langzeit-Kriechverhalten über eine Verschiebung spannungsabhängiger Kurzzeit-Kriechkurven entlang der logarithmischen Zeitachse mit Bezug auf eine Referenzspannung ermittelt werden [BB08]. Die Zeit-Spannung-Verschiebung wird zwar seltener angewendet, ein grundlegender Anlass dafür existiert jedoch nicht [AB01].

In den letzten Jahren wurden erste Untersuchungen durchgeführt, um den Ansatz eines Stufenverfahrens auch auf die Zeit-Spannung-Verschiebung mittels Laststufen zu übertragen (vgl. Abbildung 2-10) – in Anlehnung *Stepped Isostress Method* (SSM) genannt [GB11, HGBZ14]. Zusätzlich zur Minimierung des Prüfaufwands erlaubt diese Methode Kunststoffe bei Temperaturen nahe einer Phasenumwandlung zu untersuchen. Dieser Vorteil ist bei einigen wichtigen technischen Kunststoffen wie z. B. PBT oder Polyamid besonders wichtig, da die Glasübergangstemperatur nahe der Raumtemperatur liegt (ca. 45 °C bis 60 °C für PBT und sogar ca. 30 °C bis 40 °C für luftfeuchtes PA6 oder PA66). Zusätzlich bietet diese Methode weiteres Energieeinsparpotential gegenüber der SIM-Methode, da hier die Belastung bei gleichbleibender Temperatur stufenweise geändert wird. Somit entfällt hier der zusätzliche Energiebedarf für die Heizung auf Temperaturen, die höher als die Zieltemperatur liegen.

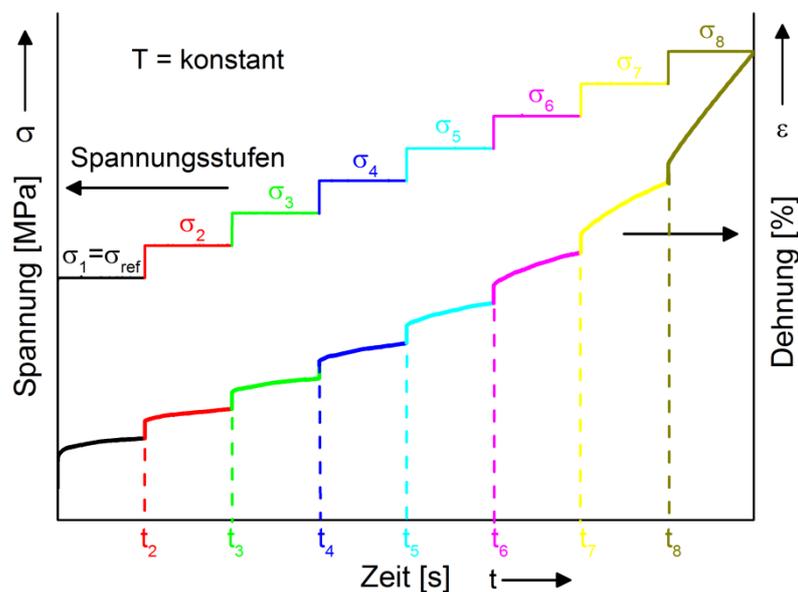


Abbildung 2-10: Dehnungs- und Spannungsverlauf eines **SSM**-Versuchs

3 Experimentelle Arbeiten

3.1 HPAT-Methode

3.1.1 Analytische und mechanische Untersuchungsmethoden

Zur Untersuchung des Alterungsverhaltens wurde ein PE-HD-Material mit phenolischer Stabilisierung ausgewählt und im hauseigenen Technikum zu einem Rohr (Außendurchmesser = 110 mm; Wandstärke = 10 mm) extrudiert welches typischerweise bei der Herstellung druckloser Abwasserrohre Verwendung findet. Die Probekörper für die weiteren Versuche wurden aus diesem Rohr in Extrusionsrichtung entnommen.

Mechanische Eigenschaften

Die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften erfolgte im Zugversuch nach EN ISO 6259-3 : 2015 [EN15]. Die Zugprüfungen wurden im Normklima 23/50 der Klasse 1 nach EN ISO 291 : 2008 [EN08] nach mindestens 24 h Lagerung in diesem Klima

durchgeführt. Geprüft wurde an einer Universalprüfmaschine von Zwick mit Probekörpertyp 2, einer Einspannlänge von 80 mm und einer Prüfgeschwindigkeit von 25 mm/min.

Die Dehnung wurde mittels optischem Extensometer ermittelt. Die verwendete Kraftmessdose und der optische Wegaufnehmer „LightXtens“ sind gemäß DIN EN ISO 7500-1 : 2004 [EN04_I] bzw. ISO 9513 : 2012 [ISO12] der Genauigkeitsklasse 0,5 zuzuordnen.

OIT-Bestimmung

Die Bestimmung des OIT-Wertes erfolgte nach EN ISO 11357-6 : 2013 [EN13] bei einer konstanten Temperatur von 180 °C (HPAT), und 200 °C (Ofenalterung) mit einer NETSCH DSC 204F1 Phönix. Die Heizrate während der Aufheizung betrug 20 K/min. Nach 5 min Temperaturangleichphase erfolgte der Spülgaswechsel von Stickstoff auf Sauerstoff mit einer Spülrate von jeweils 20 ml/min. Es wurden Aluminiumtiegel verwendet. Die durchschnittliche Probenmenge betrug 5 mg. Es wurden jeweils Doppelbestimmungen durchgeführt und der gesamte Querschnitt der gealterten Probe geprüft.

3.1.2 Ofenlagerung

Bei der Ofenalterung in Anlehnung an EN ISO 2578 : 1998 [EN98] wurden die Proben bei verschiedenen, erhöhten Temperaturen (85 °C, 90 °C, 95 °C und 100 °C) im Ofen gelagert und nach gewissen Zeitintervallen OIT-Messungen und Zugversuche durchgeführt.

In Abbildung 3-1 sind die Bruchdehnung und der $OIT_{200\text{ °C}}$ – Wert linear über der logarithmierten Ofen-Lagerungszeit aufgetragen. Von Beginn der Ofenlagerung an nimmt der OIT-Wert ab, wobei die OIT-Abnahme bei hohen Temperaturen schneller geschieht, als bei niedrigen Temperaturen. Die Bruchdehnung hingegen bleibt auch nach Lagerungszeiten von mehr als 360 d (bei 100 °C und 90 °C) und 600 d (bei 85 °C und 95 °C) mit ca. 800 % auf dem Niveau des Ausgangszustandes.

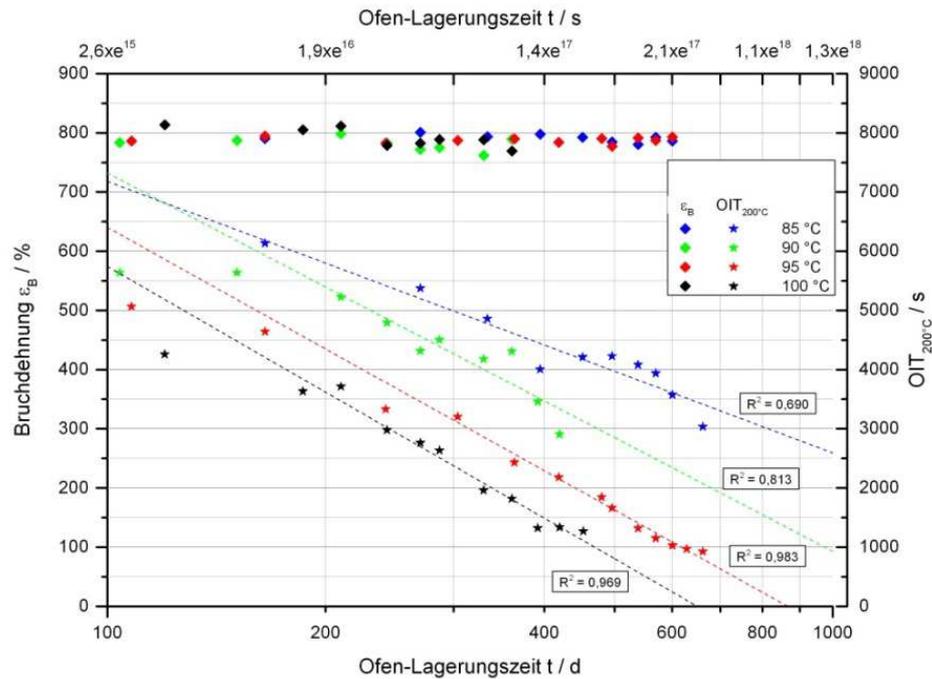


Abbildung 3-1: Bruchdehnung und Oxidations-Induktionszeit in Abhängigkeit der Lagerungszeit im Ofen logarithmisch bei verschiedenen Temperaturen

Bei der oxidativen Alterung phenolisch stabilisierter Materialien wird zunächst der Stabilisator verbraucht, bevor die Polymermoleküle angegriffen werden. Der Polymerangriff erfolgt folglich zuerst an lokalen Stellen mit Stabilisator-mangel. Wird das Ende der Nutzungsdauer des Rohres konservativ mit dem Verbrauch der Stabilisatoren, d. h. einer Abnahme des $OIT_{200\text{ °C}}$ -Wert auf 30 s angenommen, ergeben sich in Abhängigkeit von der Temperatur die in Tabelle 3-1 dargestellten Versagenszeiten. Da die OIT -Messwerte innerhalb der genannten Prüfzeiten einen Wert von 30 s noch nicht erreicht haben, werden die Versagenszeiten über Regressionsgeraden basierend auf den $OIT_{200\text{ °C}}$ -Werten ≥ 200 d abgeschätzt (siehe Abbildung 3-1 gestrichelte Linien).

Ein OIT -Wert von 30 s, dem des reinen, un-stabilisierten PEHDs wird als charakteristischer OIT -Wert hinsichtlich der Eigenstabilisierung betrachtet [RRS09], [HK98].

Die tatsächliche Prüfdauer bis zum Verlust der mechanischen Eigenschaften wird wahrscheinlich größer sein, als die mit den $OIT_{200\text{ °C}}$ -Werten extrapolierte, da das Polymer selbst nach vollständigem Verbrauch der Stabilisatoren über eine gewisse Eigenstabilisierung verfügt und somit der molekulare Abbau und der Verlust mechanischer Stabilität erst nach einer gewissen Zeit eintritt. Im Rahmen dieses Projektes findet somit basierend auf den zeitlichen OIT -Verläufen eine konservative Nutzungsdauerabschätzung statt und es ist anzunehmen, dass die tatsächlichen Prüf- und Nutzungsdauern die hier genannten überschreiten.

Mittels Arrhenius-typischer Auftragung der logarithmierten Versagenszeiten (bis Erreichen OIT_{200 °C}-Wert = 30 s) über der inversen Temperatur lässt sich über die Steigung der Arrhenius-Gleichung (1) die Aktivierungsenergie des Stabilisators als 86 kJ/mol bestimmen (siehe Abbildung 3-2). Die Versagenszeit bei einer Anwendungstemperatur von 40 °C lässt sich damit zu ca. 350 Jahren abschätzen.

Bei einer Prüftemperatur von 85 °C beträgt die Prüfdauer, bis mit einer Reduzierung der mechanischen Eigenschaften zu rechnen ist, ≥ 10 Jahre; bei 100 °C hingegen ergibt sich eine Prüfdauer von ≥ 2 Jahren (siehe Tabelle 3-1).

Die aus den OIT_{200 °C}-Werten resultierende Versagenszeit bei einer Prüftemperatur von 85 °C liegt nicht auf der Geraden, die die extrapolierten Versagenszeiten bei 90 °C, 95 °C und 100 °C in der Arrhenius-typischen Auftragung bilden. Daher wurde dieser Punkt nicht für die Extrapolation auf Anwendungsbedingungen herangezogen. Eine Ursache für diese Abweichung könnte die zu geringe Datenbasis, die zu diesem Zeitpunkt vorliegt, sein. Aus Abbildung 3-1 ist ersichtlich, dass die Regressionsgeraden der 100 °C, 95 °C, und 90 °C Lagerungen nahezu parallel verlaufen. Die Geraden der OIT-Werte ermittelt nach 85 °C-Lagerung weist dagegen eine andere Steigung auf, vermutlich bedingt durch eine noch zu geringe Datenbasis.

Temperatur / °C	Prüfdauer / d	Prüfdauer / Jahre
85	3615	9,9
90	1382	3,8
95	858	2,4
100	644	1,8

Tabelle 3-1: Extrapolierte Versagenszeit bei der Ofenlagerung unter Anwendung verschiedener Prüftemperaturen

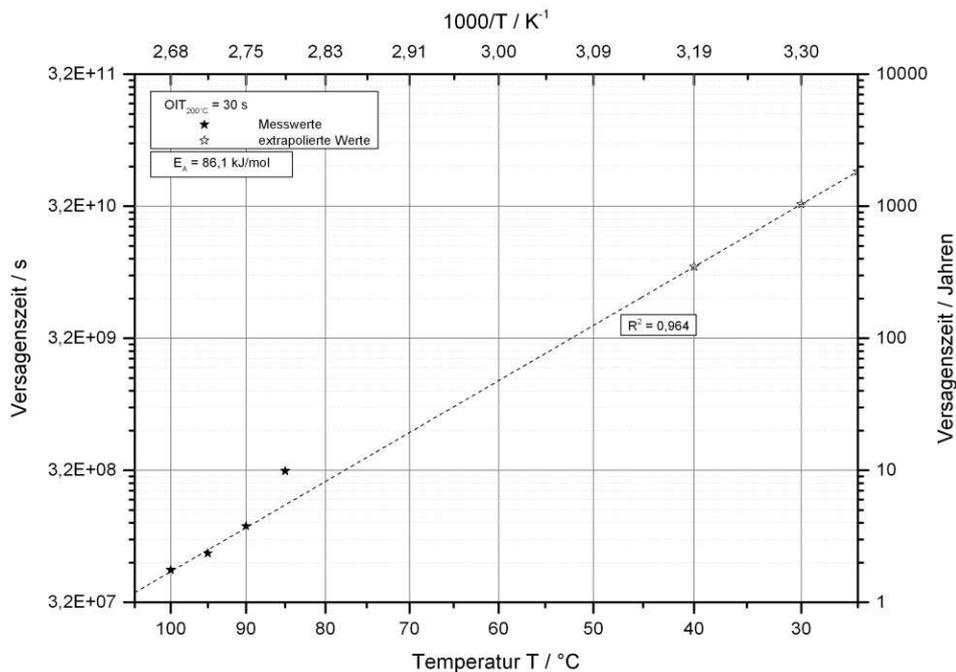


Abbildung 3-2: Arrhenius-typische Auftragung mit den aus der Ofenlagerung abgeschätzten Versagenszeiten und einer Extrapolation auf Anwendungstemperatur

3.1.3 Hochdruck-Autoklaventests

Die Hochdruck-Autoklavenprüfungen wurden in Anlehnung an EN ISO 13438 : 2004 [EN04_II], Verfahren C durchgeführt. Die Prüfapparatur besteht aus einem Hochdruck-Autoklav aus Edelstahl mit einer Prüfflüssigkeit aus wässriger 0,01 mol/l NaHCO₃-Lösung, deren pH-Wert mit 1 mol/l NaOH auf 10,0 eingestellt wurde. Die Probekörper sind im Druckbehälter mit dem flüssigen Medium bedeckt, das eine Temperatur bis zu (90 ± 1) °C besitzt. Im freien Raum oberhalb der Prüfflüssigkeit befindet sich reiner Sauerstoff, der mit einem Druck von bis zu (5,1 ± 0,1) MPa beaufschlagt wurde. Im Rahmen dieser Studie wurden zum einen Prüfungen bei einer Temperatur von 90 °C bei unterschiedlichen Sauerstoffdrücken durchgeführt. Zum anderen wurde bei 5,1 MPa Sauerstoffdruck die Temperatur variiert. Folgende Versuchsbedingungen wurden angewandt.

Druck / MPa Temperatur / °C	0,165	0,2	0,3	0,4	0,6	1,1	2,1	3,6	5,1
60									X
70									X
80									X
90	X	X	X	X	X	X	X	X	X

Tabelle 3-2: Angewandte Prüfbedingungen beim HPAT

Nach regelmäßigen Zeitintervallen wurden Probekörper zur Bestimmung der Zugeigenschaften und zur OIT-Bestimmung entnommen. Außerdem wurde der Sauerstoffdruckverlauf während den Prüfungen bei allen Hochdruck-Autoklaventests aufgezeichnet.

In Abbildung 3-3 und in Abbildung 3-4 ist die Rest-Bruchdehnung sowie der aus dem Sauerstoffdruckverlauf berechnete O₂-Verbrauch je Gramm Probenmaterial über der Lagerungszeit im Hochdruck-Autoklaven aufgetragen. Der Sauerstoffverbrauch lässt sich über folgende Formel (3) aus dem O₂-Druckverlauf im Autoklav, aus der idealen Gasgleichung, den Prüfparametern und den Autoklavendimensionen berechnen.

$$\Delta n(t) = n(t) - n_0 = \left(\frac{p(t)}{p_0} - 1 \right) \cdot \left(\frac{p_0 \cdot V_0}{R \cdot T} \right) \quad (3)$$

p_0 : O₂-Druck bei Versuchsbeginn, $p(t)$: O₂-Druck zur Zeit t , n_0 : O₂-Stoffmenge in der Gasphase bei Versuchsbeginn (in mol), $n(t)$: verfügbare O₂-Stoffmenge in der Gasphase zum Zeitpunkt t , V_0 : Volumen des gasförmigen Sauerstoffs

Die Prüftemperatur betrug bei den in Abbildung 3-3 dargestellten Prüfungen jeweils 90 °C und der Sauerstoffdruck wurde variiert. Außerdem wurde, wie in Abbildung 3-4 gezeigt, die Temperatur (bei jeweils 5,1 MPa Sauerstoffdruck) bei den einzelnen Prüfungen verändert. Sowohl bei der Druck- als auch bei der Temperaturvariation ist zu

sehen, dass der mechanische Stabilitätsverlust mit dem O_2 -Verbrauch im Autoklaven einhergeht. Somit können für die Nutzungsdauerabschätzung mehrere Parameter herangezogen werden: In der Literatur [EN98] wird häufig eine Rest-Streckspannung $\sigma_{y,res}$ oder eine Rest-Bruchdehnung $\epsilon_{b,res}$ von 50 % als Kriterium für das Ende der Nutzungsdauer verwendet. Des Weiteren bietet sich aufgrund des offensichtlich simultan auftretenden Sauerstoffverbrauchs ein Kriterium von z. B. $n(O_2)/m = -0,2 \text{ mmol/g}$ für die Bestimmung des Versagenszeitpunkts an. Wie in Tabelle 3-3 zu sehen ist, verkürzen sich die Prüfzeiten, je höher der angewandte Sauerstoffdruck, bzw. je höher die angewandte Temperatur ist.

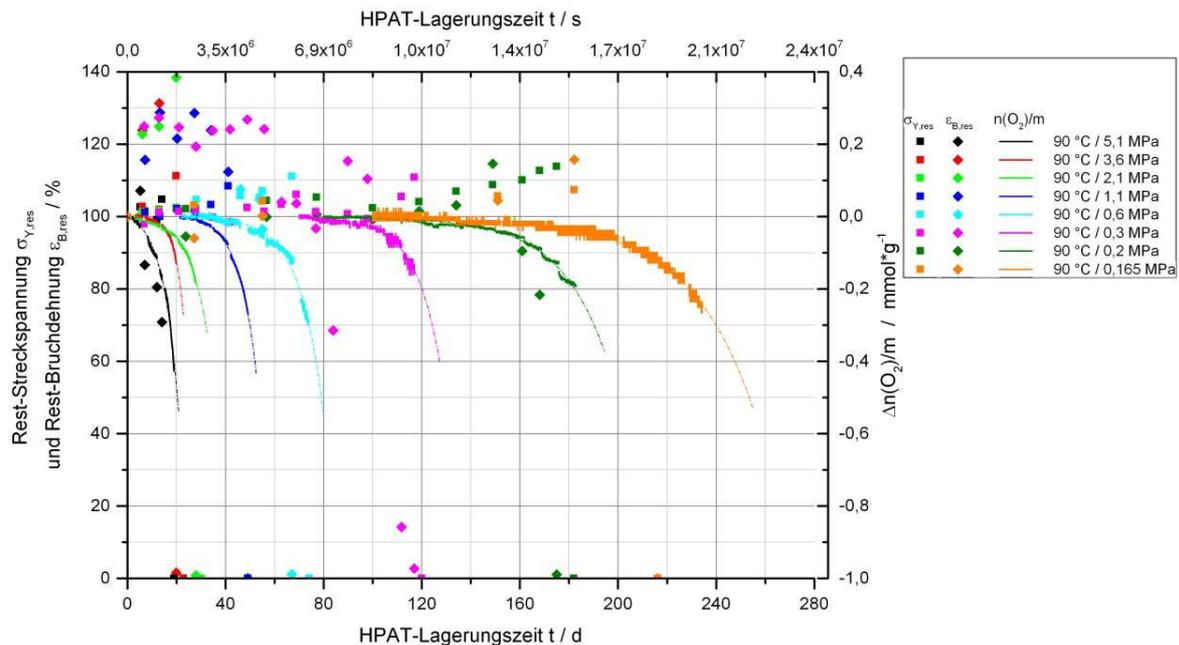


Abbildung 3-3: Zugeigenschaften und O_2 -Verbrauch je Gramm Probenmaterial in Abhängigkeit der Lagerungszeit im Hochdruck-Autoklav für Prüfungen mit verschiedenen Sauerstoffdrücken und jeweils $90 \text{ }^\circ\text{C}$

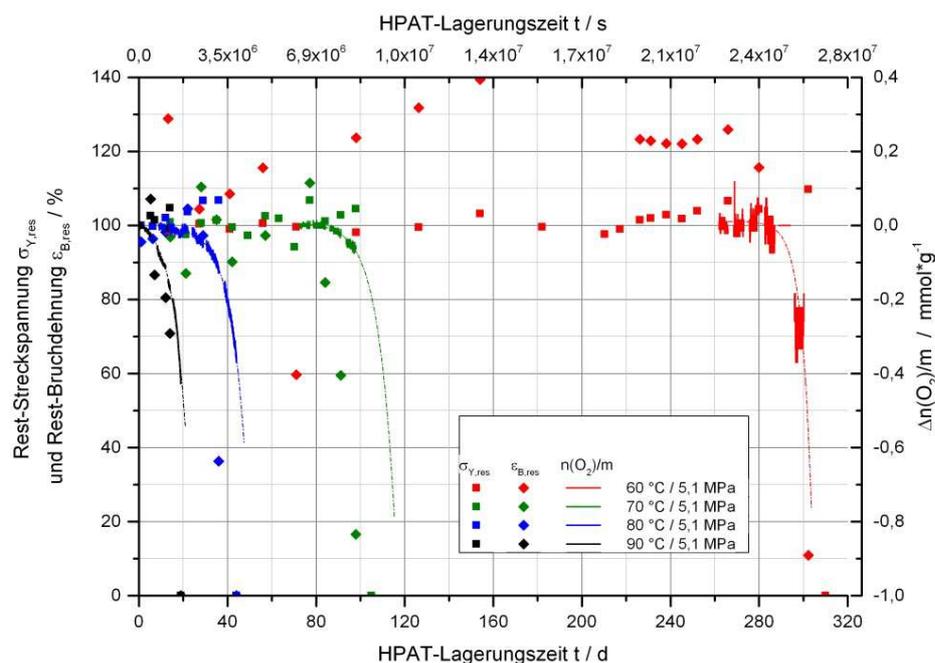


Abbildung 3-4: Zugeigenschaften und O_2 -Verbrauch je Gramm Probenmaterial in Abhängigkeit der Lagerungszeit im Hochdruck-Autoklav für Prüfungen mit verschiedenen Temperaturen und jeweils $5,1 \text{ MPa}$

O ₂ -Druck / MPa	Temperatur / °C	Prüfdauer bis $\epsilon_{b,res} = 50\%$ / d	Prüfdauer bis $\sigma_{Y,res} = 50\%$ / d	Prüfdauer bis $n(O_2)/m = -0,2$ mmol/g / d	Prüfdauer bis OIT _{180 °C} = 120 s / d
0,165	90	208	207	229	-
0,2	90	172	181	182	157
0,3	90	110	120	120	-
0,6	90	66	74	70	58
1,1	90	49	49	47	-
2,1	90	27	30	29	21
3,6	90	20	23	22	-
5,1	90	16	19	15	13
5,1	80	38	44	40	30
5,1	70	94	105	105	79
5,1	60	301	302	298	238

Tabelle 3-3: Prüfdauer bis zum Erreichen verschiedener Versagenskriterien beim HPAT unter Anwendung verschiedener Sauerstoffdrücke und Prüftemperaturen

Wie in Abbildung 8-1 und Abbildung 8-2 dargestellt, verläuft die Abnahme des OIT_{180 °C} während der Lagerungszeit im Autoklav dreistufig. Zunächst nimmt der OIT_{180 °C}-Wert sehr stark ab, dann mäßig, und schließlich wieder stark. Der dreistufige Abbau ist bei kleinen Sauerstoffdrücken und niedrigen Temperaturen stärker ausgeprägt als bei großen Drücken und hohen Temperaturen, da hier die Alterung und damit die OIT-Reduktion sehr rasch erfolgt.

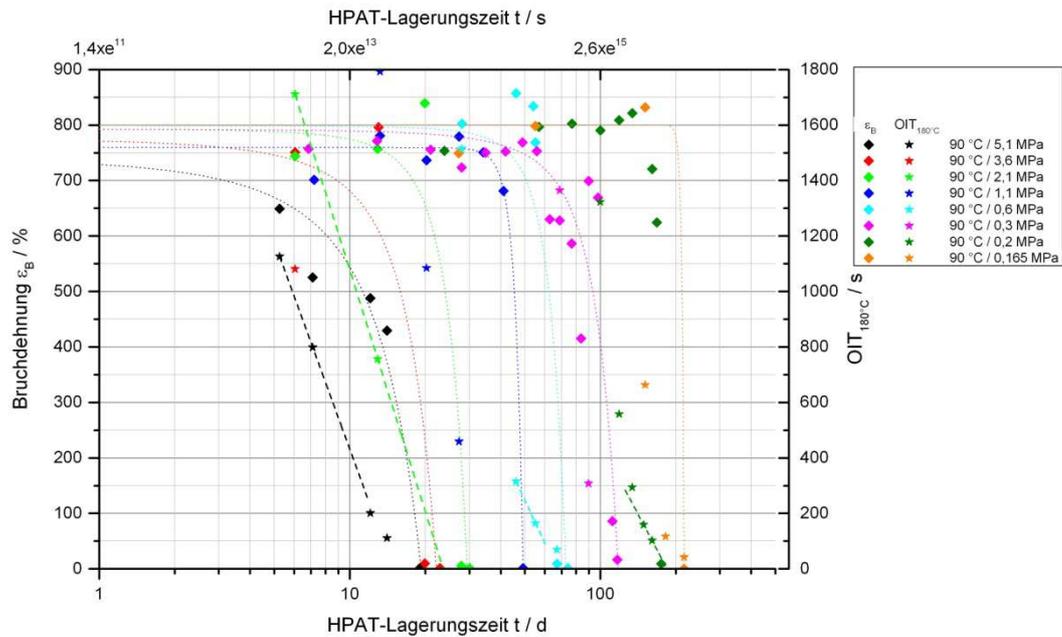


Abbildung 3-5: Lineare Auftragung der Bruchdehnung und des OIT_{180 °C} in Abhängigkeit der logarithmierten Lagerungszeit im Hochdruckautoklav für die Prüfungen bei verschiedenen Sauerstoffdrücken und jeweils 90 °C

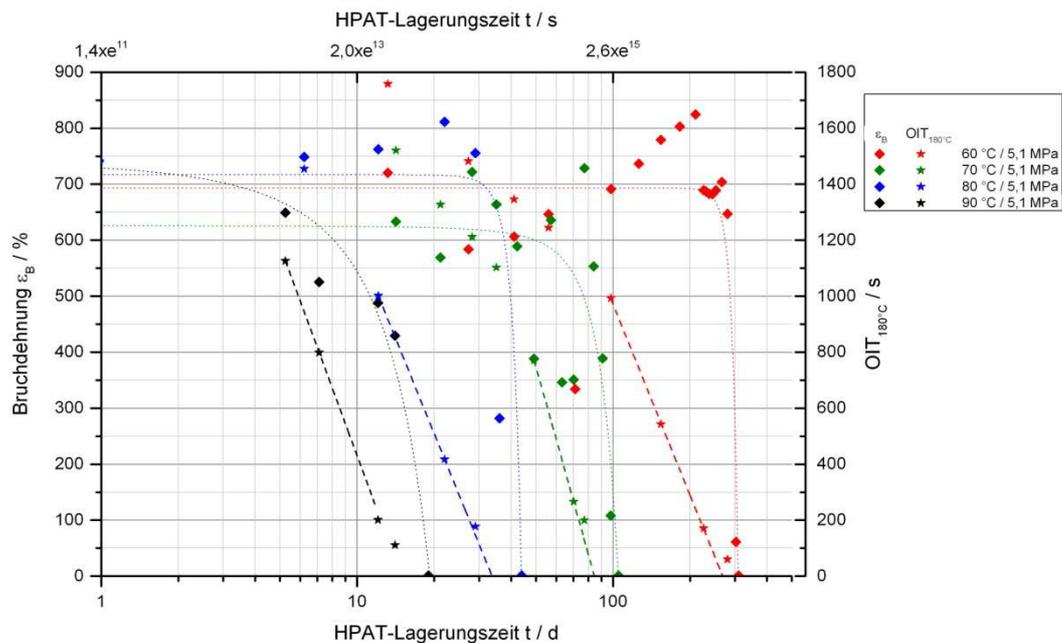


Abbildung 3-6: Lineare Auftragung der Bruchdehnung und des OIT_{180 °C} in Abhängigkeit der logarithmierten Lagerungszeit im Hochdruckautoklav für die Prüfungen bei verschiedenen Temperaturen und jeweils 5,1 MPa

Um die Vergleichbarkeit der OIT-Ergebnisse basierend auf den HPAT-Untersuchungen mit den OIT - Werten nach Ofenlagerung zu gewährleisten, wurden die OIT-Werte nach HPAT-Lagerung wie diejenigen nach Ofenlagerung (siehe Abbildung 3-1) über die Lagerungszeit logarithmisch aufgetragen (siehe Abbildung 3-5 und Abbildung 3-6). Da aufgrund der sehr raschen Alterung die OIT-Werte nach HPAT-Lagerung nicht bei 200 °C sondern bei 180 °C bestimmt wurden, wurde nicht 30 s sondern OIT_{180 °C} = 120 s als Kriterium für die Bestimmung der Versagenszeiten gewählt, basierend auf der Annahme, dass eine OIT-Messtemperaturreduzierung um 10 °C in einer doppelt so großen OIT-Zeit resultiert.

Als Ende der Nutzungsdauer bieten sich beim HPAT folglich vier mögliche Kriterien: Eine Rest-Streckspannung von 50 %, eine Rest-Bruchdehnung von 50 % wie in der Literatur häufig verwendet [EN98], ein Sauerstoff-Verbrauch von beispielsweise 0,2 mmol/g sowie das Erreichen eines $OIT_{180\text{ °C}}$ -Werts von 120 s. Aufgrund des dreistufigen Verlaufs der OIT-Reduktion während der Alterung im HPAT ergeben sich mehrere Möglichkeiten die $OIT_{180\text{ °C}}$ -Werte von 120 s zu ermitteln. Sofern möglich, wurden die Versagenszeiten basierend auf $OIT_{180\text{ °C}} = 120\text{ s}$ über Regressionsgeraden im Bereich der dritten, steilen OIT-Abnahme bestimmt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 3-3 aufgelistet und liegen nahe an den Versagenszeiten bestimmt mit allen anderen Versagenskriterien. Es ist daher davon auszugehen, dass die Versagensabschätzung mittels OIT beim HPAT nicht den Verlust des Stabilisators beschreibt, sondern den Abbau des gesamten Kunststoffprodukts. Die folgende Nutzungsdauerabschätzung basierend auf $OIT_{180\text{ °C}}$ (und allen weiteren genannten Kriterien) ist daher keine konservative Abschätzung und entspricht der tatsächlichen oxidativen Nutzungsdauer des untersuchten Materials.

Die oben genannten vier Kriterien wurden für das Ende der Nutzungsdauer herangezogen und wie in Abbildung 8-3 und in Abbildung 8-4 im Anhang 1 dargestellt, jeweils über der vom Sauerstoffdruck abhängigen, im Medium gelösten Sauerstoffmenge und der Temperatur aufgetragen. Die linearen Extrapolationen in Abbildung 8-3 ergeben mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,993 bis 0,999, für jedes Versagenskriterium die Versagenszeiten bei 90 °C und dem Sauerstoffpartialdruck der Atmosphäre (21 kPa entspricht bei 90 °C der gelösten Sauerstoffmenge von 5,3 mg/L [GD10]).

Die Versagenszeiten bei Anwendungstemperatur (beispielsweise 40 °C) und dem Sauerstoffdruck von 5,1 MPa werden durch lineare Extrapolation (Bestimmtheitsmaß von 0,996 bis 0,999), wie in Abbildung 8-4 gezeigt, erhalten.

Für die Bestimmung der Nutzungsdauer bei Anwendungstemperatur (40 °C) und gleichzeitig bei Anwendungsdruck (Sauerstoff-Partialdruck von 21 kPa) wurde eine 3D-Extrapolation (Abbildung 3-7) herangezogen. Hierbei wurden die gelöste Sauerstoffmenge, die inverse Temperatur und die auf $\epsilon_{b,res} = 50\%$ basierenden Versagenszeiten aufgetragen. Die 3D-Extrapolationen zu den drei weiteren ausgewerteten Versagenskriterien ($\sigma_{Y,res} = 50\%$, $n(O_2)/m = -0,2\text{ mmol/g}$ und $OIT_{180\text{ °C}} = 120\text{ s}$) sind im Anhang 1 Abbildung 8-5, Abbildung 8-6 und Abbildung 8-7 zu finden.

In Tabelle 3-4 sind die erhaltenen Nutzungsdauern bei einer Anwendungstemperatur von 40 °C unter Berücksichtigung aller Versagenskriterien gezeigt (die gelöste Sauerstoffmenge bei 40 °C und Atmosphärendruck (= 21 kPa) beträgt 6,9 mg/L).

Temperatur / °C	Nutzungsdauer basierend auf $\epsilon_{b,res} = 50\%$ / Jahre	Nutzungsdauer basierend auf $\sigma_{Y,res} = 50\%$ / Jahre	Nutzungsdauer basierend auf $n(O_2)/m = -0,2$ mmol/g / Jahre	Nutzungsdauer basierend auf $OIT_{180\text{ °C}} = 120$ s / Jahre
40	710	430	630	762

Tabelle 3-4: Aus der 3D-Extrapolation erhaltenen Nutzungsdauern bei Anwendungstemperatur (40 °C) und dem Sauerstoffpartialdruck der Atmosphäre (21 kPa) unter Berücksichtigung verschiedener Versagenskriterien

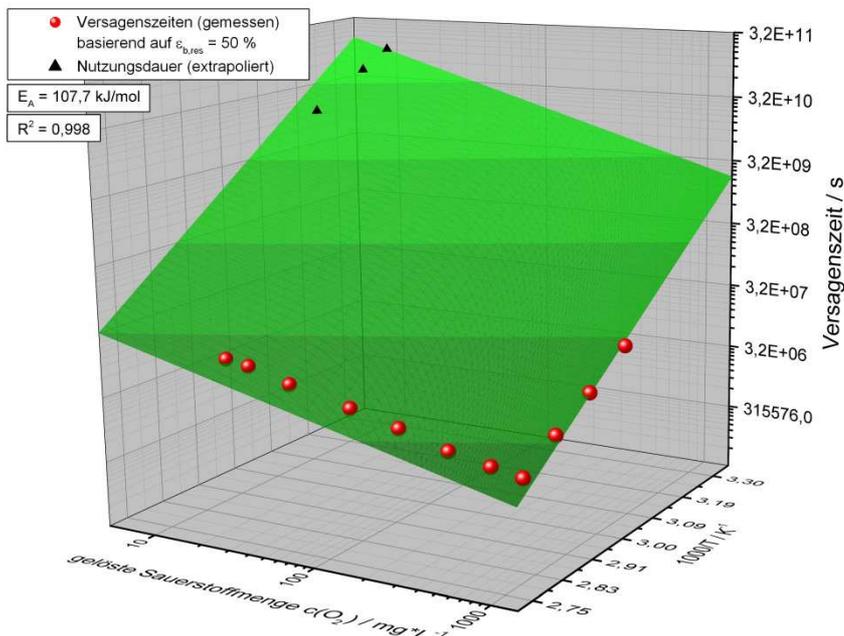


Abbildung 3-7: 3D-Extrapolation auf Anwendungsbedingungen basierend auf einer Rest-Bruchdehnung von 50 % als Versagenskriterium

Die sich aus den Extrapolationsfits ergebenden Aktivierungsenergien liegen zwischen 100 kJ/mol und 108 kJ/mol. Der Literaturwert der Aktivierungsenergie von PE 100 Rohren liegt bei ca. 90 kJ/mol [Vog10].

Gegenüberstellung der abgeschätzten Nutzungsdauern der Ofen- und HPAT-Methode

Während bei der Ofenalterung die Proben im trockenen Zustand einer erhöhten Temperatur ausgesetzt sind, sind die Probekörper beim Hochdruck-Autoklaventest umgeben von einer wässrigen Lösung erhöhter Temperatur mit einem hohen Anteil an gelöstem Sauerstoff. Folglich stehen die Proben beim HPAT in direktem Kontakt mit Flüssigkeit und es besteht die Möglichkeit, dass anders als bei der Ofenalterung Zusätze wie Stabilisatoren ausgewaschen werden. Diese Auswaschung wird auch in der Anwendung beobachtet [Vog10] und kann, neben der Oxidation des Stabilisators, zusätzlich zu einer Abnahme des Stabilisatorgehalts und somit einer kürzeren

Nutzungsdauer führen. Des Weiteren wird vermutet, dass der konstant hohe Sauerstoffdruck im Behälter Sauerstoffsenken verhindert, die bei der Ofenalterung zum limitierenden Faktor der Reaktion (DLO) werden können [Zwe97]. Der Hochdruckautoklaventest ist dadurch die „anspruchsvollere“ Prüfmethode.

Die experimentellen Ergebnisse dieser Studie zeigen, dass mittels der HPAT-Methode (basierend auf verschiedenen Versagenskriterien) eine oxidative Nutzungsdauer des Rohres von ≥ 430 Jahren bei 40 °C Anwendungstemperatur prognostiziert werden kann. Bei der Ofenlagerung (basierend auf $\text{OIT}_{200\text{ °C}} = 30\text{ s}$) ergibt sich eine Nutzungsdauerabschätzung von ≥ 350 Jahre unter gleichen Anwendungsbedingungen. Beide Ergebnisse liegen in der gleichen Größenordnung.

Es muss außerdem berücksichtigt werden, dass die Ergebnisse hinsichtlich der Ofenlagerung auf dem Verbrauch des Stabilisators (OIT-Wert-Abnahme) basieren und die Eigenstabilisierung des Polymers an sich unberücksichtigt lassen. Da bei der Ofenalterung die thermo-oxidative Alterung zum Zeitpunkt des Projektendes noch nicht bis zur Reduzierung der mechanischen Eigenschaften vorangeschritten war, konnte nur der Stabilisatorverbrauch als Kriterium für das Ende der Nutzungsdauer ausgewertet werden. Bei der HPAT-Methode jedoch waren die Prüfzeiten deutlich kürzer, sodass nach dem vollständigen Stabilisatorverbrauch das Polymer selbst thermo-oxidativ angegriffen wurde. Sichtbar wurde dies durch den Rückgang der mechanischen Eigenschaften, einhergehend mit einem Verbrauch an Sauerstoff im Autoklaven-Druckbehälter. Dieser Sauerstoffverbrauch ist bedingt durch die Oxidation des Polymers und abhängig von der Masse und der Oberfläche des im Autoklav verbleibenden Probenmaterials. Somit konnten als zusätzliche Kriterien für die Nutzungsdauerabschätzung bei der HPAT-Methode die Reduzierung der mechanischen Eigenschaften und der Sauerstoffverbrauch herangezogen werden. Die hieraus erhaltenen Aktivierungsenergien und Nutzungsdauern liegen in der gleichen Größenordnung wie die auf Grundlage der $\text{OIT}_{180\text{ °C}}$ -Werte. Was vermutlich damit begründet ist, dass die ausgewerteten OIT-Werte aufgrund stark vorangeschrittener Oxidation bereits in hohem Maß vom Polymer und weniger vom Stabilisator beeinflusst werden. Wie der dreistufige Verlauf der OIT-Abnahme zu interpretieren ist, bedarf weiterer Untersuchungen. Alle weiteren Versagenskriterien verdeutlichen jedoch anschaulich, dass die HPAT-Methode zu einer raschen oxidativen Alterung und Versprödung des Materials führt.

Darüber hinaus gilt es zu beachten, dass die Nutzungsdauerabschätzungen allein auf der Oxidationsbeständigkeit des Materials basieren, d. h. andere Alterungsvorgänge, wie z. B. die Empfindlichkeit gegenüber der Bildung von Spannungsrissen oder der Abbau des Kohlenstoffgerüsts der Polymere durch den Angriff von Chemikalien, werden nicht berücksichtigt. In der Anwendung laufen gewöhnlich mehrere Alterungsmechanismen parallel ab, sodass die tatsächliche Nutzungsdauer wahrscheinlich geringer als die hier abgeschätzte ist. Diesem Problem könnte zukünftig durch die Identifikation des aus dem Autoklaven entnommenen Prüfmaterials z. B. mit der Verstreckmodulbestimmung zur Charakterisierung der Spannungsrissbeständigkeit zusätzlich zu

Zugversuchen oder mit entsprechenden Chemikalien als Prüfflüssigkeit Rechnung getragen werden.

3.1.4 Ermittlung des Energiebedarfs

Energiebedarf bei der Nutzungsdauerabschätzung mittels Ofenlagerung (Wärmeschranke Binder 115 L): Der Energieaufwand der Öfen wurde während des Aufheizens auf 90 °C und während des Betriebs (bei 90 °C und 100 °C) mit einem Leistungsmesser des Modells KD-302 der Firma Reichelt ermittelt.

Der Gesamtenergiebedarf setzt sich aus dem Energiebedarf des Aufheizvorgangs in der Anlaufphase und des Energiebedarfs pro Betriebstag nach Erreichen der Soll-Temperatur zusammen. Bis zum Erreichen der Betriebstemperatur von 90 °C müssen 0,24 kWh aufgewendet werden, danach werden pro Tag 6 kWh bei 90 °C, bzw. 6,7 kWh pro Tag bei 100 °C benötigt. Der Aufheizvorgang spielt somit selbst bei kurzen Prüfzeiten nur eine untergeordnete Rolle.

Energiebedarf bei der HPAT-Methode: Es wurde der Energieaufwand der Behälter-Heizelemente und aller weiteren energie-benötigenden Bestandteile der Autoklaven (Magnetrührer, Schaltschrank, Datenlogging) in der Aufheizphase (von Raumtemperatur auf 90 °C) und der elektrische Energiebedarf pro Betriebstag nach Erreichen der Prüftemperatur (von jeweils 60 °C bis 90 °C) jeweils bei den kleinen Autoklaven (9 L) und den großen Autoklaven (59 L) ermittelt. Hierfür wurde ein Spannungsqualitätsanalysator UMG 605 der Firma Janitza eingesetzt.

Für den Aufheizvorgang der kleinen Autoklaven (9 L) von Raumtemperatur auf 90 °C werden 1,4 kWh benötigt. Pro Tag Betriebsdauer sind 5,2 kWh elektrische Arbeit bei einer Prüftemperatur von 90 °C notwendig. Die großen Autoklaven (59 l) hingegen benötigen mit 9,0 kWh deutlich mehr Energie für den Aufheizvorgang. Ist die Betriebstemperatur von 90 °C erreicht, liegt der Energiebedarf pro Tag bei 12,7 kWh.

Vergleich des Energiebedarfs der Ofen- und HPAT-Methode

Der Energiebedarf der beiden Prüfmethode hängt ganz entscheidend von der Prüfdauer und dem Umfang des Prüfprogramms ab. Im Rahmen dieses Forschungsprojektes wurden vier Prüftemperaturen bei der Nutzungsdauerabschätzung mit der Ofen-Methode und eine komplette Prüfmatrix mit 9 verschiedenen Sauerstoffdrücken und 4 Temperaturen bei der HPAT-Methode abgedeckt. Es reichen aber bereits weniger Messungen aus, um Anhaltspunkte für die Nutzungsdauer zu gewinnen. Daher wird im Folgenden auf den Energiebedarf von drei verschiedenen möglichen Prüfprogrammen für die Nutzungsdauerabschätzung eines PE-Werkstoffes eingegangen:

Komplettes Prüfprogramm: Das komplette Prüfprogramm umfasst alle in diesem Projekt aufgezeigten Ofen- und Autoklavenlagerungen. Unter der Annahme, dass nur kleine Autoklaven verwendet werden – diese sind vollkommen ausreichend für die Lagerung des benötigten Probenmaterials – und dass bis zum Erreichen eines OIT_{180 °C}-Werts

von 120 s geprüft wird, beträgt der Energieaufwand für die HPAT-Methode ca. 4.600 kWh bei einer Prüfzeit von insgesamt 1100 d. Die Ofenlagerungen bei 85 °C, 90 °C, 95 °C und 100 °C benötigen aufsummiert 6.500 d Zeitaufwand bei einem Energiebedarf von über 40.000 kWh.

Reduziertes Prüfprogramm: Für eine Arrheniusextrapolation werden mindestens drei Datenpunkte benötigt, die bei dem zum Anwendungsdruck identischen Prüfdruck aufgenommen werden. Somit kann bei der Ofenlagerung auf eine der vier Prüftemperaturen verzichtet werden. Mit der niedrigsten Prüftemperatur sollte, obwohl sie die größten Energie- und Zeitkosten erzeugt, trotzdem geprüft werden, da die Temperaturdifferenz von der Prüf- zur Anwendungstemperatur möglichst gering sein sollte. Es bietet sich an, die Prüfung mit der zweitniedrigsten Prüftemperatur (90 °C) bei dem „reduzierten Prüfprogramm“ nicht durchzuführen. Der sich aus diesem „alltagsgebräuchlicheren“ reduzierten Prüfumfang ergebende Energiebedarf für die Ofen-Methode beträgt 22.000 kWh bei einer aufsummierten Prüfdauer von 5.100 d

Bei der HPAT-Methode werden für die 3D-Extrapolation mindestens fünf Datenpunkte benötigt. Auch hier sollte nicht auf die niedrigste Temperatur und nicht auf den niedrigsten Druck verzichtet werden. Die Kalkulation für den Energiebedarf der HPAT-Methode umfasst die Prüfungen mit den Bedingungen 0,165 MPa / 90 °C, 0,6 MPa / 90 °C, 5,1 MPa / 90 °C sowie 5,1 MPa / 80 °C und 5,1 MPa / 60 °C und ergibt aufsummiert einen Energiebedarf von 2.400 kWh bei einer Prüfdauer von 630 d.

Einpunktmessung nach DIN EN ISO 13438: In der Norm DIN EN ISO 13438 werden Auswahlprüfungen zur Bestimmung der Oxidationsbeständigkeit für Geotextilien vorgeschlagen. Diese Prüfungen umfassen sowohl für die Ofen- als auch für die HPAT-Methode eine Einpunktprüfung (Indexprüfung). Unter anderem stehen für PE-Produkte die Lagerung im Wärmeofen für 56 d bei 100 °C sowie der HPAT bei 5,1 MPa und 80 °C für 28 d zur Auswahl. Nach dieser Beanspruchung wird anhand von Folgeuntersuchungen die Oxidationsbeständigkeit für 25 Jahre beurteilt. Bei diesen Einpunktmessungen beträgt der Energiebedarf bei der Ofenmethode (EN 13438, Verfahren B2) 380 kWh und bei der HPAT-Methode (EN 13438, Verfahren C2) 120 kWh.

Einpunktmessung (Vorschlag SKZ): Die Prüfbedingungen und Prüfdauern der DIN EN ISO 13438 wurden im Jahre 2013/04 in Normungsgremien festgelegt – zu einem Zeitpunkt als die Datenbasis hinsichtlich der HPAT-Methode sehr gering war. Durch die Untersuchungen seit 2004 im Labor des SKZ, sowie an den 2 weiteren Laboren, denen Hochdruckautoklaven zur Verfügung stehen, konnten weitere fundierte Erkenntnisse zur Prüfmethode gewonnen werden. Basierend auf den Erfahrungen der letzten Jahre und den Ergebnissen dieser Studie erscheinen angepasste Prüfbedingungen deutlich sinnvoller. Eine Ofen-Prüftemperatur von 100 °C ist für viele PE-Rohre und Dichtungsbahnmaterialien grenzwertig, da oft MD-PE mit einem Schmelzpunkt $T_m < 130$ °C verwendet wird. Arrhenius-basierte Extrapolationen sollten nicht auf Prüfungen nahe des Schmelzpunktes beruhen, da sich die molekularen Vorgänge in diesem Temperaturbereich deutlich anders darstellen als bei Anwendungstemperatur. Die Prüftemperatur sollte daher 95 °C nicht überschreiten. Besser wäre eine

Prüf­temperatur von 90 °C. Basierend auf den Ergebnissen dieser Studie (Ofen­lage­rungszeit von > 1400 d bei 90 °C → Nutzungsdauer ≥ 350 Jahre) wäre für 25 Jahr Mindest-Nutzungsdauervorhersage eine Prüfzeit von 25/350 der genannten Prüfzeit, also 100 d bei 90 °C zu erbringen. Die SKZ-Indexofenprüfung bei 90 °C und 100 d würde einen Energieaufwand von ca. 600 kWh bedeuten. Auch bei dem HPAT sind andere Prüfbedingungen, als in der DIN EN ISO 13438 aufgelistet, geeigneter. Ein Sauerstoffdruck von 5,1 MPa ist sehr hoch, sodass wie aus Abbildung 8-8 und Abbildung 8-3 im Anhang 1 hervorgeht, falsche Schlüsse aus der Versagenszeit gezogen werden könnten. Mit abnehmendem Prüfdruck erhöhen sich die Versagenszeiten überproportional. Daher ist ein moderaterer Sauerstoffdruck von 0,3 MPa geeigneter. Für eine Mindestvorhersage der Nutzungsdauer von 25 Jahre beträgt die Prüfdauer 7 d bei 90 °C im Hochdruckautoklav mit einem Energieaufwand von 38 kWh. Die 7 d Prüfzeit ergeben sich aus 25/430 (≥ 430 = abgeschätzte Nutzungsdauer (siehe Abschnitt 3.1.3) der HPAT Prüfdauer von 120 d bei 90 °C / 0,3 MPa).

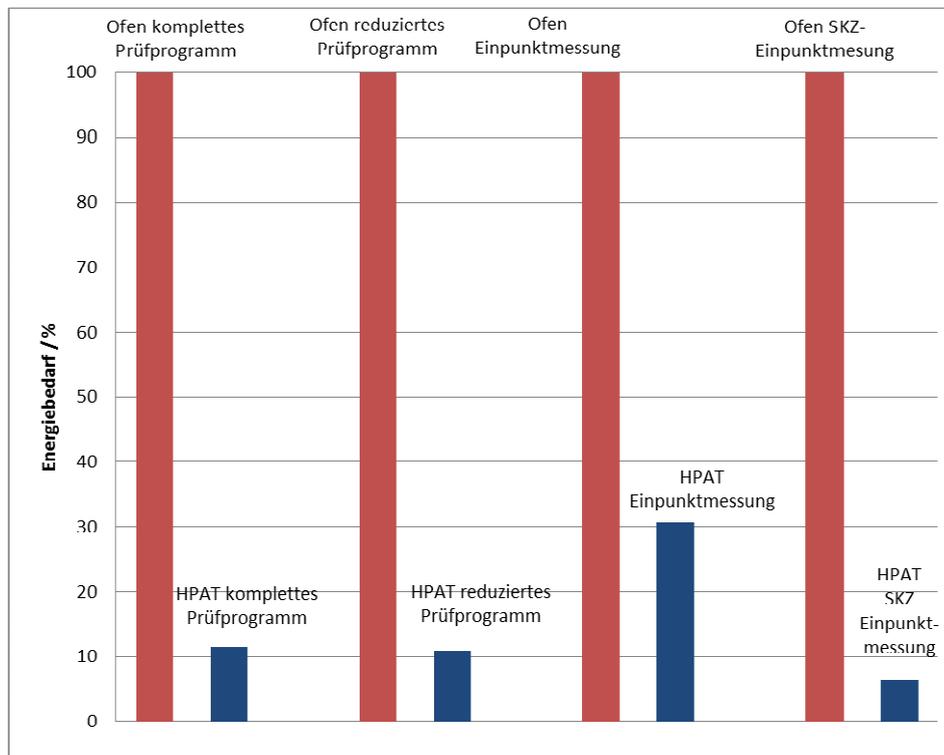


Abbildung 3-8: Energiebedarf der HPAT-Methode und der Ofen-Methode im Vergleich basierend auf verschiedenen Prüfprogrammen

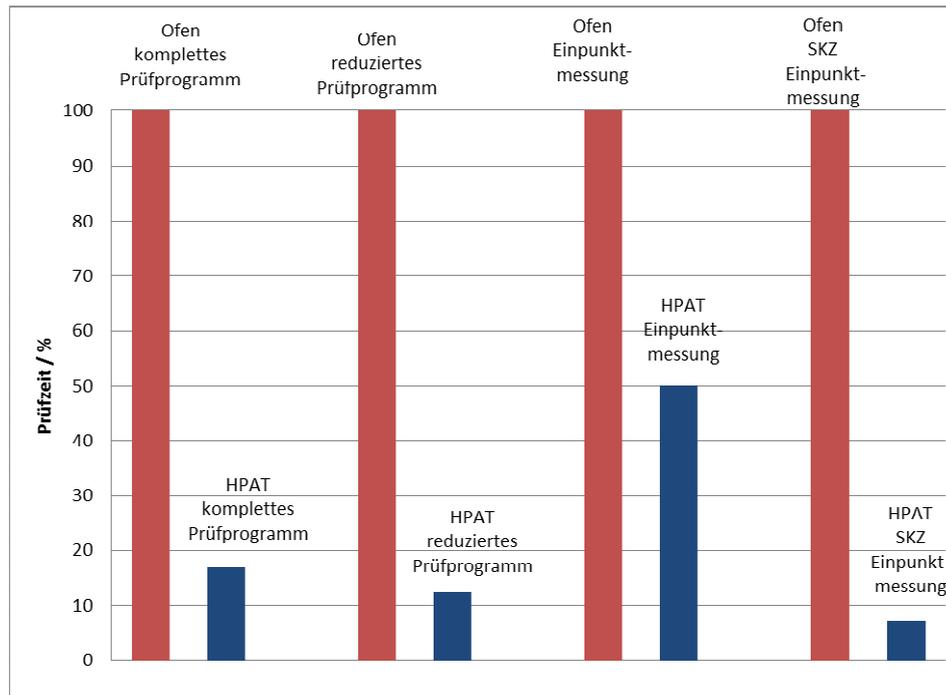


Abbildung 3-9: Zeitaufwand der HPAT-Methode und der Ofen-Methode im Vergleich basierend auf verschiedenen Prüfprogrammen.

Wie in Abbildung 3-8 veranschaulicht, beträgt der Energiebedarf der Ofenmethode ein Vielfaches von dem der HPAT-Methode. Die Umweltbelastung ist um den Faktor 8 bis 10 (bei dem kompletten Prüfprogramm und dem reduzierten Prüfprogramm) gesteigert. Die Ursache für den deutlich höheren Energiebedarf ist unter anderem die längere Prüfdauer bei den Ofenlagerungen. Diese sind in Abbildung 3-9 dargestellt und umfassen bei der Ofenmethode eine ca. 7 bis 10 Mal so lange Zeitspanne (komplettes und reduziertes Programm) wie bei der HPAT-Methode. Die vom SKZ vorgeschlagene Einpunktprüfung zeigt deutlich das Energieeinsparungspotential der HPAT-Methode auf, da über 90 % der Energie und der Zeit im Vergleich zur Ofenlagerung eingespart werden können.

3.2 Langzeit-Kriechverhalten

3.2.1 Probekörperherstellung und -charakterisierung

Für die Untersuchung des Langzeit-Kriechverhaltens wurden zunächst zwei geeignete Materialien ausgewählt.

Bei Anwendungen mit statischer Langzeitbelastung wie zum Beispiel erdverlegten Kunststoffrohren wird häufig Polypropylen eingesetzt. Aufgrund der vielfältigen Rezepturen muss das Langzeit-Kriechverhalten regelmäßig überprüft werden. Eine effiziente Prüfmethode ist für Polypropylen deshalb besonders wichtig. Frühere Untersuchungen am SKZ zeigten, dass SIM-Versuche sich dafür besonders gut eignen. Daher wurde Polypropylen hier mit einer am SKZ vorhandenen Rezeptur eingesetzt, um die Durchführbarkeit von Versuchen nach der neuen SSM-Methode zu untersuchen.

Die Übertragbarkeit auf weitere Kunststoffe und Prüfbedingungen ist ebenfalls wichtig, daher werden im Bericht die Ergebnisse hauptsächlich am Beispiel von Polycarbonat dargestellt. Im Gegensatz zum Polypropylen lag bislang wenig Erfahrung zur beschleunigten Kriechprüfung von Polycarbonat vor. Zudem handelt es sich um einen amorphen Thermoplast, bei welchem sich der Mechanismus für das Kriechverhalten über einen breiten Temperaturbereich nicht ändert. Dadurch sind SIM-Versuche auch für Starttemperaturen deutlich höher als Raumtemperatur möglich. Untersuchungen mit der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA, vgl. Abbildung 3-10) zeigen, dass der Verlustfaktor $\tan \delta$ in dem relevanten Temperaturbereich zwischen 20 °C und 100 °C nahezu konstant ist.

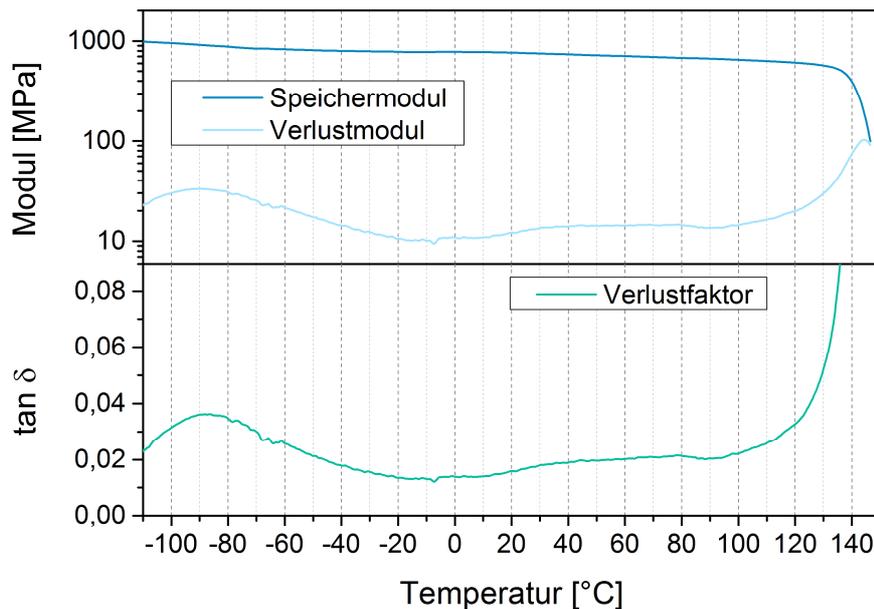


Abbildung 3-10: Bestimmung der viskoelastischen Materialeigenschaften für das untersuchte Polycarbonat mit der DMA

Aus den ausgewählten Kunststoffen wurden Zugprobekörper (DIN EN ISO 527, Typ 1A) im Spritzgießverfahren hergestellt.

3.2.2 Anpassung der Prüfapparatur

Die am SKZ vorhandene Kriechapparatur wurde speziell für die Durchführung von SIM-Versuchen in Zusammenarbeit mit der Fa. Coesfeld GmbH & Co. KG, Dortmund, entwickelt. Die Temperierkammer wurde dementsprechend für Versuche mit stufenartiger Temperaturerhöhung optimiert. Die Belastung kann zwar über Schrittmotoren flexibel eingestellt (vgl. Abbildung 3-11) werden, die Kraftsteuerung ist jedoch auf das Halten einer konstanten Belastung ausgelegt. Für SSM-Versuche muss die Belastung während des Versuchs stufenartig erhöht werden, daher musste die Kraftsteuerung der Prüfapparatur angepasst werden, um diese schnelle Laständerung zu ermöglichen. Zudem wurde die Probenaufnahme, welche auf die Prüfung von Standardprobekörpern (vgl. Abbildung 3-12) ausgelegt ist, auch für die Prüfung von Geokunststoffen angepasst (siehe Anhang 2).

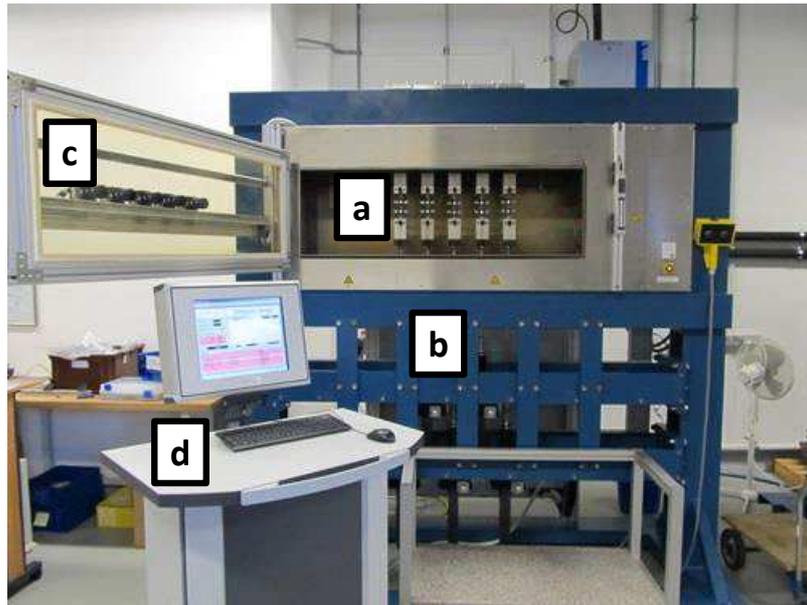


Abbildung 3-11: Kriechapparatur der Fa. Coesfeld GmbH & Co. KG: Temperierkammer mit Einspannklemmen (a), Belastungseinheit mit Schrittmotoren (b), Kameras mit Beleuchtungsleisten (c) und Kontrollpult (d)

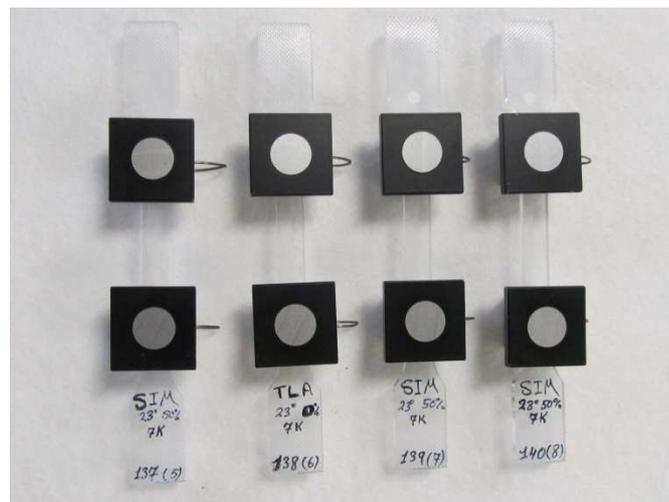


Abbildung 3-12: Zugprobekörper (DIN EN ISO 527, Typ 1A) aus Polycarbonat mit Messmarken für die optische Dehnungsmessung.

3.2.3 Langzeit-Kriechversuche

Um die Eignung der zeitraffenden Messmethoden SIM und SSM für die Bestimmung des Langzeit-Kriechverhaltens zu bewerten, mussten zunächst Referenzdaten für die eingesetzten Materialien ermittelt werden. Dafür wurden konventionelle Langzeit-Kriechversuche bis zu 3.000 h bei konstanter Belastung und Temperatur durchgeführt und die Ergebnisse auf 10.000 h extrapoliert. Eingesetzt wurde eine andere Kriechapparatur der Fa. Coesfeld, bei welcher die Belastung über Totlast und ggf. entsprechende Hebel aufgebracht wird. Die Ergebnisse werden am Beispiel von Polycarbonat für Versuche bei erhöhter Temperatur (60 °C) und 3 verschiedenen Belastungsniveaus in Abbildung 3-13 dargestellt. Pro Belastungsniveau wurde eine 3-fach-Bestimmung durchgeführt. Zur besseren Übersicht wird in Abbildung 3-13 nur die Mittelwertkurve vollständig gezeichnet, die Streuung des Anfangsniveaus wird nur bis Zeiten kleiner als

10 h dargestellt. Mit zusätzlichen Kurzzeit-Kriechversuchen bis zu ca. 10 h für weitere Belastungsniveaus wurde die Vergleichbarkeit der gemessenen Kriechkurven mit vorhandenen Referenzdaten aus der Datenbank CAMPUS (www.campusplastics.com) überprüft.

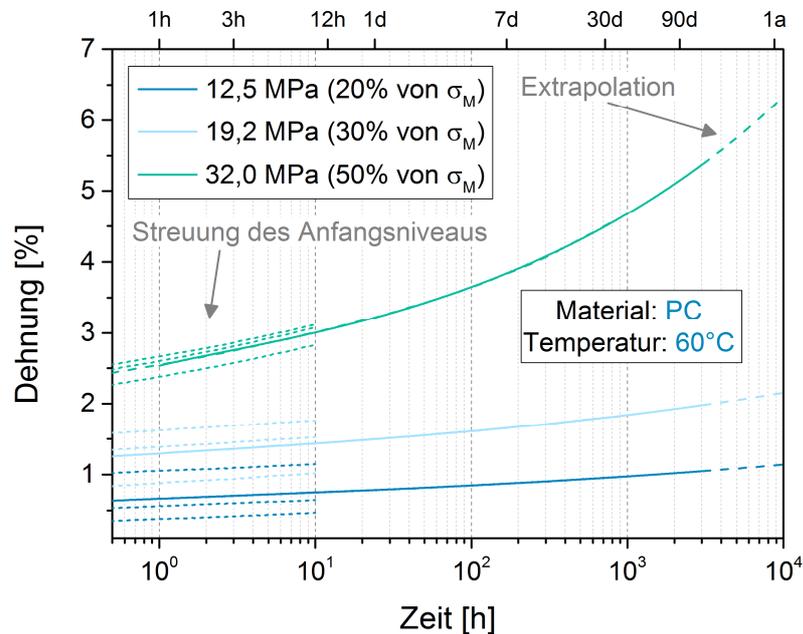


Abbildung 3-13: Langzeit-Kriechversuch (3.000 h) für 3 Belastungsniveaus am Beispiel von Polycarbonat bei 60 °C

3.2.4 SIM-Versuche

Zeitraffende Kriechversuche wurden nach der *Stepped Isothermal Method* mit einer stufenartigen Erhöhung der Temperatur durchgeführt. Polypropylen wurde nur bei einer Starttemperatur von 23 °C geprüft, Polycarbonat wurde dagegen auch bei erhöhter Temperatur (60 °C, siehe Anhang 3) untersucht.

Die Messdaten eines SIM-Versuchs sind am Beispiel von Polycarbonat in Abbildung 3-14 dargestellt. Durch die Temperaturerhöhung während des Versuchs ist die gemessene Dehnung eine Überlagerung von Kriechantwort und thermischer Längenänderung. Letztere muss deshalb ermittelt werden (Kriechversuche mit geregelter Nullspannung) und von den SIM-Messdaten abgezogen werden. Die Auswertung erfolgt automatisiert in Anlehnung an ASTM D 6692 mit einem am SKZ entwickelten Auswertalgorithmus. Für Polycarbonat wurde das Lastniveau zwischen 20 % und 50 % der Streckspannung σ_M variiert (vgl. Abbildung 3-15). Da SIM-Masterkurven eine gute Reproduzierbarkeit aufweisen (siehe Anhang 4) reicht im Prinzip eine Einfachbestimmung, wenn das Anfangsniveau der Masterkurven durch Kurzzeit-Kriechversuche statistisch gesichert wird.

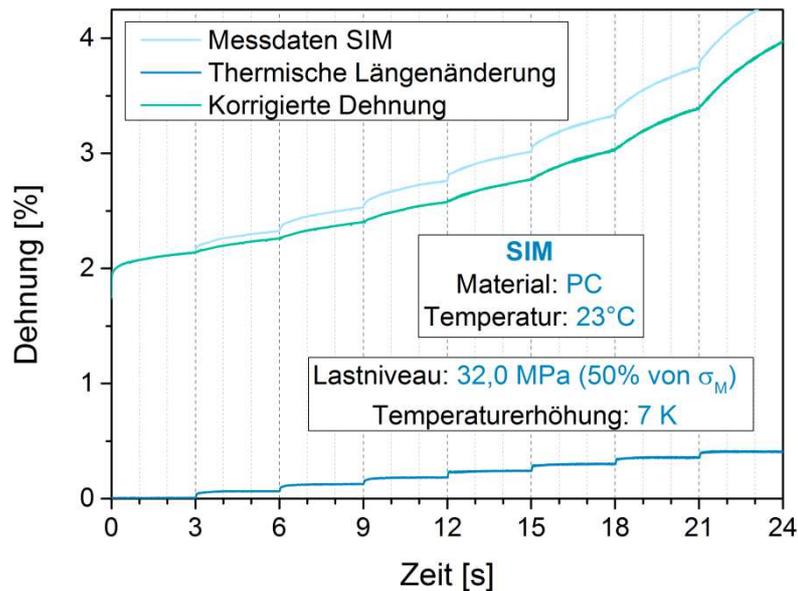


Abbildung 3-14: Korrektur der Messdaten mittels Abzug der thermischen Längenänderung am Beispiel eines SIM-Versuchs für Polycarbonat bei 23 °C und 32 MPa

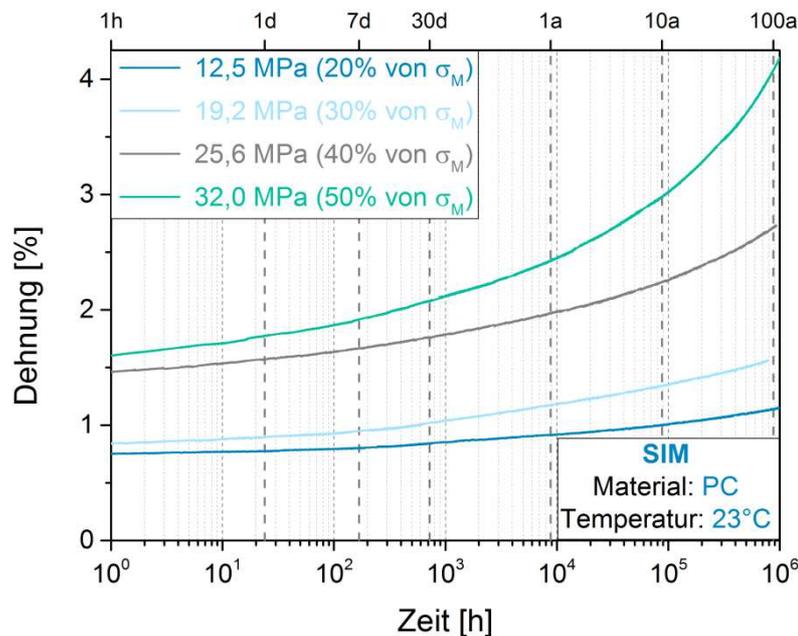


Abbildung 3-15: SIM-Kriechmasterkurven für das Langzeit-Kriechverhalten von Polycarbonat bei 23 °C für 4 Belastungsniveaus

Neben einer Bewertung des Energiebedarfs war bei diesen Untersuchungen die Optimierung der Versuchsdurchführung im Fokus. Die gesamte Temperaturerhöhung, die zur erfolgreichen Durchführung eines SIM-Versuchs erforderlich ist, hängt im Wesentlichen von der Temperaturabhängigkeit des zu untersuchenden Materials sowie dem Zeithorizont, für welchen eine Aussage zum Langzeit-Kriechverhalten gefordert wird, ab. Die Auswahl der übrigen Versuchsparameter (Anzahl, Höhe und Dauer der einzelnen Temperaturstufen) ist ein Kompromiss zwischen Prüfaufwand und Genauigkeit der Kriechmasterkurve. Die Optimierungsversuche zeigten, dass die iterative Bestimmung der Masterkurve einfacher ist, wenn die Temperaturerhöhung nicht wie in ASTM D 6692

für alle Stufen konstant gehalten wird (vgl. Abbildung 3-16), ohne dass die Form der ermittelten Kriechmasterkurven dadurch geändert wird.

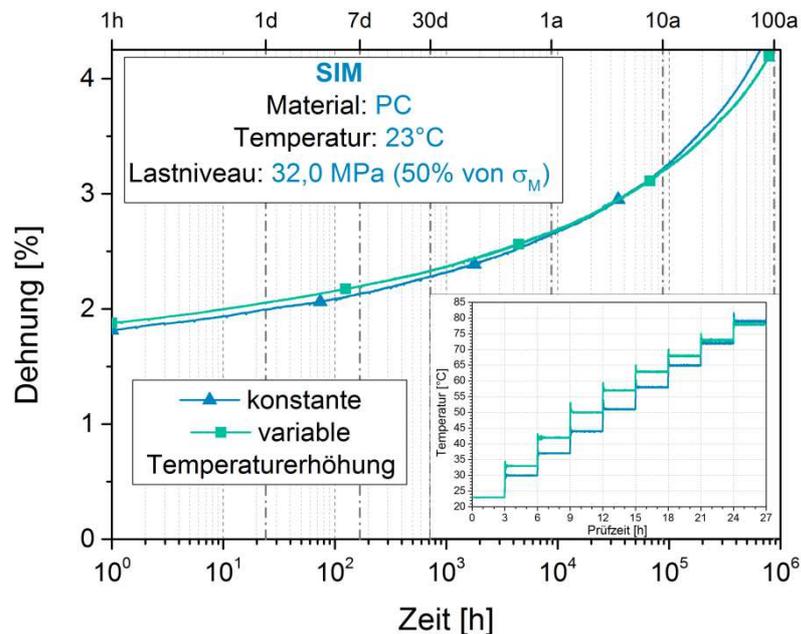


Abbildung 3-16: Optimierung der Versuchsbedingungen für SIM-Versuche am Beispiel von Polycarbonat

3.2.5 SSM-Versuche

Neben der stufenartigen Erhöhung der Temperatur wurde auch für dieselben Last- und Temperatureinstellungen die Vorgehensweise nach der *Stepped Isostress Method* eingesetzt. Für die Auswertung der SSM-Versuche musste zunächst der für Temperaturstufen am SKZ entwickelten Auswertalgorithmus an die Spannungsstufen entsprechend der in Kapitel 2.2 dargestellten Grundlagen angepasst werden. Die Messdaten eines SSM-Versuchs sind am Beispiel von Polycarbonat in Abbildung 3-17 dargestellt. Sie unterscheiden sich von den Messdaten aus SIM-Versuchen vor allem dadurch, dass aufgrund der konstanten Temperatur keine thermische Längenänderung abziehen ist. Nichts desto trotz müssen die Messdaten ebenfalls vor der weiteren Auswertung korrigiert werden. Die schnelle Lasterhöhung bewirkt bei jeder Stufe zunächst eine elastische Verformung. Das Kriechverhalten entspricht jedoch nur dem viskoelastischen Anteil, welches durch Abzug des elastischen Anteils von den SSM-Messdaten erhalten wird. Die Kriechmasterkurven für die verschiedenen Lastniveaus sind am Beispiel von Polycarbonat in Abbildung 3-18 dargestellt.

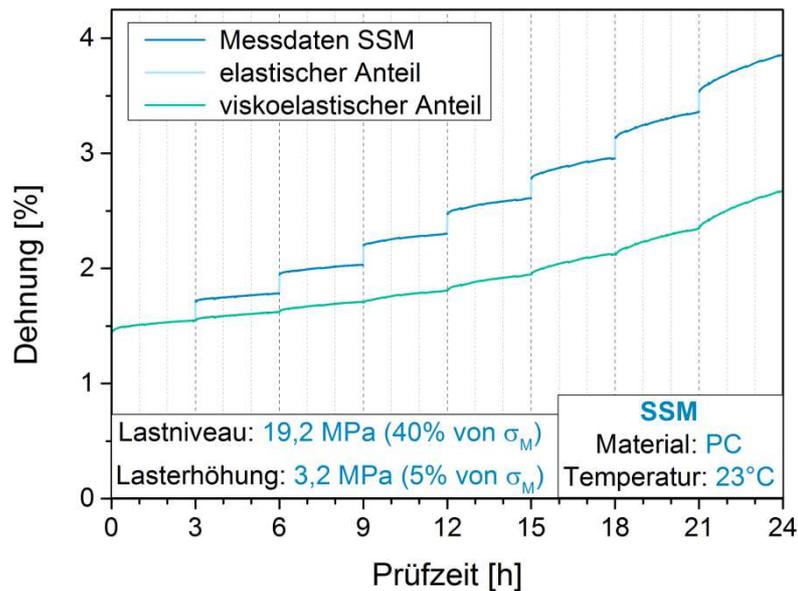


Abbildung 3-17: Korrektur der Messdaten mittels Abzug des elastischen Dehnungsanteils am Beispiel eines SSM-Versuchs für Polycarbonat bei 23 °C und 19,2 MPa.

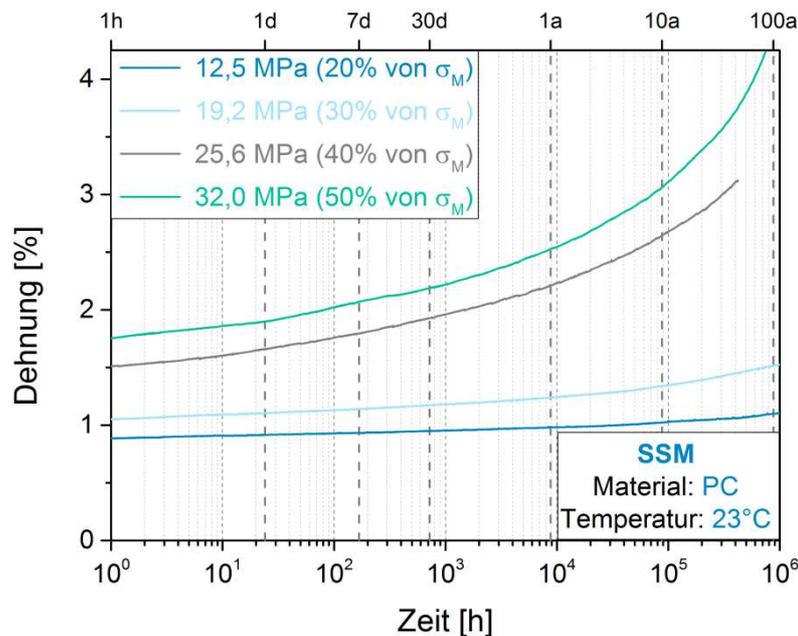


Abbildung 3-18: SSM-Kriechmasterkurven für das Langzeit-Kriechverhalten von Polycarbonat bei 23 °C für 4 Belastungsniveaus

Bei diesen Untersuchungen war ebenfalls die Optimierung der Versuchsdurchführung im Fokus. Die gesamte Lasterhöhung, die zur erfolgreichen Durchführung eines SSM-Versuchs erforderlich ist, hängt im Wesentlichen von der Spannungsabhängigkeit des zu untersuchenden Materials sowie dem Zeithorizont, für welchen eine Aussage zum Langzeit-Kriechverhalten gefordert wird, ab. Als besonders geeignet hat sich für Polycarbonat eine Lasterhöhung von 3,2 MPa (5 % der Streckspannung σ_M) pro Stufe gezeigt. Wie bei der SIM-Methode ist es aber auch möglich die Versuchsparameter weiter zu optimieren, indem die Lasterhöhung nicht mehr für jede Stufe konstant gehalten wird. Dadurch ist der gesamte SSM-Versuch für dieselben Ergebnisse sogar um eine Stufe kürzer (vgl. Abbildung 3-19).

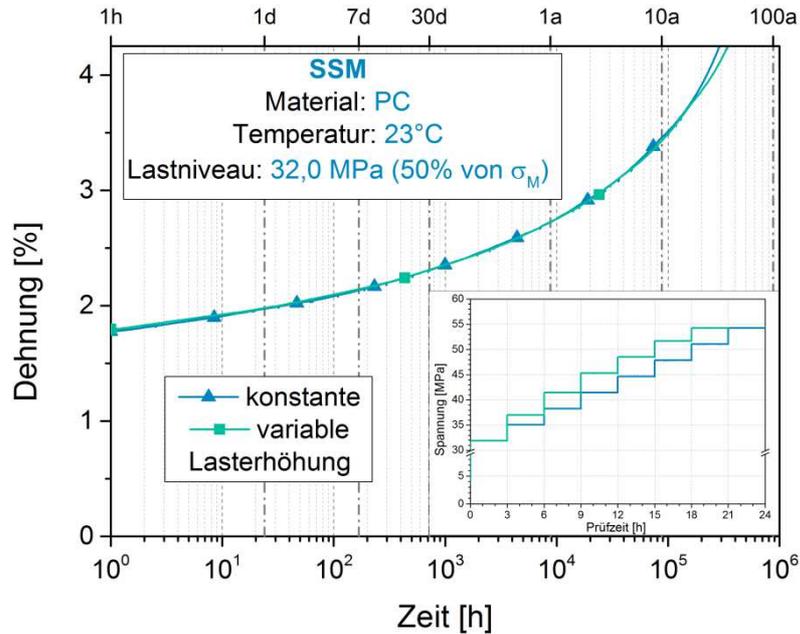


Abbildung 3-19: Optimierung der Versuchsbedingungen für SSM-Versuche am Beispiel von Polycarbonat

Ein Vergleich zwischen Masterkurven aus SIM- und SSM-Versuch wird am Beispiel von Polycarbonat in Abbildung 3-20 dargestellt (siehe Anhang 4 für Polypropylen). Die Ergebnisse beider Methoden stimmen bis zu einem Zeithorizont von ca. 10 Jahre gut überein. Erst für längere Zeithorizonte können wesentliche Unterschiede beobachtet werden.

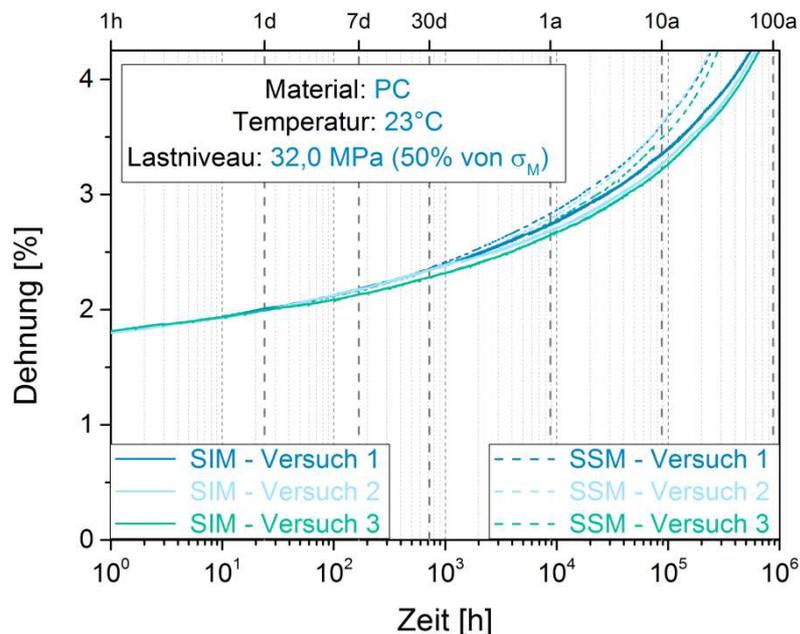


Abbildung 3-20: Vergleich zwischen Kriechmasterkurven für das Langzeit-Kriechverhalten von Polycarbonat bei 23°C, welche für das selbe Lastniveau mittels SIM- bzw. SSM-Versuche ermittelt wurden

3.2.6 Ermittlung des Energiebedarfs

Einen wesentlichen Vorteil der zeitraffenden Messmethoden stellen die stark verkürzten Prüfzeiten dar. Der gesamte Energiebedarf für einen Versuch hängt stark von der Prüfdauer ab, daher wird vermutet, dass diese Zeiteinsparung sich direkt als Energieeinspa-

lung auswirkt. Da die zeitraffenden Versuche zum Teil bei höherer Temperatur stattfinden, wurde diese Annahme experimentell überprüft.

Der Energiebedarf wurde für verschiedene Langzeit-Kriechversuche sowie SIM- und SSM-Versuche mit einem 4-Kanal Leistungsmessgerät LMG450 der Fa. ZES ZIMMER Electronic Systems GmbH (Abbildung 3-21) ermittelt. Der experimentelle Vergleich wird am Beispiel des Kriechverhaltens bei 60 °C für einen Zeithorizont von ca. 10.000 h dargestellt. Konventionell wird dafür ein Langzeit-Kriechversuch über 1.000 h herangezogen, welcher anschließend um eine Dekade extrapoliert wird. Entsprechende SIM- oder SSM-Kriechmasterkurven können dagegen innerhalb einer Prüfzeit von 18 h ermittelt werden. Vor der Prüfung müssen die Probekörper zunächst auf die Zieltemperatur von 60 °C vorgewärmt werden. Diese zusätzliche Phase dauert bei allen Versuchen insgesamt 1 h.



Abbildung 3-21: Energiemessung an der Kriechapparatur für SIM- und SSM-Versuche

Wie bereits dargestellt können die Prüfbedingungen bei SIM- und SSM-Versuchen jedoch stark variieren, daher wird nicht nur die durchschnittliche Leistung über den gesamten Versuch ermittelt, sondern ebenfalls der zeitliche Verlauf der momentanen Leistung mit einer hohen Tastrate von 100 ms aufgenommen. Dabei werden für die beiden Apparaturen folgende Phasen getrennt erfasst:

- die Hauptheizung (nachfolgend als Heizung Lüfter bezeichnet), welche eine konstante Temperatur in der Temperierkammer aufrecht erhalten soll
- die Zusatzheizung (Heizung Rückwand), welche im Wesentlichen als Unterstützung für die Heizphase gedacht ist
- die Steuerung, welche die Elektronik der speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) beinhaltet aber auch die Kameras für die optische Dehnungsmessung, die IR-Lichtleisten, die Schrittmotoren (SIM- und SSM-Apparatur) und die Verfahrenseinheit (Totlastapparatur)

Zusätzlich zu diesen drei Phasen muss auch der Computer für die Messdatenerfassung miteingerechnet werden. Die Leistung des Computers wurde separat ermittelt und beträgt konstant ca. 85 W.

Der zeitliche Verlauf der Leistung für die drei Phasen bei der Totlast-Apparatur (Langzeit-Kriechversuch) ist über eine Gesamtdauer von 19 h in Abbildung 3-22 dargestellt. Die Leistung der Steuerung ist mit ca. 180 W über die gesamte Messzeit nahezu konstant. Die Leistung der beiden Heizungen kann dagegen in zwei Bereiche – das Aufheizen und das Halten einer konstanten Temperatur – unterteilt werden (vgl. Anhang 5). Während der Aufheizung von 23 °C auf 60 °C benötigen beide Heizungen eine konstante Leistung von ca. 800 W. Anschließend sinkt die Leistung der Hauptheizung bis auf einen durchschnittlichen Wert von ca. 200 W, während die Heizung an der Rückwand die meiste Zeit ausgeschaltet ist und nur pulsierend unterstützt. Daher wirkt die Zusatzheizung beim Temperaturhalten nur mit durchschnittlich 50 W.

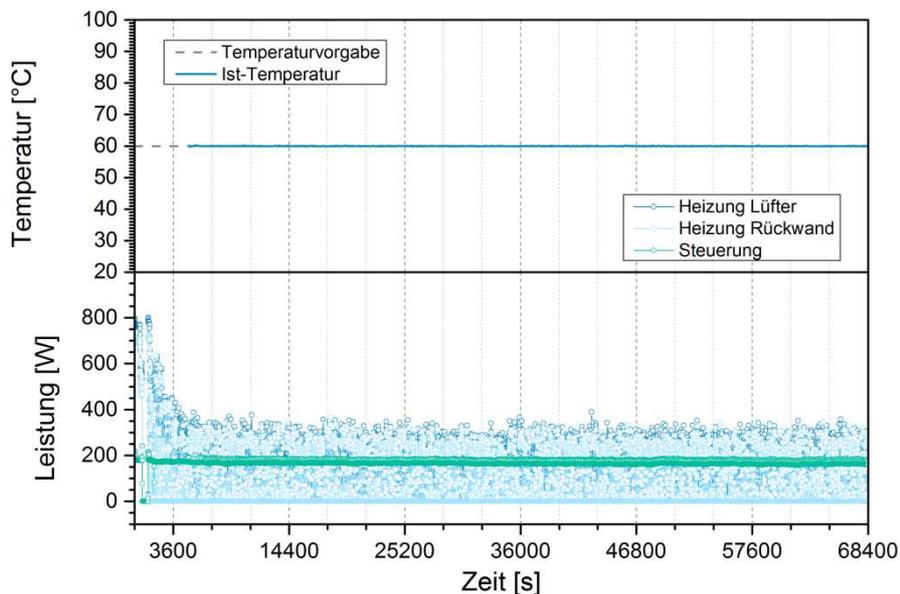


Abbildung 3-22: Energiemessung über 19 Stunden während eines Langzeit-Kriechversuchs bei 60 °C mit einer Totlast-Kriechapparatur

Für einen kompletten Langzeit-Kriechversuch wird dadurch unter Berücksichtigung der durchschnittlichen Leistung des Messcomputers ein Gesamtenergiebedarf von ca. 485 kWh für eine Gesamtmesszeit von 1.000 h (zzgl. 1 h für das Aufwärmen) ermittelt.

Der zeitliche Verlauf der momentanen Leistung ist dagegen bei einem SIM-Versuch nicht konstant. Wie in Abbildung 3-23 dargestellt sind neben der anfänglichen Aufheizphase weitere kurze Aufheizphasen am Anfang jeder Temperaturstufe deutlich zu erkennen (siehe auch detaillierte Darstellung in Anhang 5). Dabei wird ersichtlich, dass die Temperierkammer der SIM- und SSM-Kriechapparatur über deutlich leistungsstärkere Heizungen (jeweils ca. 1.800 W) als die Totlast-Apparatur verfügt, um den Anforderungen der SIM-Methode bezüglich einer schnellen Temperaturerhöhung zu entsprechen. Beide Heizungen werden mit maximaler Leistung eingeschaltet, bis die Zieltemperatur zum ersten Mal erreicht wird. Anschließend werden sie nur noch pulsierend eingeschaltet, um die Temperatur konstant zu halten. Dadurch wird eine

durchschnittliche Leistung von jeweils ca. 130 W benötigt, um 60 °C konstant zu halten. Mit steigender Zieltemperatur nimmt dieser Durchschnittswert leicht bis zu ca. 250 W bei 100 °C zu.

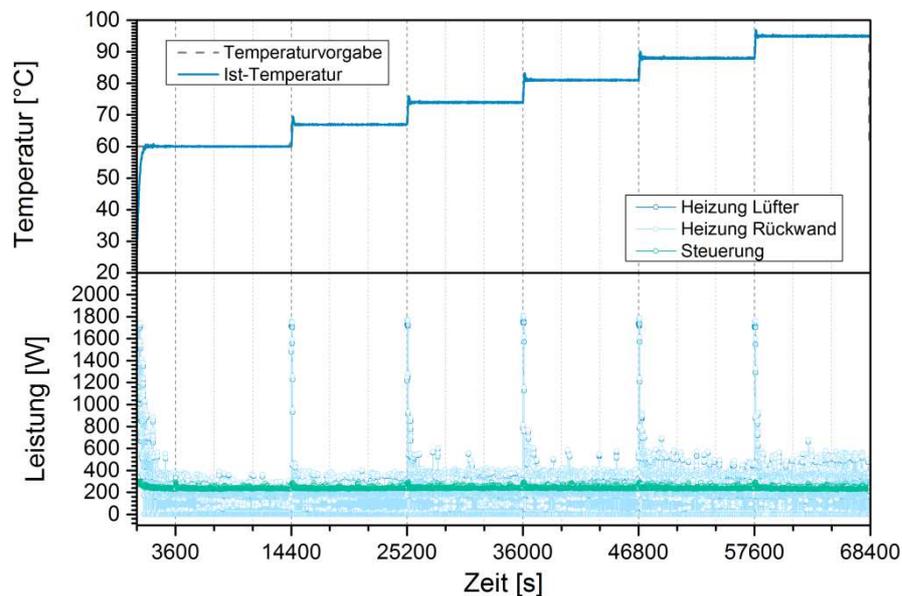


Abbildung 3-23: Energiemessung über 19 Stunden während eines SIM-Versuchs bei 60 °C mit der SIM und SSM-Kriechapparatur

Die momentane Leistung wurde über die Messzeit integriert, um den Energiebedarf in Kilowattstunden (kWh) zu ermitteln. Der aufsummierte Energiebedarf ist in Abbildung 3-24 dargestellt. Dadurch wird ein Gesamtenergiebedarf von ca. 13,9 kWh für einen Versuch von insg. 19 h ermittelt. Durch die zeittraffende Prüfung verringern sich daher der Zeitaufwand um ca. 98 % und der Energiebedarf um ca. 97 % gegenüber dem äquivalenten Langzeit-Kriechversuch.

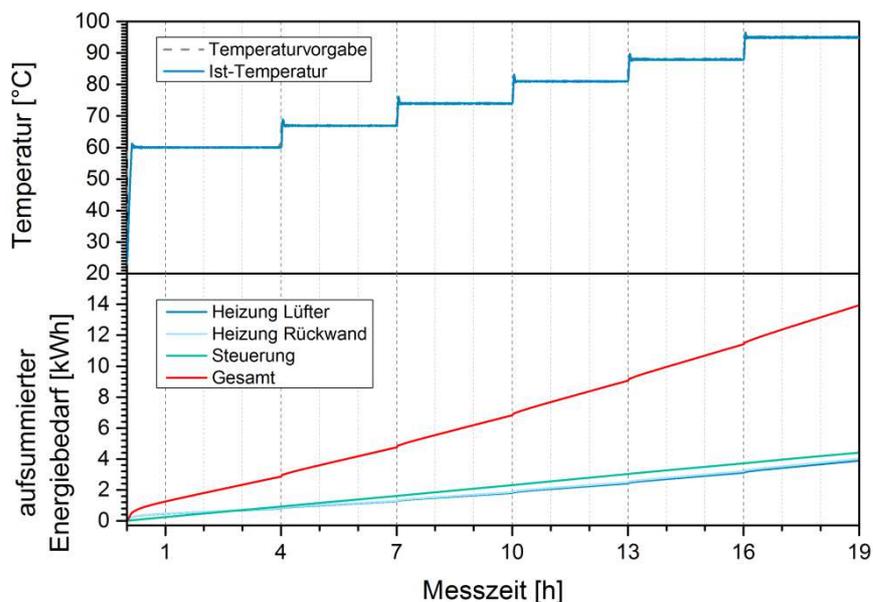


Abbildung 3-24: Aufsummierter Energiebedarf über 19 Stunden während eines SIM-Versuchs bei 60 °C

Für den entsprechenden SSM-Versuch sind die zeitlichen Verläufe der Leistung sowie der aufsummierte Energiebedarf in Abbildung 3-25 bzw. Abbildung 3-26 dargestellt. Im

Vergleich zum SIM-Versuch entfallen bei dieser Methode die zusätzlichen Heizphasen und die durchschnittliche Leistung, um die Temperatur konstant zu halten, bleibt über die gesamten Prüfzeit bei ca. 130 W pro Heizung konstant. Dadurch ergibt sich nach einem 19-stündigen Versuch ein Gesamtenergiebedarf von ca. 10,5 kWh. Dies entspricht einer zusätzlichen Energieeinsparung von ca. 25 % gegenüber dem vergleichbaren SIM-Versuch.

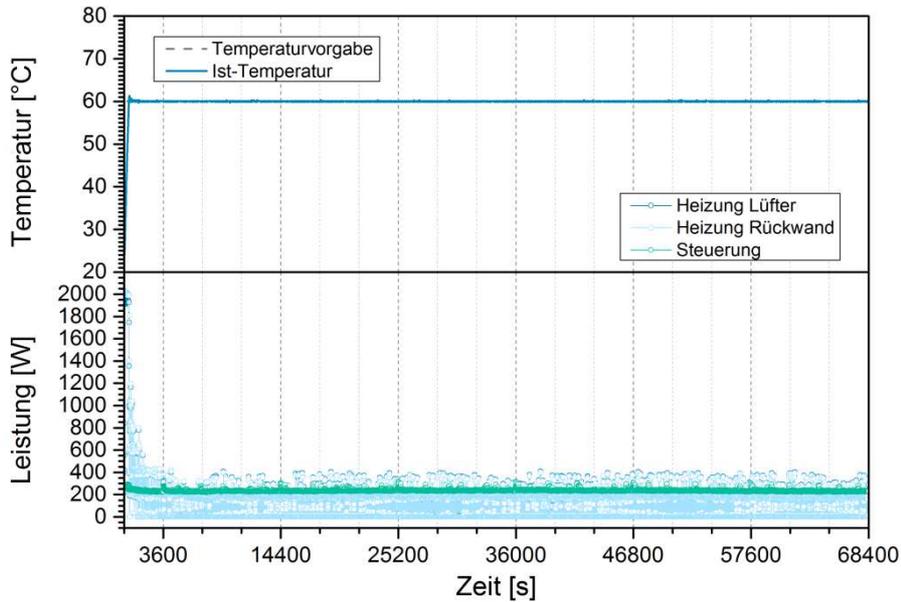


Abbildung 3-25: Energiemessung über 19 Stunden während eines SSM-Versuchs bei 60 °C mit der SIM und SSM-Kriechapparatur

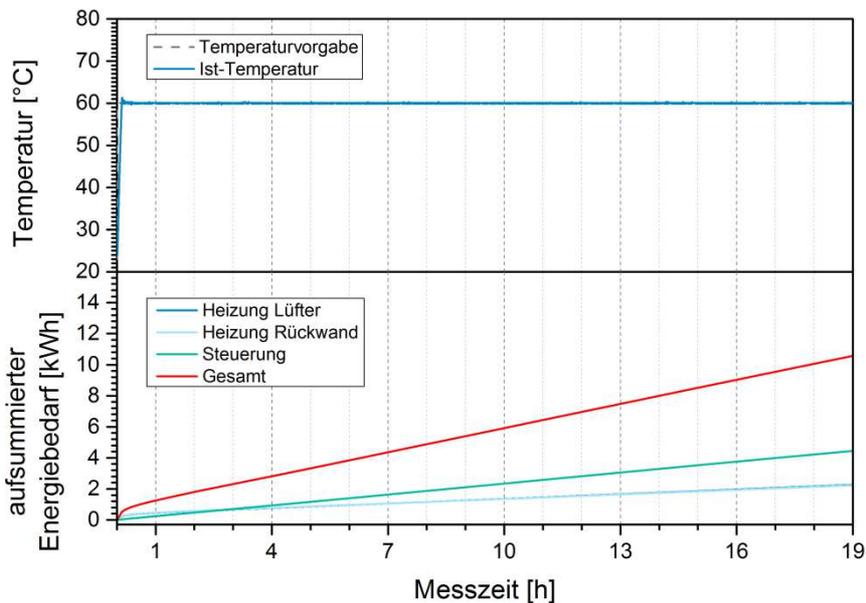


Abbildung 3-26: Aufsummierter Energiebedarf über 19 Stunden während eines SSM-Versuchs bei 60 °C

Aufgrund der komplexen Abläufe von SIM- und SSM-Versuchen ist der quantitative Vergleich des Energiebedarfs nur für das vorgestellte Beispiel gültig und kann nicht ohne weiteres auf andere Parametersätze übertragen werden. Daher wurden die in vielen verschiedenen Energiemessungen ermittelten Leistungen zusammengetragen und auf den gesamten Temperaturbereich zwischen 23 °C und 100 °C extrapoliert.

Diese Auftragung (vgl. Abbildung 3-27) kann zur Abschätzung der durchschnittlichen Leistung, die notwendig ist um eine beliebigen Temperatur in diesem Bereich konstant zu halten, verwendet werden. Unter Berücksichtigung der Heizphasen (mit einer durchschnittlichen Aufheizgeschwindigkeit von ca. 4 K/min und voller Leistung) kann dadurch der Energiebedarf für beliebige Versuchsbedingungen berechnet werden.

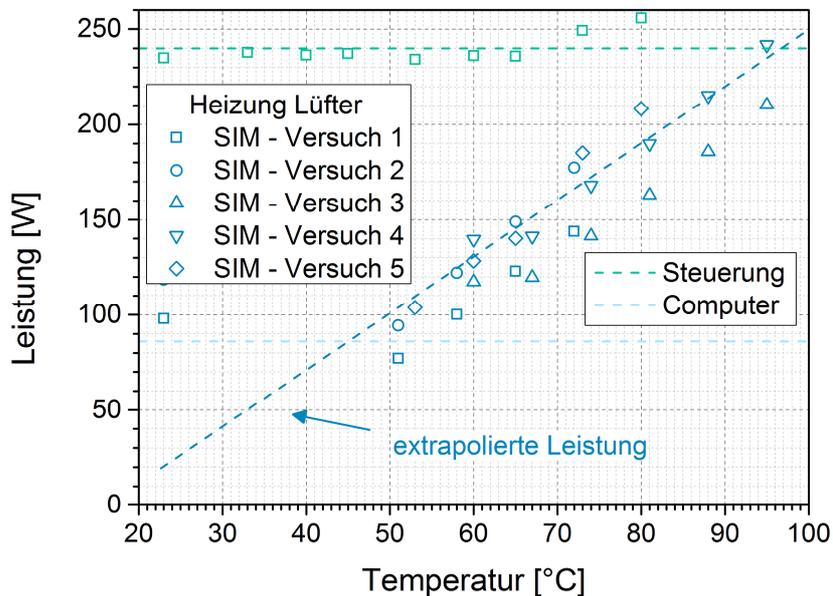


Abbildung 3-27: Vorhersage der durchschnittlichen Leistung nach der Optimierung der Apparatur

Die durchgeführten Energiemessungen hatten auch den interessanten Nebeneffekt, einen unerwartet hohen Energiebedarf für Zieltemperaturen unterhalb von 50 °C aufzudecken (siehe Anhang 6). Dadurch steigt der Energiebedarf für einen SIM-Versuch von 19 h mit einer Starttemperatur von 23 °C auf insgesamt ca. 17 kWh, also 25 % mehr als bei einem vergleichbaren SIM-Versuch mit einer Starttemperatur von 60 °C. Ursache dafür ist die Regelung der Hauptheizung, welche in diesem niedrigen Temperaturbereich nicht optimal eingestellt ist. Im Vergleich zu den Langzeit-Kriechversuchen ist dieser zusätzliche Energiebedarf vernachlässigbar. Diese unerwartete Energievernichtung kann jedoch vermieden werden und wurde daher dem Gerätehersteller mitgeteilt. Die Steuerung der Temperierkammer wird dort derzeit diesbezüglich optimiert.

4 Ökologische und ökonomische Bewertung

Die mittels Ofen- und HPAT-Methode abgeschätzten Nutzungsdauern liegen, wie gezeigt wurde, in der gleichen Größenordnung, soweit dies nach Projektende abzuschätzen war.

Somit hat sich die HPAT-Methode als geeignetes alternatives Verfahren für eine Nutzungsdauerabschätzung erwiesen. Sowohl die Energie-, als auch die Zeiteinsparungen, die durch die Anwendung der HPAT-Methode auftreten, sind enorm.

Prüfprogramm	Komplettes Prüfprogramm		Reduziertes Prüfprogramm		Einpunktmessung nach DIN EN ISO 13438		Einpunktmessung nach SKZ-Vorschlag	
	Ofen	HPAT	Ofen	HPAT	Ofen	HPAT	Ofen	HPAT
Energiebedarf / kWh	40076	4610	21690	2381	377	116	594	38
Energieersparnis / %	-	88	-	89	-	69	-	94
Zeitbedarf / d	6499	1101	5117	629	56	28	99	7
Zeitersparnis / %	-	83	-	88	-	50	-	93

Tabelle 4-1: Energieersparnis und Zeitersparnis unter Anwendung der HPAT- und Ofen-Methode bei verschiedenen Prüfprogrammen

Wie in Tabelle 4-1 zu sehen ist, liegt die Energieersparnis bei den Prüfprogrammen bei Verwendung der HPAT-Methode anstelle der Ofenmethode bei 90 %. Auch bei der Einpunktmessung nach DIN EN ISO 13438 beträgt sie nahezu 70 %. Der SKZ Vorschlag für eine Einpunktmessung würde zu einer Einsparung von über 93 % der Energie und der Prüfzeit führen, falls die HPAT-Methode verwendet wird. Die Energieeinsparung bei der Durchführung des kompletten Prüfprogramms von ca. 35.500 kWh entspricht mehr als dem 10 Jahres-Bedarf an Strom eines durchschnittlichen privaten Haushaltes (Strombedarf eines privaten Haushaltes beträgt ca. 3000 kWh pro Jahr [Sta03]). Das Prüfalltags-nähere reduzierte Prüfprogramm birgt Einsparungen von 19.300 kWh je zu untersuchendem Material. Wird mit diesem Prüfprogramm die Nutzungsdauer von beispielsweise 8 Produkten pro Jahr am SKZ durchgeführt, liegt die Energieeinsparung bei 155.000 kWh. Etabliert sich die HPAT-Methode weiter und 20 Prüflabore praktizieren sie anstatt der Ofenmethode, so könnte eine Einsparung des Energiebedarfs von über 1.000 privaten Haushalten pro Jahr entstehen.

Neben dem Energieaufwand wird die Prüfzeit durch Verwendung der HPAT-Methode deutlich reduziert. Hier liegt die Zeitersparnis bei dem kompletten und reduzierten Prüfprogramm ebenfalls bei ca. 85 %. Aus ökonomischer Sicht des Prüfinstitutes wird die Möglichkeit, in kürzerer Zeit deutlich mehr Prüfungen durchzuführen und damit

einen höheren Prüfumsatz zu realisieren positiv bewertet. Unter Verwendung der Autoklavenmethode könnten ca. 6 Mal (komplettes Prüfprogramm), bzw. 8 Mal (reduziertes Prüfprogramm) so viele Nutzungsdauerabschätzungen durchgeführt werden. Mit 93 % am höchsten ist das Zeiteinsparungspotential bei der vorgeschlagenen SKZ Einpunktmessung.

Auch die Auftraggeber der Prüfung sind interessiert an kurzen Prüfzeiten. Für sie sind lange Prüfzeiten gleichzusetzen mit großen finanziellen Einbußen, da sie ihre Produkte erst nach einer positiv bewerteten Nutzungsdauerabschätzung auf den Markt bringen oder besser verkaufen können.

In technologischer Hinsicht belegen die durchgeführten Untersuchungen, dass die Prüfverfahren SIM und SSM geeignet sind, um das Langzeit-Kriechverhalten zeitraffend zu ermitteln. Beide Methoden ermöglichen eine vergleichbare Vorhersage des Langzeit-Kriechverhaltens (siehe Abbildung 3-20). Zudem weisen SIM- und SSM-Masterkurven eine gute Übereinstimmung mit den Referenzdaten aus Langzeit-Kriechversuchen bzw. aus der CAMPUS-Datenbank auf, vor allem bei niedrigen Belastungsniveaus (kleiner als 50 % der Streckspannung σ_M) wie in Abbildung 4-1 dargestellt. In der Durchführung, vor allem bei höherer Temperatur, zeigt sich jedoch SSM anwenderfreundlicher als SIM, da während des gesamten Versuchs die Temperatur konstant bleibt. Dadurch sind u. a. weniger Einschränkungen bezüglich des maximalen Zeithorizonts zu erwarten.

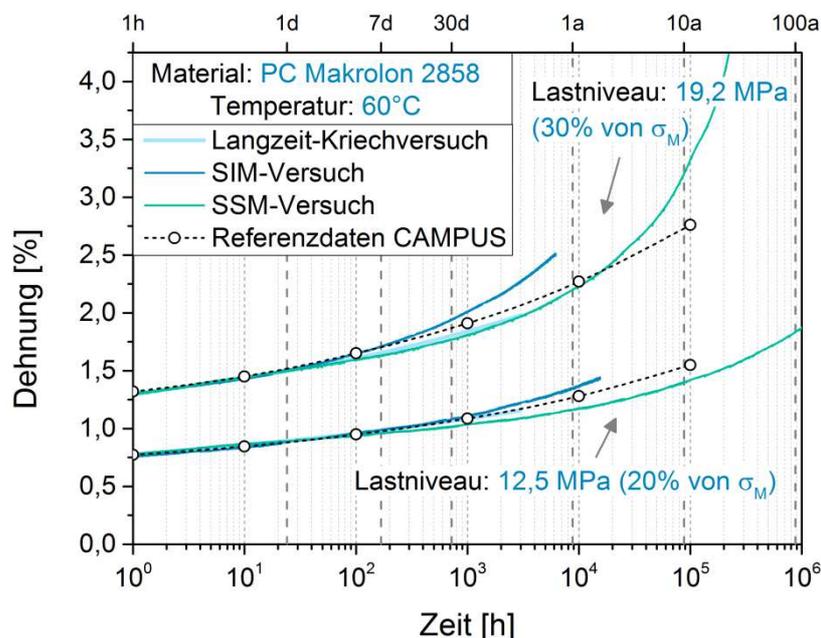


Abbildung 4-1: Vergleich von SIM- und SSM-Masterkurven mit Referenzdaten aus Langzeit-Kriechversuchen bzw. aus der CAMPUS-Datenbank

Beide zeitraffende Prüfmethode erlauben zudem den Zeit- sowie Energiebedarf stark zu reduzieren. Die Energiemessungen aus Kapitel 3.2.6 zeigen am Beispiel des Langzeit-Kriechverhaltens bei 60 °C für einen Zeithorizont von ca. 10.000 h dieses

Einsparpotential sehr deutlich (vgl. Tabelle 4-2). Für eine vergleichbare Aussage benötigen SIM- und SSM-Versuche im Vergleich zu konventionellen Langzeitversuchen nur ca. 2 % der Zeit und ca. 3 % bzw. 2 % der Energie. In diesem Fall ist SSM ca. 25 % ökonomischer als SIM.

Die im Projekt durchgeführten Energiemessungen sind punktuelle Beispiele, die nur für die verwendeten Prüfbedingungen gelten. Daher wurden die gewonnenen Erkenntnisse zur Optimierung der Versuchsparameter sowie zum temperaturabhängigen Energiebedarf (vgl. Abbildung 3-27) angewendet, um Rechenbeispiele für Langzeit-Kriechversuche sowie SIM- und SSM-Versuche bei unterschiedlichen Prüfbedingungen durchzuführen. Die Berechnung ist in Anhang 7 für die Ermittlung des Kriechverhaltens bei 80 °C bzw. 23 °C für einen Zeithorizont von 10⁵ h (ca. 10 Jahre) detailliert dargestellt. Für einen solch langen Zeithorizont sind noch längere Langzeitmessungen (10.000 h) notwendig, deshalb fallen Zeit- und Energieeinsparung dadurch noch dramatischer aus. Zudem werden bei dem SSM-Versuch variable Spannungserhöhungen verwendet und dadurch eine Stufe weniger als bei SIM benötigt (vgl. Abbildung 3-19). Dadurch kann das Einsparpotential von SSM im Vergleich zu SIM noch gesteigert werden (vgl. Tabelle 4-3 und Tabelle 4-4).

	Langzeit-Kriechversuch	SIM-Versuch	SSM-Versuch
Zeitbedarf [h]	1001	19	19
Zeitersparnis [%]	-	98,1	98,1
Energiebedarf [kWh]	484,9	13,9	10,5
Energieersparnis [%]	-	97,1	97,8

Tabelle 4-2: Zusammenfassung der Energiemessungen bei 60 °C

	Langzeit-Kriechversuch	SIM-Versuch	SSM-Versuch
Zeitbedarf [h]	10001	49	43
Zeitersparnis [%]	-	99,5	99,6
Energiebedarf [kWh]	6058,7	43,1	30,6
Energieersparnis [%]	-	99,3	99,5

Tabelle 4-3: Zusammenfassung der Energiemessungen bei 80 °C

	Langzeit-Kriechversuch	SIM-Versuch	SSM-Versuch
Zeitbedarf [h]	10001	61	55
Zeitersparnis [%]	-	99,4	99,5
Energiebedarf [kWh]	2901,1	34,9	20,0
Energieersparnis [%]	-	98,9	99,3

Tabelle 4-4: Zusammenfassung der Energiemessungen bei 23 °C

Je höher die Zieltemperatur desto größer fällt die absolute Umweltentlastung aus, welche von der Verwendung einer zeitraffenden Prüfmethode anstatt der konventionellen Langzeit-Methode ausgeht. Für Prüfungen bei Raumtemperatur können Prüfinstitute oft auf Räume, welche für andere Messungen sowieso auf Normklima (23 °C, 50 % r. F.) klimatisiert werden, zurückgreifen. Daher geht in diesem Fall der Energiebedarf hauptsächlich aus der Steuerung der Prüfapparatur und der Datenerfassung hervor. Aufgrund der langen Prüfzeiten ist der Gesamtenergiebedarf pro konventionellem Versuch trotzdem sehr hoch. Daher ist die Umweltentlastung ebenfalls sehr hoch. Insgesamt ist das Ersparnispotential nahezu direkt proportional zu der Prüfzeitverkürzung.

Ökonomisch betrachtet ist das Ersparnispotential der zeitraffenden Prüfmethoden hervorragend, da sowohl Zeit- und Energiebedarf im hohen Maße reduziert werden. Zudem erlauben SIM und SSM die Investitionskosten in Hinsicht auf die Prüfkapazität ebenfalls zu senken. Im Durchschnitt benötigt die zeitraffende Ermittlung des Langzeit-Kriechverhaltens mit der SIM- oder SSM-Methode ca. eine Woche für 3 verschiedene Lastniveaus. Bei vergleichbar großen Prüfapparaturen können diese Lastniveaus in einem Langzeit-Versuch untersucht werden, welcher jedoch mind. 1.000 h (also ca. 6 Wochen) dauert. Das bedeutet, dass mit zeitraffenden Prüfmethoden ca. 6 Mal so viele Aufträge pro Jahr als mit konventionellen Langzeit-Prüfungen durchgeführt werden können und zwar bei gleichbleibender Prüfkapazität.

5 Fazit der Untersuchungen

Im Rahmen des Forschungsprojektes „Steigerung der Energieeffizienz und Verminderung der Umweltbelastung durch beschleunigte Werkstoffprüfverfahren für Kunststoffe“ sollte die Energieeffizienz sowie die Vergleichbarkeit moderner Methoden zur zeittraffenden Prüfung der Thermooxidation als auch des Kriechverhaltens bei Kunststoffprodukten gegenüber konventionellen Prüfungen untersucht werden.

Die Auswertung der Ergebnisse zeigt eine gute Übereinstimmung bei der Thermooxidation. Aufgrund der langen erforderlichen Ofen-Lagerungszeiten bis zum Eintreten eines mechanischen Versagens kann derzeit nur schwer ein Vergleich der Nutzungsdauern abgeschätzt über Ofen- und Hochdruck-Autoklavenalterung durchgeführt werden. Die bisher vorliegenden Resultate (OIT-Abnahme bei der Ofenalterung und Abnahme mechanischer Stabilität bei der HPAT-Alterung) lassen aber eine gute Korrelation der beiden Verfahren vermuten. Um einen abschließenden Vergleich beider Prüfverfahren durchführen zu können, werden die Ofenlagerungen am SKZ bis zur Probenverprödung fortgeführt. Auch beim Kriechverhalten wurde gezeigt, dass die beiden untersuchten Methoden SIM und SSM eine nahezu identische Vorhersage liefern, welche mit dem tatsächlichen Langzeit-Verhalten gut übereinstimmen.

Bei der Auswertung des Energiebedarfs konnten die im Antrag abgeschätzten Zahlen nicht nur bestätigt werden, sondern übertrafen diese sogar teilweise.

	Abschätzung der Energieersparnis (Antrag)	Messergebnisse (ca.)
HPAT	74-87 %	69-94 %
SIM	93 %	97-99 %
SSM (im Vergleich zur SIM)	--	bis zu 40 %

Über die im Antrag formulierten Projektziele hinaus konnten folgende interessante Erkenntnisse gewonnen werden:

- Im Rahmen der Untersuchungen der SIM-Methode konnte als Nebeneffekt eine mögliche Steigerung der Energieeffizienz für die eingesetzte Temperierkammer aufgedeckt werden, welche durch Optimierung der Steuerung erreicht werden kann. Die gewonnen Erkenntnisse wurde dem Gerätehersteller mitgeteilt.
- Bei der Thermooxidation konnte die bisherige Annahme, dass die Abnahme des Sauerstoffdrucks als Indikator für die Nutzungsdauerabschätzung herangezogen werden kann, bestätigt werden. Die Ergebnisse wurden bereits in der Auswertung berücksichtigt. Die dadurch entfallenden Folgeversuche (Zugversuche, OIT-Untersuchungen, ...) nach der Lagerung hätten ein weiteres Energie-, Kosten- und Zeitaufwand-Einsparpotential zur Folge.

Die positiven Ergebnisse verdeutlichen eindrucksvoll die Effizienz der Verfahren. Diese werden zum besseren Verständnis der zugrunde liegenden Alterungsprozesse beitragen und bilden ein wichtiges Fundament für die zukünftige Normungsarbeit. Das

Potenzial zur Zeit- und Energieeinsparung wird nicht nur bei den Kunden ein wichtiger Entscheidungsfaktor sein, sondern auch weitere Prüflabore für diese Prüfverfahren sensibilisieren und signifikant zur Reduzierung des Energiebedarfs von Kunststoffprüflaboren beitragen.

Durch Veröffentlichung der Forschungsergebnisse soll die Verbreitung dieser Methoden zusätzlich unterstützt werden.

6 Maßnahmen zur Verbreitung der Forschungsergebnisse

Eine Teilberichterstattung zu dem Projekt fand in der Ausgabe 09/2014 der Fachzeitschrift Kunststoffe statt. Weitere Veröffentlichungen sind mit Abschluss des Projektes geplant. Weiterhin bietet das SKZ als eine der größten Aus- und Weiterbildungseinrichtungen Europas auf dem Kunststoffsektor die Gewähr für Verbreitung und gezielte Umsetzung der erarbeiteten Forschungsergebnisse. Diese werden in den alljährlich stattfindenden Fachtagungen, Lehrgängen und Seminaren in sämtliche Hierarchieebenen der Unternehmen getragen (z. B. SKZ/TÜV-LGA Deponietagung, Würzburger Kunststoffrohr-Tagung, Prüfen von Thermoplasten (Seminar)).

Die wichtigste Plattform zur Verbreitung der Forschungsergebnisse bildet die Normungsarbeit, welche einen integralen Teil der Aufgaben des SKZ darstellt. Hier soll die Veröffentlichung der Ergebnisse dazu beitragen, die Akzeptanz der Methoden bei Prüflaboren zu erhöhen und die Methoden in neue Normen mit aufzunehmen.

Maßnahme	Angestrebte Ziele
Veröffentlichung in Fachzeitschriften	Teilberichterstattung in der Ausgabe 09/2014 der Fachzeitschrift Kunststoffe Weitere Veröffentlichungen nach Abschluss des Projektes in Planung
Veröffentlichung auf Fachtagungen und Seminaren	SKZ/TÜV-LGA Deponietagung Würzburger Kunststoffrohr-Tagung Prüfen von Thermoplasten
Normungsarbeit (hier eine Auswahl)	<ul style="list-style-type: none"> – EN ISO 13438 – EN 13249 - EN 13257 und EN 13265 – EN 13361, 13362, 13491 - 13493 und 15382, EN ISO 13431

Tabelle 6-1: Geplante Maßnahmen zur Verbreitung der Forschungsergebnisse

7 Literatur

- [AB01] AKINAY, Ali E.; BROSTOW, Witold: Long-term service performance of polymeric materials from short-term tests: prediction of the stress shift factor from a minimum of data. In: *Polymer* 42 (2001), Nr. 10, pp. 4527–4532.
- [AB08] ALWIS, K. G. N. C.; BURGOYNE, C. J.: Accelerated creep testing for aramid fibres using the stepped isothermal method. In: *Journal of Materials Science* 43 (2008), Nr. 14, pp. 4789–4800.
- [AEBH13] ACHEREINER, Frédéric; ENGELSING, Kurt; BASTIAN, Martin; HEIDEMEYER, Peter: Accelerated creep testing of polymers using the stepped isothermal method. In: *Polymer Testing* 32, Elsevier Ltd (2013), Nr. 3, pp. 447–454.
- [AEH11] ACHEREINER, Frédéric; ENGELSING, Kurt; HEIDEMEYER, Peter: Zeitraffende Prüfmethode zur Ermittlung des Langzeit-Kriechverhaltens von Kunststoffen. In: *13. Problemseminar Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen*. Merseburg : Kunststoff-Kompetenzzentrum Halle-Merseburg, 2011, pp. 144–152.
- [BB08] BRINSON, Hal F.; BRINSON, L. Catherine: *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity*. Boston, MA : Springer US, 2008.
- [Bro00] BROSTOW, Witold: Time-stress correspondence in viscoelastic materials: an equation for the stress and temperature shift factor. In: *Materials Research Innovations* 3 (2000), Nr. 6, pp. 347–351.
- [EP07] EHRENSTEIN, G.W., PONGRATZ, S.: *Beständigkeit von Kunststoffen*, Band 1 Hanser-Verlag München, 2007.
- [GB11] GIANNOPOULOS, Ioannis P.; BURGOYNE, Chris J.: Prediction of the long-term behaviour of high modulus fibres using the stepped isostress method (SSM). In: *Journal of Materials Science* 46 (2011), Nr. 24, pp. 7660–7671.
- [GB12] GIANNOPOULOS, Ioannis P.; BURGOYNE, Chris J.: Accelerated and real-time creep and creep-rupture results for aramid fibers. In: *Journal of Applied Polymer Science* 125 (2012), Nr. 5, pp. 3856–3870.
- [GD10] MING GENG, ZHENHAO DUAN; Prediction of oxygen solubility in pure water and brines up to high temperatures and pressures; *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 5631 – 5640, 2010.
- [GS05] GRELLMANN, Wolfgang; SEIDLER, Sabine: *Kunststoffprüfung*. München : Carl Hanser Verlag, 2005.
- [GSV] Greenwood, J.H., Schröder, H.F., Voskamp, W.; Durability of Geosynthetics; *CUR Building and Infrastructure*; Publication 243.
-

- [GV00] GREENWOOD, J.H. H.; VOSKAMP, W.: Predicting the long-term strength of a geogrid using the stepped isothermal method. In: *Second European Geosynthetics Conference*. vol. 1. Bologna, 2000, pp. 329–331.
- [HGBZ14] HADID, Mohamed; GUERIRA, Belhi; BAHRI, Mebarak; ZOUANI, Abdelkrim: Assessment of the stepped isostress method in the prediction of long term creep of thermoplastics. In: *Polymer Testing* 34, Elsevier Ltd (2014), pp. 113–119.
- [HK98] HSUAN, Y. G., KOERNER R. M.: Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes; *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, ASCE 124, (1998) Nr 6, pp. 532–541.
- [JLBV05] JAZOULI, Said; LUO, Wenbo; BREMAND, Fabrice; VU-KHANH, Toan: Application of time-stress equivalence to nonlinear creep of polycarbonate. In: *Polymer Testing* 24 (2005), Nr. 4, pp. 463–467.
- [KP06] KOLAŘÍK, Jan; PEGORETTI, Alessandro: Non-linear tensile creep of polypropylene: Time-strain superposition and creep prediction. In: *Polymer* 47 (2006), Nr. 1, pp. 346–356.
- [LWVJ07] LUO, Wen-bo; WANG, Chu-hong; VU-KHANH, Toan; JAZOULI, Said: Time-stress equivalence: Application to nonlinear creep of polypropylene. In: *Journal of Central South University of Technology* 14 (2007), Nr. S1, pp. 310–313.
- [RRS09] ROWE, R. K., RIMAL, S., SANGAM, H.: Ageing of HDPE geomembrane exposed to air, water and leachate at different temperatures; *Geotextiles and Geomembranes*, 27 (2009) 137–151.
- [SMB08] SCHRÖDER, F. H., MUNZ, M. UND BÖHNING, M.: A new method for testing and evaluating the long-time resistance to oxidation of polyolefinic products; *Polymers and Polymer Composites*, 16 (2008), Nr. 1.
- [Sta03] STAIB, FRITHJOF: *Jahrbuch Erneuerbare Energien 02/03*, Stiftung Energieforschung Baden-Württemberg, Biberstein-Fachbuchverlag, Seite 127, 2003.
- [TATS98] THORNTON, J. S.; ALLEN, S. R.; THOMAS, R. W.; SANDRI, Dean: The Stepped Isothermal Method for Time-Temperature Superposition and Its Application to Creep Data on Polyester Yarn. In: *Sixth International Conference on Geosynthetics*. Atlanta, GA : Industrial Fabrics Association International, 1998, pp. 699–706.
- [TS99a] THORNTON, J Scott; SANDRI, Dean: Introducing the stepped isothermal method. In: *Geotechnical Fabrics Report* 17, Geo-Frontiers (1999), Nr. 3, pp. 1–4.
- [TS99b] THORNTON, J Scott; SANDRI, Dean: The Stepped Isothermal Method, Part II: In: *Geotechnical Fabrics Report* 17 (1999), Nr. 4, S. 4–6.
-

-
- [Vog10] VOGT, H.: Alterung von PE-Druckrohren aus PE100 unter Betriebsbedingungen; *Vortrag beim Sitzung AK Rohre im SKZ in Würzburg*; 2010.
- [Zwe97] ZWEIFEL, Hans: *Stabilization of polymeric materials*. Springer Verlag., 1997.

Normen

- [EN98] EN ISO 2578 : 1998-8 "Plastics - Determination of time-temperature limits after prolonged exposure to heat".
- [EN15] EN ISO 6259-3 : 2015-06 „Thermoplastics pipes - Determination of tensile properties - Part 3: Polyolefin pipes“.
- [EN08] EN ISO 291 : 2008-05 "Plastics - Standard atmospheres for conditioning and testing".
- [EN04_I] EN ISO 7500-1 : 2004 "Metallic materials - Verification of static uniaxial testing machines - Part 1: Tension/compression testing machines - Verification and calibration of the force-measuring system".
- [ISO12] ISO 9513 : 2012 "Metallic materials - Calibration of extensometer systems used in uniaxial testing".
- [EN13] EN ISO 11357-6 : 2013-04 "Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) - Part 6: Determination of oxidation induction time (isothermal OIT) and oxidation induction temperature (dynamic OIT)".
- [EN04_II] EN ISO 13438: 2004-11 "Geotextiles and geotextile-related products - Screening test method for determining the resistance to oxidation".
-

8 Anhänge

Anhang 1

HPAT-Methode

Der Sauerstoffdruckverlauf wurde bei den HPATs kontinuierlich aufgezeichnet und daraus der durch die Oxidation verursachte O₂-Verbrauch je Gramm Probenmaterial berechnet. Außerdem wurden die Restzugeigenschaften nach regelmäßigen Probenentnahmen ermittelt. In Abbildung 8-1 und Abbildung 8-2 sind die Bruchdehnung und der OIT logarithmisch über der linear aufgetragenen Lagerungszeit dargestellt.

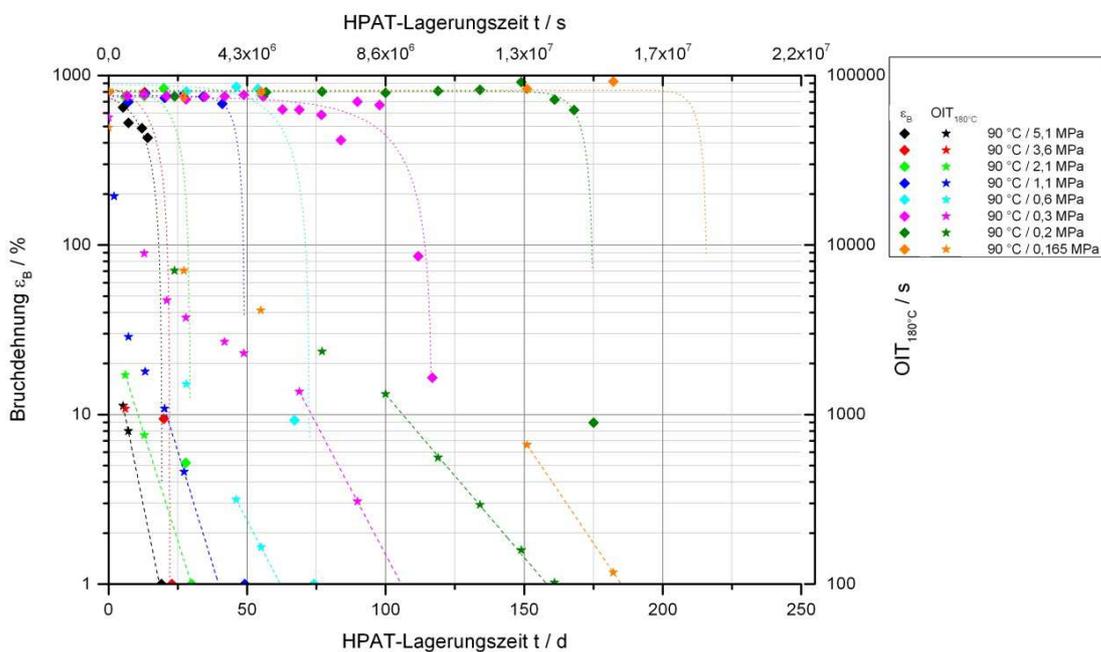


Abbildung 8-1: Logarithmische Auftragung der Bruchdehnung und des OIT_{180 °C} in Abhängigkeit der Lagerungszeit im Hochdruckautoklav für die Prüfungen bei verschiedenen Sauerstoffdrücken und jeweils 90 °C

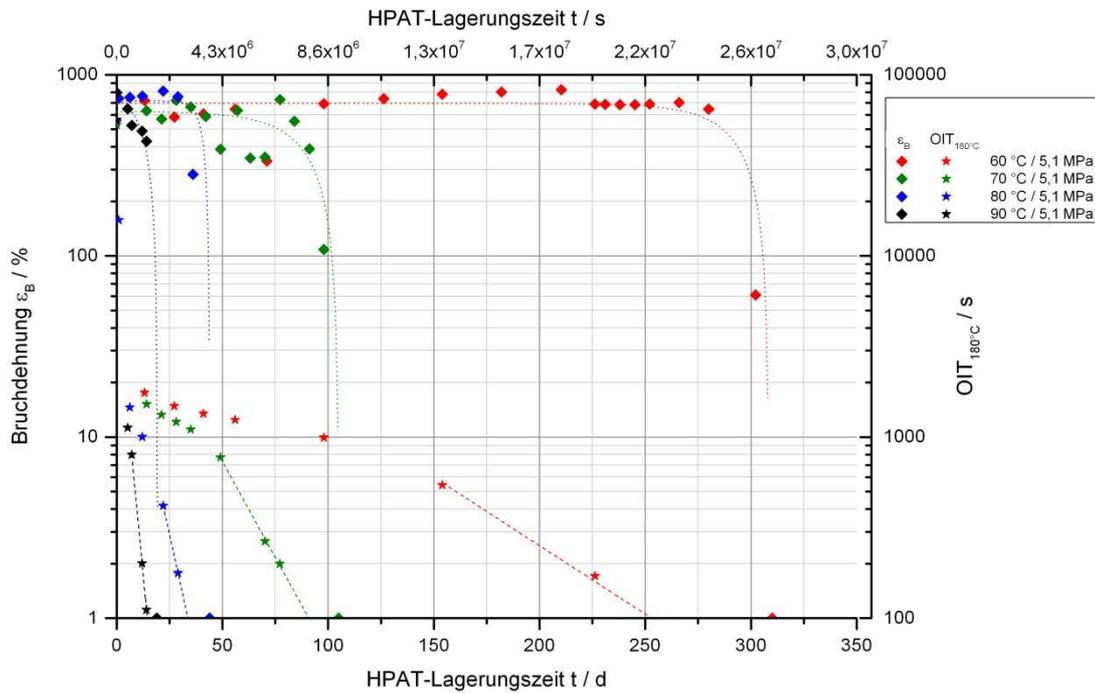


Abbildung 8-2: Logarithmische Auftragung der Bruchdehnung und des OIT_{180 °C} in Abhängigkeit der Lagerungszeit im Hochdruckautoklav für die Prüfungen bei verschiedenen Temperaturen und jeweils 5,1 MPa

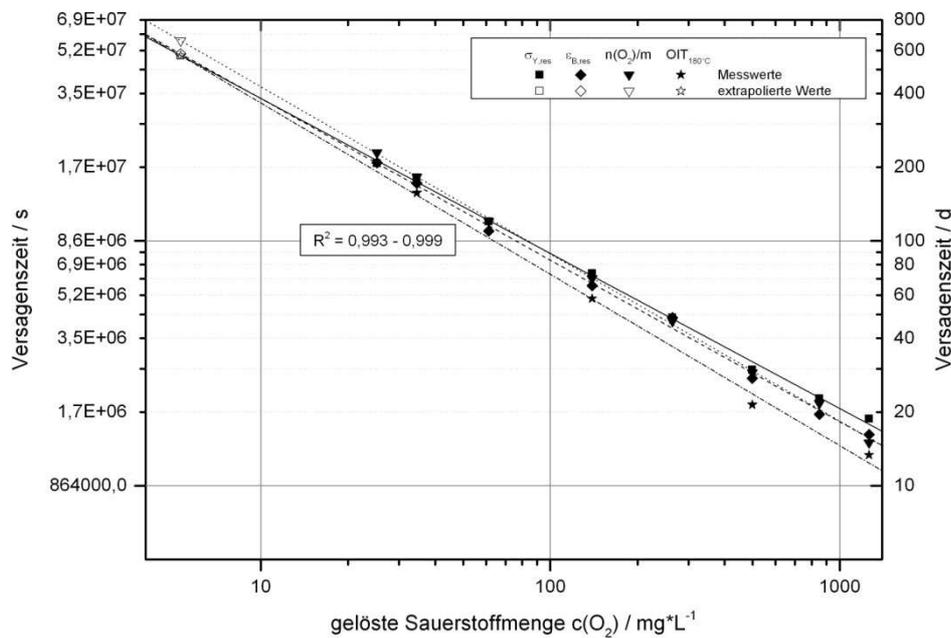


Abbildung 8-3: Doppellogarithmische Auftragung der gemessenen und extrapolierten Versagenszeiten in Abhängigkeit der im Medium gelösten Sauerstoffmenge bei 90 °C im Hochdruckautoklavenversuch

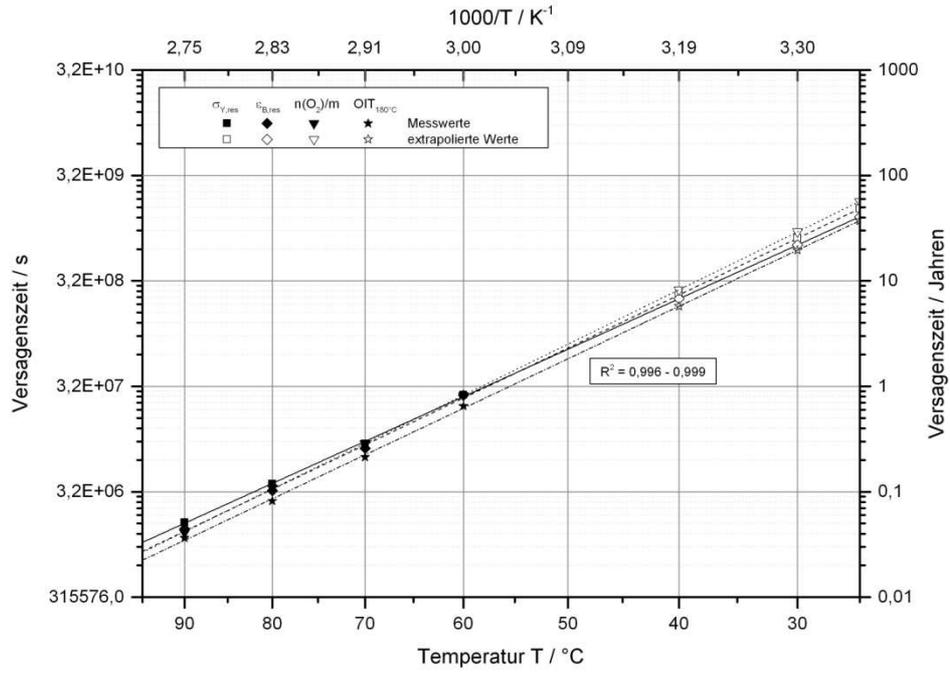


Abbildung 8-4: Doppellogarithmische Auftragung der gemessenen und extrapolierten Versagenszeiten in Abhängigkeit von der Temperatur im Hochdruckautoklavenversuch bei 5,1 MPa

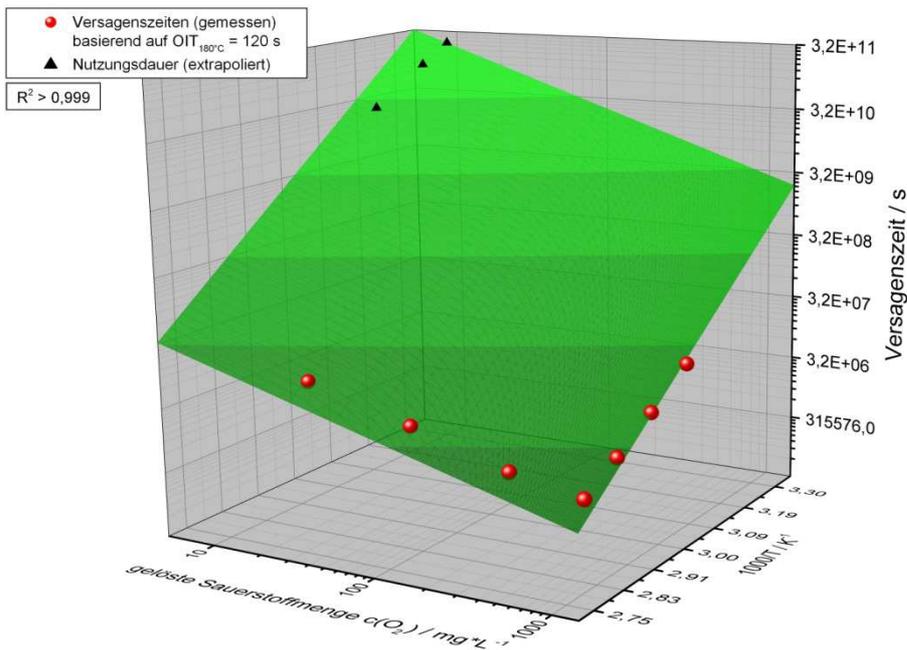


Abbildung 8-5: 3D-Extrapolation auf Anwendungsbedingungen basierend auf $OIT_{180^\circ C} = 120\text{ s}$ als Versagenskriterium

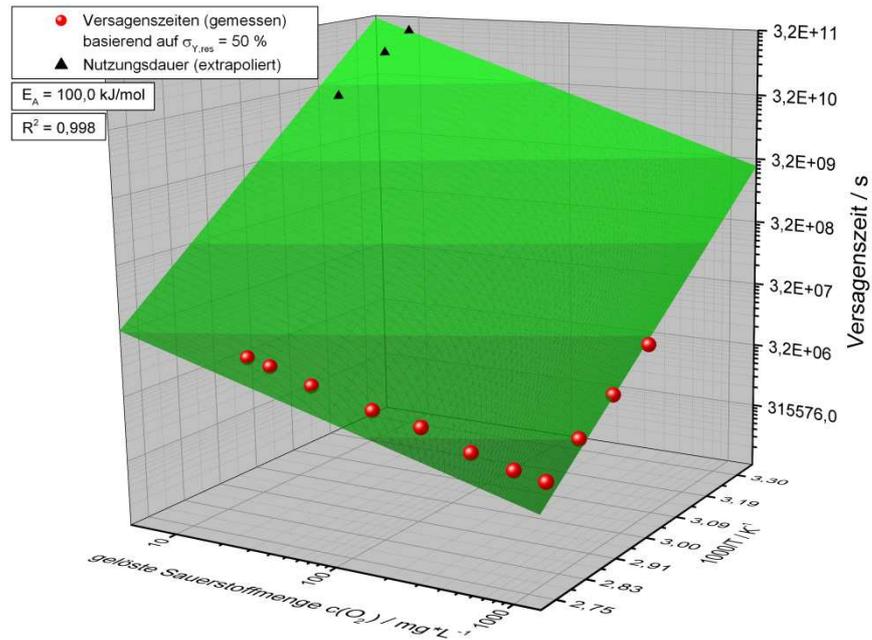


Abbildung 8-6: 3D-Extrapolation auf Anwendungsbedingungen basierend auf einer Rest-Streckspannung von 50 % als Versagenskriterium

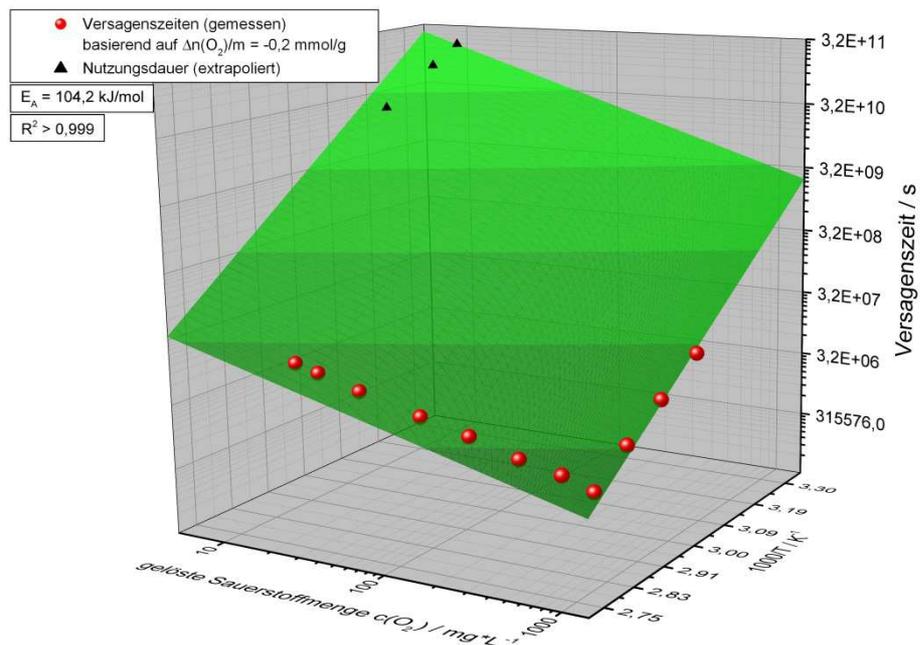


Abbildung 8-7: 3D-Extrapolation auf Anwendungsbedingungen basierend auf einer Abnahme der Sauerstoff-Stoffmenge um 0,2 mmol/g als Versagenskriterium

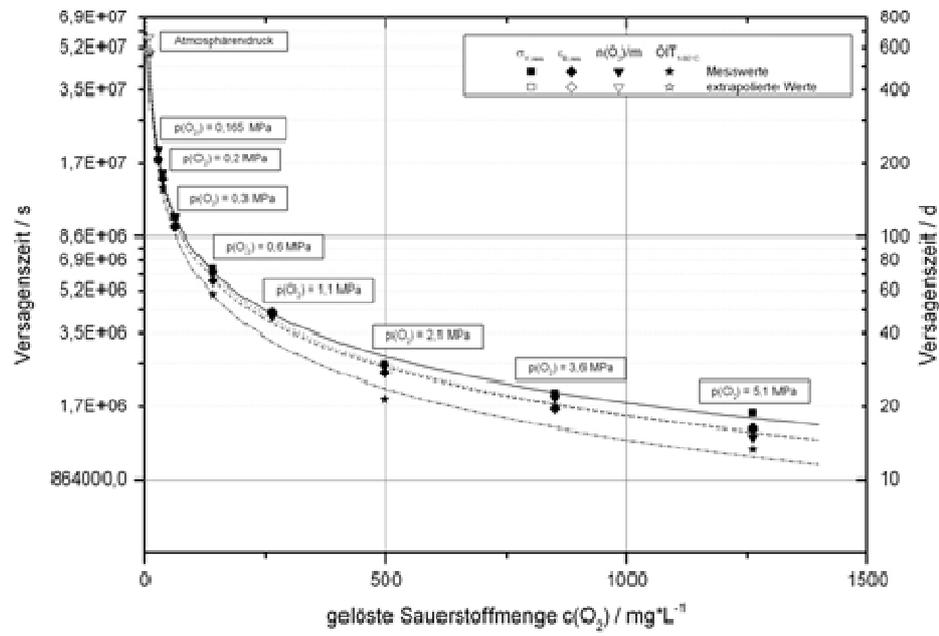


Abbildung 8-8: Logarithmische Auftragung der Versagenszeiten über der im Medium gelösten Sauerstoffmenge bei 90 °C im Hochdruckautoklavenversuch

Anhang 2

Probenaufnahme für Geokunststoffe

Die Apparatur der Fa. Coesfeld ist auf die Prüfung von Standardprobekörpern ausgelegt. Dementsprechend sind die vorhandenen Messmarken für die optische Dehnungsmessung (vgl. Abbildung 3-12) sowie die Probenaufnahme dimensioniert.

Für die Prüfung von Geokunststoffen unter Zugbelastung werden konventionell sog. Capstan-Klemmen verwendet, da eine rutschfreie Einspannung mit normalen Klemmen oft nicht erreicht wird. Diese Capstan-Klemmen sind jedoch sehr massiv und dementsprechend auch thermisch träge, sodass SIM-Versuche damit nicht sinnvoll durchgeführt werden können. Im Rahmen des Projekts wurde daher die vorhandene Probenaufnahme mit dem Fokus auf die Prüfung von Garnen angepasst. Durch die Verwendung eines geeigneten gummierten Aufsatzes (vgl. Abbildung 8-9) können so die zu prüfenden Garne mit hoher Flächenpressung eingeklemmt werden, ohne dass sie dabei beschädigt werden und dadurch ein vorzeitiges Versagen an der Einspannung auftritt. Zudem wurden eigens für die Garne Messmarken für die optische Dehnungsmessung angeschafft und optimiert. Aufgrund deren zylindrischer Form ist gewährleistet, dass die Erkennung der optimierten Messmarken auch bei leichter Verdrehung der Garne zuverlässig funktioniert und die gemessene Dehnung nicht verfälscht ist.

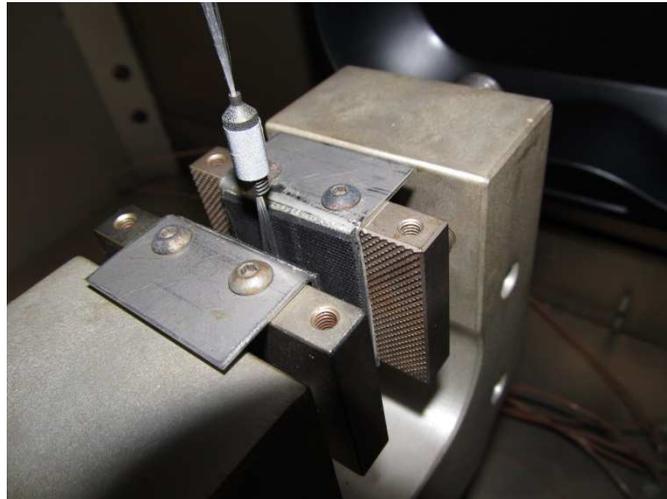


Abbildung 8-9: Optimierte Probenaufnahme für die Prüfung von Garnen unter Zugbelastung

Anhang 3

SIM- und SSM-Versuche bei 60 °C

In Anlehnung an die SIM-Versuche zur Ermittlung von Langzeit-Kriechdaten für 23 °C wurden auch die SIM-Versuche bei 60 °C mit einer Temperaturerhöhung von 7 K pro Stufe durchgeführt. Versuche oberhalb von 100 °C sind zwar mit der verwendeten Kriechapparatur technisch möglich, sie erfordern jedoch, dass die Apparatur von dem Wasserkühlkreislauf des Gebäudes abgetrennt wird, was relativ aufwändig ist. Um die Unterschiede zwischen SIM und SSM besser erkennen zu können, wurde die maximale Prüftemperatur auf 95 °C begrenzt, da im Rahmen des Projekts kein SSM-Versuch oberhalb von 100 °C durchgeführt wird. Die Ergebnisse sind für 3 verschiedene Lastniveaus in Abbildung 8-10 dargestellt. Aufgrund des begrenzten Temperaturbereichs ist die Aussagekraft der ermittelten SIM-Kriechmasterkurven auf bis zu ca. 10^4 h eingeschränkt. Die ermittelten SSM-Kriechmasterkurven reichen dagegen bis zu deutlich längeren Zeithorizonten.

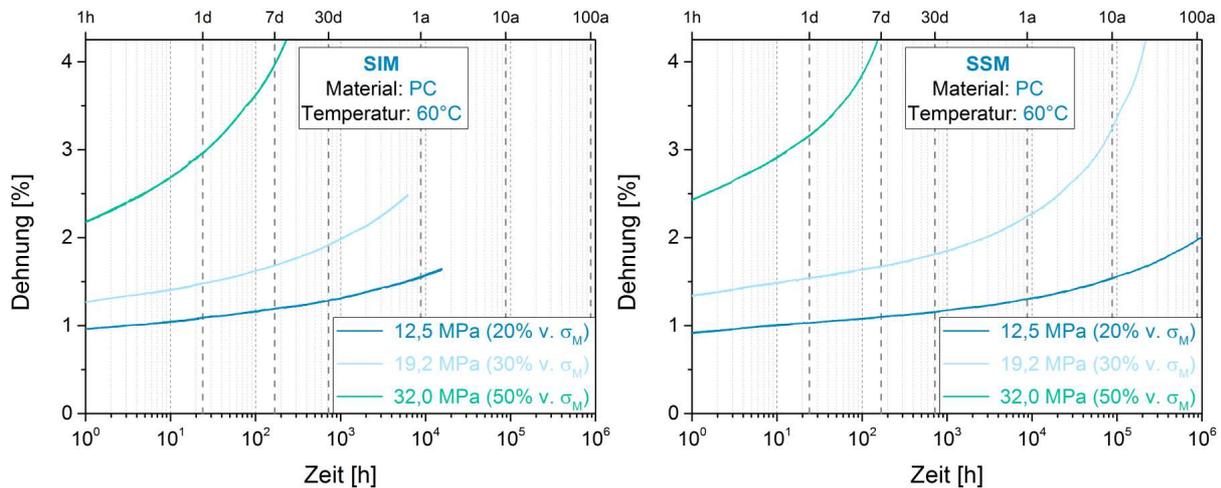


Abbildung 8-10: SIM-Kriechmasterkurven (links) bzw. SSM-Kriechmasterkurven (rechts) für das Langzeit-Kriechverhalten von Polycarbonat bei 60 °C für 3 Belastungsniveaus

Anhang 4

Reproduzierbarkeit von SIM und SSM

Am Beispiel von Polypropylen wird die gute Reproduzierbarkeit der SIM-Masterkurven in Abbildung 8-11 dargestellt. Die Kriechmasterkurven unterscheiden sich wie bei den Langzeit-Kriechkurven im Wesentlichen durch die Höhe der Anfangsdehnung und haben sonst eine (nahezu) gleiche Form. Daher genügt im Prinzip eine Einfachbestimmung, wenn das Anfangsniveau der Masterkurven durch Kurzzeit-Kriechversuche statistisch gesichert wird.

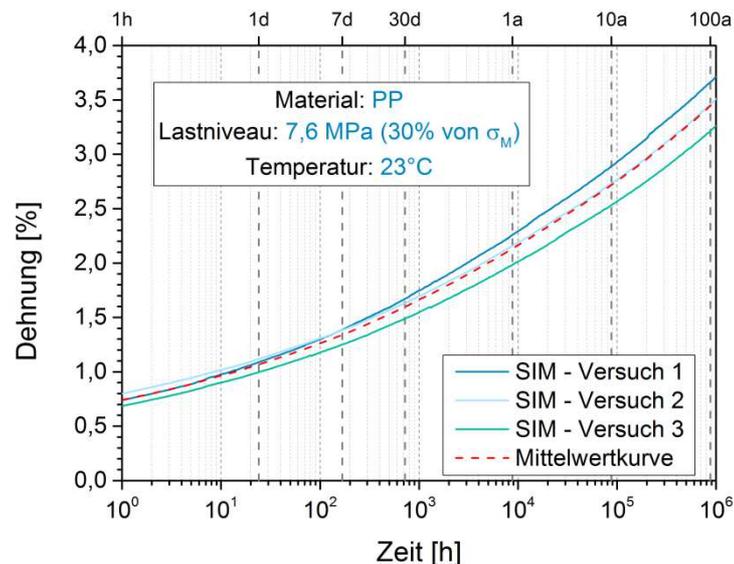


Abbildung 8-11: Reproduzierbarkeit von SIM-Kriechmasterkurven am Beispiel von Polypropylen bei 23 °C

Am Beispiel von Polycarbonat wird die gute Reproduzierbarkeit der SSM-Masterkurven in Abbildung 8-12 dargestellt. Wie bei der SIM-Methode unterscheiden sich die Kriechmasterkurven im Wesentlichen durch die Höhe der Anfangsdehnung und haben sonst eine vergleichbare Form.

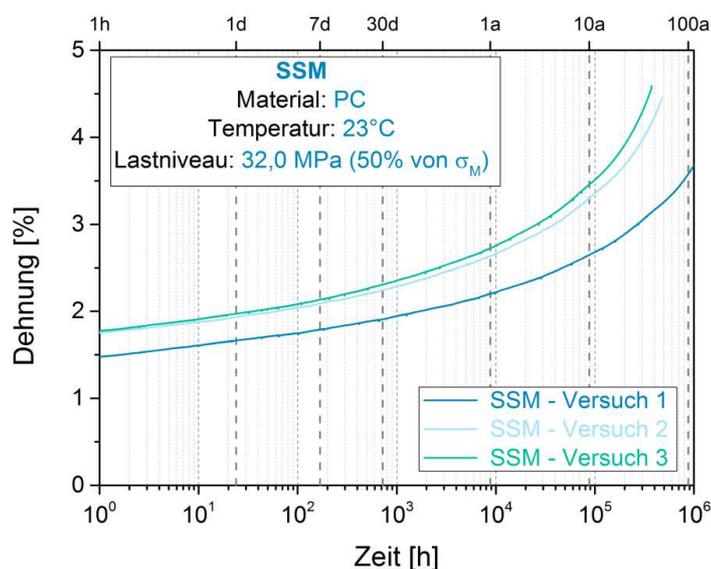


Abbildung 8-12: Reproduzierbarkeit von SSM-Kriechmasterkurven am Beispiel von Polycarbonat bei 23 °C

Ein Vergleich zwischen Masterkurven aus SIM- und SSM-Versuch wird für Polypropylen in Abbildung 8-13 dargestellt. Die Ergebnisse beider Methoden stimmen wie bei Polycarbonat bis zu einem Zeithorizont von ca. 10 Jahren gut überein. Erst für längere Zeithorizonte können wesentliche Unterschiede beobachtet werden.

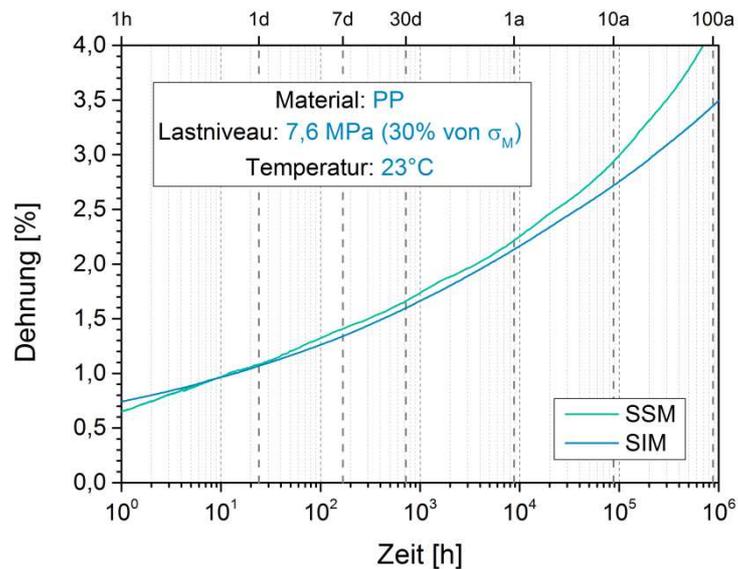


Abbildung 8-13: Vergleich zwischen Kriechmasterkurven für das Langzeit-Kriechverhalten von Polypropylen bei 23 °C, welche für dasselbe Lastniveau mittels SIM- bzw. SSM-Versuche ermittelt wurden

Anhang 5

Energiemessungen

Der zeitliche Verlauf der momentanen Leistung in der Aufheizphase ist für Langzeit-Kriechversuche mit der Totlast-Prüfapparatur in Abbildung 8-14 detailliert dargestellt. Um eine Vorspannung der Probekörper aufgrund der thermischen Längenänderung zu vermeiden, werden diese zunächst auf Zieltemperatur gebracht und erst dann eingespannt. Dafür muss die Temperierkammer erneut geöffnet werden, was dem Bereich im Grau mit abgeschalteter Apparatur entspricht. Wenn die 10 Messstellen bestückt wurden, kann die Temperierkammer geschlossen werden und wieder auf der Zieltemperatur gebracht werden.

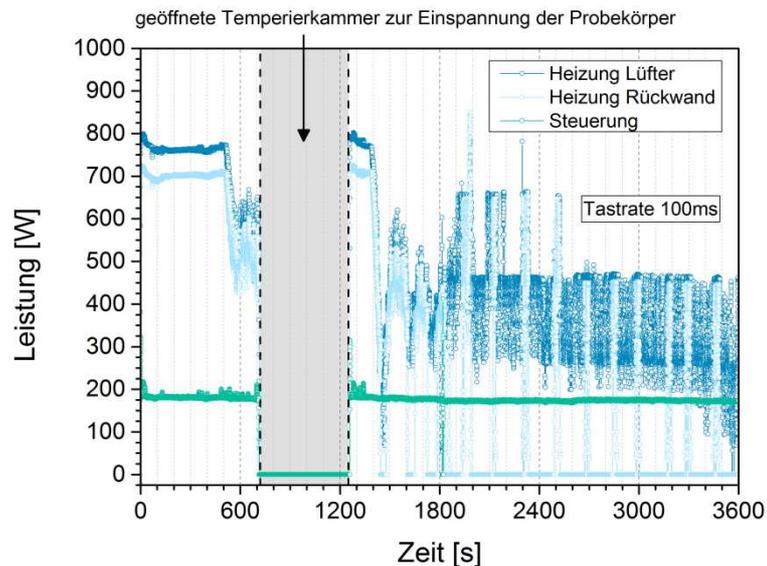


Abbildung 8-14: Detaillierte Darstellung der Aufheizphase für das Langzeit-Kriechversuch bei 60 °C

Der aufsummierte Energiebedarf ist in Abbildung 8-15 dargestellt.

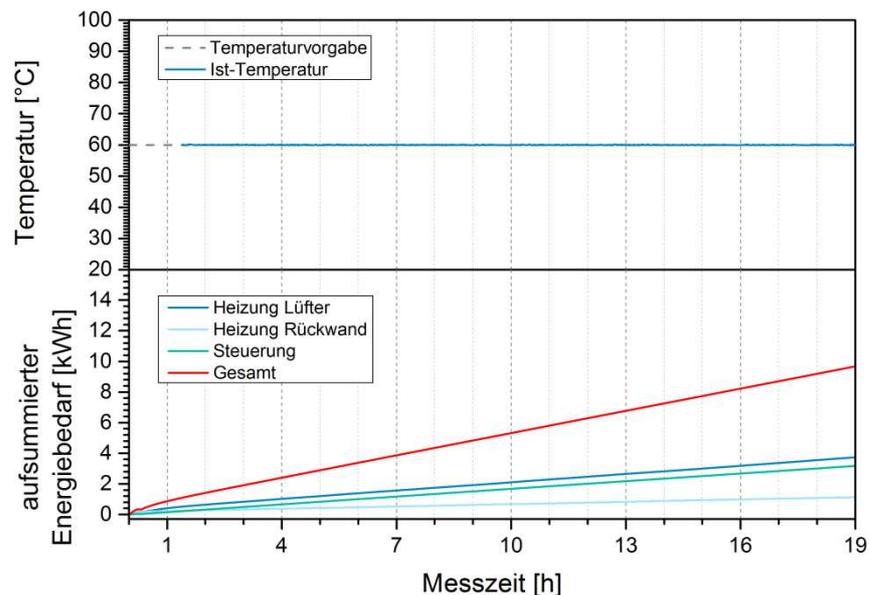


Abbildung 8-15: Aufsummiertes Energiebedarf über 19 Stunden während eines Langzeit-Kriechversuchs bei 60 °C mit einer Totlast-Kriechapparatur

Die momentane Leistung wurde über die Messzeit integriert, um den Energiebedarf in Kilowattstunden (kWh) zu ermitteln. Der Verlauf nimmt nach der ersten Phase konstant zu und kann daher auf einen kompletten Langzeit-Kriechversuch von 1.000 h + 1 h vorwärmen direkt extrapoliert werden (vgl. Abbildung 8-16). Bei dem angezeigten Gesamtbedarf wird die Leistung des Messcomputers berücksichtigt. Dadurch wird ein Gesamtenergiebedarf von ca. 485 kWh ermittelt.

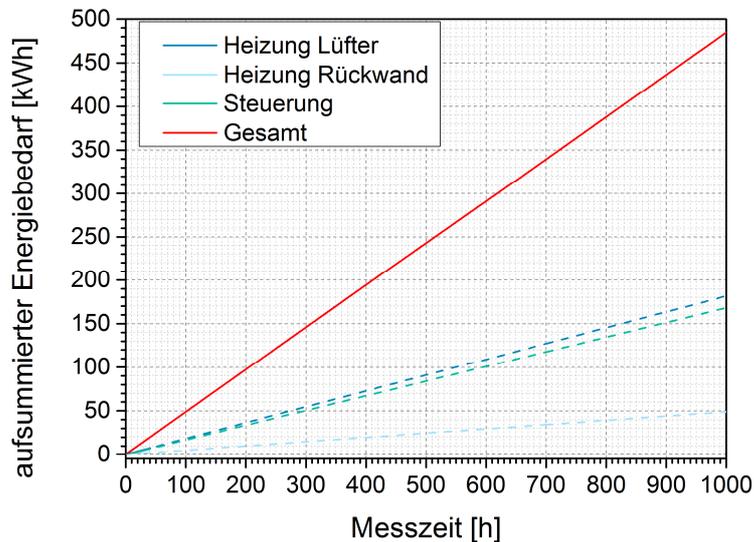


Abbildung 8-16: Extrapolation des Energiebedarfs für einen Langzeit-Kriechversuch bei 60 °C über 1000 h

Der zeitliche Verlauf in der anfänglichen Aufheizphase vor der Belastung bzw. bei der ersten Temperaturstufe ist in Abbildung 8-17 bzw. Abbildung 8-18 detailliert dargestellt.

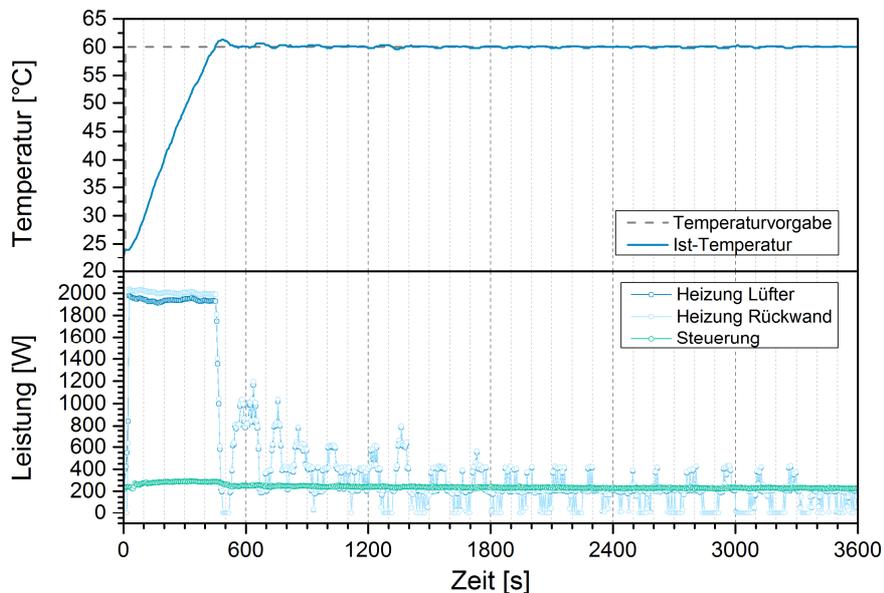


Abbildung 8-17: Detaillierte Darstellung der Aufheizphase für das SIM-Versuch bei 60 °C

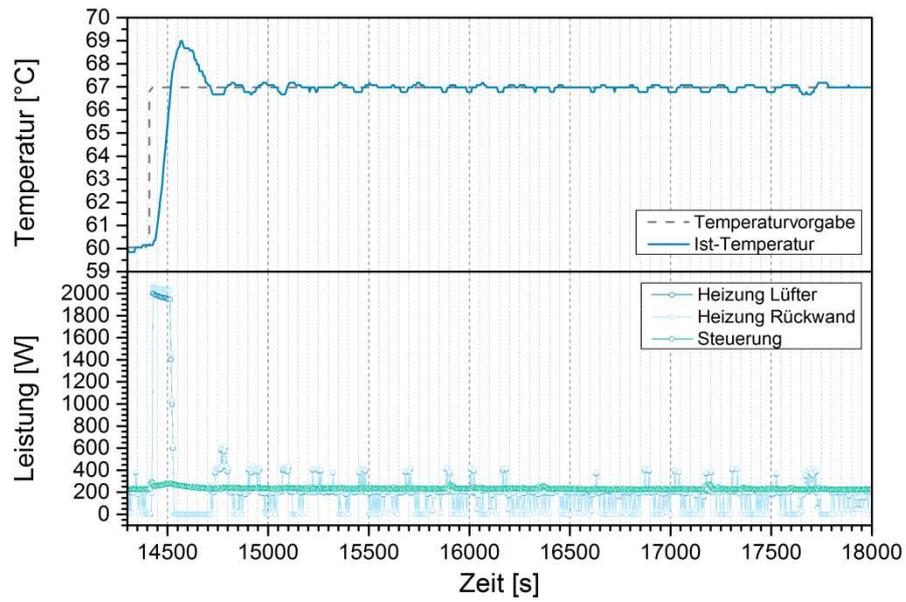


Abbildung 8-18: Detaillierte Darstellung der ersten Temperaturstufe für das SIM-Versuch bei 60 °C

Anhang 6

Optimierung der Apparatur

Die Energiemessung wurde bei SIM- und SSM-Versuchen für das Kriechverhalten bei 23 °C durchgeführt. Der zeitliche Verlauf der Leistung bei einem entsprechenden SIM-Versuch ist in Abbildung 8-19 und Abbildung 8-20 dargestellt.

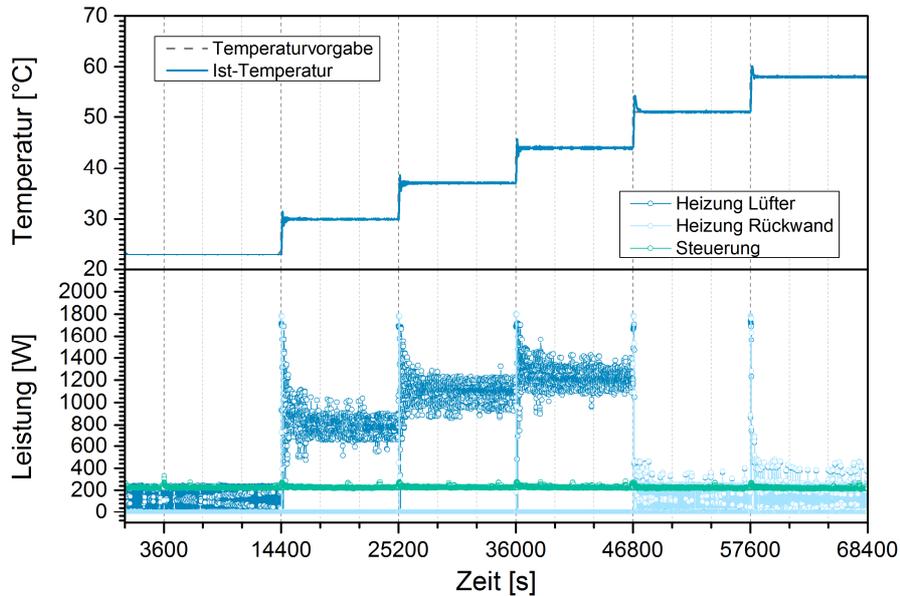


Abbildung 8-19: Energiemessung über 19 Stunden während eines SIM-Versuchs bei 23 °C mit der SIM und SSM-Kriechapparatur

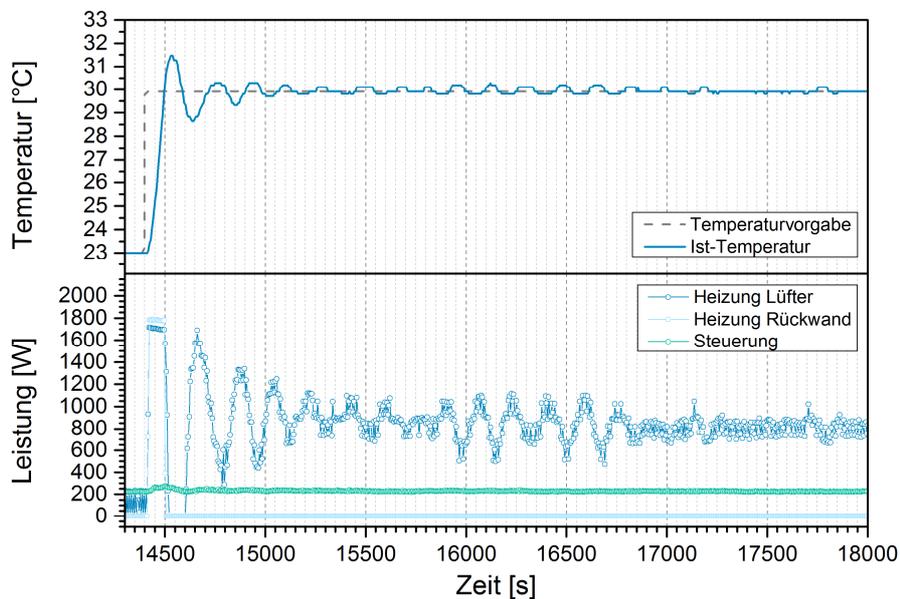


Abbildung 8-20: Detaillierte Darstellung der ersten Temperaturstufe für das SIM-Versuch bei 23 °C

Für Zieltemperaturen unterhalb von 50 °C bleibt die Zusatzheizung bis auf die Heizphase ausgeschaltet. In diesem Fall ist die Regelung der Hauptheizung nicht entsprechend eingestellt und die Heizung hat eine durchschnittliche Leistung von deutlich über 500 W (entspricht einem höheren Werte welche beide Heizungen benötigen würden um eine Temperatur von 100 °C zu halten). Dadurch wird der aufsummierte Energiebedarf

in Abbildung 8-21 deutlich größer als bei dem SIM-Versuch mit einer Starttemperatur von 60 °C, jedoch immer noch sehr viel kleiner als bei dem entsprechenden Langzeit-Versuch. Diese unerwartete Energievernichtung wurde dem Gerätehersteller mitgeteilt und die Steuerung der Temperierkammer wird dort derzeit diesbezüglich optimiert.

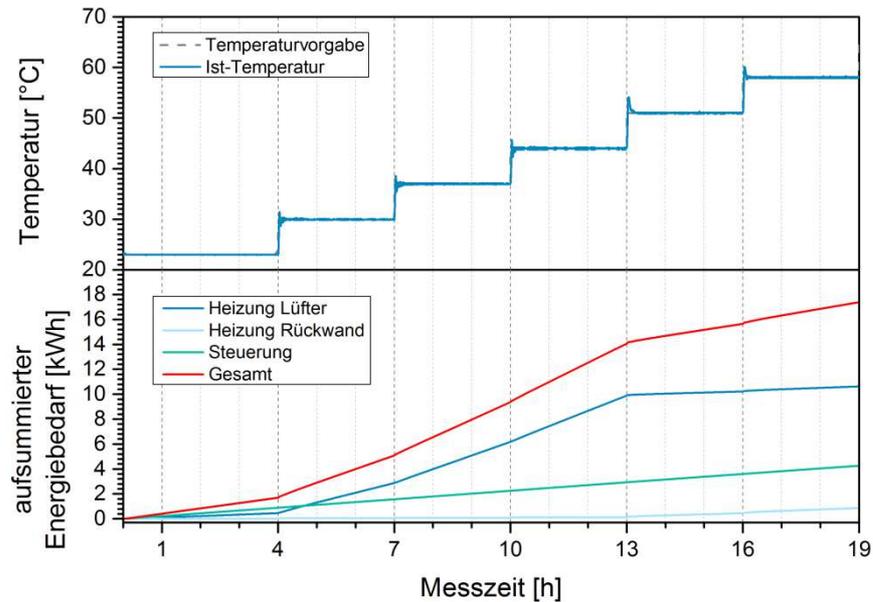


Abbildung 8-21: Aufsummierter Energiebedarf über 19 Stunden während eines SIM-Versuchs bei 23 °C

Anhang 7

Rechnungsbeispiele zur Energiebedarf

		Parameter				Aufheizen			Temperatur halten			Gesamt	
		Start-temperatur	End-temperatur	ΔT	Aufheiz-geschwindigkeit	Aufheiz-zeit	ϕ Leistung	Energie-verbrauch	Dauer	ϕ Leistung	Energie-verbrauch	Gesamt-dauer	Energie-verbrauch
		°C	°C	K	K/h	h	W	kWh	h	W	kWh	h	kWh
Langzeitmessung		23	80	57	180	0,32	1752,0	0,55	10000,68	605,8	6058,11	10001,00	6058,66
SIM	Stufe 0	23	80	57	240	0,24	4349,0	1,03	5,97	705,0	4,21	7,00	5,24
	Stufe 1	80	90	10	240	0,04	4349,0	0,18	5,82	765,0	4,45	6,00	4,63
	Stufe 2	90	99	9	240	0,04	4349,0	0,16	5,84	819,0	4,78	6,00	4,94
	Stufe 3	99	107	8	240	0,03	4349,0	0,14	5,86	867,0	5,08	6,00	5,22
	Stufe 4	107	114	7	240	0,03	4349,0	0,13	5,87	909,0	5,34	6,00	5,47
	Stufe 5	114	120	6	240	0,03	4349,0	0,11	5,89	945,0	5,57	6,00	5,68
	Stufe 6	120	125	5	240	0,02	4349,0	0,09	5,91	975,0	5,76	6,00	5,85
	Stufe 7	125	130	5	240	0,02	4349,0	0,09	5,91	1005,0	5,94	6,00	6,03
	Stufe 8	130	130	0	240	0,00	4349,0	0,00	0,00	1005,0	0,00	0,00	0,00
	Stufe 9	130	130	0	240	0,00	4349,0	0,00	0,00	1005,0	0,00	0,00	0,00
											49,00	43,06	
Bedarf (im Vergleich zu Langzeit)											0,5%	0,7%	
Ersparnis (im Vergleich zu Langzeit)											99,5%	99,3%	
SSM	Stufe 0	23	80	57	240	0,24	4349,0	1,03	5,97	705,0	4,21	7,00	5,24
	Stufe 1	80	80	0	240	0,00	4349,0	0,00	6,00	705,0	4,23	6,00	4,23
	Stufe 2	80	80	0	240	0,00	4349,0	0,00	6,00	705,0	4,23	6,00	4,23
	Stufe 3	80	80	0	240	0,00	4349,0	0,00	6,00	705,0	4,23	6,00	4,23
	Stufe 4	80	80	0	240	0,00	4349,0	0,00	6,00	705,0	4,23	6,00	4,23
	Stufe 5	80	80	0	240	0,00	4349,0	0,00	6,00	705,0	4,23	6,00	4,23
	Stufe 6	80	80	0	240	0,00	4349,0	0,00	6,00	705,0	4,23	6,00	4,23
	Stufe 7	80	80	0	240	0,00	4349,0	0,00	0,00	705,0	0,00	0,00	0,00
	Stufe 8	80	80	0	240	0,00	4349,0	0,00	0,00	705,0	0,00	0,00	0,00
	Stufe 9	80	80	0	240	0,00	4349,0	0,00	0,00	705,0	0,00	0,00	0,00
											43,00	30,62	
Bedarf (im Vergleich zu SIM)											87,8%	71,1%	
Ersparnis (im Vergleich zu SIM)											12,2%	28,9%	
		Parameter				Aufheizen			Temperatur halten			Gesamt	
		Start-temperatur	End-temperatur	ΔT	Aufheiz-geschwindigkeit	Aufheiz-zeit	ϕ Leistung	Energie-verbrauch	Dauer	ϕ Leistung	Energie-verbrauch	Gesamt-dauer	Energie-verbrauch
		°C	°C	K	K/h	h	W	kWh	h	W	kWh	h	kWh
Langzeitmessung		23	23	0	180	0,00	1752,0	0,00	10001,00	290,1	2901,06	10001,00	2901,06
SIM	Stufe 0	23	23	0	240	0,00	4349,0	0,00	7,00	363,0	2,54	7,00	2,54
	Stufe 1	23	33	10	240	0,04	4349,0	0,18	5,82	423,0	2,46	6,00	2,64
	Stufe 2	33	42	9	240	0,04	4349,0	0,16	5,84	477,0	2,78	6,00	2,95
	Stufe 3	42	50	8	240	0,03	4349,0	0,14	5,86	525,0	3,07	6,00	3,22
	Stufe 4	50	57	7	240	0,03	4349,0	0,13	5,87	567,0	3,33	6,00	3,46
	Stufe 5	57	63	6	240	0,03	4349,0	0,11	5,89	603,0	3,55	6,00	3,66
	Stufe 6	63	68	5	240	0,02	4349,0	0,09	5,91	633,0	3,74	6,00	3,83
	Stufe 7	68	73	5	240	0,02	4349,0	0,09	5,91	663,0	3,92	6,00	4,01
	Stufe 8	73	78	5	240	0,02	4349,0	0,09	5,91	693,0	4,10	6,00	4,19
	Stufe 9	78	83	5	240	0,02	4349,0	0,09	5,91	723,0	4,27	6,00	4,36
											61,00	34,86	
Bedarf (im Vergleich zu Langzeit)											0,6%	1,2%	
Ersparnis (im Vergleich zu Langzeit)											99,4%	98,8%	
SSM	Stufe 0	23	23	0	240	0,00	4349,0	0,00	7,00	363,0	2,54	7,00	2,54
	Stufe 1	23	23	0	240	0,00	4349,0	0,00	6,00	363,0	2,18	6,00	2,18
	Stufe 2	23	23	0	240	0,00	4349,0	0,00	6,00	363,0	2,18	6,00	2,18
	Stufe 3	23	23	0	240	0,00	4349,0	0,00	6,00	363,0	2,18	6,00	2,18
	Stufe 4	23	23	0	240	0,00	4349,0	0,00	6,00	363,0	2,18	6,00	2,18
	Stufe 5	23	23	0	240	0,00	4349,0	0,00	6,00	363,0	2,18	6,00	2,18
	Stufe 6	23	23	0	240	0,00	4349,0	0,00	6,00	363,0	2,18	6,00	2,18
	Stufe 7	23	23	0	240	0,00	4349,0	0,00	6,00	363,0	2,18	6,00	2,18
	Stufe 8	23	23	0	240	0,00	4349,0	0,00	6,00	363,0	2,18	6,00	2,18
	Stufe 9	23	23	0	240	0,00	4349,0	0,00	0,00	363,0	0,00	0,00	0,00
											55,00	19,97	
Bedarf (im Vergleich zu SIM)											90,2%	57,3%	
Ersparnis (im Vergleich zu SIM)											9,8%	42,7%	

Tabelle 8-1: Berechnung der Energiebedarfe bei 80 °C bzw. 23 °C