

# **Untersuchung und Optimierung der Barriereigenschaften von Polyolefinen gegen die Permeation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen**

Dissertation

von

**Katrin Berger**

verfasst am

**Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe**

an der **Montanuniversität Leoben**

im Rahmen eines Forschungsprojektes der

**Polymer Competence Center Leoben GmbH**



**Betreuung: Ass.-Prof. Dr. Gisbert Rieß, Univ.-Prof. Dr. Wolfgang Kern**

Leoben, September 2016

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

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

## **AFFIDAVIT**

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

---

Datum

---

Unterschrift

## Danksagung

Die vorliegende *Dissertation* wurde im COMET-Projekt „*Mehrschichtpolymersysteme mit verbesserten Barriereigenschaften für Ölfeldapplikationen*“ (Projekt-Nr.: V-1.04) an der Polymer Competence Center Leoben GmbH im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms COMET des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie und des Bundesministeriums für Wirtschaft, Familie und Jugend unter Beteiligung der *Montanuniversität Leoben* und *OMV Exploration & Production GmbH* erstellt und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark, Niederösterreich und Oberösterreich gefördert.

Bei der Erstellung und Verwirklichung meiner Doktorarbeit haben viele Personen tatkräftig mitgewirkt. Ich möchte mich daher besonders bei jenen bedanken, die im Rahmen dieser Arbeit an meiner Seite standen. Danke an...

... Wolfgang Kern. Danke Wolfgang für deine wertvollen Anregungen während der Begleitung meiner Dissertation. Du bist mir im Laufe der letzten Jahre bei Problemen mit vielen guten Ratschlägen zur Seite gestanden!

... Gisbert Rieß. Danke „Lieblingschef“ für deine Unterstützung und dein offenes Ohr bei Schwierigkeiten und Hindernissen während des Projektes. Danke für deine unendliche Geduld bei der Erörterung von zahlreichen Problemen bei unseren Messmethoden, Messgeräten, etc. Ich habe in dieser herzlichen Arbeitsatmosphäre sehr viel lernen können!

... Gerald Zehethofer und an die OMV-Mitarbeiter. Ich danke euch für die Organisation, Betreuung und die Unterstützung bei meinen Aufenthalten in Gänserndorf, sowie bei den durchgeführten Feldmessungen.

... meine Kollegen am PCCL und am Lehrstuhl. Ich danke euch für die fachliche und persönliche Unterstützung. Ich habe mich bei euch immer sehr wohl gefühlt!

... Hanne und Bernd. Danke euch für die Hilfestellung im Bereich der Kunststoffverarbeitung, sowie für die große Unterstützung und eure Anregungen, durch die meine Arbeit kontinuierlich verbessert werden konnte. Den Titel „Kunststoffverarbeiterin ehrenhalber“ habe ich mir nur durch euer Engagement verdienen können!

... Christian, Eric und an meine studentischen Mitarbeiter. Ich danke euch für eure tatkräftige Unterstützung bei allen anfallenden Laborarbeiten. Ihr habt maßgeblich dazu beigetragen, dass meine Dissertation nun in dieser Form vorliegt. Ohne euch würde ich noch immer im Labor stehen und meine zahlreichen Proben auswiegen ...

... meine Bürokollegen: Rebecca, Andrea, Baris, Wolfgang und Natascha. Ich danke euch, dass ich immer auf euch zählen konnte und ihr mir mit viel Geduld, Interesse und Hilfsbereitschaft zur Seite gestanden seid. Danke für eure Freundschaft und die unvergessliche Zeit in Leoben!

... meine Freunde: Ich danke euch für eure Ermutigungen und für eure Zeit. Ihr gebt mir das Gefühl, stets ein offenes Ohr und (immer) eine Lösung für meine Probleme zu haben!

... meinen Freund und meine Familie. Danke euch für eure Liebe und den starken emotionalen Rückhalt. Ohne euch hätte ich es nie soweit geschafft!

## Kurzfassung

In industriellen Applikationen gewinnen Transportleitungen aus polymeren Materialien stark an Bedeutung. Vor allem im Bereich der Erdölförderung zeigen Kunststoffrohre Vorteile auf Grund des Schutzes vor Korrosion und Abrieb, dem günstigen Verhältnis von mechanischer Festigkeit zum Materialgewicht und den geringeren Lebenszykluskosten. Ein wesentlicher Gesichtspunkt bei der Verwendung von Rohrleitungen aus Polyolefinen in der Erdölindustrie ist die erforderliche Barrierewirkung gegen die Permeation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen. In der vorliegenden Arbeit werden die Einflussfaktoren auf den Permeationsprozess dieser flüchtigen organischen Verbindungen untersucht. Dabei zeigt sich, dass die Permeationsgeschwindigkeit sehr stark von der Struktur und Größe der permeierenden Substanz, der Konzentration und der Temperatur abhängt. Über eine neu entwickelte Messmethode kann die Permeation einzelner Kohlenwasserstoffe in Gemischen effektiv untersucht werden. Im Vergleich zu herkömmlichen gravimetrischen Methoden wird die Permeation der aromatischen und aliphatischen Substanzen mittels gaschromatographischen Methoden bestimmt. Durch den Aufbau eines Permeationsprüfstands wird die Permeation der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe und ihre Anreicherung im Wasser geprüft. Über diese Permeationsuntersuchungen unter Feldbedingungen kann deutlich eine Überschreitung der behördlich festgesetzten Konzentration von Kohlenwasserstoffen in Wasser durch Permeation festgestellt werden. Für einen möglichen Einsatz von Polyethylenrohren in der Erdölindustrie ist daher eine Modifizierung des Materials notwendig. Über die Vernetzung des Polymers (mittels chemischer Vernetzung mit Organosilanen bzw. mit Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen) kann dabei eine Reduktion der Permeation von linearen Alkanen erreicht werden.

## Abstract

The importance of polymeric transportation systems has been steadily increasing over the past years. Polymer pipes offer distinct advantages over metal transportation lines regarding corrosion and abrasion resistance, beneficial mechanical strength to weight ratio, and lower life cycle costs. One particular aspect of polymer pipes in onshore oilfield applications is the requirement of a high permeation resistance against low-molecular-weight hydrocarbons. The present work reports experiments on influencing factors on the permeation process of aromatic and aliphatic substances. The permeation rate mainly depends on the structure and size of the permeant, the concentration of the substances and the temperature. A new measuring method has been developed to investigate the permeation of individual hydrocarbons which are components of crude oil. The permeation of the low-molecular-weight hydrocarbons has been evaluated using conventional testing methods (gravimetric analyses) and has been compared to a newly developed measuring system using gas chromatographic detection techniques. Further on, the accumulation of the volatile organic substances in water has been studied with a developed experimental set-up. Governmental limits regarding the hydrocarbon concentration in potable water have been exceeded by a greater margin due to the permeation of the low molecular weight substances. As a consequence, a modification of the polyolefin is required to use polyethylene pipes in oilfield applications. By means of cross-linking of the polymeric material (by chemical cross-linking with organosilanes or irradiation with high-energy electrons) the barrier properties of polyethylene have been increased and a reduction of the permeation of linear alkanes has been achieved.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretischer Hintergrund</b>	<b>4</b>
2.1	Permeation in verschiedenen Anwendungen	4
2.2	Gastransport durch Polymere	9
2.2.1	Effusion und Permeation	9
2.2.2	Lösungs-Diffusions-Modell und Poren-Fluss-Modell	11
2.3	Einflussfaktoren auf die Permeation	16
2.4	Untersuchung von Permeationsprozessen	20
2.4.1	Labormethoden	20
2.4.2	Empirische und semi-empirische Methoden	23
2.5	Der Werkstoff Polyethylen	26
2.5.1	Vernetzung von Polyethylen	27
2.5.1.1	Vernetzung über physikalische Methoden	27
2.5.1.2	Vernetzung über chemische Methoden	30
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>35</b>
3.1	Materialien und Chemikalien	35
3.2	Messmethoden und -parameter	40
3.2.1	Gaschromatographische Permeationsuntersuchungen	40
3.2.2	Infrarotspektroskopie – abgeschwächte Totalreflexion (IR-ATR)	42
3.2.3	Thermogravimetrische Analysen (TGA)	43
3.2.4	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	43
3.2.5	Rheologische Untersuchungen	44
3.2.6	Quellversuche	44
3.3	Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung	46
3.3.1	Gravimetrische Permeationsversuche von Polyolefinrohren	46

3.3.2	Permeationsuntersuchungen an Polyolefinrohren mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie .....	51
3.3.3	Permeationsprüfstand .....	59
3.3.4	Permeationssimulationen von Kohlenwasserstoffen durch Polyethylenrohre.....	62
3.3.5	Herstellung und Vernetzung von Polyethylenfolien .....	63
3.3.5.1	Herstellung der LDPE-Folien .....	63
3.3.5.2	Vernetzung der LDPE-Folien durch Bestrahlung .....	64
3.3.5.3	Herstellung der organosilanvernetzten LDPE-Folien.....	65
3.3.6	Gravimetrische Permeationsversuche mit vernetzten LDPE-Folien .....	65
<b>4</b>	<b><i>Ergebnisse und Diskussion</i></b> .....	<b>67</b>
<b>4.1</b>	<b>Untersuchung von Einflussfaktoren auf den Permeationsprozess von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen .....</b>	<b>67</b>
4.1.1	Einfluss von Molekülgröße und -struktur.....	69
4.1.2	Einfluss der Temperatur .....	76
4.1.3	Einfluss der Konzentration .....	79
4.1.4	Einfluss der Materialdicke .....	85
4.1.5	Zusammenfassung.....	86
<b>4.2</b>	<b>Entwicklung einer Messmethodik zur Untersuchung der Permeation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen .....</b>	<b>88</b>
4.2.1	Zusammenfassung.....	98
<b>4.3</b>	<b>Entwicklung eines Permeationsprüfstands .....</b>	<b>99</b>
4.3.1	Entwicklung einer Messmethode zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen im Wasser .....	100
4.3.2	Simulation des Permeationsprozesses und der Akkumulation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen .....	103
4.3.3	Zusammenfassung.....	114
<b>4.4</b>	<b>Vernetzung von Polyethylen zur Erhöhung der Barrierewirkung.....</b>	<b>116</b>
4.4.1	Vernetzung über physikalische Methoden.....	117
4.4.1.1	Charakterisierung der vernetzten Polyethylenfolien .....	118
4.4.1.2	Strukturuntersuchungen mittels (FT)IR-ATR .....	126



4.4.1.3	Charakterisierung der Barriereigenschaften .....	129
4.4.2	Vernetzung über chemische Methoden.....	133
4.4.2.1	Charakterisierung der organosilanvernetzten Polyethylenfolien.....	135
4.4.2.2	Charakterisierung der thermischen Eigenschaften .....	140
4.4.2.3	Strukturuntersuchungen mittels (FT)IR-ATR .....	144
4.4.2.4	Charakterisierung der Barriereigenschaften .....	146
4.4.3	Zusammenfassung.....	148
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>150</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>155</b>
<b>7</b>	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>171</b>
<b>8</b>	<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>175</b>
<b>9</b>	<b>Lebenslauf .....</b>	<b>177</b>

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Im letzten Jahrhundert gewannen Polymerrohrsysteme weltweit stark an Bedeutung. Rohrsysteme aus polymeren Materialien werden somit heutzutage nicht nur für den Gas- und Wassertransport genutzt, sondern finden auch in anderen industriellen Applikationen als Transportsysteme für Flüssigkeiten Anwendung.<sup>1</sup> Die wesentlichen Vorteile gegenüber den gebräuchlichen Stahlrohren ergeben sich durch den Schutz vor Korrosion und Abnutzung, das günstige Verhältnis von mechanischer Festigkeit zum Materialgewicht sowie den geringeren Lebenszykluskosten.<sup>2</sup> Ein Großteil der aus Stahl gefertigten Rohrsysteme in der Erdölbranche verursacht hohe Kosten durch Undichtheiten in Folge von Korrosionsprozessen.<sup>3,4,5</sup>

Mit fortschreitender Produktion in Öl- und Gasfeldern steigt die Neigung zu erhöhter Korrosivität der Flüssigkeiten im Ölfeld und das Rohrmaterial wird dadurch geschädigt. Daher spielen nichtmetallische Rohre eine wichtige Rolle in der Reparatur, der Wiederherstellung und dem Austausch von korrodierten Rohrleitungen. Bei den geförderten Substanzen handelt es sich vorwiegend um Erdöl bzw. Rohöl, welches als eine Mischung aus Öl, Gasen (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S), Wasser und Sand sowie Injektionswasser gefördert wird. Letzteres wird zur Förderung des Ölflusses sowie zur Abtrennung von Öl und Gestein genutzt. Die korrosiven Eigenschaften dieser Flüssigkeiten, in Verbindung mit Temperaturen im Einsatzbereich von -40°C bis +130°C, stellen eine wesentliche Herausforderung an das Material dar. Gefordert sind daher verbesserte Materialkombinationen und Technologien um diese Anforderungen zu erfüllen und dabei in einem angemessenen Kostenrahmen zu agieren.<sup>6</sup> Polymere und Composite zeigen durch die fehlende galvanische Korrosion und die Unempfindlichkeit gegenüber Materialschädigungen durch H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> und Wasser deutliche Vorteile gegenüber gebräuchliche Materialien.<sup>1,2</sup> Sie sind jedoch nicht immun gegen umweltbedingte Einflüsse.<sup>6</sup>

Ein wesentlicher Gesichtspunkt in Ölfeldanwendungen ist die Notwendigkeit einer Barrierewirkung der eingesetzten Materialien gegen die Permeation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen.<sup>7</sup> Gaspermeation kann die Leistung und die Lebensdauer von polymeren Materialien deutlich beeinflussen. Die Wirkung auf die Alterung des Polymers durch Permeation muss dabei berücksichtigt werden. Verkompliziert wird die Materialauswahl noch durch die Variation der Gaspermeation bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen.<sup>8</sup>

Das besorgniserregende, absichtliche oder versehentliche, Eindringen einer Vielzahl von toxischen Chemikalien in die Umwelt, ruft mittlerweile ein wachsendes öffentliches Bewusstsein dieser Probleme hervor. Kohlenwasserstoffe als Erdölbestandteile sind ein Beispiel dieser schädlichen Substanzen, welche regelmäßig in großen Mengen über verschiedene Wege (Produktionsprozesse, Transport und Lagerung von Erdöl) in die Umwelt gelangen. Diese Aktivitäten bergen auch das unvermeidliche Risiko von unabsichtlichem Ausrinnen der Substanzen, welches nur vermindert aber nicht vollständig verhindert werden kann. In den letzten Jahren nahmen Undichtigkeiten von unterirdischen Kraftstofftanks, vorwiegend an Tankstellen und von Rohrleitungen, ein besorgniserregendes Ausmaß an.<sup>9</sup>

Es gibt Anzeichen, dass in aquatischen und terrestrischen Umgebungen Mikroorganismen einen biologischen Abbau verschiedener Abfallstoffe, inklusive Kohlenwasserstoffe aus Erdölprodukten, bewirken können.<sup>10,11</sup> Kohlenwasserstoff zersetzende Bakterien sind weitverbreitet im Süßwasser, im Meerwasser und in terrestrischer Umgebung.<sup>12</sup> Aus den verschiedenen Anteilen des Erdöls sind n-Alkane mit mittlerer Kettenlänge (C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>) die bevorzugten Fraktionen für Bakterien und werden am schnellsten abgebaut.<sup>13</sup> Die flüchtigen organischen Substanzen mit kürzeren Kettenlängen sind hingegen toxischer.<sup>14</sup> Für einen mikrobiellen Abbau von Öl sind diverse Voraussetzungen zu erfüllen. Dazu zählen eine physiologisch ausgewogene Mineralsalzlösung, die Anwesenheit einer Stickstoffquelle (wie z.B. Ammonium oder Nitraten) sowie frei verfügbarer Sauerstoff.<sup>15</sup> Der Abbau der Kohlenwasserstoffe ist jedoch unter natürlichen Bedingungen nicht sehr effizient. Ein Grund dafür ist die eher niedrige Temperatur des Grundwassers. Die optimale Temperatur für die biologische Degradation von Kohlenwasserstoffen im Boden liegt zwischen 25°C und 35°C, jedoch weist Grundwasser unter der Erdoberfläche eine Temperatur von etwa 10°C auf. Bei diesen Bedingungen läuft die Aktivität des biologischen Abbaus verzögert ab und die Erdölprodukte können noch für mindestens zwei Jahre (bis hin zu 70 Jahre) im Boden nachgewiesen werden. Es ist offensichtlich, dass Kohlenwasserstoffe aus Erdölprodukten in keinem angemessenen Zeitrahmen über Mikroorganismen natürlich abgebaut werden können.<sup>16</sup> Die Verantwortung besteht daher darin, ein Eindringen von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen in die Umwelt durch Permeation oder über andere Wege zu verhindern.

Die hervorgerufenen Probleme beim Einsatz von Stahlrohren in der Erdölbranche sollen durch den Einsatz von Kunststoffrohren verhindert werden. Ausschlaggebend für den Einbau von polymeren Materialien ist jedoch das Wissen um eine mögliche Permeation von kurzkettigen

Kohlenwasserstoffen durch das Rohrmaterial und deren Einfluss auf die Umwelt. Die vorliegende Arbeit befasst sich daher mit der Betrachtung und der Untersuchung von Permeationsprozessen von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen durch Polyolefine.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Permeation von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen durch unterschiedliche Rohrmaterialien untersucht, um die Auswirkung dieser Migrationsproblematik abschätzen zu können. Für diese Betrachtungen werden wesentliche Einflussparameter auf den Permeationsprozess evaluiert und in Experimenten variiert, um eine Auswahl von geeigneten Barrierematerialien treffen zu können.

Diese Studie beschäftigt sich in weiterer Folge mit der Entwicklung eines geeigneten Messsystems für die Permeation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen für bestehende Transportleitungen von ölhaltigen Flüssigkeiten. In der Literatur finden sich vergleichsweise wenige Daten zur Permeation von Kohlenwasserstoffen und es wird auch keine zufriedenstellende Messmöglichkeit für Rohrsysteme in Feldanwendungen geboten.

Des Weiteren wird in dieser Arbeit ein Fokus auf die bestehende Umweltproblematik durch das Eindringen von Kohlenwasserstoffen in Boden und Grundwasser gelegt. Zur Untersuchung der Permeation von flüchtigen organischen Substanzen wurde ein Permeationsprüfstand entwickelt, um die Akkumulation der Kohlenwasserstoffe im Grundwasser nachzustellen und hinreichend zu untersuchen. Unterstützt wurden die Permeationsmessungen von Simulationen, die mit Hilfe des Fraunhofer Institutes für Verfahrenstechnik und Verpackung (Freising, Deutschland) durchgeführt wurden.

Der letzte Teil der Untersuchungen beschäftigt sich mit der Materialentwicklung von geeigneten Barrierematerialien gegen die Permeation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen. Dabei werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Polyolefinen durch Vernetzung verändert, um eine Permeation der organischen Substanzen zu vermindern.

## 2 Theoretischer Hintergrund

In diesem Teil der Arbeit soll der theoretische Hintergrund zum Thema Permeation beleuchtet werden. Es werden außerdem der Werkstoff Polyethylen und dessen Charakteristika näher betrachtet.

### 2.1 Permeation in verschiedenen Anwendungen

Die erste wissenschaftliche Erwähnung zu Permeationsprozessen von Wasser wurde vom Physiker Abbé Jean-Antoine Nollet (1700-1770) aufgezeichnet. Nollet verschloss einen Weinbehälter mit einer Schweinsblase und lagerte den befüllten Behälter unter Wasser. Nach einer Weile konnte er eine Wölbung der Blase nach außen feststellen. Nollet führte das Experiment auch in umgekehrter Ausführung durch. Er füllte den Behälter mit Wasser und lagerte diesen in Wein. Resultierend aus diesem Versuch konnte der Physiker ein Schrumpfen der Blase nach innen verfolgen. Diese Experimente lieferten ihm den Beweis für die Wasserpermeation durch die Schweinsblase von einem Bereich mit hoher Konzentration zu einem Bereich mit niedriger Wasserkonzentration.<sup>17</sup>

Die ersten Untersuchungen zur Gaspermeation wurden von Thomas Graham (1829) durchgeführt. Graham beobachtete den Volumenverlust einer feuchten Schweinsblase gefüllt mit Kohlendioxid.<sup>18</sup>

Erst 1866 stellte Thomas Graham die erste Theorie für Gaspermeation durch polymere Materialien auf. Er postulierte einen Lösungs-Diffusion-Prozess, wobei der Permeationsprozess von gasförmigen Molekülen über einen Lösungsprozess des Penetranten, gefolgt von der Transmission der gelösten Substanz durch die Membran beschrieben wurde.<sup>17</sup>

Folgende wichtige Beobachtungen wurden von Graham zu jener Zeit postuliert:<sup>19</sup>

- Permeation ist unabhängig vom Druck
- Eine Zunahme der Temperatur führt zu einer Abnahme der Löslichkeit des Penetranten, wobei die Membran durchlässiger wird
- Anhaltende Exposition bei erhöhter Temperatur beeinflusst die Aufnahmefähigkeit der Membran

- Unterschiede in der Permeabilität können für Anwendungen von Gastrennungen ausgenutzt werden
- Variationen der Membrandicke verändern die Permeationsrate, aber nicht die Trenncharakteristika des Polymers bzw. der Membran

Die Permeation von kleinen Molekülen durch polymere Materialien hat vor allem in den letzten Jahren ein grundlegendes Interesse von Polymerwissenschaftlern in verschiedenen Forschungsbereichen geweckt und wurde daher intensiv untersucht.<sup>20-24</sup> In vielen Bereichen der Industrie spielt die Gasdichtheit von Polymerwerkstoffen eine große Rolle. Von besonderer Bedeutung sind dabei die Dichtigkeit von Folien und Flaschen in der Verpackungsindustrie, die langjährige Dichtheit von Tanks aus polymeren Materialien in der Automobilindustrie und die Gewährleistung der Undurchlässigkeit von Kunststoffleitungen in der Gasindustrie.<sup>24</sup>

### **Permeation bei Verpackungsmaterialien**

Fortschritte in der Lebensmittelaufbereitung und –verpackung spielen eine wichtige Rolle in der Lebensmittelsicherheit. Verpackungen halten die Vorteile der Lebensmittelaufbereitung nach den Prozessschritten aufrecht und ermöglichen den sicheren Transport von Nahrungsmitteln über weite Distanzen ohne Einbußen der Bekömmlichkeit. Die wesentliche Rolle von Lebensmittelverpackungen liegt im Schutz der Nahrungsmittel.<sup>25,26</sup> Damit sollen Einflüsse und Schäden von außen zum Schutz des Essens verhindert werden. Außerdem werden Konsumenten über Inhaltsstoffe und Nährwertangaben auf der Verpackung informiert.<sup>25,27</sup> Ziel der Lebensmittelverpackungen ist es daher, Nahrung kosteneffektiv zu erhalten und Lebensmittelsicherheit zu garantieren sowie Umwelteinwirkungen zu minimieren. Verpackungen können den Lebensmittelverfall hinauszögern, die vorteilhaften Effekte der Verarbeitung bewahren, die Haltbarkeitsdauer verlängern und die Qualität und Sicherheit des Lebensmittels aufrechterhalten. Die Materialien sollen einen Schutz vor drei wichtigen Klassen an externen Einflüssen bieten: chemische, biologische und physikalische Beeinflussungen.<sup>25</sup> Der Schutz vor chemischen Einflüssen minimiert Änderungen der Lebensmittelzusammensetzung, hervorgerufen durch Umwelteinflüsse wie der Belastung durch Gase (meist Sauerstoff), Feuchtigkeit oder Licht (sichtbares Licht, Infrarot-Licht oder UV-Licht). Verpackungen sollen daher eine unerwünschte Gasdiffusion verhindern. Die eingestellte Gasatmosphäre soll außerdem in der Verpackung aufrechterhalten werden. Bei oxidationsempfindlichen Lebensmitteln ist eine Reduktion des Sauerstoffeintrags notwendig. Bei respirierenden Produkten (wie z.B. Salat) wird eine Erhöhung der Sauerstoffpermeabilität angestrebt.

Durch die Anwendung von geeigneten Verpackungsmaterialien soll somit die Haltbarkeit der Lebensmittel erreicht werden.<sup>28</sup> Viele verschiedene Verpackungsmaterialien können als Barrieren eingesetzt werden, jedoch können Polymermaterialien neben den breiten Barriereigenschaften erhöhte Permeationsdurchlässigkeit (im Vergleich zu Glas oder Metall) aufweisen.<sup>25</sup> Die Auswahl des Verpackungsmaterials wird daher über die Gasdurchlässigkeit festgelegt.<sup>28</sup>

### **Permeation bei medizinischen Produkten**

Mehr als die Hälfte aller weltweit hergestellten Medizinprodukte (Augenlinsen, Intubationsschläuche, Einwegspritzen, Kanülen, ...) bestehen aus Kunststoff.<sup>29</sup> Fehlerhafte Arzneimittelverpackungen oder medizintechnischen Produkte können immense Folgen nach sich ziehen. So können beispielsweise toxische Weichmacher von der Verpackung in den Wirkstoff migrieren und dadurch den Patienten Schaden zufügen. Auch die Adsorption oder Absorption von Wirk- und Hilfsstoffen in das Primärpackmittel kann folgeschwer sein. Durch Permeation können außerdem Gase in das Packmittel diffundieren und dadurch die Stabilität der Inhaltsstoffe verändern und damit die Wirkung eines Arzneistoffes verändern.<sup>30,31</sup> Der Schutz des Füllgutes vor Umwelteinflüssen steht daher im Vordergrund. Im Allgemeinen werden in der Pharmazie Kunststoffmaterialien als Primärpacksysteme eingesetzt. Diese sind nicht vollständig dicht gegenüber Luftfeuchtigkeit, Sauerstoff und anderen Gasen. Das Ausmaß der Permeation dieser Umweltfaktoren stellt daher ein wesentliches Qualitätsmerkmal dar. Insbesondere Wasserdampf ruft im Arzneimittelbereich Probleme hervor.<sup>31,32</sup> So kann eindringende Feuchtigkeit zu einer Qualitätsminderung (z.B. durch Wirkstoffzersetzung, Verlängerung der Zerfallszeit und Verzögerung der Wirkstofffreisetzung) des Füllgutes führen. Die Bestimmung der Permeation bei Pillenblistern erfolgt in der Regel über gravimetrische Methoden. Dabei wird ein Blister mit hygroskopischen Füllstoff bei genormten Klimabedingungen ausgelagert und die Gewichtszunahme bestimmt. Während bei festen Arzneiformen die Wasserdampfdurchlässigkeit möglichst niedrig sein sollte, um die Luftfeuchte im Füllgut zu begrenzen, spielt bei flüssigen Arzneiformen die Verdunstung (z.B. von Wasser) eine wichtige Rolle. Durch entsprechenden Flüssigkeitsverlust wird der Wirkstoff aufkonzentriert und liegt damit über der spezifizierten Obergrenze. Zudem spielt die Diffusion von Kohlendioxid durch das Packmaterial vor allem bei Infusionsbeutel eine wichtige Rolle. Durch die Gasdiffusion wird die Zusammensetzung und damit auch der pH-Wert von Infusionslösungen verändert und sie können daher nicht über längere Zeit gelagert werden.<sup>33</sup> Primärpackmittel für pharmazeutische Produkte müssen daher mit großer Sorgfalt entwickelt werden um den Inhalt über die Laufzeit des Präparates vor Umwelteinflüssen zu schützen.<sup>31</sup>

### **Permeation bei Treibstofftanks**

Dichtungen und Dichtungsringe, Rohre, sowie Treibstofftanks werden weitgehend aus Kunststoffen und Elastomeren hergestellt. Diese Materialien sind anfällig für oxidative und mikrobielle Angriffe von organischen Medien. Zudem kommen Bedenken über die Kompatibilität von Treibstofftanks mit „neuen“ biologischen Treibstoffen auf.<sup>34</sup>

Treibstofftanks im Automobilbereich werden auf Grund des geringen Gewichts, der langen Einsatzmöglichkeit und der gewährleisteten Kapazität aus Kunststoffen gefertigt. Jedoch zeigen Treibstofftanks aus Kunststoff nachteilige Permeationseigenschaften.<sup>35</sup> Zur Verringerung der Permeation von gasförmigen Treibstoffbestandteilen wird das Basismaterial Polyethylen (HDPE) mit einer Barrierschicht aus Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer eingesetzt.<sup>35,36</sup> Um die Diffusion von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen im Treibstoff durch die Wand von Treibstofftanks im Automobilssektor vollständig zu umgehen, wurden diverse Patente entwickelt. Diese fokussieren sich auf einen mehrschichtigen Aufbau der Tankwand, um dadurch die Permeation dieser schädlichen organischen Substanzen verhindern zu können.<sup>37,38</sup> Außerdem können die Barriereigenschaften von PE durch Oberflächenmodifizierungen, wie Sulfonierung oder Fluorierung des Kunststoffes, erheblich verbessert werden.<sup>39</sup>

### **Permeation bei Rohrleitungen**

Seit einigen Jahrzehnten werden bei der Neuverlegung und beim Austausch von Rohrleitungen vorrangig Kunststoffrohre eingesetzt. In den meisten Ortsnetzen in Deutschland überwiegt dabei das Material Polyethylen hinsichtlich der installierten Rohrleitungslänge. Die Polymerwerkstoffe werden dabei in verschiedene Klassen, PE 63, PE 80, PE 100 und PE-X (vernetztes Polyethylen), unterteilt, welche sich unter anderem in ihrer Gasdichtheit und ihrem Zeitstandverhalten unterscheiden.<sup>24</sup> Rohrleitungen aus Polyethylen sind eine kosteneffektive Lösung für ein breites Anwendungsspektrum für Rohrleitungen in industriellen und marinen Anwendungen, im Bergbau sowie im landwirtschaftlichen Bereich.<sup>40</sup>

Weiters sind verschiedene Kunststoffe (Polyvinylchlorid und Polybutylen) als Transportleitungen verbaut. Jedoch konnte bei Polyethylen sowie bei den genannten Materialien eine Permeation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen durch die Rohrwand festgestellt werden.<sup>3,41</sup>

Kunststoffrohre und –leitungen werden weitgehend für die Förderung von Gasen und Flüssigkeiten unterschiedlicher Art eingesetzt. Kunststoffe werden Metallen dabei aus mehreren Gründen vorgezogen:<sup>40,42</sup>



- **Kosten:** geringere Lebenszykluskosten und Installationskosten
- **Leckdichtigkeit** durch Schweißen (offene Flammen können für Verbindungen vermieden werden)
- **Beständigkeit:** korrosions- und abriebbeständig sowie chemische Beständigkeit ohne teuren Schutz
- **Flexibilität und geringes Gewicht:** dadurch erleichterte Installation und verringerte Bruchgefahr bei tiefen Einsatztemperaturen

Den vielen Vorteilen gegenüber stehen die Bedenken hinsichtlich der Migration von chemischen Substanzen (auch Verunreinigungen) vom Kunststoff in das Transportgut sowie die Permeation von flüchtigen organischen Verbindungen durch das Polymer in die Umgebung.<sup>43-46</sup>

Besondere Aufmerksamkeit wurde den Permeationseigenschaften von Kunststoffrohren auf Grund von mehreren Unfällen an Flüssigkeits- und Gastransportleitungen gewidmet. Die Problematik bekam in den 1980er Jahren eine besondere Brisanz auf Grund einer Häufung von Permeationsunglücken durch den vermehrten Einsatz von Rohren aus polymeren Materialien als Transportleitungen für Gase und Flüssigkeiten.<sup>47</sup> In den USA wurden mehr als 100 Unfälle mit Trinkwasserverunreinigungen durch Permeation bei unterirdischen Hauptleitungen und –verbindungen aufgezeichnet. Der Hauptteil dieser Unglücke wird mit schwerwiegenden Bodenverunreinigungen rund um die Transportleitungen in Verbindung gebracht. Das Auftreten von Permeationsunfällen ist beinahe gleichermaßen aufgeteilt in Zonen mit hohem Risiko wie Industrieflächen, ehemalige Tankstellenbereiche und untergrundnahe Lagertanks, sowie Zonen mit geringen Risikofaktoren wie unbeabsichtigt auslaufendes Benzin, Öl und Farbverdünnerprodukten.<sup>46</sup>

Nachfolgend wird die Problematik der, durch Gaspermeation verursachten, Permeationsunfälle kurz umrissen:

### 1959

Bis 1959 wurden 25 Fälle von Geschmacksveränderung von Trinkwasser in Wasserversorgungsleitungen aus Polyethylen in Großbritannien festgestellt. Die Kunststoffleitungen waren in der Nähe von undichten Gasleitungen verlegt.<sup>47</sup>

## 1958-1960

Nach Verlegung von Polyethylenrohren zur Trinkwasserversorgung in Deutschland wurde in der Nähe der Transportleitung Benzin entsorgt, wodurch Geruchs- und Geschmacksveränderungen des Trinkwassers auftraten. Nach Ausgrabung des PE-Rohres konnte eine starke Geruchsbelästigung durch Treibstoff festgestellt werden. Gutachten bestätigten die Permeation von Benzinaromaten durch die Polyethylenleitungen.<sup>48</sup>

## 1976-1978

Ende der 70er Jahre wurden mehrere schwerwiegende Umweltverschmutzungen in Holland (Lekkerkerk) entdeckt. Durch die Entsorgung von Industriemüll im Hafen von Rotterdam in Wohngebieten konnte eine Permeation dieser Substanzen und anschließend ein Versagen von PVC- und PE-Rohren entdeckt werden.<sup>47</sup>

In einem nationalen amerikanischen Gutachten von Ong et al.<sup>3</sup> wurden Permeationsunfälle untersucht und aufgezeichnet. Es handelte sich dabei um Fälle von merkbaren Geruchs- und Geschmacksveränderungen vom Trinkwasser sowie nachfolgende Krankheitsbilder. Dabei konnte ein Schaden durch Permeation von flüchtigen organischen Substanzen bei 18% PVC-Rohren und bei 16% PE-Rohren nachgewiesen werden. Die restlichen 66% der aufgetretenen Permeationsunfälle traten entweder bei Gusseisen-, Stahl-, oder bei Asbestzementrohren auf.

Durch die Reduktion der Anzahl an Kunststoffrohren in gefährdeten Bereichen sowie steigende Sicherheitsvorkehrungen durch den Einbau von Kunststoffrohren mit Aluminiumbarriereschichten sank die Unfallrate jedoch Anfang des 21. Jahrhunderts.<sup>47</sup>

## 2.2 Gastransport durch Polymere

### 2.2.1 Effusion und Permeation

Für kleine Moleküle gibt es zwei Wege einen Festkörper zu durchdringen. Ein Weg führt über kleine Löcher oder undichte Stellen (Effusion). Die zweite Möglichkeit für kleine Moleküle ist die

Durchquerung des Festkörpers bei kleinen Stellen zwischen Molekülen (im Fall von Polymeren oder Kunststoffen) oder zwischen Atomen in der Kristallstruktur von anorganischen Werkstoffen oder Metallen (Permeation).<sup>17</sup>

Der Transport eines Gases oder einer Flüssigkeit kann durch einen Defekt, wie ein Loch in einem Film, erfolgen. Obwohl das Ergebnis am Ende dasselbe ist, wird diese Bewegung des Gases oder der Flüssigkeit nicht als Permeation, sondern als Effusion bezeichnet. Der Prozess wird durch „Graham’s law of effusion“ beschrieben. Die Rate der Effusion eines Gases ist demnach invers proportional zu dem Quadrat der Masse eines Partikels.<sup>17</sup>

Wenn im Material (z.B. Kunststoff) keine Löcher für den Transportweg eines Moleküls vorhanden sind, muss es seinen Weg durch eine Anordnung von Molekülketten finden (Permeation). Da das Material über dem absoluten Nullpunkt in ständiger Bewegung ist, führt der Weg eines kleinen Moleküls durch die Anordnung der Polymerketten. Man könnte erwarten, dass kleinere Moleküle leichter durch diese Anordnung der Ketten diffundieren. Ausschlaggebend dafür ist der kinetische Durchmesser der Substanz.<sup>17</sup>

Tabelle 1 gibt einen Überblick über den kinetischen Durchmesser verschiedener Kohlenwasserstoffe.

Tabelle 1: Kinetischer Durchmesser verschiedener Kohlenwasserstoffe

Molekül	Kinetischer Durchmesser [nm]
n-Butan	0,43 <sup>49,50</sup>
iso-Butan	0,50 <sup>49</sup>
n-Pentan	0,43 <sup>51</sup>
iso-Pentan	0,50 <sup>51</sup>
n-Octan	0,49 <sup>52</sup>
n-Decan	0,52 <sup>52</sup>
Benzol	0,59 <sup>53</sup>
Toluol	0,59 <sup>53</sup>
Ethylbenzol	0,60 <sup>53</sup>
o-Xylol	0,68 <sup>53,54</sup>
m-Xylol	0,68 <sup>53,54</sup>
p-Xylol	0,59 <sup>53,54</sup>

### 2.2.2 Lösungs-Diffusions-Modell und Poren-Fluss-Modell

Die Permeation wird über das Fick'sche Gesetz der Diffusion (1. Gesetz) und das Henry'sche Gesetz der Löslichkeit definiert. Diese beiden Gesetze betrachten die relative Größe der Moleküle, verglichen mit den schmalen Dimensionen der Durchgänge eines festen Materials durch welche die Moleküle permeieren. Fälschlicherweise wird dabei sehr oft die molekulare Größe mit dem Molekulargewicht assoziiert (z.B. hat O<sub>2</sub> ein größeres Molekulargewicht als N<sub>2</sub>, aber das Sauerstoffmolekül ist kleiner). Eine Kombination aus beiden Gesetzen deckt die Permeation von kleinen Molekülen durch Materialien wie Gummi oder Thermoplaste ab.<sup>17</sup>

Das Lösungs-Diffusions-Modell und das Poren-Fluss-Modell werden üblicherweise zur Beschreibung von Permeation durch Filme angewendet. Beide Modelle sind ähnlich und definieren den Transfer eines permeierenden Moleküls durch einen Polymerfilm oder eine Membran über mehrere aufeinanderfolgende Schritte.<sup>17</sup> Die Migration von Molekülen durch eine intakte Membran ist ein molekülaktivierter Prozess (Diffusion). Dieser Prozess erfolgt entweder stufenweise oder durch Überspringen einer Serie von Potentialbarrieren, wobei der Weg des geringsten Widerstandes gewählt wird.<sup>55</sup>

Nach Recherchen von Haxo und Lahey<sup>56</sup> sowie McKeen<sup>17</sup> kann die Permeation über mehrere Schlüsselschritte beschrieben werden:

- Adsorption und Absorption des permeierenden Moleküls an der Innenseite des Polymerfilms
- Diffusion des Moleküls in und durch das Material
- Desorption des Moleküls an der Außenseite des Films

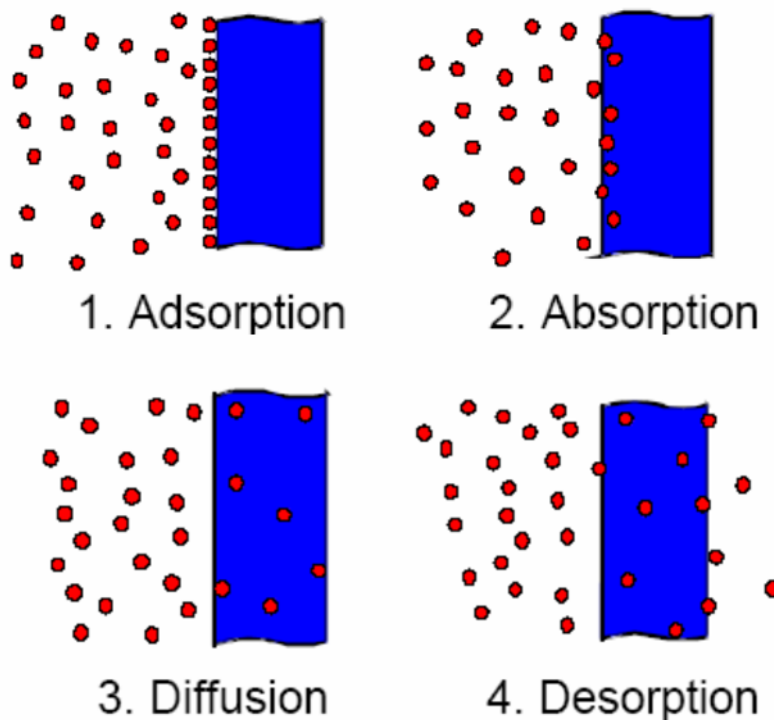


Abbildung 1: Teilschritte der Permeation nach Müller-Syring<sup>24</sup>

Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Permeationsmodellen ist die Annahme des Druckunterschieds bei der Permeation durch die Membran.<sup>57</sup> Beim Lösungs-Diffusions-Modell wird angenommen, dass der Gasdruck während der Diffusion durch das Material gleich bleibt. Beim Poren-Fluss-Modell wird hingegen vorausgesetzt, dass der Druck gleichmäßig über die Membran

abnimmt. Gaspermeation durch eine unporöse, dichte Polymermembran wird üblicherweise über das Lösungs-Diffusionsmodell beschrieben.<sup>17</sup>

Die diffusive Bewegung eines Moleküls durch die Membran beinhaltet eine kooperative Neuordnung der permeierenden Moleküle und der umgebenen Polymerkettensegmente. Der Prozess benötigt eine Lokalisierung der Energie, um einen diffusiven Sprung des Moleküls in der Polymerstruktur zu ermöglichen. Das permeierende Molekül und ein Teil der Polymerkette können ein gemeinsames Volumen vor und nach dem Sprung teilen. Dieser Sprung beinhaltet das Brechen einiger van-der-Waals Kräfte oder anderer Wechselwirkungen zwischen den zusammensetzenden Molekülen und Polymersegmenten. Die diffusive Bewegung hängt von der verfügbaren Energie und der relativen Beweglichkeit der permeierenden Moleküle und der Polymerketten ab. Diese Faktoren sind abhängig von der Temperatur, der Größe und der Form der permeierenden Moleküle, der Art des Polymers und möglicherweise der Konzentration.<sup>58</sup>

Das Ausmaß jedes Schlüsselschrittes hängt von verschiedenen Parametern ab. Die wichtigsten Variablen stellen dabei das System Permeant/Membran und die Temperatur dar.<sup>55</sup>

Im Folgenden werden die einzelnen Teilschritte gesondert betrachtet.

### **Adsorption und Absorption**

Die Adsorption ist der Initiationsschritt des Permeationsprozesses. Dabei entfernt sich das permeierende Molekül aus der Flüssigkeit und verteilt sich an der Oberfläche des Polymers.<sup>56</sup> Der Prozess wird definiert durch die Verteilung der permeierenden Moleküle zwischen mindestens zwei Phasen. Dies kann die Absorption und die Einlagerung in kleinen Hohlräumen beinhalten, wie auch die Clusterbildung, Bildung von Solvatationshüllen oder andere Arten des Mischprozesses. Die Verteilung der Substanz zwischen verschiedenen Sorptionsarten kann sich mit der Konzentration, der Temperatur, der Zeit und dem Quellen der Matrix durch Wechselwirkung zwischen Polymer und Chemikalie verändern. Das Ausmaß und die Art der Sorption im Polymer hängt von der Aktivität des Permeanten im Gleichgewichtszustand ab.<sup>59</sup> Der Gleichgewichtszustand wird durch eine Beziehung der Endkonzentration in der Membran  $c_M$  und der Gleichgewichtskonzentration in der Flüssigkeit  $c_F$  beschrieben. Im einfachsten Fall wechselwirkt der Permeant nicht mit dem Polymer. Diese Betrachtung kann über das Henry'sche Gesetz bei niedrigen Konzentrationen beschrieben werden.<sup>55</sup>

$$c_M = S \cdot c_F \quad (1)$$

S ist der Verteilungskoeffizient (dimensionslos) und ist eine Konstante für eine bestimmte Kombination aus Molekül, Flüssigkeit, Material und Temperatur.<sup>55</sup>

### Diffusion

Die Diffusion stellt den zweiten Teilschritt der Permeation dar. Der Diffusionsschritt ist der langsamste Teilschritt der Permeation und ist daher geschwindigkeitsbestimmend.<sup>17</sup> Das, an der Oberfläche adsorbierte bzw. absorbierte, Molekül diffundiert in das Material. Die Diffusion der Permeanten kann über die Fick'schen Gesetze beschrieben werden.<sup>58,60</sup>

$$f = -D \cdot \frac{dc_M}{dz} \quad (2)$$

f entspricht dabei dem Massenfluss oder der Transferrate pro Flächeneinheit, D beschreibt den Diffusionskoeffizienten in der Membran. Der Konzentrationsgradient der diffundierenden Substanz  $c_M$  wird in der Entfernung z (parallel zur Diffusionsrichtung) betrachtet. Das erste Fick'sche Gesetz (Gleichung 2) ist im Gleichgewichtszustand anwendbar, wenn die Konzentration nicht mit der Zeit variiert und der Fluss konstant ist.<sup>61</sup>

Im Übergangszustand wird die Diffusion durch das zweite Fick'sche Gesetz beherrscht, welches für die passenden Anfangs- und Randbedingungen gelöst werden muss.<sup>55</sup>

$$\frac{\partial c_M}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c_M}{\partial z^2} \quad (3)$$

Das zweite Fick'sche Gesetz beschreibt die Diffusion für den nicht-stationären Zustand<sup>27</sup> und wird für eine Diffusion der Substanz im Polymerfilm in eine Richtung (mit konstantem Diffusionskoeffizienten) angewendet.<sup>62</sup>

## Desorption

Die letzte Stufe im Permeationsprozess ist die Desorption des Permeanten von der Membran in die äußere Umgebung. Dieser Schritt ist vergleichbar mit der ersten Stufe der Permeation (Adsorption) und stellt lediglich den invertierten Prozess dar.<sup>55</sup>

Bei Diffusionsversuchen ist es bedeutend schwieriger, die Konzentrationsänderung in der Membran zu messen, als die Konzentration in der Lösung festzustellen. Deshalb ist es sinnvoll, die Diffusionsgleichungen in Bezug auf die Konzentrationsabhängigkeit der Prozesse darzustellen.<sup>55</sup>

$$f = -D \frac{dc_M}{dz} = -S \cdot D \frac{dc_F}{dz} = -P \frac{dc_F}{dz} \quad (4)$$

Der Permeationskoeffizient  $P$  wird durch Gleichung 5 über den Verteilungskoeffizienten (Löslichkeitskoeffizient)  $S$  und den Diffusionskoeffizienten  $D$  dargestellt:

$$P = S \cdot D \quad (5)$$

$P$  wird in der Polymerliteratur als Permeabilität oder Permeationskoeffizient bezeichnet. Dieser Massentransferkoeffizient berücksichtigt die Verteilung des Permeanten und den Diffusionsprozess.<sup>55</sup>

Zur Beschreibung von Permeationsprozessen wird in der Literatur der dickenunabhängige Permeationskennwert  $PK$  verwendet.<sup>63</sup> Dieser errechnet sich über folgende Gleichung 6 und wird in ( $m^2/s \text{ bar}$ ) angegeben:

$$PK = S \cdot D \cdot d \quad (6)$$

Mit  $d$  wird die Schichtdicke des Materials (d.h., der Membran) beschrieben.

Alle drei Parameter ( $P$ ,  $S$  und  $D$ ) können experimentell über Time-lag Experimente (ursprünglich konzipiert von Daynes, 1920) bestimmt werden (siehe Tabelle 4).<sup>17,64</sup>



## 2.3 Einflussfaktoren auf die Permeation

Im folgenden Kapitel werden einige Einflussfaktoren auf den Permeationsprozess näher beschrieben. Dabei handelt es sich entweder um den Polymerwerkstoff und seine Beschaffenheit oder um äußere Einflüsse auf den Prozess.

### **Konzentration**

Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten  $D$  wird durch die permeierenden Moleküle im Polymer bedingt. Die Moleküle schwächen die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Polymerketten und dies führt in weiterer Folge zu den üblicherweise beobachteten Effekten der Plastifizierung.<sup>55</sup> Müller et. al (1998)<sup>59</sup> konnten bei Immersions- und Permeationstests von Geomembranen zeigen, dass bei geringen Konzentrationen an permeierender Substanz in verdünnten wässrigen Lösungen der Diffusionskoeffizient kleiner ist als bei reinen Chemikalien. Die publizierten Werte des Diffusionskoeffizienten sind dabei um eine Größenordnung geringer für wässrige Lösungen verglichen zu unverdünnten Substanzen. Auch Baertsch et al. konnten bei ihren Forschungen zeigen, dass die Permeation von binären Mischungen verlangsamt wird. Die Permeationsrate erreicht dabei nur die Geschwindigkeit der Permeation der langsameren Komponente.<sup>53</sup>

### **Molekülgröße**

Der Diffusionskoeffizient nimmt mit zunehmenden Gewicht der permeierenden Substanz, sowie mit zunehmender Molekülgröße (molekulares Volumen) und Querschnittsfläche ab.<sup>20,60,65</sup> Nach Forschungen von Saleem et al. (1989)<sup>65</sup> sinkt  $D$  mit der Zunahme des molaren Volumens von aliphatischen, aromatischen und chlorierten Permeanten durch den Werkstoff Polyethylen (LDPE). Die Größenordnung der Abnahme ist höher für chlorierte Chemikalien als bei methylsubstituierten Benzolen. Grund dafür ist die reduzierte Mobilität des Moleküls, die durch das sperrige Chloratom bewirkt wird.

### **Molekülform**

Die Form des Permeanten zeigt ebenfalls eine maßgebliche Auswirkung auf den Diffusionsprozess.<sup>20,65</sup> Permeanten bestehend aus linearen, flexiblen und symmetrischen Molekülen

haben eine höhere Mobilität als starre, steife Moleküle. Saleem et al. (1989)<sup>65</sup> konnten zeigen, dass der Diffusionskoeffizient für o-Xylol geringer ist verglichen mit p-Xylol. Dieser Effekt beruht auf der symmetrischen Struktur von p-Xylol. Im Gegensatz dazu zeigt o-Xylol eine verdrehte Form mit zwei benachbarten Methylgruppen. Berens und Hopfenberg (1982)<sup>20</sup> bewiesen, dass die Diffusion von n-Alkanen und anderen linearen Molekülen um einen Faktor 1000 höher ist als die Diffusion von sphärischen Molekülen mit vergleichbarem Molekulargewicht.

### **Löslichkeit**

Der bekannte Leitsatz von Löslichkeit bezogen auf Polarität: „Gleiches löst Gleiches“ kann auch auf den Permeationsprozess bei Polymeren angewendet werden. Jedoch ist die Auslegung bezüglich Diffusion und Permeationsparameter durch den kinetischen Einfluss auf die Transportprozesse komplexer.<sup>55</sup> Es konnte gezeigt werden, dass in vielen Polymer-Penetrant-Systemen die Diffusions- und Permeationskoeffizienten bei Ähnlichkeit der Komponenten steigen.<sup>23,66,67</sup> Stark polare Permeanten zeigen sehr langsame Transportraten durch das unpolare Polyethylen. Im Allgemeinen folgt die Permeationsaffinität ausgewählter Substanzen durch Polyethylen folgender Reihe: Alkohole < Säuren < Nitroderivate < Aldehyde < Ketone < Ester < Ether < aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe < chlorierte Kohlenwasserstoffe.<sup>66</sup>

### **Temperatur**

Die Temperatur ist ein wichtiger Faktor, welcher den gesamten Permeationsprozess beeinflusst. Für diesen aktivierten Vorgang wird Energie ( $E_d$ ,  $E_p$ ) benötigt, wodurch der Permeationsprozess sehr stark temperaturabhängig ist. Über kleine Bereiche kann die Temperaturabhängigkeit der Diffusion sowie der Löslichkeits- und Permeationskoeffizienten mittels der Arrhenius Gleichung beschrieben werden.<sup>68,69</sup>

Bei Forschungen von Rowe et al. (2005) an Geomembranen (Polypropylen mit dem Füllstoff Natriumbentonit) wurde der Effekt der Temperaturabhängigkeit auf die Diffusion der BTEX Komponenten (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, o-, m- und p-Xylol) untersucht. Die Sorption der Kohlenwasserstoffe in der geotextilen Komponente zeigt folgende Abfolge hinsichtlich ihrer Verteilungskoeffizienten: m- und p-Xylol > Ethylbenzol > o-Xylol > Toluol > Benzol.<sup>70</sup>

Tabelle 2: Verteilungskoeffizient *S* ausgewählter Kohlenwasserstoffe zwischen Kohlenwasserstoff und Geomembran (PP mit Natriumbentonit) bei verschiedenen Temperaturen (nach Rowe et al.<sup>70</sup>)

Kohlenwasserstoff	Verteilungskoeffizient <i>S</i> [mL/g]	
	22°C	7°C
m- und p-Xylol	42	25
Ethylbenzol	36	22
o-Xylol	27	14
Toluol	15	8,7
Benzol	4,4	2,6

Die Diffusionskoeffizienten konnten wie folgt bestimmt werden (bei 22°C und 7°C in m<sup>2</sup>/s): Benzol > Toluol > Ethylbenzol > m- und p-Xylol ≈ o-Xylol.

Tabelle 3: Diffusionskoeffizienten ausgewählter Kohlenwasserstoffe durch PP (mit dem Füllstoff Natriumbentonit) bei verschiedenen Temperaturen (nach Rowe et al.<sup>70</sup>)

Kohlenwasserstoff	Diffusionskoeffizient <i>D</i> [m <sup>2</sup> /s]	
	22°C	7°C
m- und p-Xylol	2,5 x 10 <sup>-10</sup>	1,5 x 10 <sup>-10</sup>
Ethylbenzol	2,9 x 10 <sup>-10</sup>	1,7 x 10 <sup>-10</sup>
o-Xylol	2,6 x 10 <sup>-10</sup>	1,5 x 10 <sup>-10</sup>
Toluol	3,1 x 10 <sup>-10</sup>	1,7 x 10 <sup>-10</sup>
Benzol	3,7 x 10 <sup>-10</sup>	2,2 x 10 <sup>-10</sup>

Die Reduktion der Diffusions- und Sorptionskoeffizienten mit abnehmender Temperatur hat gegenteilige Effekte auf den Massentransport durch die Geomembranen. Die Abnahme des

Massentransports durch den reduzierten Diffusionskoeffizienten ist signifikanter als die Zunahme des Massentransports durch die geringere Sorption. Der Gesamteffekt wirkt sich daher auf einen reduzierten Massentransport bei niedrigeren Temperaturen aus.<sup>70</sup>

### **Struktur des Polymers**

Die Transporteigenschaften von permeierenden Molekülen variieren von einem Polymer zum anderen. Die Transporteigenschaften sind abhängig vom freien Volumen im Polymer und der segmentalen Beweglichkeit der Polymerketten. Die Kettenmobilität wird vom Sättigungsgrad, vom Vernetzungsgrad, vom Kristallinitätsgrad und möglichen Substituenten an der Polymerkette beeinflusst. Auch die Glasübergangstemperatur des Polymers zeigt einen signifikanten Einfluss auf die Transporteigenschaften. So weisen Polymere mit einer niedrigen Glasübergangstemperatur eine größere Kettenbeweglichkeit auf, und die Diffusion permeierender Moleküle wird daher erleichtert.<sup>71</sup> Die Diffusion sinkt durch eine Reduktion der C=C ungesättigten Einheiten im Polymer, beispielsweise durch Hydrierung.<sup>72</sup> Über die gesättigten Einheiten im Polymer wird die Kettenbeweglichkeit eingeschränkt und die Diffusion der permeierenden Moleküle erschwert.<sup>71</sup> Das Einbringen von polaren oder sperrigen Substituenten in die Polymerkette beeinflusst ebenfalls die Transporteigenschaften permeierender Moleküle. Verschiedene Forschergruppen konnten an Silikonkautschuk zeigen, dass die Permeabilität von Sauerstoff durch die Substitution der Si-O-Verbindung durch Si-CH<sub>2</sub>-Gruppen deutlich reduziert wird. Diese Limitierung der Permeabilität wird hauptsächlich durch die Reduktion der Diffusionsfähigkeit der permeierenden Moleküle hervorgerufen. Durch die steigende Steifigkeit der Polymerhauptkette und dem sinkenden freien Volumen für die Diffusion der Moleküle wird die Bewegung der Permeanten eingeschränkt. Der Austausch von sperrigen funktionellen Gruppen an den Seitenketten des Polymers zeigt dabei einen größeren Einfluss auf die sinkende Diffusionsfähigkeit als die Substitution dieser Gruppen an der Polymerhauptkette.<sup>73–75</sup>

Neben molekularen Struktureigenschaften zeigen auch intermolekulare Wechselwirkungen wie beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen einen Einfluss auf die Permeationseigenschaften.<sup>76</sup> Die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einzelnen Polymerketten führt zu einer Erhöhung der Steifigkeit und damit zu einer Reduktion der Kettenbeweglichkeit. Dadurch wird die Permeation verringert.<sup>77–79</sup> Dies kann deutlich an Polymeren wie Polyvinylalkohol gezeigt werden.<sup>63</sup>

Bezogen auf die Polymereigenschaften ist zu erwarten, dass die Diffusion mit der Dichte, der Kettensteifigkeit und dem Ausmaß an Vernetzung abnimmt. Im Fall von HDPE Geomembranen (teilkristalline Polymere) fungieren die kristallinen Zonen als impermeable Barriere für diffundierende

Moleküle. Die kristallinen Zonen sind ausgegrenzte Volumina für den Sorptionsprozess und sind daher impermeable Regionen für die Diffusion. Durch Vernetzung des Materials wird die segmentäre Mobilität des Polymers eingeschränkt und der Diffusionsprozess hängt mehr von der Größe, der Form und der Konzentration der permeierenden Moleküle ab.<sup>69,80</sup>

### **Füllstoffe und Additive**

Der Einfluss von Füllstoffen und Additiven wurde von verschiedenen Forschungsgruppen näher untersucht.<sup>71,81–83</sup> Die Art der Additive und der Füllstoffe ist für den Permeationsprozess entscheidend. Additive können die Glasübergangstemperatur des Polymers verringern und damit das freie Volumen erhöhen. Dies führt zu einer höheren Diffusion und damit steigt die Permeation von gasförmigen Substanzen.<sup>84</sup> Bei der Verwendung von inerten, mit der Polymermatrix kompatiblen, Füllstoffen, nimmt diese Substanz das freie Volumen in der Polymermatrix ein. Dadurch wird ein gewundener Pfad für die permeierenden Moleküle erzwungen, wodurch die Permeation verlangsamt wird.<sup>85</sup> Die Diffusionswege sind abhängig vom Volumenanteil des Füllstoffes, sowie der Form und Orientierung der Partikel. Bei einem inkompatiblen Füllstoff treten an der Grenzfläche Poren auf. Diese führen zu einem Anstieg des freien Volumens des Systems und daher zu einer Zunahme der Permeation.<sup>71</sup>

## 2.4 Untersuchung von Permeationsprozessen

Zur Detektion von Permeationsprozessen werden verschiedene Methoden angewendet. Gebräuchlich sind dabei experimentelle Labormethoden und Abschätzungen der Permeation über ihre Transportparameter. Beide Arten von Bestimmungsmethoden werden in nachfolgenden Kapiteln kurz erläutert.

### 2.4.1 Labormethoden

Die Methoden zur Evaluierung von Diffusion, Löslichkeit und Verteilungskoeffizienten können in zwei Kategorien klassifiziert werden:

- Immersions-/Sorptionsmethoden
- Permeations-/Diffusionsmethoden

Der wesentliche Unterschied zwischen diesen beiden Gruppen liegt in der Art, wie das Material während den Tests in Kontakt mit dem Permeanten steht.<sup>55</sup>

In Immersions-/Sorptions-tests wird die Membran in einem Gefäß auf beiden Seiten in Kontakt mit dem Permeanten gebracht. Die Chemikalie permeiert von beiden Seiten und migriert in das Material. Dadurch wird das Gleichgewicht schneller als bei Permeations- bzw. Diffusionstests erreicht.<sup>55</sup>

In Permeations-/Diffusionstests teilt die Membran die Testzelle in zwei Abschnitte: Quelle und Rezeptor. Die Quelle ist mit dem Permeanten befüllt während der Rezeptor mit einer Referenzflüssigkeit mit bekannter Zusammensetzung gefüllt ist. Nur eine Seite der Membran ist daher in Kontakt mit den Chemikalien, und die Permeation findet vom Reservoir zum Rezeptor statt.<sup>55</sup>

Methoden zur Bestimmung von Verteilungs- und Diffusionskoeffizienten werden in nachfolgender Tabelle 4 beschrieben.

Tabelle 4: Messmethoden zur Bestimmung von Verteilungs- und Diffusionskoeffizienten nach Sangam et al.<sup>55</sup>

Technik	Methode	Anmerkungen
<p>Sorptions-, Immersionstests (Gewichtszunahme)</p>	<p>Kontrollierte Massenzunahme der Membran (eingelegt in Flüssigkeit) von <math>m_0</math> bis <math>m_\infty</math>.</p> <p>Graph: <math>(m_t - m_0)/(m_\infty - m_0)</math> vs. <math>\sqrt{t}</math></p> <p>Berechnung:  <math>S_{gf} = (\rho_g / C_{fr}) [(m_\infty / m_0) - 1]</math>  <math>D_g = 0.0492 (t_g^2 / t_{0,5})</math></p>	<p>Die Methode ist schneller als alternative Messtechniken. Allerdings muss jede Chemikalie separat betrachtet werden. Sie ist auch für wässrige Lösungen geeignet. Die Methode ist fehleranfällig auf Grund von Gewichtsverlusten beim Wiegen (vor allem bei flüchtigen organischen Substanzen).</p>
<p>Time lag Methode</p>	<p>Kontrolle der Massenbewegung durch die Membran mit Fokus auf die Testzeit.</p> <p>Graph: Gesamtmasse <math>m</math> durch die Membran vs. Zeit <math>t</math>, Extrapolation vom Gleichgewichtswert <math>m=0</math> um time lag <math>\tau</math> zu erhalten.</p> <p>Berechnung: Steigung des Gleichgewichtszustandes gibt den Permeationskoeffizienten <math>P_g</math>,  <math>D_g = (t_g^2 / 6\tau)</math> und <math>S_{gf} = (P_g / D_g)</math></p>	
<p>Diffusions- und Permeationstests</p>	<p>Diffusion einer Lösung von einer Seite der Membran zur Lösung auf der anderen Seite. Änderung der Quelle- und Rezeptorlösung mit der Zeit.</p>	<p>Geeignet für wässrige Lösungen. Kann in Verbindung mit Methode der Massenzunahme verwendet werden um eine Evaluierung der Parameter vor dem Erreichen des Gleichgewichts in den Diffusionstests zu ermöglichen.</p>

## 2.4.2 Empirische und semi-empirische Methoden

Auf Grundlage vieler Theorien zur Diffusion (z.B. Theorie zum freien Volumen und molekulare Theorie) wurden einige Modelle von Forschern auf dem Gebiet der Makromolekularen Chemie vorgeschlagen, um den Transport von Molekülen durch Polymermembranen vorherzusagen.<sup>55</sup> Diese Methoden wurden von Aminabhavi et al. (1988) evaluiert.<sup>86</sup> Im Allgemeinen bieten diese Methoden eine gute Basis für das Verstehen des Permeationsprozesses. Jedoch können sie durch ihre Komplexität nur von makromolekularen Physikern und Chemikern einfach und effizient genutzt werden. Aus diesem Grund wurden von Sangam et al. mehrere empirische und semi-empirische Methoden vorgeschlagen, um Materialien wie Geomembranen zu evaluieren.<sup>55</sup>

Auch Salame hat sich 1986 mit Methoden zur Abschätzung der Permeabilität beschäftigt.<sup>87</sup> Dabei wurde ein neuer physikalischer Parameter mit dem Namen „Permachor“ ( $\pi$ ) eingeführt. Der Parameter wird über folgende Gleichungen definiert:<sup>88</sup>

$$P(298) = P^*(298) \cdot e^{-s \cdot \pi} \quad (7)$$

$$\pi = -\frac{1}{s} \cdot \ln \frac{P(298)}{P^*(298)} \quad (8)$$

$P(298)$  beschreibt dabei die Permeabilität eines einfachen Gases durch ein Polymer bei 298 K, und  $P^*(298)$  steht für die Permeabilität des gleichen Gases durch ein Standardpolymer.  $s$  wird als Skalierungsfaktor bezeichnet.<sup>88</sup>

Als Standardgas wird bevorzugt Stickstoff verwendet. Salame wählte als Standardpolymer Naturkautschuk. Für die Auswahl des Polymers sprechen die Verfügbarkeit des Materials und die definierte Zusammensetzung des Polymers. Außerdem kann es als durchschnittliches Elastomer für den Vergleich mit anderen Polymeren herangezogen werden. Für Naturkautschuk wird daher  $\pi=0$  festgelegt.  $\log P^*$  von Stickstoff in Naturkautschuk entspricht daher bei 298 K einem Wert von  $-12 \pm 0,3$ . Durch den linearen Zusammenhang von  $\log P(298)$  und  $\pi$  kann aus einem erstellten Graphen der jeweilige Wert ermittelt werden (siehe Abbildung 2).



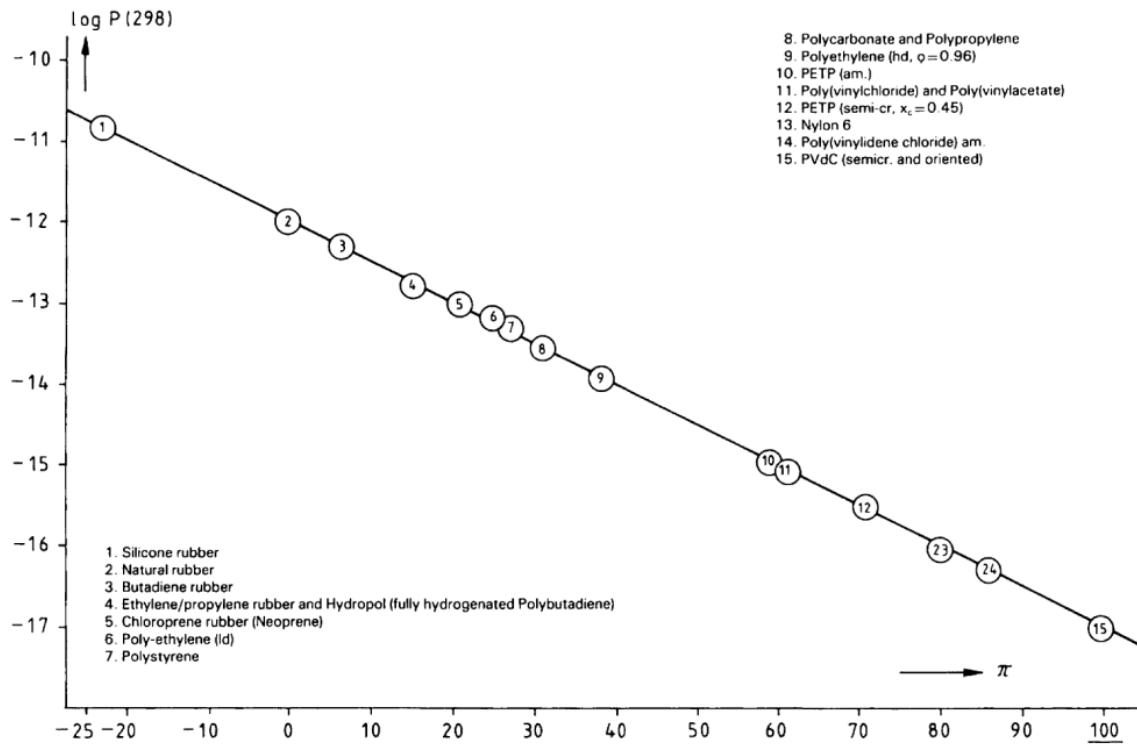


Abbildung 2: Permeabilität  $P$  in Abhängigkeit des Permachors  $\pi$  (nach van Krevelen et al.<sup>88</sup>)

Je höher  $\pi$ , desto niedriger ist die Permeabilität und desto höher ist die Barrierewirkung des Materials.<sup>88</sup>

Tabelle 5 listet die ermittelten Werte für den Permachor  $\pi$  für einige ausgewählte Polymere und auf.

Tabelle 5: Werte des Permachors  $\pi$  für verschiedene Polymere (nach Salame<sup>87</sup>)

Polymer	Permachor $\pi$
Naturkautschuk	0
Polystyrol	27
Polyvinylchlorid	61
Polyethylen (high density)	39
Polypropylen	31
Polyvinylalkohol	157

Es gibt Ansätze, den Permachor aus der chemischen Struktur des Polymers abzuleiten (inkrementelles System). Tabelle 6 beschreibt den numerischen Anteil von funktionellen Gruppen zum Permachor  $\pi$ .

Tabelle 6: Beitrag von funktionellen Gruppen zum Permachor  $\pi$

Funktionelle Gruppe	Inkrement $\pi_i$
-CH <sub>2</sub> -	15
-CH=CH-	-12
-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -	60
-CH(OH)-	255
-CF <sub>2</sub> -	120
-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	-116
-O-	70
-COO-	102

Die Nachteile der Permachor-Methode beziehen sich auf die Berechnung der Werte für den Skalierungsfaktor. Das Modell wurde ursprünglich nur für drei Standardgase ausgelegt: Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxid.<sup>89</sup> Bei verschiedenen Gasen muss  $s$  bekannt sein und daher vorher ermittelt werden. Für teilkristalline und orientierte Polymere muss außerdem eine Korrektur der Berechnung durchgeführt werden, da das Modell nur für amorphe Polymer angewendet werden kann.<sup>88</sup>

## 2.5 Der Werkstoff Polyethylen

Polyethylen ist ein weitverbreiteter Kunststoff in vielen Industriezweigen. Der Anteil von Polyethylen beläuft sich auf 70% des totalen Kunststoffmarkts. Das Polymer ist leicht verfügbar, mit geringen Kosten und einfacher Herstellung. Polyethylen findet Anwendung in Haushaltsartikeln, in Verpackungen und Isolierungen und unter anderem in medizinischen Applikationen.<sup>90</sup>

Polyethylen ist ein Thermoplast und kann in einem Temperaturbereich von 150°C bis 250°C auch mehrmals wieder verarbeitet werden.<sup>90,91</sup> PE wird jedoch bei höherer Temperatur weich, beginnt zu fließen und verliert daher kritische physikalische Eigenschaften. Dies limitiert auch die Anwendung des Kunststoffes.<sup>92,93</sup> Polyethylen wird aus diesem Grund vernetzt, um die Eigenschaften bei höheren Temperaturen zu verbessern. Man erhält dadurch eine langlebigere, nicht schmelzende Polymermatrix. Verzweigte Strukturen von Polyethylen sind für die Vernetzung des Materials besser geeignet.<sup>90</sup>

Die Vernetzung von Polyethylen führt zur Bildung eines unlöslichen und unschmelzbaren Polymers. Die Polymerketten sind dabei miteinander verbunden und bilden eine dreidimensionale Netzwerkstruktur.<sup>94,95</sup> Vernetztes PE bildet ein dichtes Netzwerk, welches die Schlagzähigkeit, die umgebungsbedingte Spannungsrissbildung, den Kriechwiderstand und die Abnutzung durch Abrieb verbessert. Dabei werden Eigenschaften wie die Zugfestigkeit und die Dichte nicht beeinflusst.<sup>90</sup> Die Vernetzung kann außerdem auch mit dem Prozess des Schäumens verbunden werden.<sup>90</sup> Durch die Vernetzung steigt die Viskosität des Materials stark an. Ein Recycling durch Aufschmelzen des Polymers daher nicht mehr möglich.<sup>90</sup>

Das vernetzte Material findet Anwendung in Verpackungen und elektrischen Isolatoren.<sup>96,97</sup> Der Vernetzungsgrad variiert je nach Anwendung.<sup>90</sup>

## 2.5.1 Vernetzung von Polyethylen

Die Vernetzung ist ein Prozess, bei dem sich Kohlenstoffatome derselben oder anderer Polymerketten verbinden und dadurch eine dreidimensionale Netzwerkstruktur formen.<sup>98,99</sup> Durch die Vernetzung werden Bindungen zwischen Polymerketten gebildet. Diese können direkt von einem Kohlenstoff zum anderen Kohlenstoff geformt werden oder über eine chemische Brücke zwei oder mehr Kohlenstoffe miteinander verbinden (siehe Abbildung 3).<sup>100</sup>

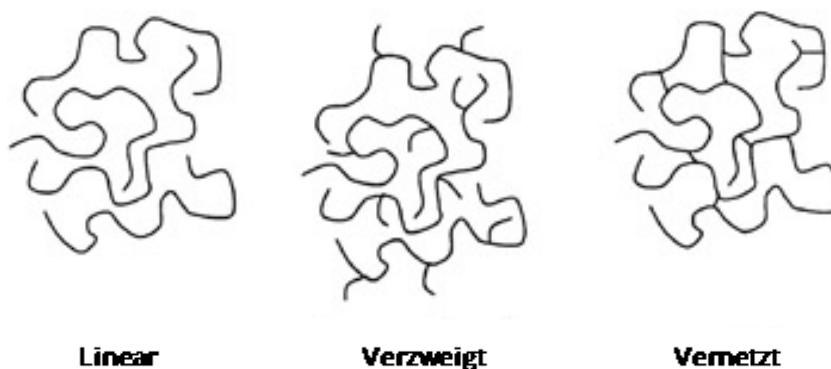


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines linearen, verzweigten und vernetzten Polymers nach Harper<sup>101</sup>

Im Allgemeinen sind verzweigte Polymere im Gegensatz zu linearen Polymeren leichter zu vernetzen. Die Bildung eines Netzwerks ist daher bei verzweigten Polymeren wahrscheinlicher.<sup>102</sup> Die Seitenketten in der Polymerkette sind der Grund für Unterschiede wichtiger physikalischer Eigenschaften wie Dichte, Härte, Flexibilität und Schmelzviskosität.<sup>90</sup>

Der Vernetzungsprozess wird entweder über physikalische oder chemische Methoden ausgeführt.<sup>90</sup> Beide Prozesse werden nachfolgend erläutert.

### 2.5.1.1 Vernetzung über physikalische Methoden

Bei dieser Methode wird die Vernetzung über die Bildung von freien Radikalen erreicht. Die Radikale werden in der Polymerkette mittels hochenergetischer Strahlung erzeugt.<sup>103</sup> Zwei oder mehr Ketten können anschließend an den Stellen mit freien Radikalen reagieren.<sup>90</sup>

Die Vernetzung von Polyethylen findet in vier Stufen statt: Initiierung, Kettenwachstum, Verzweigung und Abbruch.<sup>90</sup> Die wesentlichen Reaktionen werden nachfolgend erläutert und in Abbildung 4 dargestellt.

### Initiierung

Im ersten Schritt des Vernetzungsprozesses werden, durch Strahlungsenergie, freie Radikale erzeugt. Durch hochenergetische Strahlung wird ein Wasserstoffatom der Polymerkette abgezogen und dadurch werden freie Radikale generiert.<sup>90</sup> Mögliche Nebenreaktionen können durch Radikalrekombination (Käfigeffekt) auftreten.<sup>104</sup>

### Kettenwachstum und Verzweigung

Die freien Radikale reagieren mit der Polymerkette und führen zur Vernetzung des Materials.<sup>105</sup> Die Vernetzung erzeugt damit ein dichtes Netzwerk an Polymerketten über chemische Bindungen.<sup>90</sup> Die durchschnittliche Wachstumsrate bei der Kettenwachstumsreaktion beträgt eine Addition pro Millisekunde.<sup>104</sup>

### Kettenabbruch

Kettenabbruch findet durch Quenchen der freien Radikale über die Anwesenheit von Additiven, Verunreinigungen, usw. statt.<sup>90</sup>

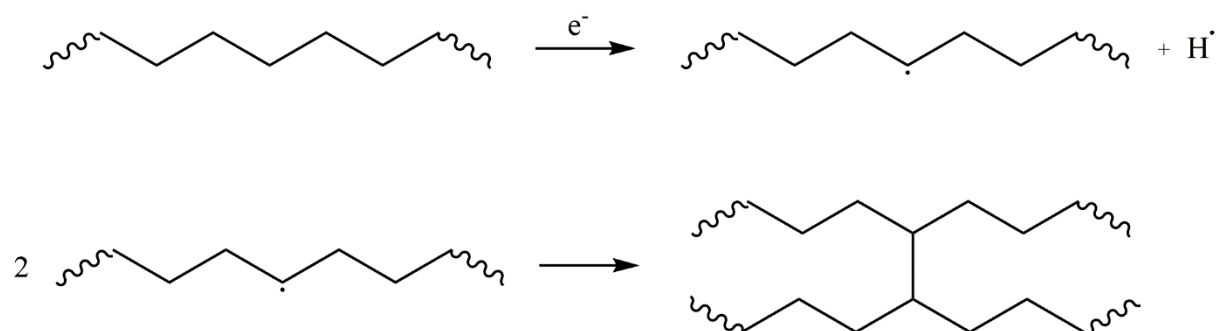


Abbildung 4: Wesentliche Vernetzungsreaktionen von Polyethylen durch Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen (nach Murray et al.<sup>106</sup>)

Hochenergetische Strahlung führt am Polymer entweder zu Kettenabbau oder zur Vernetzung. Die Änderung der chemischen und physikalischen Eigenschaften hängt von der Effizienz der Vernetzungsreaktion ab und steht in Konkurrenz zum Kettenabbau.<sup>90</sup> Dieses Verhältnis ist für einige ausgewählte Polymere in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Vernetzung und Kettenabbau von Polymeren bei 100 eV absorbierter hochenergetischer Strahlung nach Tamboli et al.<sup>90</sup>

<b>Polymer</b>	<b>Anzahl an Vernetzungsstellen</b>	<b>Anzahl an Kettenfragmentierungen</b>
LDPE	1,4	0,8
HDPE	2,1	1,3
PP (ataktisch)	0,12-0,27	0,10-0,24
PP (isotaktisch)	0,07-0,14	0,10-0,27
PVC	2,15	-
PA 66	0,5	0,6
PS	0,045	<0,018

Die Bindungsenergie einer C-H Bindung beläuft sich auf 364 kJ/mol. Die hochenergetische Strahlung muss daher mindestens diesen Energiebetrag aufbringen, um die C-H Bindung zu spalten und damit eine Vernetzung im Polymer erzeugen zu können.<sup>107</sup>

Die Vernetzung über physikalische Methoden umfasst vier wesentliche Parameter:<sup>90</sup>

- Art der Strahlung und Strahlungsquelle
- Art des zu bestrahlenden Polymers
- Reaktionsmechanismus
- Physikalische, chemische und mechanische Eigenschaften der Netzwerkbildung

Die Vernetzung durch Strahlung hängt hauptsächlich von der Photonenenergie der Strahlungsquellen ab. Je höher die Photonenenergie, desto höher ist die Eindringtiefe und desto höher ist der Vernetzungsgrad. Die Auswahl der Strahlungsquelle ist abhängig von der Verfügbarkeit, der benötigten Eindringrate, der Bestrahlungsdosis und der Auswirkung auf den Herstellungsprozess (Produkt-handhabung, Sicherheit und Abschirmung, Ausrüstungskosten und deren Wartung).<sup>90</sup>

Hochenergetische Elektronenstrahlung dringt bis zu mehrere Zentimeter tief in thermoplastische Polymere ein. Die Bestrahlung von Bauteilen mit dicken Wandstärken resultiert daher oft in variablen Vernetzungsdichten. Daher wird dieser Prozess vor allem für Produkte mit dünnen Wandstärken, wie Filme, Kabeln, Isolierungen und Schäume, genutzt.<sup>90,108</sup> Die Vernetzung von Polymeren durch Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen kann bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Die Reaktionsdauer beläuft sich auf Bruchteile von Sekunden mit großer Ausbeute. Für die Reaktion müssen keine Additive zugesetzt werden und sie kann in einem Schritt ausgeführt werden. Jedoch müssen für die Bestrahlung spezielle Sicherheitsrichtlinien für den Schutz des Bedieners eingehalten werden. Dadurch werden hohe Kosten für die Vernetzung des Materials fällig. Bei Bauteilen mit unregelmäßiger Form gestaltet sich die Vernetzung über Bestrahlung schwierig.<sup>90</sup> Ebenso kann mit Röntgenstrahlung oder Gammastrahlung vernetzt werden, wobei die Eindringtiefe wesentlich größer ist als bei Elektronenstrahlung.

Die Vernetzung von Thermoplasten mit UV-Strahlung ist ein sehr langsamer Prozess. Die Thermoplaste müssen dafür mit Photoinitiatoren vermischt werden. UV-Strahlung dringt nur einige wenige Millimeter tief in das Polymer ein.<sup>109,110</sup> Daher wird UV-Licht nur für die Vernetzung von dünnen Bauteilen verwendet.<sup>111</sup> Ketone, wie Benzophenon, können als Photoinitiator für die Vernetzung von Polyethylen dienen.<sup>112,113</sup>

#### *2.5.1.2 Vernetzung über chemische Methoden*

Zur Vernetzung von Polymeren über chemische Methoden werden Reagenzien bzw. Initiatoren genutzt, um freie Radikale zu erzeugen. Die Vernetzung erfolgt über direkte C-C Bindungen oder über chemische Brücken, die verschiedene Polyethylenmoleküle miteinander verbinden.<sup>114-116</sup> Der Vernetzungsgrad variiert bezogen auf den Vernetzungsprozess. Chemische Vernetzung über die Generierung von Peroxiden von Initiatorsubstanzen führt zu den höchsten und einheitlichsten Vernetzungsgraden.<sup>90</sup> Kim und White haben Unterschiede im Gelanteil über physikalische und chemische Vernetzungsprozesse publiziert. Die Strahlungsvernetzung führt zu einem Gelanteil von etwa 34-75%. Mittels chemischer Vernetzungsmethoden über Erzeugung von Peroxiden durch den

Zerfall von Initiatoren erreicht man einen höheren Gelanteil (bis zu 90%) und über eine Vernetzung mittels Organosilanen kann ebenfalls ein Gelanteil von etwa 45-75% erreicht werden.<sup>117</sup>

Man unterscheidet bei der Vernetzung von Polyethylen über chemische Methoden zwischen zwei verschiedenen Mechanismen:<sup>90</sup>

- Peroxid-basierende Vernetzung
- Organosilan-basierende Vernetzung

### Chemische Vernetzung über Peroxide

Die Peroxid-Vernetzung ist eine sehr gebräuchliche Methode um Thermoplaste, speziell Polyethylen, zu vernetzen. Peroxid wird dabei als Initiator der Vernetzungsreaktion verwendet. Bei höheren Temperaturen zerfällt der Initiator und setzt ein Radikal frei (siehe Abbildung 5), welches ein Wasserstoffatom von der Polymerkette abzieht. Diese Stelle an der Polymerkette wird zu einem reaktiven Radikal und kann Vernetzungen mit anderen Radikalen an derselben oder an anderen Polymerketten ausbilden. Diese Reaktion wird fortgesetzt, bis kein Peroxid mehr vorhanden ist oder die Verarbeitungstemperatur unter die Zerfallstemperatur des Initiators fällt.<sup>90,118</sup> Der Zerfall des Initiators und damit die Erzeugung eines freien Radikals ist der langsamste Schritt der Vernetzungsreaktion und ist daher geschwindigkeitsbestimmend.<sup>90</sup>

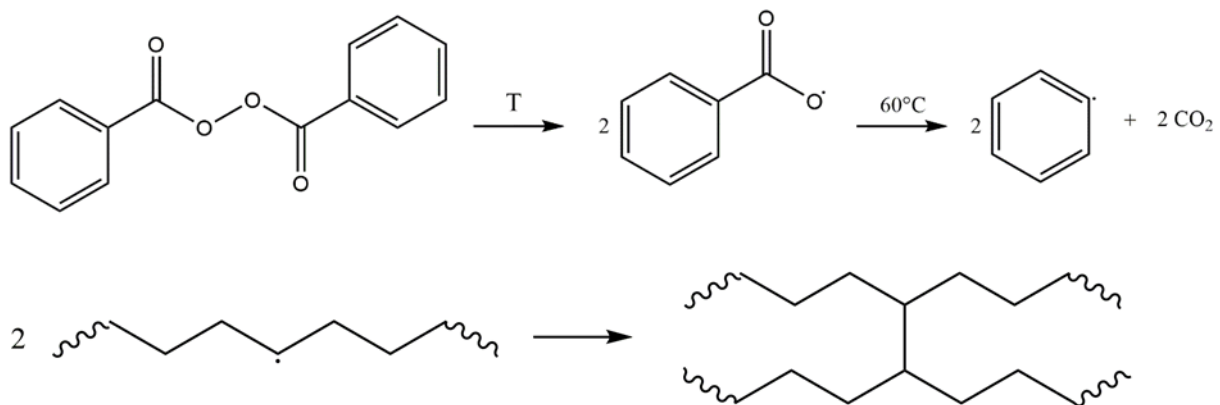


Abbildung 5: Zerfall von Benzoylperoxid zur Erzeugung freier Radikale nach Tieke<sup>104</sup>, sowie die anschließende Vernetzung von Polymerketten (nach Murray et al.<sup>106</sup>)



Mit Zunahme der Vernetzung sinkt die Kristallinität als Funktion der Peroxidkonzentration. Die Vernetzung bewirkt eine limitierte Beweglichkeit der Polymerketten im geschmolzenen Zustand. Dadurch kann keine lamellare Struktur der Ketten nach dem Abkühlen eingenommen werden.<sup>90</sup>

### **Chemische Vernetzung über Organosilane**

Das Methacryloxypropyltrimethoxysilan wird an die Polymerkette, mit Peroxid als Initiator, gebunden. Das Polymer wird anschließend durch Hydrolyse der Methoxysilangruppen mit Wasser und anschließender Kondensation der Hydroxylgruppen vernetzt (siehe Abbildung 6).<sup>119,120</sup>

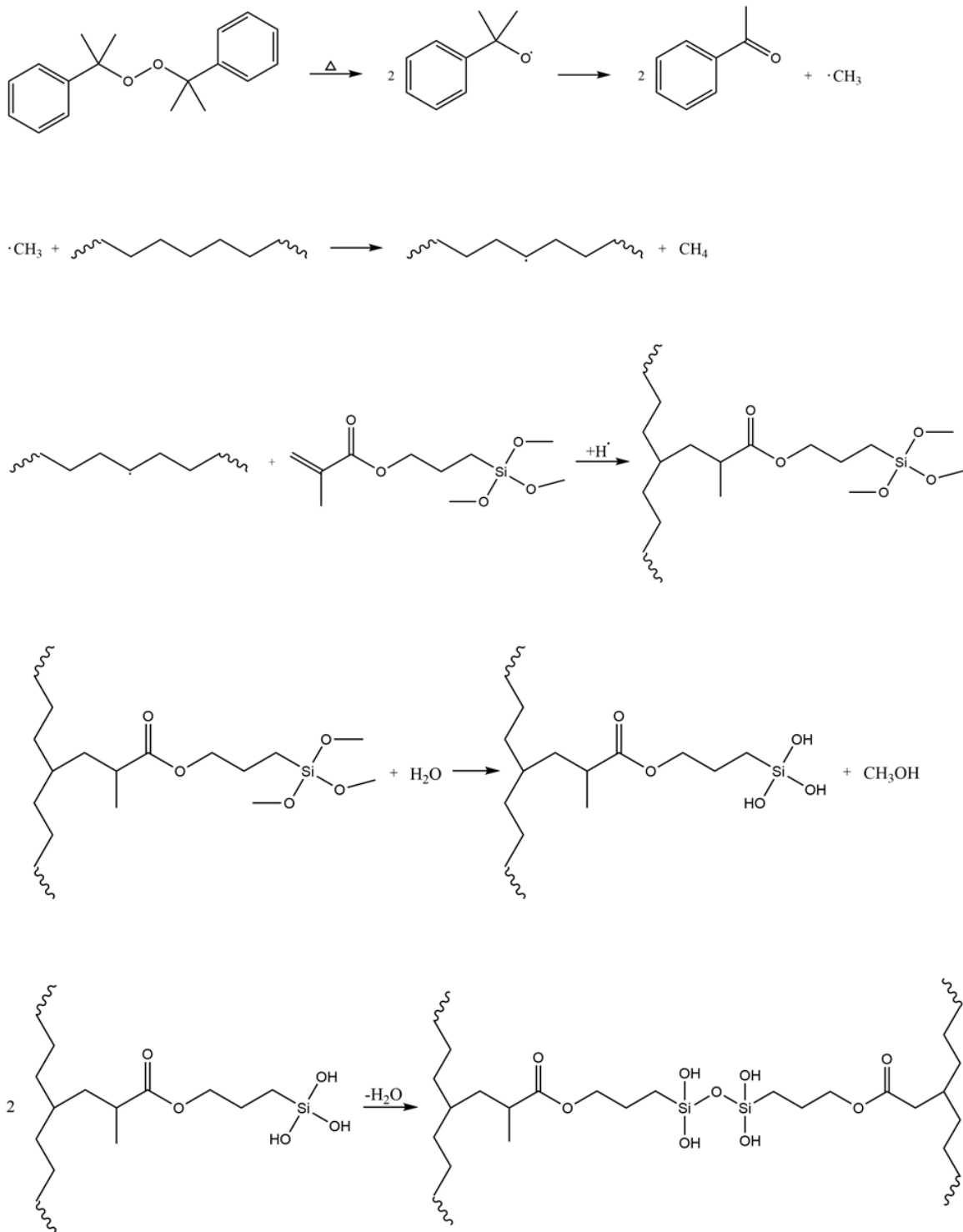


Abbildung 6: Wesentliche Vernetzungsreaktionen von Organosilan mit Polyethylen (nach Morshedian et al.<sup>121</sup> und Tamboli et al.<sup>90</sup>)

Die Vernetzung von Polyethylen mit Organosilan wird nur unter Feuchtigkeit vollständig ausgeführt. Ein Katalysator kann dabei den Vernetzungsprozess aktivieren und beschleunigen. Die Vernetzungsdichte kann bei höheren Temperaturen (50-80°C) gesteigert werden.<sup>90</sup>

Die Vernetzung von Polyethylen mit Organosilanen kann bei Raumtemperatur mit geringen Kosten durchgeführt werden. Jedoch muss für die Kondensationsreaktion zusätzliche Ausrüstung zur Verfügung gestellt werden. Bei der Vernetzung mittels Organosilan können höhere Gelgehalte als bei der Vernetzung mittels physikalischen Methoden erreicht werden. Die Vernetzungsdichte ist jedoch im Vergleich zur peroxidinitiierten Vernetzung (ohne Silanreaktion) geringer.<sup>90</sup>

### 3 Experimentelles

Im folgenden Abschnitt werden die verwendeten Materialien sowie die genutzten Chemikalien und die durchgeführten Charakterisierungsmethoden näher erläutert.

#### 3.1 Materialien und Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien und ihre relevanten Stoffdaten, sowie weitere Hilfsmittel werden in nachfolgenden Tabellen aufgelistet.

*Tabelle 8: Chemikalien und ihre relevanten Stoffdaten*

<b>Substanz</b>	<b>Hersteller bzw. Lieferant</b>	<b>CAS- Nummer</b>	<b>Dichte [g/mL]</b>	<b>Molekulargewicht [g/mol]</b>	<b>Zusatzinformation</b>
Aluminiumoxid	CARL ROTH	1344-28-1	-	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 90 neutral
Benzol	Sigma-Aldrich	71-43-2	0,87	78,11	wasserfrei, 99,8%
n-Decan	Sigma-Aldrich	124-18-5	0,73	142,29	≥ 99%
Ethylbenzol	Sigma-Aldrich	100-41-4	0,87	106,17	wasserfrei, 99,8%
1,1,2-Trichlor-1,2,2- trifluorethan	Promochem	76-13-1	-	-	99,8%
n-Hexan	CARL ROTH	110-54-3	0,66	86,18	≥ 99%
iso-Hexan	CARL ROTH	107-83-5	0,65	86,18	≥ 98%
Methacryloxypropyl- trimethoxysilan	Wacker Chemie AG	-	1,05	-	GENIOSIL® GF 31
Masterbatch	Zebra-chem	-	-	-	Zebra.flow T083

LDPE mit 30% Dicumylperoxid	GmbH				
Natriumsulfat	Lactan GmbH und Co.KG.	7757-82-6	-	-	≥ 99%
n-Octan	Sigma-Aldrich	111-65-9	0,70	114,23	98%
iso-Octan	CARL ROTH	540-84-1	0,69	114,23	≥ 99,5%
n-Pentan	CARL ROTH	109-66-0	0,63	72,15	≥ 99,5%
iso-Pentan	Sigma-Aldrich	78-78-4	0,62	72,15	≥ 99,5%
Low Density Polyethylen	DOW Plastics	-	0,92	-	LDPE 300E/302E
Schwefelsäure	Lactan GmbH und Co.KG.	7664-93-9	-	-	0,5 mol/L
Toluol	CARL ROTH	108-88-3	0,87	92,14	≥ 99,5%
Xylol	CARL ROTH	1330-20-7	0,86	106,17	≥ 98,5%
Loctite 577	Henkel	-	-	-	Dichtmasse

Alle Chemikalien bzw. Substanzen wurden ohne weitere Reinigungsschritte für die Untersuchungen herangezogen.

Für die Kalibration des GC-MS Systems zur Konzentrationsbestimmung von Permeationsproben wurde ein Prüfgas (Linde Gas GmbH, 10 L), bestehend aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen in unterschiedlichen Konzentrationen, verwendet. Die Zusammensetzung und Konzentration der Substanzen des Prüfgases wird in Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9: Zusammensetzung und Substanzkonzentration des Prüfgases für Permeationsuntersuchungen

Kohlenwasserstoff	Konzentration [ppm]
Benzol	45,9
Ethylbenzol	18,2
Heptan	65,6
Hexan	74,9
Octan	7,25
Pentan	45,9
Toluol	41,9
m-Xylol	16,6
o-Xylol	15,5
p-Xylol	15,8
Methan	Rest

Für die Probennahme und den Transfer der gasförmigen Permeationsproben wurden gasdichte Spritzen verwendet. Informationen zum Hersteller und zum Sprizentyp können Tabelle 10 entnommen werden.

Tabelle 10: Gasdichte Spritzen für die Probennahme bei Permeationsuntersuchungen

Hersteller	Typ
Hamilton Germany GmbH	SYR 10 µL, 1701 RN, P/N: 80030/00
SGE Analytical Science	50 µL Syringe, 50R-V-GT, Part # 004279

Für die Permeationsuntersuchungen von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen wurden verschiedene Instrumente benutzt:

- Waage: Kern PCB compact balance
- Kühlschrank: Liebherr, Refrigerator with explosion proof interior container, 7083245-00
- Trockenschrank: Binder ATP.line ED-053, 13-18891
- Vakuumtrockenschrank: Binder ATP.line VD 23, 03-57679

Zur Untersuchung der Anreicherung von Kohlenwasserstoffen im Grundwasser wurde ein Permeationsprüfstand entworfen. Die Komponenten des Prüfstands werden in Tabelle 11 aufgelistet.

*Tabelle 11: Bauteile und Zubehör des Permeationsprüfstands*

<b>Bauteile bzw. Zubehör</b>	<b>Hersteller bzw. Händler</b>
Chemiefeste Membran-Dosierpumpe, SIMDOS® FEM 1.10 FT 18 S, PTFE, 1 – 100 mL/min	CARL ROTH
Fluorelastomerschläuche Iso-Versinic	CARL ROTH
Magnetrührer C-MAG HS-Digital series	CARL ROTH
Flaschen-Mehrfachverteiler, PTFE	CARL ROTH
Schraubflasche DURAN, pressure plus, Klarglas	CARL ROTH
Set für Druckausgleich	CARL ROTH
Laborverschraubung für 2- und 3-fach Verteiler	CARL ROTH
Permeationszelle, Aluminium (600 mm x 250 mm x 400 mm)	HMMF Hanfstingl GmbH
Rotalibo®-Magnetstäbchen (Länge 120 mm)	Bartelt GmbH
Vitondichtungen (Volumen: 21,31 mL; Permeationsfläche: 30,44 cm <sup>2</sup> )	-

Schellen (Halbschalen aus Metall)	-
Schlauchklemme	-
Dichtung für Türen und Fenster – Profil P, 2-5 mm	GEKO
Glassäule	Lactan Chemikalien- und Laborgeräte Vertriebs- GmbH und Co.KG.



## 3.2 Messmethoden und -parameter

Im folgenden Kapitel werden die instrumentellen Aspekte der durchgeführten Analysen näher erläutert. Die Durchführung der einzelnen Untersuchungen und die Probenvorbereitung werden in einem gesonderten Kapitel beschrieben (Kapitel 3.3).

### 3.2.1 Gaschromatographische Permeationsuntersuchungen

Die GC-MS Untersuchungen der Permeationsproben wurden an einem SHIMADZU GC-MS QP2010 Plus Gerät, ausgestattet mit einem Autosampler AOC-20i, durchgeführt.

**Säule:** Optima-5-Accent-0,25  $\mu\text{m}$  (Fused Silica Kapillarsäule)

- **GC-MS Messparameter zur Untersuchung von gasförmigen Proben**

GC		MS	
Säulenofentemperatur	50°C	Ionenquellentemperatur	200°C
Injektionstemperatur	250°C	Transferline-Temperatur	200°C
Injektionsmodus	Split	“Solvent Cut” Zeit	0 min
Trägergas	Helium	Betriebsmodus	Scan SIM ( $m/z = 57$ and $m/z = 91$ )
Prim. Druck	300 - 500		
Flusskontrollmodus	Linear Velocity		
Druck	39,5 kPa		
Totaler Fluss	8,0 mL/min		
Säulenfluss	0,83 mL/min	<b>Temperaturprogramm</b>	Starttemperatur: 50°C – isothermes Programm für 5 min Heizrate: 10°C/min Endtemperatur: 110°C – isothermes Programm für 1 min
Lineare Fließgeschwindigkeit	33,0 cm/s	Injektionsvolumen	10 $\mu\text{L}$
Spülfluss	3,0 mL/min		
Splitverhältnis	5,0		

- **GC-MS Messparameter zur Untersuchung von flüssigen Proben (Wasserproben, Permeationsprüfstand)**

<b>GC</b>		<b>MS</b>	
<b>Säulenofentemperatur</b>	50°C	<b>Ionenquellentemperatur</b>	200°C
<b>Injektionstemperatur</b>	250°C	<b>Transferline-Temperatur</b>	200°C
<b>Injektionsmodus</b>	Split	<b>“Solvent Cut” Zeit</b>	1,5 min
<b>Trägergas</b>	Helium	<b>Betriebsmodus</b>	Scan SIM (m/z = 57 and m/z = 91)
<b>Prim. Druck</b>	300 - 500	<hr/> <b>Temperaturprogramm</b> Starttemperatur: 50°C – isothermes Programm für 5 min Heizrate: 10°C/min Endtemperatur: 150°C – isothermes Programm für 1 min  <b>Injektionsvolumen</b> 10 µL	
<b>Flusskontrollmodus</b>	Linear Velocity		
<b>Druck</b>	39,5 kPa		
<b>Totaler Fluss</b>	8,0 mL/min		
<b>Säulenfluss</b>	0,83 mL/min		
<b>Lineare Fließgeschwindigkeit</b>	33,0 cm/s		
<b>Spülfluss</b>	3,0 mL/min		
<b>Splitverhältnis</b>	5,0		

• **GC-MS Messparameter zur Untersuchung von flüssigen Proben (Kohlenwasserstoffgemisch, Permeationsprüfstand)**

<b>GC</b>		<b>MS</b>	
<b>Säulenofentemperatur</b>	50°C	<b>Ionenquellentemperatur</b>	200°C
<b>Injektionstemperatur</b>	250°C	<b>Transferline-Temperatur</b>	200°C
<b>Injektionsmodus</b>	Split	<b>“Solvent Cut” Zeit</b>	0 min
<b>Trärgas</b>	Helium	<b>Betriebsmodus</b>	Scan SIM (m/z = 57 and m/z = 91)
<b>Prim. Druck</b>	300 - 500		
<b>Flusskontrollmodus</b>	Linear Velocity		
<b>Druck</b>	39,5 kPa		
<b>Totaler Fluss</b>	501,8 mL/min		
<b>Säulenfluss</b>	0,83 mL/min	<b>Temperaturprogramm</b>	Starttemperatur: 50°C – isothermes Programm für 5 min Heizrate: 10°C/min Endtemperatur: 150°C – isothermes Programm für 1 min
<b>Lineare Fließgeschwindigkeit</b>	33,0 cm/s	<b>Injektionsvolumen</b>	10 µL
<b>Spülfluss</b>	3,0 mL/min		
<b>Splitverhältnis</b>	600,0		

### 3.2.2 Infrarotspektroskopie – abgeschwächte Totalreflexion (IR-ATR)

Die Modifizierung der hergestellten LDPE-Folien wurde mittels (FT)IR-ATR überprüft. Die Proben wurden ohne spezielle Probenvorbereitung mit einem Bruker VERTEX 70 Gerät mit Bruker Platinum ATR-Aufsatz vermessen. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur in einem Spektralbereich von 4500 – 400  $\text{cm}^{-1}$  bei einer Auflösung von 4  $\text{cm}^{-1}$  mit 32 Scans aufgenommen. Für jede Probe wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Bei den dargestellten (FT)IR-ATR Spektren wurde eine atmosphärische Kompensation, eine Grundlinienkorrektur sowie eine Normierung der Spektren vorgenommen.

### 3.2.3 Thermogravimetrische Analysen (TGA)

Die thermogravimetrischen Analysen wurden mit einem Mettler Toledo TGA/DSC 1 (STAR® System) Gerät, ausgestattet mit einem Gas Controller GC 200 durchgeführt. Die LDPE-Folien wurden in Scheiben gestanzt (ca. 10 mg) und von 25°C (isotherm für 5 min) auf 900°C (isotherm für 5 min) mit einer Heizrate von 10 K/min aufgeheizt. Die Messungen wurden unter Stickstoff-Atmosphäre (30 mL/min) ausgeführt um mögliche Degradationen des Polymers zu vermeiden.

### 3.2.4 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Das thermische Verhalten der hergestellten LDPE-Folien wurde mit einem Perkin Elmer DSC 4000 System untersucht. Die Proben wurden in Scheiben gestanzt (ca. 10 mg) und wurden in einem Aluminiumtiegel von 25°C auf 400°C mit einer Heizrate von 10 K/min aufgeheizt. Die Temperatur wurde bei 400°C für 2 min gehalten bevor die Probe mit 10 K/min auf Raumtemperatur gekühlt wurde. Es wurden zwei Heiz- bzw. Kühlschritte für jede Probe durchgeführt. Die Messungen wurden unter Stickstoff-Atmosphäre ausgeführt um eine mögliche Degradation des Materials zu vermeiden. Die Schmelztemperatur ( $T_m$ ) und die Kristallisationstemperatur ( $T_c$ ), der Onset des Kristallisationspeaks ( $T_{onset}$ ), die Schmelzenthalpie ( $\Delta H_m$ ) und Kristallisationsenthalpie ( $\Delta H_c$ ) wurden bestimmt.

Der Kristallinitätsgrad ( $\chi_c$ ) der vernetzten LDPE-Folien wurde mit folgender Gleichung 9 berechnet:<sup>122</sup>

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \cdot 100\% \quad (9)$$

Die Schmelzenthalpie ( $\Delta H_0$ ) von 100%ig kristallinem LDPE wird dabei mit 290 J/g angenommen.<sup>123</sup>

### 3.2.5 Rheologische Untersuchungen

Die rheologischen Untersuchungen der unvernetzten und vernetzten LDPE-Folien wurden an einem Anton Paar Physica MCR 501 Rheometer mit paralleler Platte mit 25 mm Durchmesser durchgeführt. Die Materialien wurden bei 180°C unter Stickstoff-Atmosphäre gemessen um einen oxidativen Abbau des Polymers zu verhindern. In einem Amplituden-Sweep wurde die optimale Amplitude (2%) für die Messungen des Speicher- und Verlustmoduls ermittelt. Die Materialcharakterisierung wurde in einem Frequenzbereich von 0,1 – 100 rad/s durchgeführt.

### 3.2.6 Quellversuche

Gelgehalt, Quellgrad und Vernetzungsgrad der modifizierten LDPE-Folien wurden gravimetrisch in Anlehnung an ASTM D2765-01<sup>124</sup> bestimmt. Die Materialien wurden in Scheiben gestanzt (ca. 12 mm Durchmesser) und in o-Xylol für 24 h bei einer Temperatur von 80°C extrahiert. Die Proben wurden vor und nach der Extraktion im Lösungsmittel gewogen. Nach der Quellung wurden die Folien im Vakuumofen für 24 h bei 80°C getrocknet und erneut gewogen.

Der Gelgehalt der Folien wurde über folgende Gleichung 10 bestimmt:<sup>123</sup>

$$\text{Gelgehalt} = \frac{w_d}{w_i} \cdot 100 \quad (10)$$

$w_d$  und  $w_i$  bezeichnen das trockene Gewicht der Folien nach der Trocknung im Vakuumtrockenschrank und das Anfangsgewicht der LDPE-Folien.

Der Quellgrad (Q) der Folien wurde über Gleichung 11<sup>125</sup> bestimmt, wobei es sich beim Parameter  $w_s$  um das Gewicht der aufgequollenen Folie nach der Extraktion in o-Xylol handelt.  $\rho_p$  und  $\rho_x$  bezeichnen die Dichte der modifizierten LDPE-Folien (0,934 g/cm<sup>3</sup>) und die Dichte des Lösungsmittels (0,879 g/cm<sup>3</sup>) bei 20°C<sup>126</sup>.

$$Q = \left( \frac{w_s}{w_d} - 1 \right) \cdot \frac{\rho_p}{\rho_x} \quad (11)$$

Über den Quellgrad kann mittels der Flory-Huggins Parameter<sup>122</sup> die Vernetzungsdichte ( $v_d$ ) der Materialien berechnet werden (siehe Gleichung 12).<sup>106</sup>

$$v_d = - \frac{\ln(1 - Q^{-1}) + Q^{-1} + \chi_1 Q^{-2}}{\phi_1 \left( Q^{-\frac{1}{3}} - Q^{-\frac{1}{2}} \right)} \quad \text{Flory-Rehner Gleichung} \quad (12)$$

Der Flory-Wechselwirkungsparameter ( $\chi_1$ ) für extrahiertes LDPE in o-Xylol bei 80°C wurde dabei mit 0,49 berechnet, während für das Lösungsmittelvolumen ( $\phi_1$ ) ein Wert von 136 cm<sup>3</sup>/mol angenommen wurde.<sup>106</sup>

Über Gleichung 13 kann außerdem auf die molare Masse zwischen benachbarten Vernetzungsstellen ( $M_c$ ) geschlossen werden.<sup>106</sup>

$$M_c = \frac{\rho_p}{v_d} \quad (13)$$

### 3.3 Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung

In den folgenden Unterkapiteln wird die Durchführung der verschiedenen Permeationsversuche sowie die Herstellung und Vernetzung der Polyethylenfolien näher erläutert.

#### 3.3.1 Gravimetrische Permeationsversuche von Polyolefinrohren

Als Modellrohrmaterial wurden verschiedene, kommerziell erhältliche, Polyethylenrohre für die Permeationsversuche von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen ausgewählt. Die Rohre wurden von „Agru Kunststofftechnik GmbH“ sowie von „egeplast“ für Permeationsuntersuchungen zur Verfügung gestellt. Alle verwendeten Rohrmaterialien sind in nachfolgender Tabelle 12 zusammengestellt.

*Tabelle 12: Rohrmaterialien für Permeationsversuche von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen*

<b>Rohrmaterial</b>	<b>Hersteller</b>	<b>Farbe</b>	<b>Länge [mm]</b>	<b>Äußerer Durchmesser [mm]</b>	<b>Wandstärke [mm]</b>
PE 100	Agru Kunststofftechnik GmbH	Schwarz	300	32	3
PE 100	egeplast	Schwarz	205	32	3

Die Rohrmaterialien wurden mit unterschiedlichen, flüssigen Kohlenwasserstoffen befüllt und dicht verschlossen um die Permeationseigenschaften dieser Substanzen durch das Rohrmaterial zu untersuchen. Folgende aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wurden für die Permeationsuntersuchungen eingesetzt:

**Aliphatische Kohlenwasserstoffe:**

- n-Pentan
- iso-Pentan
- n-Hexan
- n-Octan
- iso-Octan
- n-Decan

**Aromatische Kohlenwasserstoffe:**

- Benzol
- Ethylbenzol
- Toluol
- Xylol

Für weitere Permeationsversuche wurden Modellmischungen von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen hergestellt, um die Barriereigenschaften der Testmaterialien an praxisorientierten, erdölnähnlichen Gemischen zu untersuchen. Die Permeation dieser flüchtigen organischen Verbindungen soll daher an einem Gemisch mit bekannter Zusammensetzung und Konzentration analysiert werden. Die Mischungen unterscheiden sich lediglich in der Konzentration der einzelnen Kohlenwasserstoffe und werden in nachfolgender Tabelle 13 aufgelistet. Im Folgenden werden die Gemische mit den Bezeichnungen S01 und/oder S02 geführt.



Tabelle 13: Kohlenwasserstoffgemische für Permeationsuntersuchungen

Bezeichnung Gemisch	Zusammensetzung
S01	30% n-Pentan + 10% Toluol + 30% n-Octan + 30% n-Decan
S02	33% n-Pentan + 1% Toluol + 33% n-Octan + 33% n-Decan
-	0,2% S01 + 99,8% Wasser
-	0,5% S01 + 99,5% Wasser
-	1% S01 + 99% Wasser
-	2% S01 + 98% Wasser
-	10% S01 + 90% Wasser
-	45% S01 + 65% Wasser
-	75% S01 + 25% Wasser

Vor dem Befüllen mit kurzkettigen Kohlenwasserstoffen (ca. 60 mL) wurde das Gewicht der unterschiedlichen Rohrprüfkörper bestimmt. Die Rohre wurden bei verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur, 35°C und 50°C) gelagert, um den Einfluss der Temperatur auf die Permeationseigenschaften der Kohlenwasserstoffe zu untersuchen. Die Prüfkörper wurden in definierten Zeitabständen (wöchentlich) gewogen und über den Gewichtsverlust wurden relevante Permeationsparameter der aromatischen und aliphatischen Substanzen berechnet und miteinander verglichen.

Zur Berechnung von Permeationsraten unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe wurde der Gewichtsverlust der Prüfkörper gegen die Messdauer des Experiments aufgetragen (siehe Abbildung 7).

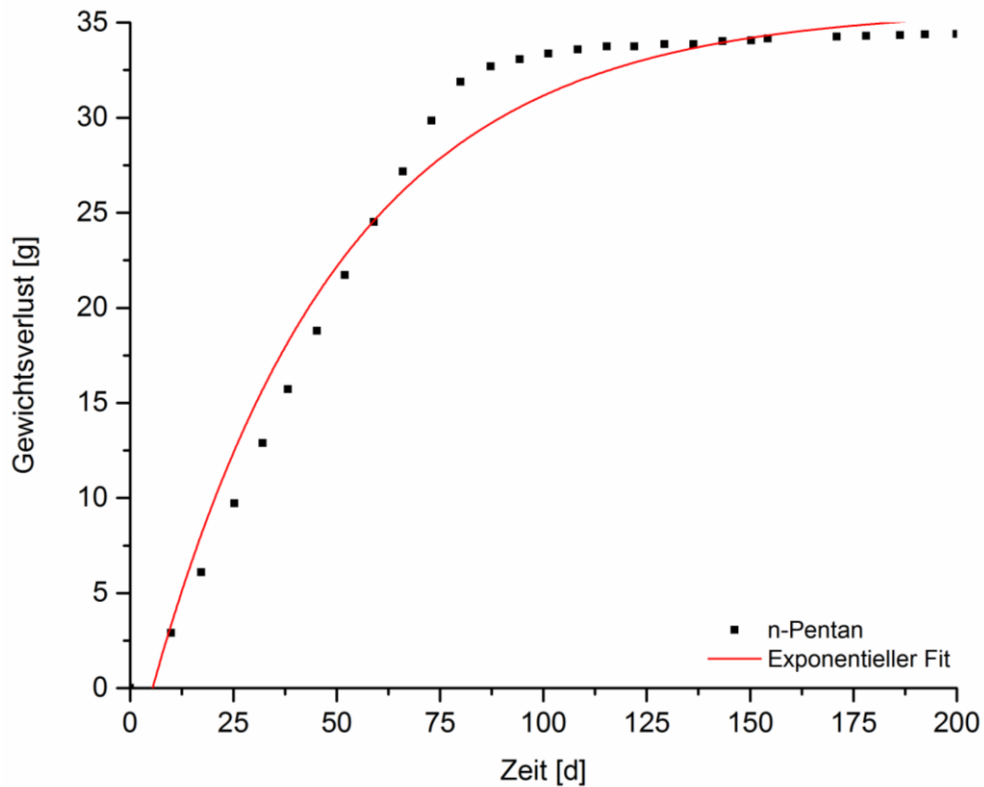


Abbildung 7: Permeation von n-Pentan bei RT (Material der Prüfkörper: PE 100)

In Abbildung 7 ist deutlich der typische Kurvenverlauf einer gravimetrischen Permeationsmessung zu erkennen. Der erste Teil der Kurve (etwa 0 - 10 Tage) zeigt die Sättigung der Rohrwand mit dem befüllten Kohlenwasserstoff. In dieser Zeit dringt noch keine Substanz durch das Rohrmaterial (Time-lag). Nach etwa 10 Tagen ist ein Gewichtsverlust des Prüfkörpers detektierbar. Der Kohlenwasserstoff permeiert durch die Rohrwand und eine lineare Gewichtsabnahme ist messbar. Nach etwa 80 Tagen (Gewichtsverlust ca. 32 g) ist der gesamte Kohlenwasserstoff aus dem Prüfkörper permeiert. Die Gewichtsverlustkurve flacht ab und eine Plateaubildung ist zu erkennen.

Aus dem linearen Anstieg der Gewichtsverlustkurve kann über eine Ausgleichsgerade die Steigung der Kurve bestimmt werden (siehe Abbildung 8).

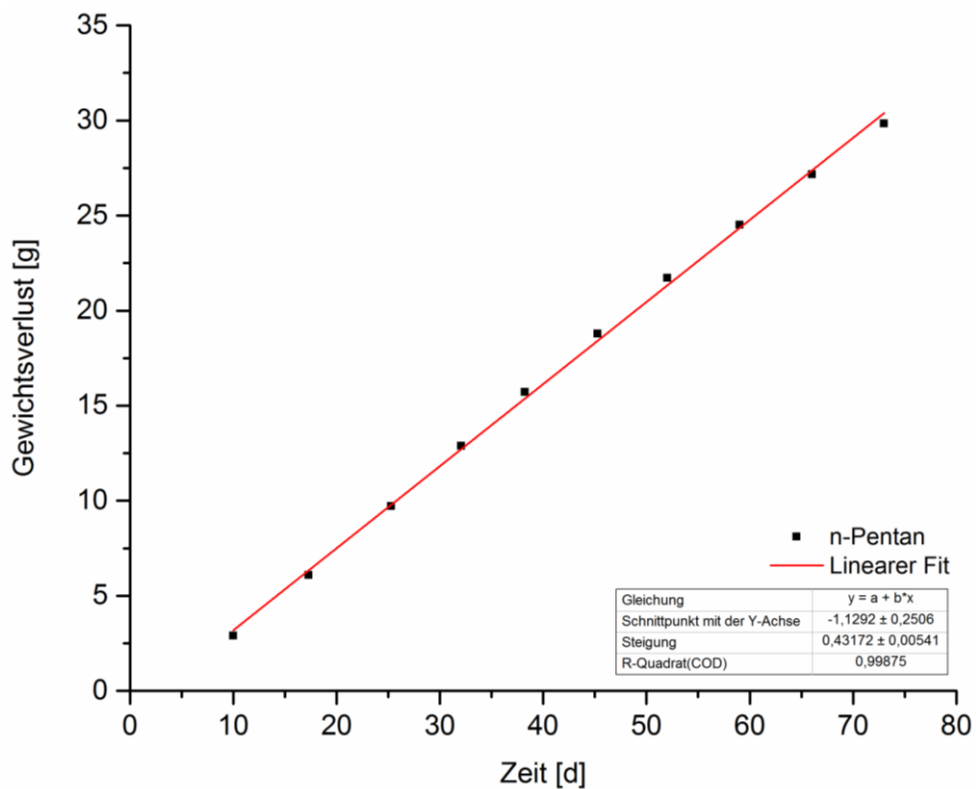


Abbildung 8: Anlegen einer linearen Trendlinie an die Permeationskurve von n-Pentan

Die Parameter der Ausgleichsgerade können anschließend zur Berechnung der Permeationsrate ( $P_r$ ) der Kohlenwasserstoffe herangezogen werden (siehe Gleichung 14), wobei  $k_{Trendlinie}$  der Steigung der Kurve und  $A_{Rohr}$  der Permeationsfläche des Rohrprüfkörpers entspricht.

$$P_r = \frac{k_{Trendlinie}}{A_{Rohr}} \quad (14)$$

Die Permeationsfläche ( $A_{Rohr}$ ) der Rohrprüfkörper errechnet sich aus folgender Gleichung 15:

$$A_{Rohr} = 2r^2\pi + 2r\pi l \quad (15)$$

Die Parameter  $r$  und  $l$  entsprechen dem Rohrradius (außen) und der Länge der Prüfkörper.

Für ein besseres Verständnis und einen übersichtlicheren Vergleich der Permeation der unterschiedlichen Kohlenwasserstoffe sowie der Barrierewirkung der einzelnen Rohrmaterialien wird in den Graphiken der Gewichtsverlust [%] gegen die Messdauer [h] dargestellt. Ein Gewichtsverlust von 0% ist in diesem Fall äquivalent zum Anfangsgewicht des befüllten Rohres beim Start der Permeationsuntersuchungen.

### 3.3.2 Permeationsuntersuchungen an Polyolefinrohren mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie

Zur Untersuchung der Barriereigenschaften von Polyolefinrohren unter Einsatzbedingungen wurde eine neue Messmethode entwickelt um die Limitierungen der gravimetrischen Tests (Einsatz im „Feld“ nicht möglich, keine Möglichkeit einzelne Kohlenwasserstoffe im Gemisch zu bestimmen) zu umgehen. Diese Messmethode ermöglicht die Untersuchung der Permeationseigenschaften der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe durch das Rohrmaterial bei unterschiedlichsten Einsatzbedingungen mittels GC-MS Methoden. Die Methode wird folgend als „Schellenmessung“ bezeichnet.

#### **Erstellen einer Verdünnungsreihe zur Bestimmung der Gaskonzentration**

Zur quantitativen Bestimmung der Kohlenwasserstoffkonzentration wurde das GC-MS System mittels Prüfgas mit bekannter Zusammensetzung von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen (siehe Prüfgas Tabelle 9) kalibriert. Dafür wurden Verdünnungsreihen mit Prüfgas und Stickstoff zur Verdünnung hergestellt und manuell mittels 10 µL Spritzen in das GC-MS System injiziert. Die Kohlenwasserstoffkonzentration der Verdünnungsreihe wird in Tabelle 14 dargestellt und die Messparameter werden in Kapitel 3.2.1 näher erläutert.

*Tabelle 14: Verdünnungsreihe des Prüfgases für die quantitative Bestimmung der Kohlenwasserstoffkonzentration*

<b>Volumen Prüfgas [<math>\mu\text{L}</math>]</b>	<b>Volumen Stickstoff [<math>\mu\text{L}</math>]</b>
0	10
1	9
2	8
3	7
4	6
5	5
6	4
7	3
8	2
9	1
10	0

Das GC-MS Spektrum des Prüfgases mit entsprechenden Retentionszeiten und Intensitäten der aromatischen und aliphatischen Komponenten ist in Abbildung 9 dargestellt.

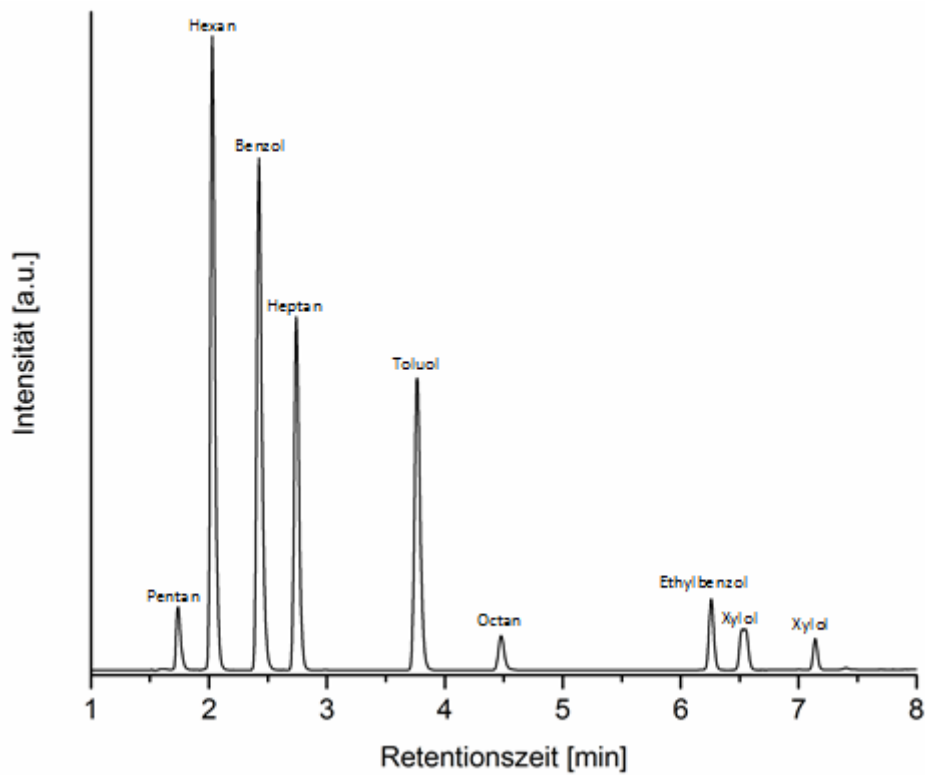


Abbildung 9: GC-MS Spektrum vom Prüfgas zur Kalibration des Messsystems

Die Kalibrationsgerade wird anschließend über eine Trendlinie angenähert und die Steigung und der Achsenabschnitt der Ausgleichsgerade bestimmt. Zur besseren Veranschaulichung der Kalibrationsberechnung wird dies in Abbildung 10 am Beispiel von Toluol dargestellt.

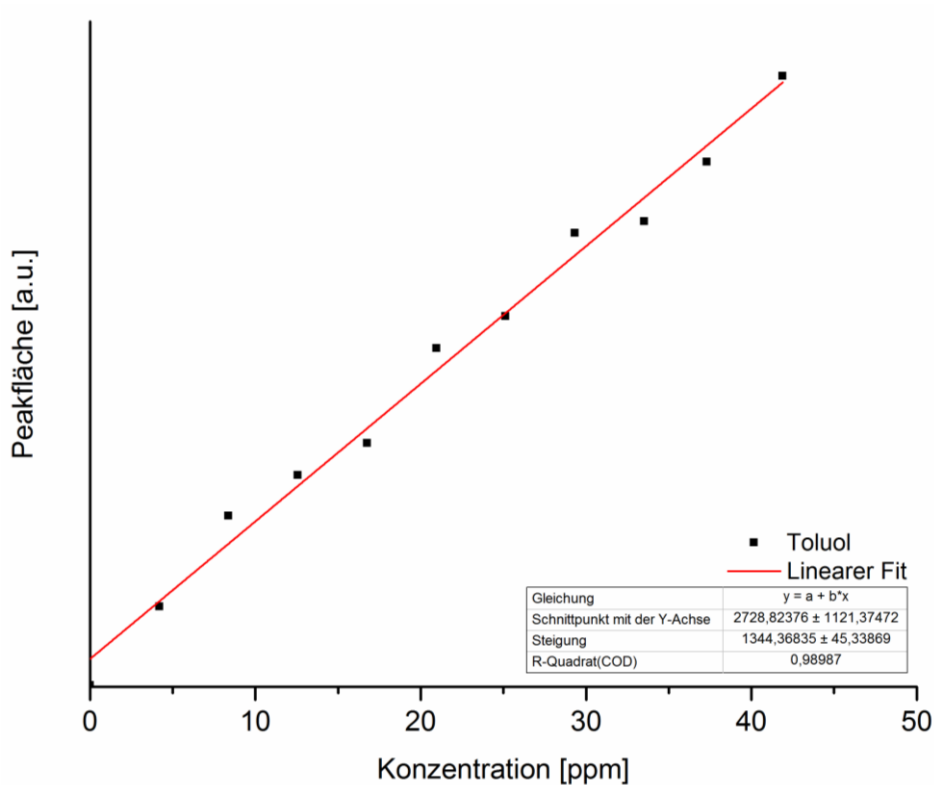


Abbildung 10: Durchführung einer linearen Regression zur Konzentrationsbestimmung der Kohlenwasserstoffe

Über Steigung ( $k$ ) und Achsenabschnitt ( $d$ ) der Kalibrationsgerade kann anschließend die Konzentration der Kohlenwasserstoffe ( $c$ ) einer unbekanntes Gasprobe quantitativ über die Peakfläche ( $A$ ) bestimmt werden (siehe Gleichung 16).

$$c = \frac{A - d}{k} \quad (16)$$

### Probenvorbereitung

Die Rohrprüfkörper wurden mit ca. 60 mL Kohlenwasserstoffgemisch bzw. einzelnen aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen gefüllt und dicht verschlossen. Die Prüfkörper wurden im Anschluss daran mehrere Wochen bei verschiedenen Temperaturen (RT, 35°C oder 50°C) gelagert, bis die Rohrwand mit Kohlenwasserstoffen gesättigt ist und ein Durchbruch der Substanz durch die Rohrwand eintritt. Ab diesem Zeitpunkt kann eine Permeationsuntersuchung an der Rohraußenwand durchgeführt werden. Sieben Tage vor der Permeationsmessung wurde das Rohr entleert und mit demselben Kohlenwasserstoffgemisch erneut befüllt. Dies soll einer Verarmung des Gemisches an

einzelnen Kohlenwasserstoffen vorbeugen (die bevorzugte Permeation von Kohlenwasserstoffen mit kürzerer Kettenlänge kann somit vernachlässigt werden).

Zur Konzentrationsbestimmung der flüchtigen organischen Substanzen außen an der Rohrwand werden Halbschalen (Schellen) mit passenden Vitondichtungen montiert (Abbildung 11).



Abbildung 11: Aufbau "Schellenmessungen" zur Permeationsuntersuchung an Rohrprüfkörpern: Gasraum (a), Halbschale (b), Vitondichtung (c), Verschraubung (d)

Nach Sättigung der Rohrwand sind die Kohlenwasserstoffe homogen im Rohrmaterial verteilt und die Schellen können an einer beliebigen Stelle des Prüfkörpers angebracht werden.

Vor Beginn der Permeationsuntersuchungen sollten alle zugehörigen Materialien (Dichtungen) im Trockenschrank bei 80°C ausgeheizt werden um mögliche Verunreinigungen des Dichtungsmaterials und des Messsystems durch Kohlenwasserstoffe vor dem Messstart zu vermeiden.

Nach Anbringen der Halbschalen mit den Dichtungen am Prüfkörper wird eine Dichtungsprüfung durchgeführt. Dabei wird an der Verschraubung (Hülse) der Schelle ein Manometer sowie eine mit Luft gefüllte Spritze montiert. Es wird Luft in den „Gasraum“ zwischen Schelle und Rohrwand gepresst und der Druck gemessen. Bei einer dichten Montage des Schellensystems kann dabei kein Druckverlust über einen definierten Zeitraum festgestellt werden. Nach der Dichtheitsprüfung des Aufbaus wird der Gasraum zwischen Schelle und Rohrwand gespült (etwa eine Minute) um eine kohlenwasserstofffreie Atmosphäre an der Rohrwand vor Messbeginn zu garantieren.



Zum Messstart werden die Hülsen an der Schelle durch Verschraubungen mit Dichtungen ersetzt um einen Verlust der Kohlenwasserstoffe über diesen Weg zu vermeiden. Von diesem Zeitpunkt an wird die Akkumulationszeit der Kohlenwasserstoffe im Gasraum gemessen. Nach definierten Zeitabständen wird eine Gasprobe mittels Spritze (10 µL) gezogen und ins GC-MS System manuell injiziert um eine zeitabhängige Ansammlung der Kohlenwasserstoffe an der Rohrwand zu bestimmen.

Die Messungen wurden zu den folgenden Akkumulationszeiten durchgeführt:

- 0 min
- 0,5 min
- 1 min
- 1,5 min
- 2 min
- 2,5 min
- 3 min
- 4 min
- 5 min
- 7 min
- 9 min
- 12 min
- 15 min
- 20 min
- 25 min
- 30 min
- 45 min
- 60 min

Nach jeder Probenentnahme aus dem Gasraum wird das Messsystem erneut mit Stickstoff gespült, um vor jeder weiteren Gasentnahme das sich einstellende Sättigungsgleichgewicht im Gasraum an der Rohraußenwand nicht durch eine Gasentnahme zu verändern.

## Berechnung von Permeationsraten

Zur Bestimmung von Permeationsraten der aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffe durch die Rohrwand wurden die Peakflächen des gemessenen GC-MS Signals bestimmt. Über die Erstellung der Konzentrationsreihe mit Prüfgas kann anschließend über Gleichung 17 die Konzentration der Kohlenwasserstoffe im Messraum errechnet werden.

$$m = \frac{c \cdot V_{\text{Gasraum}}}{1000} \cdot \rho \quad (17)$$

Für die Konzentrationsberechnung wird die Gasdichte ( $\rho$ ) der einzelnen Kohlenwasserstoffe herangezogen und damit die Masse ( $m$ ) an Kohlenwasserstoff im Gasraum (permeierender Kohlenwasserstoff) berechnet.

Die Berechnung der Gasdichte wird in nachfolgender Gleichung 18 dargestellt. Für die Berechnung wird ein Druck ( $p$ ) mit 1 bar vorausgesetzt. Das Molekulargewicht ( $M$ ) bezieht sich auf die einzelnen Kohlenwasserstoffe und für die allgemeine Gaskonstante ( $R$ ) wird ein Wert von 8,31446 J/mol K angenommen.<sup>127</sup> Die Temperatur ( $T$ ) entspricht der Lagerungstemperatur der Rohrprüfkörper.

$$\rho = \frac{p \cdot M}{R \cdot T} \quad (18)$$

Die berechnete Masse der permeierenden Kohlenwasserstoffe wird anschließend als Funktion der Akkumulationszeit der Messung aufgetragen (siehe Abbildung 12)

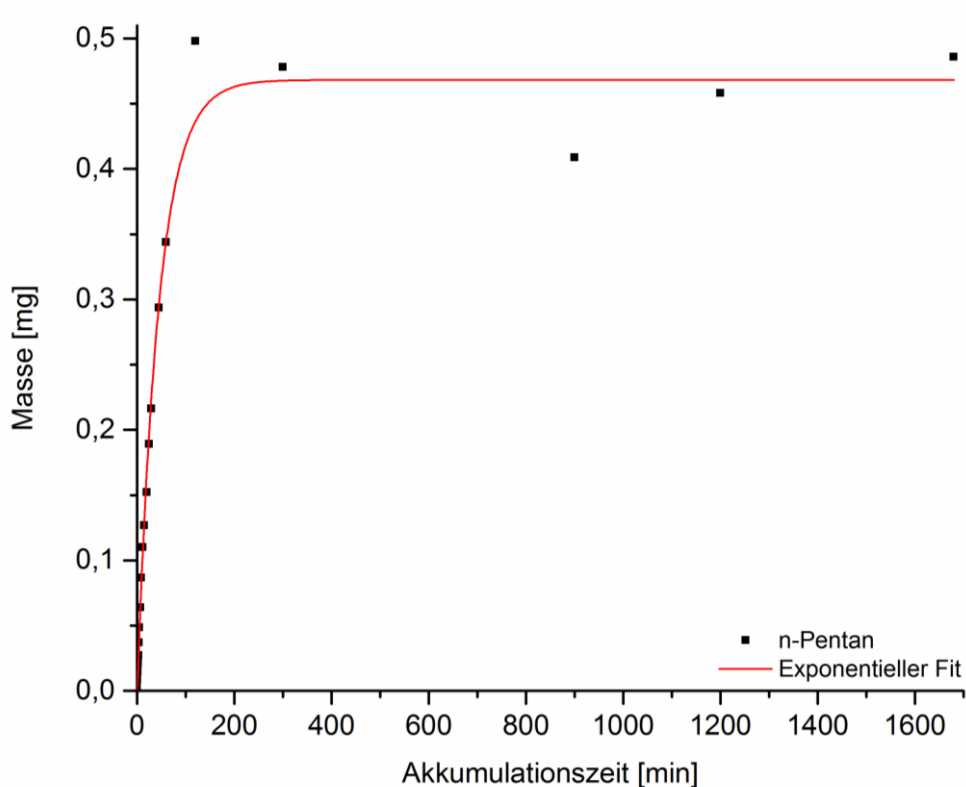


Abbildung 12: Permeation von n-Pentan als Funktion der Akkumulationszeit bei GC-MS Schellenmessungen

Die Permeationskurve setzt sich aus zwei Teilbereichen zusammen:

- Linearer Anstieg am Anfang der Permeationsmessung: Kohlenwasserstoffe permeieren durch die Rohrwand und sammeln sich im Gasraum zwischen Schelle und Prüfkörperwand. Der Gasraum kann weiterhin Kohlenwasserstoffe „aufnehmen“ und ist noch nicht gesättigt.
- Plateau: Der Gasraum zwischen Halbschale und Rohrwand ist mit Kohlenwasserstoffen gefüllt. Ein dynamisches Gleichgewicht zwischen nach außen und nach innen permeierenden Kohlenwasserstoffen hat sich eingestellt und die Konzentration im Gasraum steigt nicht weiter an. Dieser Gleichgewichtszustand wird nach ca. 60 Minuten erreicht (siehe Abbildung 12).

Durch das Befüllen und die Auslagerung des Rohres vor den Schellenmessungen ist die Rohrwand bei Start der GC-MS Untersuchungen bereits gesättigt und es wird kein Time-lag beobachtet.

Durch das Anlegen einer Ausgleichsgerade in den nahezu linearen Bereich am Anfang der Permeationskurve können anschließend Parameter wie die Steigung [g/d] und der Achsenabschnitt bestimmt werden (siehe Abbildung 13).

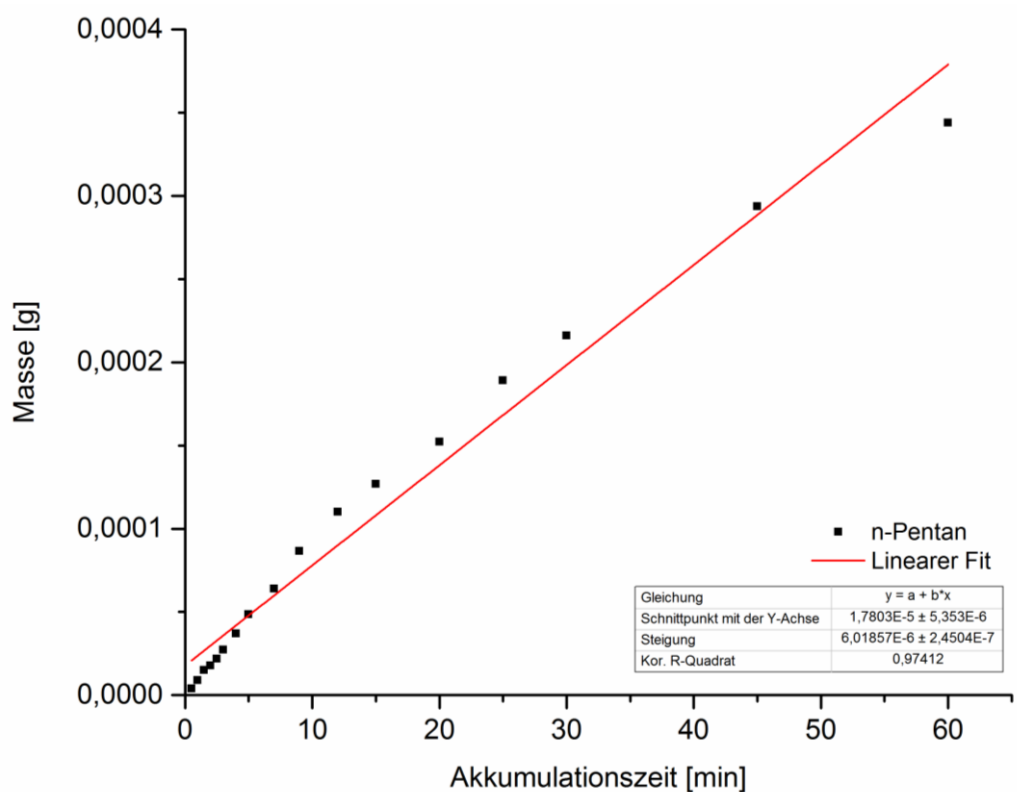


Abbildung 13: Berechnung der Permeation von n-Pentan als Funktion der Akkumulationszeit durch Anlegen eines linearen Fits bei GC-MS Schellenmessungen (Darstellung des linearen Anfangsbereichs von Abbildung 12)

Schlussendlich können mit Hilfe der ermittelten Parameter wie der Steigung der Ausgleichsgerade und der Permeationsfläche an der Rohraußenwand ( $A_{\text{Gasraum}}=0,003044 \text{ m}^2$ ), Permeationsraten ( $Pr$  in  $\text{g/m}^2\text{d}$ ) berechnet werden (siehe Gleichung 19).

$$Pr = \frac{k_{\text{Ausgleichsgerade}}}{A_{\text{Gasraum}}} \quad (19)$$

### 3.3.3 Permeationsprüfstand

Zur Bestimmung der Akkumulierung von kurzkettingen Kohlenwasserstoffen im Grundwasser wurde ein Permeationsprüfstand entworfen (siehe Abbildung 14).

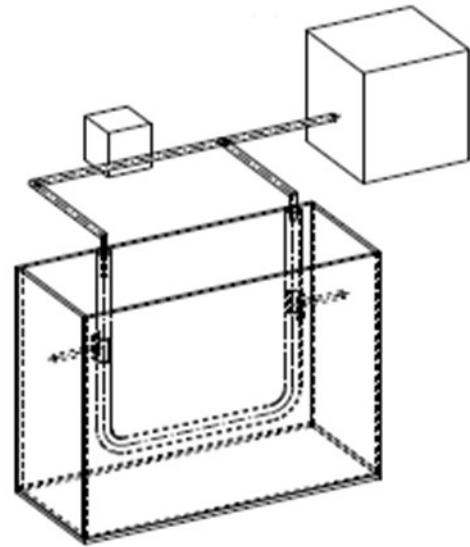
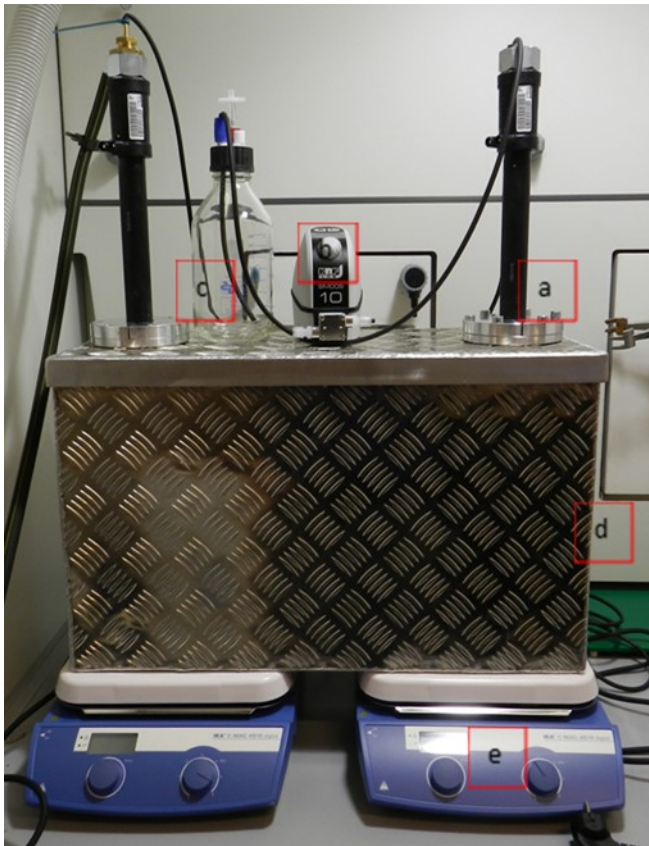


Abbildung 14: Aufbau und Konstruktionszeichnung vom Permeationsprüfstand: Polyethylenrohr (a), Pumpe (b), Speicherbehälter (c), Permeationszelle mit Wasser (d), Magnetrührer mit Heizplatte (e)

Die Permeationszelle wurde mit destilliertem Wasser gefüllt um die Akkumulierung der Kohlenwasserstoffe in einem „grundwasserähnlichen“ Medium zu untersuchen. Der Speicherbehälter enthält das Kohlenwasserstoffgemisch (S01), welches über die Pumpe mit 100 mL/min durch das Polyethylenrohr (egeplast, PE 100) gefördert wird. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur, 35°C und 50°C durchgeführt, wobei die Medientemperatur mittels Heizplatten unter der Permeationszelle und mit einem Heizfühler im Wasser geregelt wird. Das Wasser wurde außerdem permanent mittels Magnetrührer durchmischt um eine homogene Verteilung der, sich ansammelnden, Kohlenwasserstoffe zu gewährleisten.

Mit Hilfe des Prüfstands konnte die Permeation der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe simuliert werden. Die angewendeten Untersuchungsmethoden werden nachfolgend aufgelistet und beschrieben. Sie liefern Daten zur Permeation der flüchtigen organischen Verbindungen sowie zu ihrer Akkumulierung im Wasser.

## **Bestimmung von Kohlenwasserstoffen im Wasser**

Um die Kohlenwasserstoffkonzentration im Wasser zu bestimmen, wurden in definierten Zeitabständen Wasserproben (ca. 500 mL) gezogen. Die Wasserproben wurden im Kühlschrank (bei ca. 4°C) bis zur Weiterverarbeitung gelagert. Dabei ist auf die maximale Füllmenge der Flaschen zu achten, um einen Verlust der Kohlenwasserstoffe durch die Ausbildung eines Dampftraumes über der Flüssigkeit zu vermeiden.

In der Literatur sind Methoden zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in Wasserproben verfügbar. In Anlehnung an die Standardmethode (DIN 38 409)<sup>128</sup> wurde eine Messmöglichkeit zur Bestimmung der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe im Wasser über GC-MS Methoden entwickelt.

Die Wasserproben werden im ersten Schritt der Aufarbeitung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert (pH-Wert: 1 - 2) um eine Phasentrennung bei der weiteren Verarbeitung zu fördern.<sup>128</sup> Anschließend werden die Wasserproben mit 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan (25 mL) extrahiert und die organische Phase mit den kurzkettigen Kohlenwasserstoffen wird von der wässrigen Phase abgetrennt. Die organische Phase kann darauffolgend über Natriumsulfat getrocknet, in einer Glassäule gefiltert und mit 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan auf 50 mL aufgefüllt werden. Diese Proben werden anschließend über GC-MS Methoden analysiert (Messprogramm siehe Kapitel 3.2.1).

Durch die ähnlichen Retentionszeiten von 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan und n-Pentan überlappen sich die beiden Peaks im GC-MS Spektrum und können mit herkömmlichen Messmethoden nicht separiert werden. Von einer Auswertung der Permeation von n-Pentan wird daher abgesehen.

Die Wasserproben wurden bis zum „Durchbruch“ des Rohres (messbarer Start der Permeation) täglich entnommen. Nach diesem Zeitpunkt wurde auf eine Probenentnahme zwei- bis dreimal wöchentlich geachtet.

## **GC-MS Schellenmessungen**

Die Permeation der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe wird in Kombination mit den Wassermessungen direkt an der Rohrwand mit der entwickelten Schellenmethode gemessen (siehe Kapitel 3.3.2). Die Halbschalen und Dichtungen wurden dafür an der Rohraußenwand außerhalb der Permeationszelle montiert. Die Akkumulationszeit zur Probenentnahme der gasförmigen Proben wurde bei 60 min angesetzt und im weiteren Verlauf der Prüfstandsmessungen nicht variiert. Die Messung dient nur der Kontrolle der gleichmäßigen Permeation der flüchtigen Verbindungen. Die Proben wurden zeitgleich mit den Wasserproben gezogen und sofort vermessen (GC-MS Messprogramm siehe Kapitel 3.2.1).

### **GC-MS Messungen der Atmosphäre in der Permeationszelle**

An der Oberfläche der Permeationszelle wurde eine Schraubverbindung mit Septum montiert um mittels gasdichten Spritzen eine Probe aus der Gasphase über dem Wasser ziehen zu können. Ziel dieser Messungen ist die Kontrolle der Permeation der Kohlenwasserstoffe sowie die Überprüfung der Dichtheit des Permeationsprüfstands. Die Proben wurden gleichzeitig mit den Wasserproben und den Schellenmessungen entnommen (zwei- bis dreimal wöchentlich) und sofort über GC-MS Messungen analysiert (Messprogramm siehe Kapitel 3.2.1).

### **GC-MS Messungen des Kohlenwasserstoffgemisches S01**

Das Kohlenwasserstoffgemisch S01 im Rohr wurde einmal wöchentlich über GC-MS Messungen analysiert (Messprogramm siehe Kapitel 3.2.1). Damit soll die Verarmung des Gemisches an bestimmten Kohlenwasserstoffen durch bevorzugte Permeation einzelner Substanzen kontrolliert werden. Gegebenenfalls wurde eine Neubefüllung des Rohres durchgeführt.

#### 3.3.4 Permeationssimulationen von Kohlenwasserstoffen durch Polyethylenrohre

Mit Unterstützung durch Fraunhofer IVV (Dr. Stramm und Dr. Reinelt) wurden Simulationen in Kombination mit den Permeationsmessungen der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe durchgeführt. Über die Simulationen soll die Abhängigkeit der Permeationsrate der Kohlenwasserstoffe von der Konzentration und anderen Parametern wie der Dicke der Rohrwand ermittelt werden.

Zur Untersuchung dieser Eigenschaften wurden Polyethylenrohre von Agru (PE 100) mit Gemischen von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen befüllt und bei Raumtemperatur gelagert. Über gravimetrische Permeationsuntersuchungen sowie Schellenmessungen mittels GC-MS Methoden wurden die Permeationsraten der flüchtigen Substanzen gemessen und anschließend für die Simulationen herangezogen.

Die Rohre wurden mit folgenden Gemischen befüllt:

- 100% S01
- 50% S01 + 50% Wasser
- 10% S01 + 90% Wasser
- 2% S01 + 98% Wasser
- 1% S01 + 99% Wasser
- 0,2% S01 + 99,8% Wasser

### 3.3.5 Herstellung und Vernetzung von Polyethylenfolien

Durch Verändern der Materialeigenschaften von Polyolefinen soll die Permeation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen vermindert bzw. gänzlich verhindert werden. Dafür wurden LDPE-Folien hergestellt, vernetzt und chemisch charakterisiert. Zudem wurden die Barriereigenschaften der Folien über gravimetrische Permeationsversuche von Kohlenwasserstoffen ermittelt.

Die Vernetzung der LDPE-Folien wurde einerseits über physikalische Vernetzungsverfahren (Bestrahlung mittels hochenergetischen Elektronen) und andererseits über chemische Methoden (Silanvernetzung) durch Einbringen von Vernetzungshilfsmitteln in die Polymerkette während der Verarbeitung erreicht.

#### 3.3.5.1 Herstellung der LDPE-Folien

Low Density Polyethylen Filme wurde an einer Dr. Collin Flachfolienanlage, ausgestattet mit einem Kalandersystem CR 136/350 und E30P, hergestellt. Dabei wurde das LDPE-Granulat bei etwa 185°C ohne vorhergehende Trocknung extrudiert. Es wurden Folien verschiedener Dicke (150 µm, 300 µm und 500 µm) produziert, um anschließend eine Aussage über den Barriereeffekt von Polyolefinfolien treffen zu können.



### 3.3.5.2 Vernetzung der LDPE-Folien durch Bestrahlung

Die extrudierten LDPE-Folien wurden anschließend bei Mediscan GmbH und Co KG (Anlagentyp: IBA-X TT 100) mit Elektronen bestrahlt, um über die Erzeugung und Rekombination von Radikalen an der Polymerkette Vernetzungsstellen im Polyolefin zu generieren. Die Parameter der Bestrahlungen sind nachfolgend aufgelistet.

Tabelle 15: Parameter für die Bestrahlung von LDPE-Folien mit Elektronen

Probe	Bestrahlungsdosis [kGy]
LDPE_10 kGY	9,1
LDPE_25 kGY	25,4
LDPE_50 kGY	50,3
LDPE_75 kGY	75,9
LDPE_100 kGY	100,7
LDPE_150 kGY	149,7

Die Polyethylenfolien wurden für die Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen (E-Beam) in Kunststoffbeuteln (teprovo Vakuumbbeutel 60 x 50 cm) verpackt. Die Beutel wurden nach dem Absaugen der Luft mit Stickstoff gespült und evakuiert. Damit konnte für die Bestrahlung der Materialien eine sauerstoffarme Atmosphäre erzeugt werden um die Inhibierung der Vernetzung durch Sauerstoff weitgehend zu vermeiden.<sup>104</sup>

Die mit ca. 10 kGy zu bestrahlenden Folien wurden in einem Durchgang bestrahlt. Alle anderen Polyethylenproben wurden im Test-Jig mit der entsprechenden Dosis in 6 Läufen zu ca. 25 kGy behandelt. Zwischen den einzelnen Bestrahlungsdurchgängen werden entsprechende Zeitabstände eingehalten um eine Überhitzung der Folien zu vermeiden. Die Strahlungsdosis wurde mittels Alanin-Dosimeter bestimmt.

### 3.3.5.3 Herstellung der organosilanvernetzten LDPE-Folien

Granulat aus Low Density Polyethylen (LDPE 300E/302E, DOW Plastics) wurde mit Organosilan (Genosil® GF 31, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan) in einem Werner & Pfleiderer ZSK25 Doppelschnecken Compounder bei etwa 175°C extrudiert. Alle Substanzen wurden gravimetrisch in verschiedenen Konzentrationen (siehe Tabelle 16) dosiert. Das extrudierte Material wurde im Wasserbad gekühlt und anschließend pelletisiert.

Aus dem compoundierten Material wurden auf der Dr. Collin Flachfolienanlage Folien unterschiedlicher Dicke (150 µm, 300 µm und 500 µm) hergestellt. Die Extrusion erfolgte unter der Zugabe eines Peroxidmasterbatches als Radikalstarter (LDPE + 30% Dicumylperoxid) bei einer Temperatur von etwa 185°C.

Tabelle 16: Organosilankonzentration von chemisch vernetzten LDPE-Folien

Folie	Organosilankonzentration [phr]	Peroxidkonzentration [phr]
LDPE	0	0
LDPE_Organosilan_4	4	0,4
LDPE_Organosilan_8	8	0,4
LDPE_Organosilan_12	12	0,4

Die hergestellten LDPE-Folien wurden anschließend im Trockenschrank bei 100°C für ca. 110 h gelagert um die Vernetzung der Silanketten zu initiieren.<sup>90</sup>

### 3.3.6 Gravimetrische Permeationsversuche mit vernetzten LDPE-Folien

Um den Einfluss der Vernetzung auf die Barriereigenschaften des Polyolefins zu untersuchen wurden die hergestellten LDPE Folien gravimetrischen Permeationstests unterzogen. Die unvernetzten Polyethylenfilme dienten zum Vergleich als Referenz.

Aus den LDPE-Folien wurden Scheiben (12 mm Durchmesser) gestanzt, um sie als Barrierematerial zu untersuchen. Schraubfläschchen (Rotalibo®-Gewindefläschchen ND13, 4 mL) wurden mit jeweils 2 mL Kohlenwasserstoff bzw. Kohlenwasserstoffgemisch gefüllt und anschließend mit Teflonband abgedichtet. Die gestanzten LDPE-Folien wurden als Verschluss am Schraubfläschchen angebracht und mit einem gestanzten Septum (7 mm Durchmesser) im Deckel (Schraubkappen, PP, ND13 Sept. Naturk./TEF, 1,3 mm) fixiert (siehe Abbildung 15). Die Fläschchen wurden vor und nach der Befüllung gewogen und anschließend bei Raumtemperatur gelagert.

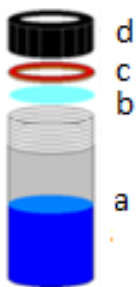


Abbildung 15: Aufbau Probenfläschchen für gravimetrische Permeationsversuche: Glasfläschchen mit Kohlenwasserstoff und Teflonband (a), LDPE-Folie (b), Septum (c) und Verschlusskappe (d); nach Kramer<sup>63</sup>

Durch wöchentliches Wiegen kann der Gewichtsverlust der Fläschchen als Ergebnis der Permeationsuntersuchung von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen festgestellt werden.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der Permeationsuntersuchungen der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe sowie die Vernetzung von Polyethylen zur Verbesserung der Barriereigenschaften des Materials näher beschrieben und diskutiert.

### 4.1 Untersuchung von Einflussfaktoren auf den Permeationsprozess von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen

Die Permeation von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen durch Kunststoffrohre wird zur Evaluierung der Eigenschaften der flüchtigen organischen Verbindungen untersucht. Wesentliche Einflussparameter auf den Permeationsprozess werden im Zuge der Untersuchungen variiert, um eine Aussage über die Barriereigenschaften von verschiedenen Materialien treffen zu können. Die Permeationseigenschaften der Kohlenwasserstoffe wurden über verschiedene Methoden (gravimetrische Bestimmung, Schellenmessungen) bestimmt und sollen zur Abschätzung der Umweltgefährlichkeit dienen.

Organische Komponenten spielen eine fundamentale Rolle in einem breiten Spektrum an chemischen, physikalischen und biologischen Prozessen bei höheren Temperaturen und Drücken in der Erdkruste. Ansammlungen von Öl und natürlichem Gas sind deutliche und ökonomisch wichtige Beispiele dafür. Kurzkettige Kohlenwasserstoffe sind der Hauptbestandteil von Öl und natürlichem Gas und können Quellen für die Synthese von Substanzen wie organische Säuren und Kohlendioxid darstellen.<sup>129</sup> Kurzkettige Kohlenwasserstoffe stellen dabei gut 50% der Kohlenstoffe im Erdöl dar.<sup>130–132</sup> Sie treten als eine Mischung aus verschiedenen Substanzklassen (iso-Alkane, Cyclopentane, Cyclohexane und Aromaten) mit nahezu gleicher Verteilung von Isomeren jeder Klasse auf.<sup>133,134</sup>

Erdöl ist eine sehr komplexe Mischung aus Kohlenwasserstoffen. Von den über hundert individuellen Komponenten können mehrere Substanzklassen, basierend auf verwandten Strukturen, identifiziert werden.<sup>135</sup> Einige Studien haben sich mit der Bestimmung von metabolischen Wegen für den Abbau dieser Substanzen beschäftigt.<sup>135–137</sup> n-Alkane werden von den Komponenten eines Erdöls am schnellsten abgebaut.<sup>15,138</sup> Der qualitative Kohlenwasserstoffgehalt eines Erdölgemisches beeinflusst die Abbaubarkeit der einzelnen Kohlenwasserstoffe.<sup>135</sup>

Die Bioremediation von Erdöl kann über Mikroorganismen erfolgen. Diese nutzen Kohlenwasserstoffe als Energie- und Kohlenstoffquelle.<sup>139–141</sup> Diese Mikroorganismen sind allgegenwärtig in der Natur und sind fähig verschiedene Arten von Kohlenwasserstoffen – kurzkettige, langkettige und viele aromatische Verbindungen abzubauen.<sup>142</sup> Eine reizvolle Idee stellt außerdem die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen zu Synthesegas und weiterfolgend zu Methanol dar.<sup>143</sup>

Durch Lecks und Ausschüttungen von Speichertanks und/oder durch unsachgemäße Entsorgung von Erdölprodukten können auf Grund von Permeationsprozessen der involvierten Substanzen Verunreinigungen des Trinkwassers auftreten.<sup>144</sup> Eine nationale Studie von Thompson und Jenkins (1987) konnte aufzeigen, dass bei einem Großteil der Permeationsunfälle mit verunreinigtem Trinkwasser in den Vereinigten Staaten von Amerika Kunststoffrohre involviert sind. Die eingesetzten Werkstoffe, wie Polyethylen (PE), Polybutylen (PB) und Polyvinylchlorid (PVC), standen dabei in Kontakt mit Erdölprodukten.<sup>145</sup> PB ist dabei das durchlässigste Material der drei beschriebenen Werkstoffe und wurde intensiv untersucht.<sup>146,147</sup> PE-Rohre sind weniger permeabel als Polybutylen. Jedoch konnte auch hier eine Permeation von Treibstoffkomponenten wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX) bei einer Belastung durch Gas oder verunreinigtem Wasser festgestellt werden.<sup>148</sup>

Wesentliche Ziele dieses Kapitels decken die Untersuchung des Permeationsverhaltens von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen durch Polyethylenrohre ab. Zudem sollen signifikante Einflussparameter auf den Permeationsprozess, wie beispielsweise Temperatur und Kohlenwasserstoffkonzentration, evaluiert werden. Die Permeation von kurzkettigen aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde durch Polyethylenrohre (PE 100) von Agru und egeplast untersucht. Die Charakterisierung wurde mittels gravimetrischer Permeationsanalysen durchgeführt. Die Art und Konzentration der einzelnen Kohlenwasserstoffe sowie Gemische aus diesen flüchtigen organischen Substanzen wurden variiert, um eine Aussage über Einflussparameter auf den Permeationsprozess treffen zu können. Die Probenvorbereitung der Kunststoffrohre sowie die Berechnung der Permeationsraten wird in Kapitel 3.3.1 näher erläutert.

In verschiedenen veröffentlichten Studien konnten Einflussparameter, wie Löslichkeit der Substanzen im Polymer<sup>55</sup>, das Molekulgewicht und – volumen sowie die Permeationsfläche<sup>20,60,65</sup> aufgezeigt

werden. Auch die Eigenschaften des Polymers, wie Dichte, Kettenbeweglichkeit und Vernetzungsgrad wurden untersucht.<sup>55</sup>

#### 4.1.1 Einfluss von Molekülgröße und -struktur

Rohrprüfkörper aus Polyethylen wurden mit einzelnen kurzkettigen Kohlenwasserstoffen etwa zur Hälfte befüllt und bei Raumtemperatur gelagert, um den Einfluss der Molekülstruktur auf den Permeationsprozess zu evaluieren.

Die Ergebnisse der Permeationsuntersuchungen von linearen aliphatischen Kohlenwasserstoffen (n-Pentan, n-Hexan, n-Octan und n-Decan) durch PE 100 Rohre sind in nachfolgender Abbildung 16 dargestellt.

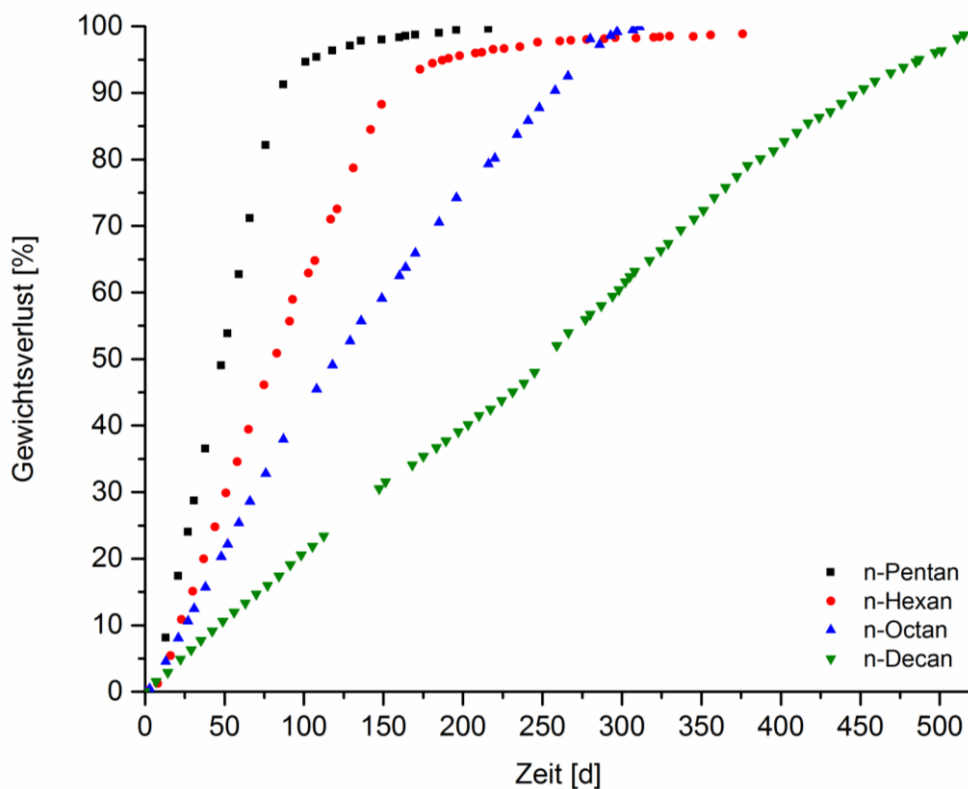


Abbildung 16: Permeation von linearen aliphatischen Kohlenwasserstoffen durch PE 100 Rohre bei Raumtemperatur

Wie in Abbildung 16 deutlich ersichtlich, stellen Polyethylenrohre keine effektive Barriere gegen die Permeation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen dar. Dies konnte auch schon bei diversen Untersuchungen von anderen Forschungsgruppen gezeigt werden.<sup>3</sup> Die flüchtigen organischen Moleküle permeieren nach einer kurzen „Lag-time“ durch das Material, wodurch über die gravimetrische Untersuchungsmethode ein Gewichtsverlust der Prüfkörper festgestellt werden kann. n-Pentan zeigt dabei gegenüber den längerkettigen Molekülen die größte Permeationsgeschwindigkeit und damit den höchsten Gewichtsverlust der Rohre über die kürzeste Auslagerungszeit. Die Rohrprüfkörper sind nach etwa 100 Tagen leer, wohingegen n-Decan erst nach etwa 500 Tagen vollständig durch das Rohrmaterials permeiert ist.

In den Permeationskurven ist deutlich ersichtlich, dass mit zunehmender Molmasse des betreffenden Kohlenwasserstoffes, die Permeationsgeschwindigkeit abnimmt (n-Decan < n-Octan < n-Hexan < n-Pentan). Dies konnte auch bei anderen Studien von Polymersuspensionen und -filmen bewiesen werden.<sup>20,65</sup>

In der einfachsten Form ist die Permeation von Molekülen abhängig von der Sorption im Material und der Diffusion durch das Polymer. Wenn der Diffusions- oder der Sorptionskoeffizient den Wert 0 aufweisen, findet keine Permeation statt.<sup>149</sup>

Die Werte der Diffusion sinken mit zunehmender Größe (Molekulargewicht, Molekülvolumen oder Moleküldurchmesser) der permeierenden Substanz.<sup>60,150</sup> Dies konnte auch schon in Studien von Park und Nibras (1993) bewiesen werden.<sup>151</sup>

Der entscheidende Parameter für die Korrelation zwischen Diffusionsfähigkeit und Molekülgröße ist der mittlere molekulare Durchmesser, bestimmt durch die Lennard-Jones Konstante von Gasviskositätsmessungen.<sup>152</sup> Der Moleküldurchmesser  $d$  kann jedoch auch über weitere Methoden abgeschätzt werden:<sup>20</sup>

- Van-der-Waals-Volumen: Über die Konstante  $b$  der van-der-Waals-Gleichung kann das molare Volumen abgeschätzt werden.  $b$  beschreibt das Volumen pro Mol welches von Molekülen im Dampfzustand besetzt ist. Über publizierte Werte<sup>153</sup> von  $b$  in L/mol können mittlere Moleküldurchmesser  $d_b$  in nm über folgende Gleichung bestimmt werden:

$$d_b = 1,184 \cdot b^{1/3} \quad (20)$$

- Flüssige Dichte: Der mittlere Moleküldurchmesser  $d_p$  [nm] kann über die Dichte oder das molare Volumen  $V_m$  der permeierenden Substanz im flüssigen Zustand über folgende Formel berechnet werden:

$$d_p = 0,1184 \cdot V_m^{1/3} \quad (21)$$

Werte für die flüssigen Dichten von Gasen an ihrem Siedepunkt bzw. bei 20°C sind in der Literatur angegeben.<sup>153,154</sup>

- Molekülmodelle: Über Fisher-Hirschfelder Molekülmodelle kann der Moleküldurchmesser von organischen Molekülen direkt gemessen werden.<sup>20</sup>

Tabelle 17 zeigt die berechneten Moleküldurchmesser ausgewählter Kohlenwasserstoffe über das van-der-Waals Volumen. Es kann deutlich eine Abhängigkeit der Permeationsrate vom Moleküldurchmesser erkannt werden. Der Moleküldurchmesser der linearen aliphatischen Kohlenwasserstoffe steigt mit zunehmender Kettenlänge an. Dieser Trend ist auch hinsichtlich der Permeationsgeschwindigkeit der individuellen flüchtigen organischen Substanzen feststellbar.



Tabelle 17: Berechnete Moleküldurchmesser ausgewählter Kohlenwasserstoffe nach dem van-der-Waals Volumen

Molekül	Konstante b	Durchmesser $d_b$ [nm]
n-Pentan	0,807 <sup>155</sup>	0,623 <sup>20</sup>
n-Hexan	0,823	0,660 <sup>20</sup>
n-Octan	0,852 <sup>155</sup>	0,733
n-Decan	0,876 <sup>155</sup>	0,796
Benzol	0,786	0,576 <sup>20</sup>
Toluol	0,810 <sup>155</sup>	0,629

Die Diffusionsfähigkeit von n-Alkanen und anderen linearen permeierenden Molekülen ist bis zu einem Faktor  $10^3$  höher, als die Diffusion von sphärischen Molekülen mit ähnlichem Volumen oder Molekulargewicht. Dies impliziert, dass anisometrische Moleküle orientiert sind und sich entlang ihrer Dimensionen über Diffusion durch glasartige Polymere bewegen.<sup>20</sup>

Baertsch et al. konnten in ihren Studien über die Permeation von aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Zeolithmembranen zeigen, dass nicht nur der kinetische Durchmesser eines Moleküls ausschlaggebend für seine Permeationsgeschwindigkeit ist. Substanzen mit ähnlicher Molekülform wiesen, unabhängig von ihrem kinetischen Durchmesser, auch ähnliche Permeationseigenschaften auf.<sup>53</sup>

Abbildung 17 zeigt die Abhängigkeit der Permeationsgeschwindigkeit von flüchtigen Kohlenwasserstoffen von der Molekülstruktur. Es sind die Paare n-Pentan/iso-Pentan und n-Octan/iso-Octan dargestellt.

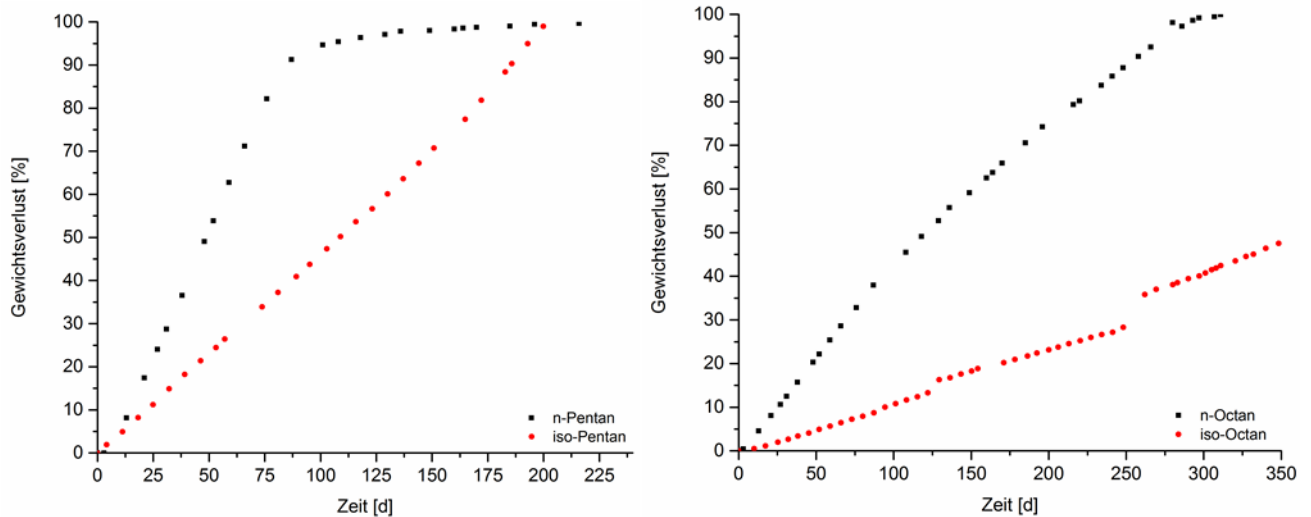


Abbildung 17: Permeation von verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen durch PE 100 Rohre bei Raumtemperatur

Die Steigung der Gewichtsverlustkurve der n-Alkane aus Abbildung 17 ist deutlich höher im Vergleich zu ihren iso-Isomeren. Die Permeationsrate der n-Alkane ist damit verglichen mit den iso-Kohlenwasserstoffen. Diese Resultate stimmen mit den Versuchen von Berens et al. überein.<sup>20</sup> In allen durchgeführten Studien von Berens et al. konnte gezeigt werden, dass lineare Moleküle eine deutlich größere Mobilität aufweisen als nahezu sphärische Moleküle mit ähnlichem molekularem Volumen oder mittlerem Durchmesser.<sup>20</sup> Es wurden außerdem Versuche mit linearen und verzweigten Alkoholen in Polyurethanen durchgeführt. Auch hier konnte festgestellt werden, dass die verzweigten Chemikalien eine geringere Diffusion im Vergleich zu unverzweigten Isomeren aufwiesen.<sup>86</sup>

Die Aktivierungsenergie der Diffusion beschreibt die notwendige Energie für die Trennung der Polymerketten um einen Diffusionssprung der permeierenden Moleküle zu erlauben.<sup>156–158</sup> Daher ist es offensichtlich, dass größere Moleküle größere Hohlräume für die Diffusion benötigen und die Aktivierungsenergie ansteigt. Dies führt zu einer Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit steigender Molekülgröße.<sup>61</sup>

Die Löslichkeit  $S$  wird kontrolliert von der Fähigkeit eines Gases leicht zu kondensieren. Dies tritt im Fall von geringen Polymer-Molekül Wechselwirkungen ein.<sup>85</sup> Verschiedene Beziehungen wurden postuliert um die Entwicklung der  $\log S$  mit variierenden Parametern, wie die kritische Gastemperatur,<sup>159,160</sup> die Siedetemperatur oder Lennard-Jones Parameter<sup>88,161–163</sup> zu beschreiben. Alle diese Parameter nehmen mit der Molekülgröße der permeierenden Substanz zu. Infolgedessen ist die Löslichkeit eine Funktion der Molekülgröße.<sup>69</sup>

Abbildung 18 beschreibt die Permeation von aromatischen Kohlenwasserstoffen durch PE 100 Rohre bei Raumtemperatur.

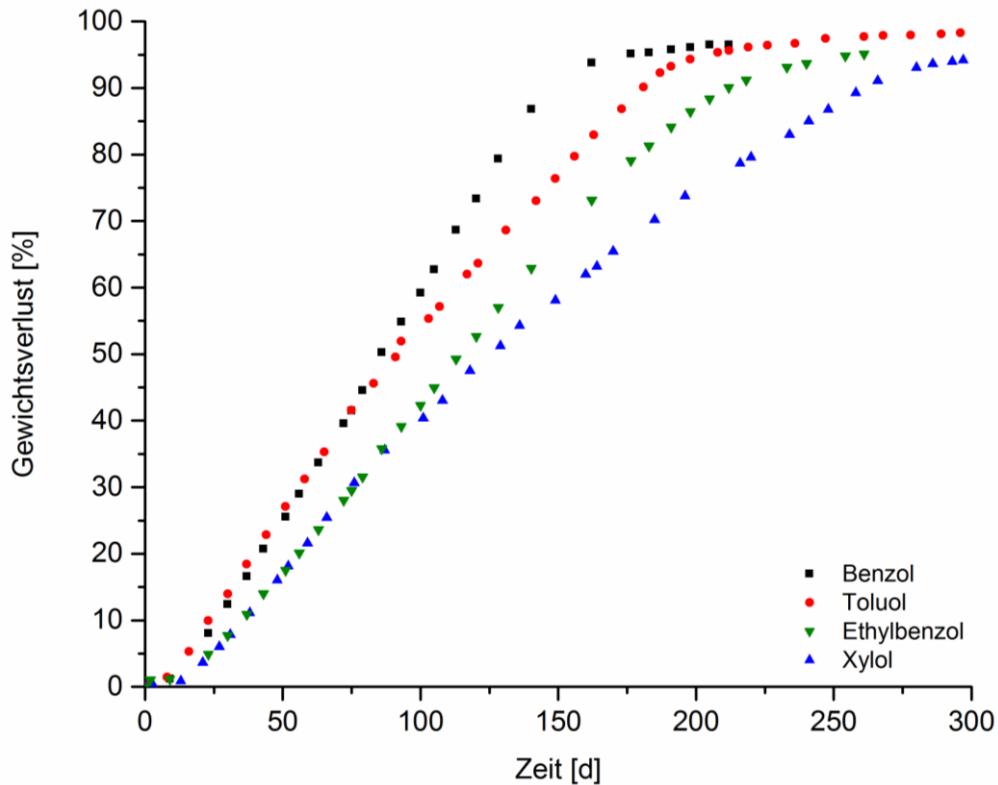


Abbildung 18: Permeation von aromatischen Kohlenwasserstoffen durch PE 100 Rohre bei Raumtemperatur

Abbildung 18 zeigt die Permeationskurven von sogenannten BTEX-Komponenten (Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol). Dabei handelt es sich um aromatische Kohlenwasserstoffe, die aus Erdöl gewonnen werden.<sup>46</sup> Wie in der Graphik ersichtlich, zeigen jene Komponenten mit der am wenigsten verzweigten Struktur wie Benzol und Toluol die größten Permeationsgeschwindigkeiten. Dies konnte auch durch Forschungen von deBoer und Rowe et al. bestätigt werden.<sup>21,70</sup> PE 100 Rohre, gefüllt mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, sind nach ungefähr 120 - 150 Tagen leer und können daher nicht als Barrierematerial für BTEX-Komponenten in Betracht gezogen werden.

Laborexperimente der AWWA Research Foundation ergaben, dass PE-Rohre von Lösungsmitteln und Kraftstoff sehr schnell durchdrungen werden. Es wurden Untersuchungen der BTEX Substanzen durchgeführt. Benzol konnte auch in diesem Fall das Polyethylenrohr als erstes durchdringen.<sup>3</sup>

Die Permeationsgeschwindigkeit hängt unter anderem von der Struktur der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe ab. Unterschiede in der Kettenlänge und das Ausmaß an Verzweigungen des Moleküls beeinflussen die Permeationsgeschwindigkeit. Diese Ergebnisse korrelieren auch mit bereits veröffentlichten Studien von Saleem et al. (1989). Die Forschungsgruppe konnte zeigen, dass der Diffusionskoeffizient strukturabhängig ist. So ist der Diffusionskoeffizient etwa für o-Xylol geringer als für p-Xylol. Grund dafür ist die symmetrische Struktur von p-Xylol im Vergleich zur verzerrten Form von o-Xylol mit den zwei benachbarten Methylgruppen.<sup>65</sup>

Tabelle 18 fasst die Ergebnisse der Permeationsuntersuchungen von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen durch PE 100 Rohre zusammen.

*Tabelle 18: Permeationsraten von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen in PE-Rohren bei Raumtemperatur*

<b>Befüllung</b>	<b>Temperatur</b>	<b>Permeationsrate [g/m<sup>2</sup>d]</b>
n-Pentan	RT	12,21 ± 1,97
iso-Pentan	RT	8,77 ± 2,50
n-Hexan	RT	5,92 ± 0,14
n-Octan	RT	4,61 ± 0,50
iso-Octan	RT	1,50 ± 0,09
n-Decan	RT	2,36 ± 0,32
Benzol	RT	10,78 ± 1,60
Toluol	RT	7,93 ± 0,78
Ethylbenzol	RT	7,09 ± 0,40
Xylol	RT	5,12 ± 0,01

Die Permeationsrate der linearen aliphatischen Kohlenwasserstoffe sinkt mit steigender Kettenlänge. Zudem ist die Struktur der flüchtigen organischen Substanzen ausschlaggebend für die Permeationsgeschwindigkeit. Je verzweigter der Kohlenwasserstoff, desto niedriger ist die zugehörige Permeationsrate durch Polyethylen. Auch bei den aromatischen Verbindungen kann ein ähnlicher Trend beobachtet werden. Das kleinste Molekül benötigt am wenigsten Platz für einen Diffusionsprung durch die Polyethylenketten. Daher weist Benzol auch die höchste Permeationsgeschwindigkeit im Vergleich zu den anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen auf.

#### 4.1.2 Einfluss der Temperatur

Um den Einfluss der Temperatur auf den Permeationsprozess zu evaluieren, wurden Agru PE 100 Rohre mit einzelnen Kohlenwasserstoffen befüllt und bei Raumtemperatur, 35°C und 50°C gelagert.

Abbildung 19 zeigt den Einfluss der Auslagerungstemperatur der Rohrprüfkörper auf die Permeation am Beispiel von n-Pentan.

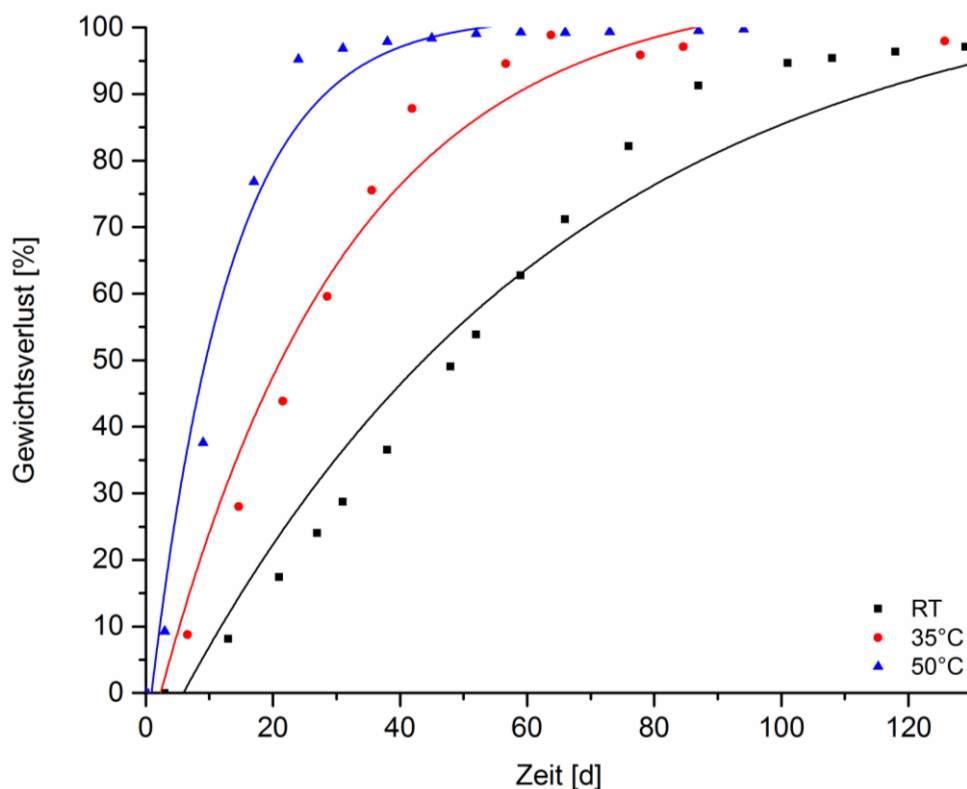


Abbildung 19: Permeation von n-Pentan bei verschiedenen Temperaturen durch PE 100 Rohre

Durch Erhöhung der Auslagerungstemperatur der Rohrprüfkörper steigt die Permeationsrate von n-Pentan stark an. Es ist deutlich ersichtlich, dass der lineare Kohlenwasserstoff bei 50°C die höchste Permeationsgeschwindigkeit durch das Material aufweist. Bereits nach etwa 20 Tagen permeiert der lineare Kohlenwasserstoff vollständig durch die Prüfkörper.

Tabelle 19 fasst die Permeationsraten von einigen ausgewählten Kohlenwasserstoffen bei verschiedenen Temperaturen in PE 100 Rohren nochmals zusammen.

*Tabelle 19: Permeationsraten von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen in PE-Rohren bei verschiedenen Temperaturen*

Befüllung	Permeationsrate [g/m <sup>2</sup> d]		
	RT	35°C	50°C
n-Pentan	12,21 ± 1,97	23,48 ± 3,72	48,44 ± 0,03
n-Octan	4,61 ± 0,50	10,98 ± 1,49	17,89 ± 0,06
n-Decan	2,36 ± 0,32	5,84 ± 0,68	13,71 ± 0,38
Toluol	7,93 ± 0,78	22,32 ± 0,25	65,78 ± 0,29

Die Arrhenius-Gleichung beschreibt die Variation der Permeation, der Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten und anderer chemischer Prozesse mit der Temperatur in einem beschränkten Temperaturbereich.

Im Allgemeinen kann die Diffusion von Gasen als thermisch aktivierter Prozess gesehen werden.<sup>88</sup> Sie wird über eine Gleichung nach dem Arrhenius-Typ beschrieben:<sup>8</sup>

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{RT}} \quad (22)$$

$D_0$  und  $E_D$  (Aktivierungsenergie) sind Konstanten für ein spezielles Gas und Polymer.<sup>8</sup>

Die Diffusion ist der temperaturempfindlichste Parameter, verglichen mit Löslichkeit und Permeabilität.<sup>164</sup>

Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit eines Gases ist komplexer. Sie kann über folgende Gleichung beschrieben werden (van't Hoff Beziehung):<sup>165</sup>

$$S = S_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H_s}{RT}} \quad (23)$$

$S_0$  stellt dabei eine Konstante dar und  $H_s$  ist die Lösungswärme (molare Löslichkeitsenthalpie). Die Lösungswärme setzt sich aus zwei Faktoren zusammen: der Kondensationswärme des Gases und der Mischungswärme zwischen kondensiertem Gas und Polymer.<sup>8</sup>

Die thermischen Effekte von Löslichkeit und Diffusion zeigen gegensätzliche Trends.<sup>17</sup> Für größere Gasmoleküle wie kurzkettige Kohlenwasserstoffe ist das Gas leicht kondensierbar und die Löslichkeit des Gases ist hoch. Die Lösungswärme wird daher wesentlich durch die Kondensationswärme (exothermer Effekt) bestimmt, während die Mischungswärme nur eine nebensächliche Rolle spielt. Bei steigender Temperatur, kondensieren die Gasmoleküle weniger leicht und die Löslichkeit ist geringer.<sup>8</sup> Im Allgemeinen gilt für Gase, dass die Löslichkeit mit steigender Temperatur abnimmt.<sup>19</sup> Infolgedessen ist die Lösungswärme negativ und die Löslichkeit sinkt mit steigender Temperatur.<sup>8</sup> Auch Graham postulierte 1829 eine Abnahme der Löslichkeit der permeierenden Moleküle bei steigender Temperatur. Der Temperaturanstieg führt jedoch auch zu einer durchlässigeren Membran.<sup>18</sup>

Vereint man die Temperaturabhängigkeitsgleichungen von Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten kann der Temperatureffekt der Gaspermeation wie folgt beschrieben werden:<sup>19,166</sup>

$$P = P_0 \cdot e^{-\frac{E_P}{RT}} \quad (24)$$

$P_0$  und  $E_p$  (Aktivierungsenergie: Summe von  $E_D$  und  $\Delta H_s^{19}$ ) sind charakteristisch für eine bestimmte Kombination aus Gas und Polymer.<sup>17</sup> Unter Berücksichtigung der Diffusion und der Löslichkeit kann also festgestellt werden, dass die Permeabilität mit steigender Temperatur zunimmt.<sup>19</sup>

#### 4.1.3 Einfluss der Konzentration

Um den Einfluss der Konzentration einzelner Kohlenwasserstoffe auf die Permeationseigenschaften der flüchtigen organischen Substanzen zu untersuchen, wurden PE 100 Rohre mit Mischungen aus aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen befüllt. Die Kohlenwasserstoffgemische S01 und S02 bestehen aus kurzkettigen aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen in unterschiedlicher Konzentration und sollen ein reales Erdölgemisch simulieren. Zudem wurden Mischungen von S01 mit Wasser hergestellt. Polyethylenrohre werden auch als Transportleitungen von aufbereitetem Wasser mit Erdölrückständen eingesetzt. Daher werden Gemische von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen mit Wasser genauer untersucht.

Die Kohlenwasserstoffgemische S01 und S02 bestehen aus aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen und unterscheiden sich nur in ihrer Konzentration:

- S01: 30% n-Pentan + 10% Toluol + 30% n-Octan + 30% n-Decan
- S02: 33% n-Pentan + 1% Toluol + 33% n-Octan + 33% n-Decan

Abbildung 20 zeigt die Permeationskurven der Kohlenwasserstoffgemische S01 und S02 bei Raumtemperatur.



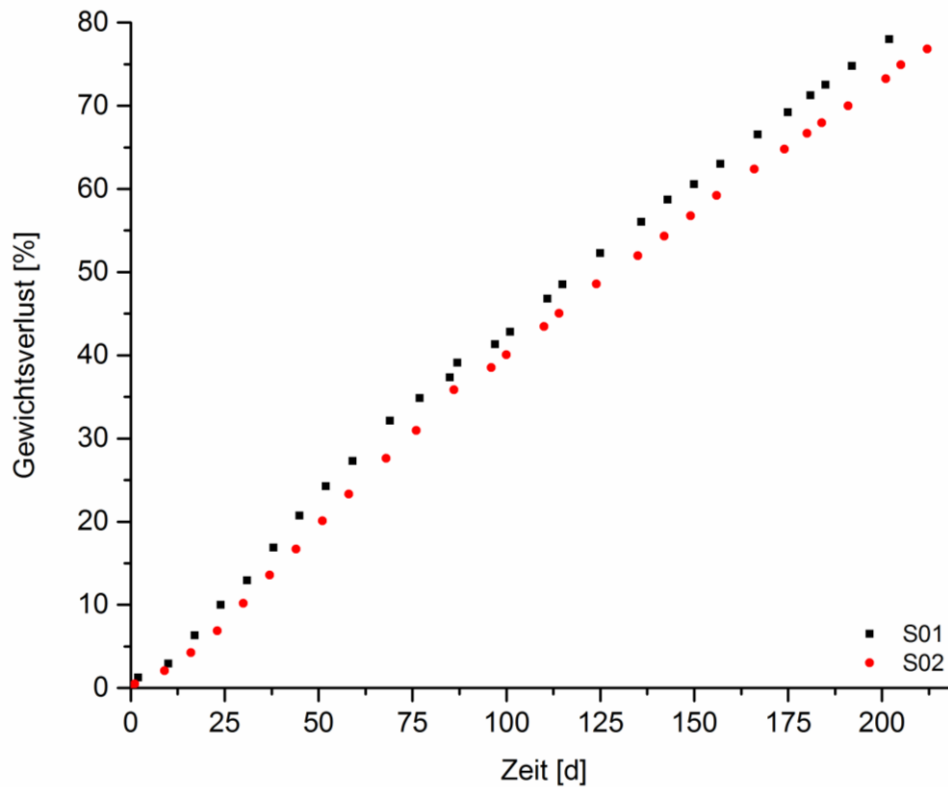


Abbildung 20: Permeation der Kohlenwasserstoffgemische S01 und S02 durch PE 100 Rohre bei Raumtemperatur

Die Permeationsgeschwindigkeiten der Kohlenwasserstoffgemische S01 und S02 verhalten sich bei Raumtemperatur sehr ähnlich zueinander. Jedoch kann man eine leicht erhöhte Permeationsrate des Gemisches S01 im Vergleich zu S02 erkennen. Der Grund dafür liegt im Konzentrationsverhältnis der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe, n-Pentan und Toluol, zu den längerkettigen Verbindungen, n-Octan und n-Decan. Das Gemisch S01 weist im Vergleich zu S02 mehr kurzkettige Kohlenwasserstoffe auf, welche auch mit größerer Geschwindigkeit durch das Material permeieren.

Berens et al. konnten in ihren Studien einen Anstieg der Diffusion mit zunehmender Konzentration der permeierenden Substanz bei Polymersuspensionen feststellen.<sup>20</sup> Diese Ergebnisse bestätigen die Untersuchungen der Permeation der Gemische S01 und S02 durch die PE 100 Rohrprüfkörper.

Die Permeationsrate von Flüssigkeiten steigt mit zunehmender Konzentration an permeierender Substanz. Falls die permeierende Substanz im Polymer stark löslich ist, steigt die Permeationsgeschwindigkeit linear mit Druck, Konzentration und Permeationsfläche an.<sup>149</sup> Auch der Diffusionskoeffizient ist konzentrationsabhängig.<sup>163</sup>

Abbildung 21 zeigt die Abhängigkeit der Permeationsgeschwindigkeit von Kohlenwasserstoffgemischen in Wasser in unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen.

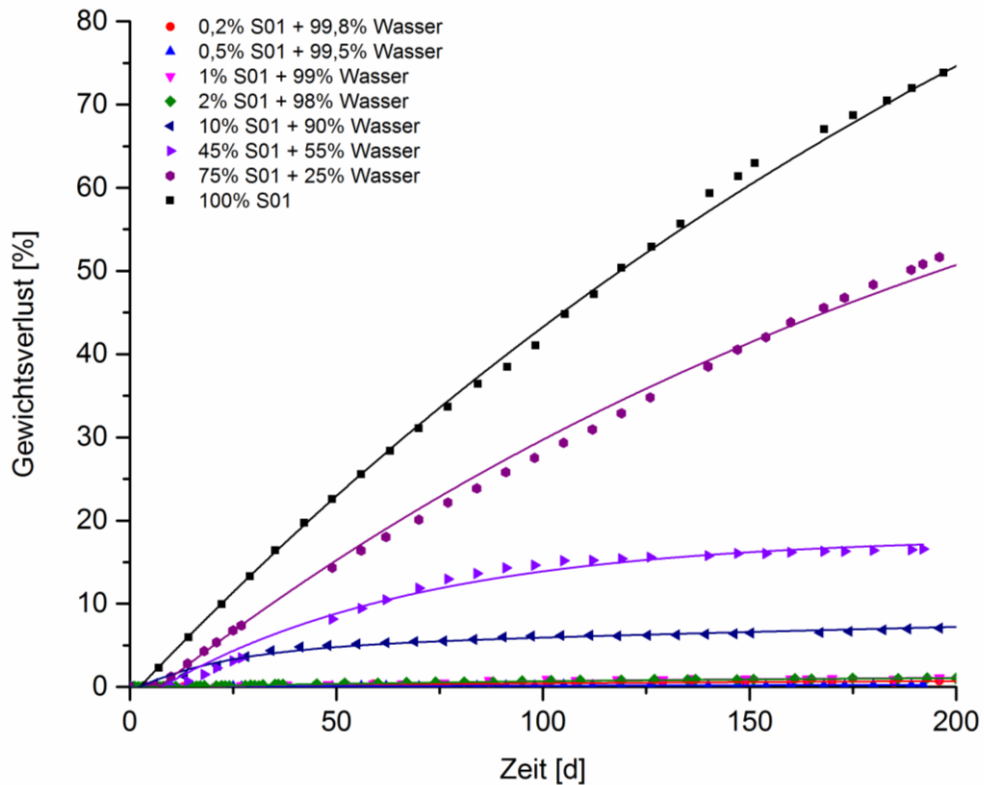


Abbildung 21: Permeationskurven vom Kohlenwasserstoffgemisch S01 in Abhängigkeit der Konzentration im Wasser

Die Graphik zeigt deutlich die Abhängigkeit der Permeationsgeschwindigkeit von der Kohlenwasserstoffkonzentration im Wasser. Je höher die Konzentration an aromatischen und aliphatischen Komponenten, desto schneller permeieren die Substanzen durch das Polyethylenrohr. Die höchste Permeationsgeschwindigkeit kann demnach bei dem reinen Kohlenwasserstoffgemisch festgestellt werden. Je mehr Wasser im Rohr vorhanden ist, desto geringer wird die Permeationsrate der einzelnen Kohlenwasserstoffe. Auch bei einer geringen Konzentration von nur 0,2% Kohlenwasserstoffgemisch im Wasser, kann eine Permeation der flüchtigen organischen Verbindungen detektiert werden.

Die berechneten Permeationsraten der Kohlenwasserstoffgemische in Wasser sind in Tabelle 20 dargestellt.

Tabelle 20: Permeationsraten des Kohlenwasserstoffgemischs S01 in Abhängigkeit der Wasserkonzentration

Kohlenwasserstoffgemisch	Permeationsrate [g/m <sup>2</sup> d]
0,2% S01 + 99,8% Wasser	0,5 ± 0,01
0,5% S01 + 99,5% Wasser	0,02 ± 0,00
1% S01 + 99% Wasser	0,11 ± 0,02
2% S01 + 98% Wasser	0,09 ± 0,02
10% S01 + 90% Wasser	2,72 ± 0,11
45% S01 + 65% Wasser	2,94 ± 0,25
75% S01 + 25% Wasser	3,85 ± 0,03
100% S01	5,63 ± 0,26

Greenwood testete die Permeation eines nachgestellten Treibstoffgemisches durch Kunststoffrohre. Er konnte eine Permeationsrate von 7-8 g/m<sup>2</sup> d nachweisen.<sup>167</sup> Dies stimmt in etwa mit den durchgeführten Messungen vom Gemisch S01 bei Polyethylenrohren überein. Greenwood machte jedoch keine genauen Angaben zur Treibstoffzusammensetzung, zum Rohrmaterial und zur Auslagerungstemperatur der Prüfkörper.

Wie auch in Abbildung 22 ersichtlich, steigt die Permeationsrate in Abhängigkeit des Kohlenwasserstoffgehalts in der Mischung mit Wasser.

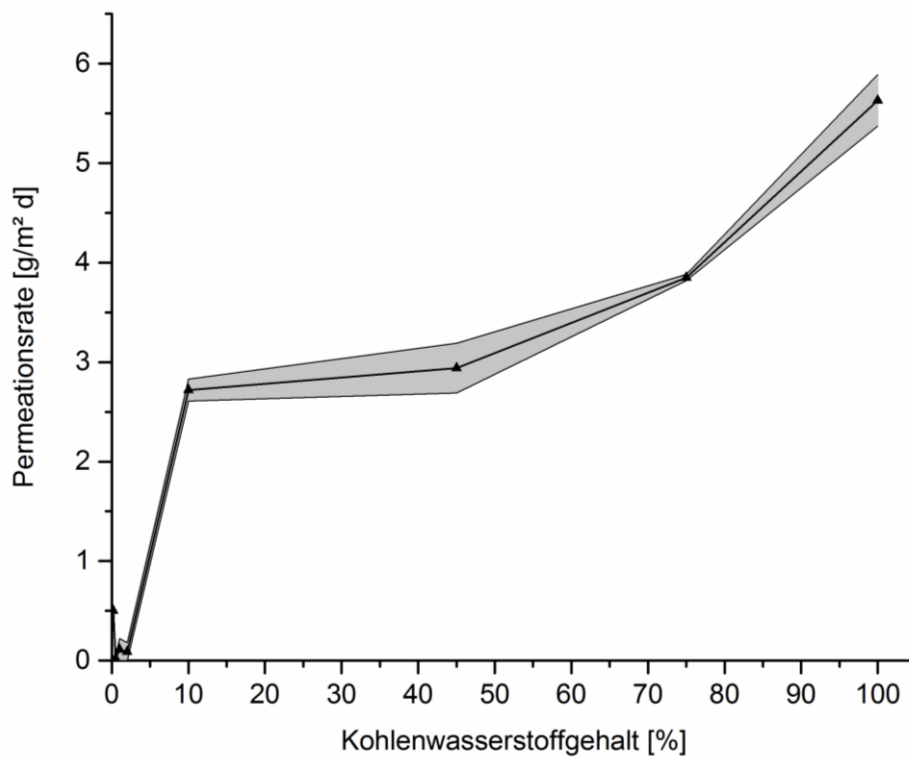


Abbildung 22: Permeationsraten vom Kohlenwasserstoffgemisch S01 in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses mit Wasser

In Kooperation mit dem Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung in Freising (Fraunhofer IVV) wurde die Permeation von einzelnen Kohlenwasserstoffen in Gemischen simuliert.<sup>168</sup> Die Ergebnisse dieser Simulationen sind in Abbildung 23 dargestellt.

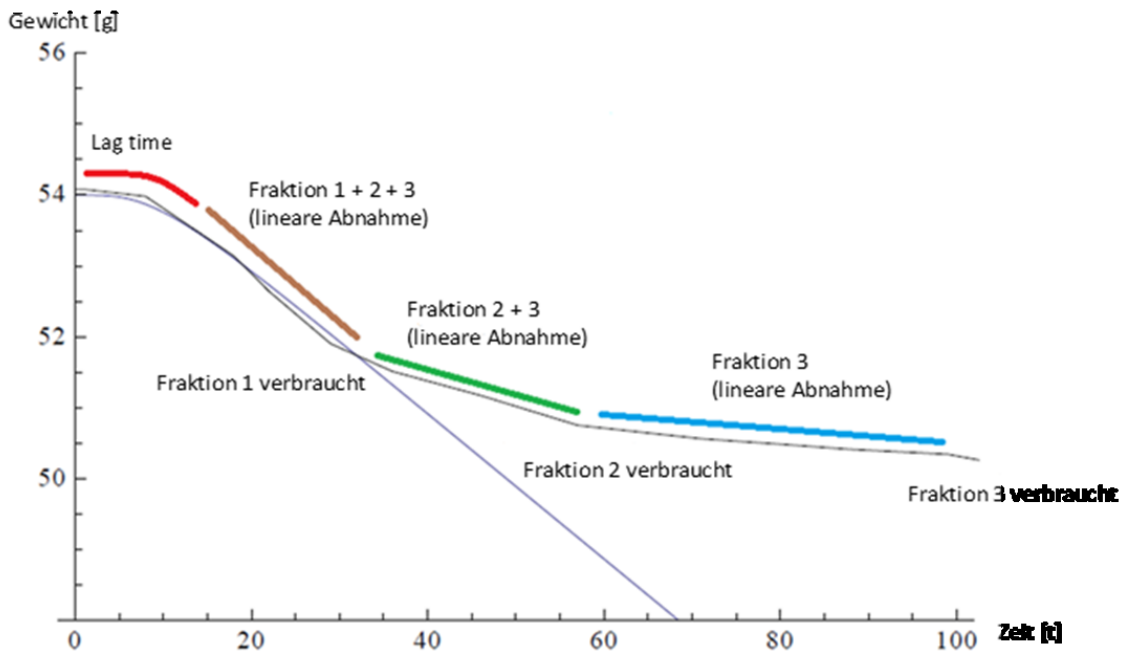


Abbildung 23: Simulation der Permeation einzelner Kohlenwasserstoffe im Gemisch

Die Graphik zeigt eine gravimetrisch bestimmte Permeationskurve vom Kohlenwasserstoffgemisch S01 in einem Polyethylenrohr bei Raumtemperatur. Mit Hilfe des Simulationsmodells vom Fraunhofer IVV konnte die Permeation der einzelnen Kohlenwasserstoffe im Gemisch evaluiert werden. Der rote Fit der Permeationskurve beschreibt die „Lag time“ des Gemisches im Rohr. In dieser Zeit findet keine messbare Permeation statt. Jedoch wird das Material an der Rohrwand ad- bzw. absorbiert und diffundiert anschließend durch das Material. Nach Ende dieser Zeit ist ein „Rohrdurchbruch“ messbar und eine Desorption der Kohlenwasserstoffe an der Rohraußenwand findet statt. Es folgt der braun markierte Teil der Permeationskurve. Dieser Abschnitt stellt die Permeation aller im Gemisch vorhandenen Substanzen dar. Die Steigung dieser Kurve flacht beim grün markierten Teil deutlich ab. In diesem Abschnitt ist die Fraktion 1 (vermutlich n-Pentan und Toluol) bereits aus dem Rohr permeiert und das Rohr enthält nur mehr Anteile an längerkettigen Kohlenwasserstoffen. Diese längerkettigen Substanzen permeieren anschließend nacheinander durch das Rohrmaterial. Die Permeationskurve flacht dabei immer weiter ab, je ärmer das Gemisch an einzelnen Kohlenwasserstoffen wird, bis ein vollständiger Verlust an Kohlenwasserstoffen das Ende der Permeationskurve anzeigt.

#### 4.1.4 Einfluss der Materialdicke

Mit Hilfe der Simulationen des Fraunhofer IVV konnten Einflussparameter auf den Permeationsprozess von Kohlenwasserstoffgemischen in Wasser ermittelt werden. Die Konzentration der Kohlenwasserstoffe im Rohrprüfkörper wurde variiert und damit die Permeation des Gemisches S01 durch eine Rohrwand extrapoliert.

*Tabelle 21: Extrapolierte Permeationsraten des Kohlenwasserstoffgemischs S01 in Wasser bei konstanter Rohrwanddicke und variierender Kohlenwasserstoffkonzentration*

<b>Wandstärke [mm]</b>	2	2	2	2	2
<b>Konzentration S01 [ppm]</b>	0,001	0,01	1	10	100
<b>Permeationsrate [g/m<sup>2</sup> d]</b>	$0,00176 \cdot 10^{-6}$	$0,0176 \cdot 10^{-6}$	$1,76 \cdot 10^{-6}$	$17,6 \cdot 10^{-6}$	$176 \cdot 10^{-6}$

Die Ergebnisse lassen eindeutig auf eine Permeation der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe auch bei sehr niedriger Kohlenwasserstoffkonzentration im Rohr schließen.

Die molekulare Struktur der permeierenden Substanz ist für den Permeationsprozess ebenso entscheidend. Eine polare Substanz wird in einem unpolaren Polymer eine geringere Permeationsrate zeigen, als eine unpolare Chemikalie. Dies hängt mit der Fähigkeit der Chemikalien zusammen, ähnliche Materialien aufzuquellen und dadurch Platz zwischen den Polymerketten für die Permeation zu schaffen. Eine leichter kondensierbare Substanz wird also das Polymer effektiver quellen und dadurch eine höhere Permeationsrate erreichen.<sup>149</sup>

In Tabelle 22 wird die Abhängigkeit der Permeationsrate von der Wandstärke der Rohrprüfkörper dargestellt.

Tabelle 22: Extrapolierte Permeationsraten des Kohlenwasserstoffgemischs S01 in Wasser bei variierender Rohrwanddicke und konstanter Kohlenwasserstoffkonzentration

<b>Wandstärke [mm]</b>	0,1	1	2	5	10
<b>Konzentration S01 [ppm]</b>	1	1	1	1	1
<b>Permeationsrate [g/m<sup>2</sup> d]</b>	35,2*10 <sup>-6</sup>	3,52*10 <sup>-6</sup>	1,76*10 <sup>-6</sup>	7,04*10 <sup>-6</sup>	0,352*10 <sup>-6</sup>

Die Permeationsrate der beobachteten Kohlenwasserstoffe nimmt mit steigender Wandstärke der Polyethylenprüfkörper bei konstanter Kohlenwasserstoffkonzentration ab.

Die Permeation der aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffe findet durch die höhere Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe im Polyethylen im Vergleich zum Wasser statt (10000 mal stärker löslich im PE als im Wasser). Die Sättigungskonzentration von S01 im Polyethylen beläuft sich auf 90.000 g/m<sup>3</sup>, wohingegen die Sättigungskonzentration von Wasser im PE mit 70 g/m<sup>3</sup> berechnet werden kann.<sup>168</sup>

#### 4.1.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Permeation von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen durch Polyethylenrohre genauer untersucht. Um eine geeignete Werkstoffauswahl für Transportleitungen in Erdölanwendungen treffen zu können, wurden Einflussparameter auf den Permeationsprozess der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe evaluiert und in weiterer Folge über Simulationen näher charakterisiert.

In verschiedenen veröffentlichten Studien konnten Einflussparameter, wie die Löslichkeit der Substanzen im Polymer<sup>55</sup>, das Molekulgewicht und – volumen sowie die Permeationsfläche<sup>20,60,65</sup> aufgezeigt werden. Auch die Eigenschaften des Polymers, wie Dichte, Kettenbeweglichkeit und Vernetzungsgrad wurden in diversen Experimenten untersucht.<sup>55</sup>

Wie die Ergebnisse deutlich zeigen, stellen Polyethylenrohre keine effektive Barriere gegen die Permeation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen dar. n-Pentan zeigt dabei gegenüber den längerkettigen Molekülen die größte Permeationsgeschwindigkeit und damit den höchsten Gewichtsverlust der Prüfkörper über die kürzeste Auslagerungszeit. Die Ergebnisse der

Permeationsuntersuchungen zeigen deutlich, dass je höher das Molekulargewicht des betreffenden Kohlenwasserstoffes ist, desto geringer ist die Permeationsgeschwindigkeit (n-Decan < n-Octan < n-Hexan < n-Pentan). Dies konnte auch bei Untersuchungen von Polymersuspensionen und -filmen bewiesen werden.<sup>20,65</sup>

Es kann außerdem ein Einfluss der Temperatur auf den Permeationsprozess festgestellt werden. Mit steigender Temperatur, nimmt die Permeation der Kohlenwasserstoffe zu.<sup>19</sup> Diese Betrachtungen sind vor allem für unterschiedliche Einsatzgebiete der Rohrleitungen entscheidend.

Die Permeationsgeschwindigkeit der einzelnen Kohlenwasserstoffe steigt linear mit Druck, Konzentration und Permeationsfläche an.<sup>149</sup> Diese Konzentrationsabhängigkeit konnte anschaulich bei der Untersuchung der Permeation von Kohlenwasserstoffgemischen gezeigt werden.

Durch die hohe Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe im unpolaren Polyethylen ist das Polymer kein geeigneter Werkstoff für Ölfeldapplikationen. Durch eine geeignete Materialauswahl eines polaren Materials (wie z.B. EVOH) könnte die Permeation der kurzkettigen aromatischen und aliphatischen Substanzen vermindert werden.<sup>168</sup>



## 4.2 Entwicklung einer Messmethodik zur Untersuchung der Permeation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen

Zur Bestimmung der Permeabilität von Folien oder dünnen Membranen existiert eine Vielzahl standardisierter Methoden. Die geläufigsten Verfahren sind dabei in der DIN 53380 Teil 1-3, der DIN 53122-1 und in der DVGW SP 643 näher erläutert. Die genannten Messmethoden beruhen auf der Erfassung und Quantifizierung permeierender Moleküle über verschiedene Messprinzipien. Angewendet werden im Wesentlichen volumetrische, manometrische, gravimetrische und gaselektive Messverfahren.<sup>169–172</sup>

Zur Untersuchung von Rohrleitungen werden hauptsächlich manometrische und gaselektive Verfahren angewendet. Es existieren auch Kombinationen aus beiden Messmethoden. Untersucht werden dabei im Wesentlichen Rohrliningmaterialien.<sup>24</sup> Der Versuchsaufbau besteht meist aus einem großen Behälter, der mittels einer Membran in zwei Messkammern unterteilt wird. Auf der Membranoberseite liegt das Versuchsgemisch an. An der Membranunterseite (in der zweiten Messkammer) befindet sich ein Vergleichs- oder Trägergas (z.B. Argon) in dem sich die permeierten Moleküle des Versuchsgemisches gut detektieren lassen.<sup>24</sup> Als Membran werden Inlinerabschnitte ohne Außenbeschichtung oder PE-Platten verwendet.<sup>172</sup> Die Prüfkörper müssen jedoch aus dem gefertigten Inlinerschlauch herausgeschnitten werden. Zur Prüfung von Scheiben oder Platten aus Polyethylen werden im Labor Prüfkörper geschmolzen (in einem ähnlichen Prozess wie die Herstellung von PE um Materialeigenschaften vergleichen zu können).<sup>24</sup>

Die Bestimmung der Permeation direkt an Rohrleitungen gestaltet sich jedoch aufwendiger. „DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH“ hat einen Versuchsstand entwickelt, um die Permeabilität von Kunststoffrohren zu untersuchen. Die Untersuchung der Prüfkörper liefert praxisnahe Ergebnisse, die die Eigenschaften des Polyethylens unter Einbaubedingungen berücksichtigen sollen. Die Rohrleitungen werden dabei mit einer Kappe und einem Vorschweißbund versehen und im Versuchsstand montiert. Der Prüfkörper stellt die Membranoberseite dar und der Versuchsstand bildet eine Hülle um den Prüfling. Nach Spülen des Prüfkörpers wird dieser mit Versuchsgas beaufschlagt und die Konzentration der permeierten Gase wird in der Hülle mittels gaschromatographischer Analyse bestimmt.<sup>24</sup> Zur Bestimmung der Permeationseigenschaften müssen jedoch Teile von Rohrleitungen bzw. gefertigte Prüfkörper in den Versuchsstand montiert werden. Eine Messung an bereits im Feld eingebauten Rohrleitungen ist somit nicht möglich.

Andere geeignete standardisierte Verfahren zur Bestimmung der Permeabilität von Rohrleitungen für Gase und speziell für Gasgemische wurden auch nach umfangreicher Recherche von Müller-Syring

nicht gefunden.<sup>24</sup> Auf Grund der begrenzten Auswahl an Messmöglichkeiten der Permeation an bereits bestehenden Rohrsystemen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Messmethodik entwickelt. Im folgenden Kapitel sollen die Anwendung der entwickelten Messmethode beschrieben und die Ergebnisse analysiert werden. Ein wichtiger Gesichtspunkt liegt dabei auf dem Vergleich des neuen Messsystems mit herkömmlichen Methoden, wie den gravimetrischen Permeationsanalysen.

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Entwicklung eines geeigneten Messsystems für die Untersuchung der Permeation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen an bestehenden Transportleitungen für ölhaltige Flüssigkeiten. In der Literatur finden sich vergleichsweise wenige Möglichkeiten, die Permeation dieser organischen Substanzen im größeren Maßstab zufriedenstellend zu bestimmen. Das neue Messsystem soll daher einen Einsatz in Feldanwendungen von Rohrsystemen bieten.

Das neu entwickelte Messsystem nutzt bekannte Analysensysteme, wie die Gaschromatographie, zur Detektion der Permeation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen. Die wesentlichen Vorteile der GC-MS Bestimmung belaufen sich auf die Möglichkeit der Detektion von einzelnen Substanzen in Kohlenwasserstoffgemischen. Außerdem lassen sich auch Spuren dieser flüchtigen organischen Komponenten noch zufriedenstellend analysieren. Im Gegensatz zur gravimetrischen Untersuchungsmethode kann die Permeation der Kohlenwasserstoffe allein durch die Rohrwand gemessen werden. Mögliche Fehlerquellen der gravimetrischen Bestimmungsmethode, wie z.B. ein Verlust der Kohlenwasserstoffe über das Verschlussystem der Rohre, können somit ausgeschlossen und vernachlässigt werden.

Das neu entwickelte Messsystem besteht aus Halbschalen mit passenden Vitondichtungen zur Montage am Polymerrohr (siehe Abbildung 24). Die Verschraubungen an den Halbschalen können ohne weitere Modifikation zum Spülen des Messsystems genutzt werden. Zum Abdichten des Aufbaus werden Septen in diese Verschraubungen montiert. Damit wird auch die Probenentnahme der gasförmigen Substanzen aus dem Gasraum erleichtert.



Abbildung 24: Aufbau "Schellenmessungen" zur Permeationsuntersuchung an Rohrprüfkörpern: Gasraum (a), Halbschale (b), Vitondichtung (c), Verschraubung (d)

Durch die Montage der Schellen und des Dichtungsmaterials am Rohr entsteht zwischen Rohrwand und Dichtung ein „Gasraum“. Die, durch die Rohrwand nach außen, permeierenden Kohlenwasserstoffe können sich nur in diesem abgedichteten Gasraum sammeln. Mittels gasdichten Spritzen können über die Septen der Verschraubungen an den Halbschalen gasförmige Proben gezogen werden. Durch eine Variation der Akkumulationszeit der Messmethode kann eine zeitabhängige Permeation, und damit Permeationsrate, der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe bestimmt werden.

Die Permeation der kurzkettigen Kohlenwasserstoffgemische durch Kunststoffrohre und ihre Bestimmung über gravimetrische Untersuchungsmethoden wurden im vorherigen Kapitel 3.3.1 näher erläutert. Die Bestimmung der Permeation einzelner Kohlenwasserstoffe in Gemischen ist über die gravimetrische Untersuchungsmethode jedoch nicht möglich. Mit Hilfe der Schellenmessung kann durch Detektion mittels GC-MS eine Bestimmung der individuellen Kohlenwasserstoffe erfolgen (siehe Abbildung 25).

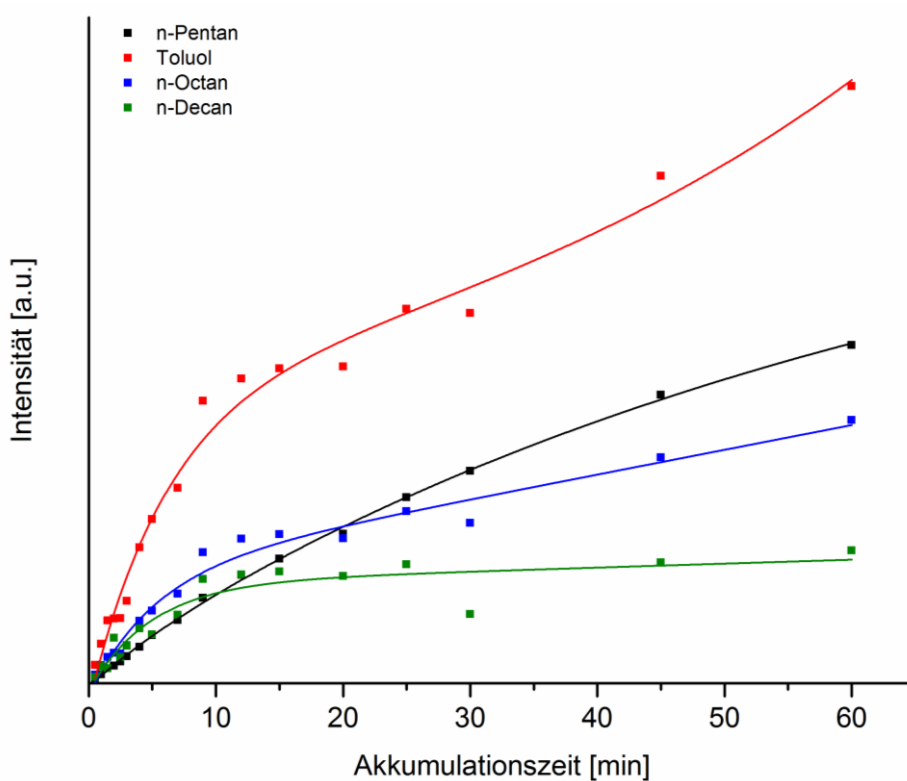


Abbildung 25: Bestimmung der Akkumulation individueller Kohlenwasserstoffe eines Gemisches (S01) im Gasraum mit Hilfe von GC-MS Schellenmessungen

Abbildung 25 zeigt das qualitative Ergebnis einer GC-MS Schellenmessung an einem Polyethylenrohr, befüllt mit dem Gemisch S01 und ausgelagert bei Raumtemperatur. Wie erwähnt, ist die parallele Bestimmung aller, im Gemisch enthaltenen, kurzkettigen Kohlenwasserstoffen über die entwickelte Untersuchungsmethode möglich. Über die Kalibration des GC-MS Systems kann darauffolgend eine quantitative Bestimmung der Permeationsraten der aliphatischen und aromatischen Substanzen erfolgen.

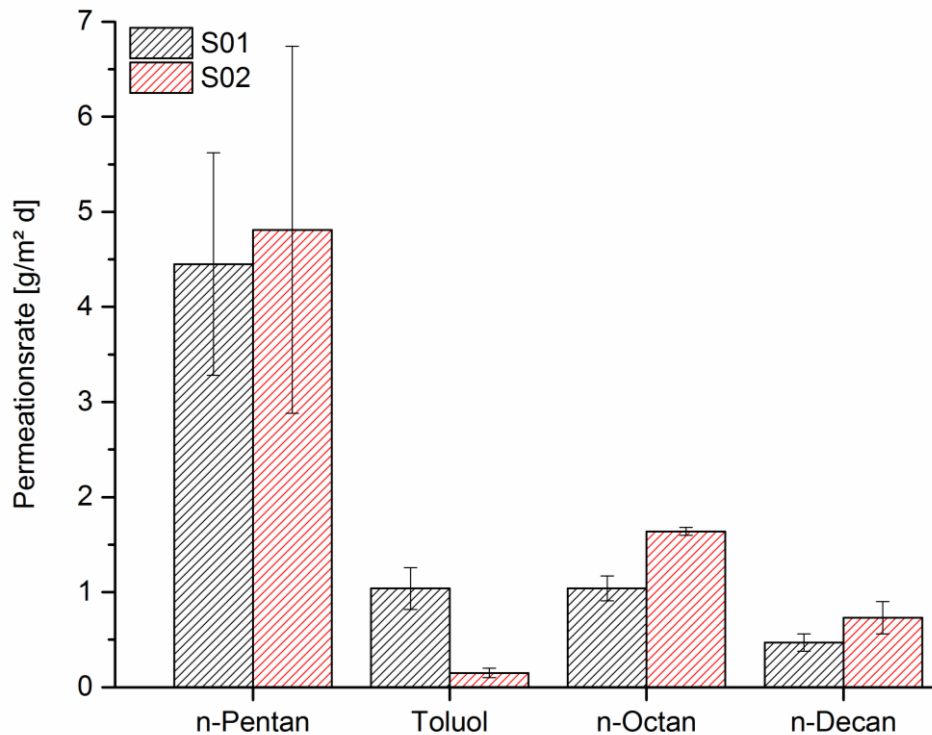


Abbildung 26: Vergleich der individuellen Permeationsraten von Komponenten der Kohlenwasserstoffgemische S01 und S02, gemessen mittels GC-MS Schellenmessungen

Abbildung 26 zeigt die gemessenen Permeationsraten der individuellen Kohlenwasserstoffe der Gemische S01 und S02. Die beiden Gemische unterscheiden sich nur in der Konzentration der aromatischen und aliphatischen Komponenten:

- S01: 30% n-Pentan, 10% Toluol, 30% n-Octan, 30% n-Decan
- S02: 33% n-Pentan, 1% Toluol, 33% n-Octan, 33% n-Decan

Die Ergebnisse dieser Schellenmessungen zeigen deutlich den Konzentrationsunterschied der einzelnen Kohlenwasserstoffe der beiden erdölähnlichen Gemische auf. Während die Konzentration der aliphatischen Komponenten im Gemisch S02 geringfügig höher ist, ist nur 1/10 des Anteils an Toluol im selben Gemisch detektierbar. Dies bestätigt auch die zuvor diskutierte Konzentrationsabhängigkeit der Permeationsrate. Die Permeationsgeschwindigkeit der aliphatischen Komponenten im Gemisch S02 durch die Polyethylenrohre ist höher, als im Vergleich zur Permeation der linearen Substanzen in Gemisch S01. Die teils hohen Standardabweichungen der einzelnen Messungen ergeben sich aus der Befüllung der Rohre. Durch den flüchtigen Charakter des n-Pentans kann es zu Abweichungen des Mischungsverhältnisses während der Probenvorbereitung kommen.

Dies spiegelt sich bei den Ergebnissen der Permeationsraten der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe wider.

Abbildung 27 zeigt die Abhängigkeit der Permeationsrate der individuellen Kohlenwasserstoffe im Gemisch S01 von der Auslagerungstemperatur. Die Permeationsraten wurde mittels GC-MS Schellenmessungen bestimmt.

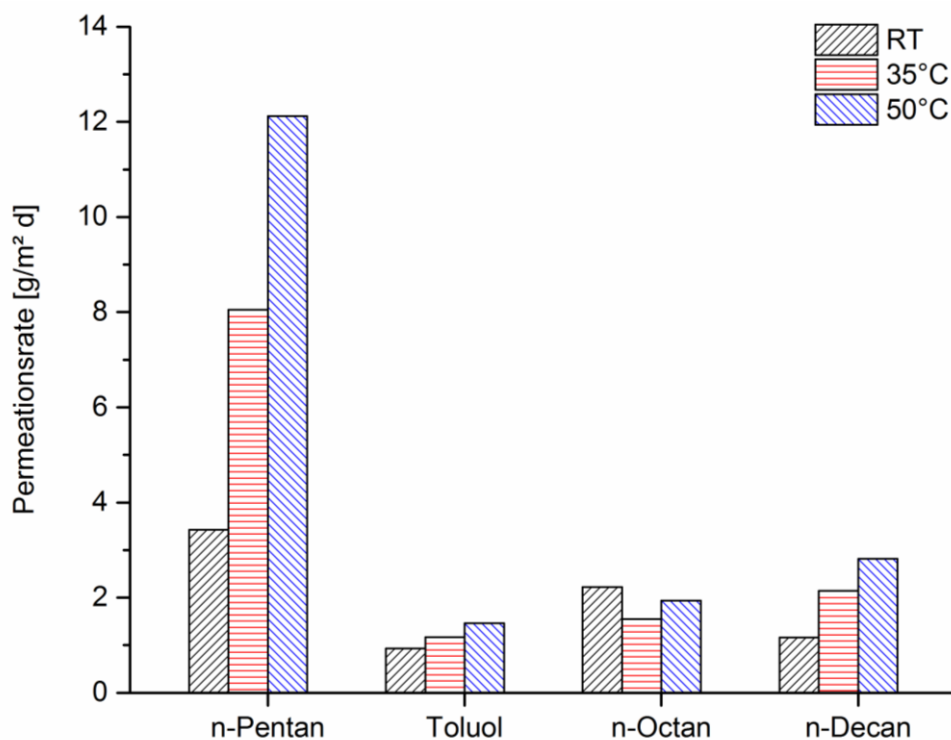


Abbildung 27: Temperaturabhängigkeit der individuellen Kohlenwasserstoffe im Gemisch S01, gemessen mittels GC-MS Schellenmessungen

Abbildung 27 verdeutlicht die Temperaturabhängigkeit der Permeationsgeschwindigkeit der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe. Durch die Permeationsuntersuchungen mittels GC-MS Schellenmessung kann der Permeationsratenanstieg mit steigender Auslagerungstemperatur sehr gut an den einzelnen Substanzen gezeigt werden. Am deutlichsten ist dieser Trend bei dem kurzkettigsten Kohlenwasserstoff, n-Pentan, ersichtlich. Durch die hohe Flüchtigkeit dieser organischen Substanz ist der Anstieg der Permeationsgeschwindigkeit mit erhöhter Temperatur deutlich sichtbar.

Die Schellenmessungen mittels der GC-MS Detektion haben, zusätzlich zu der Bestimmung der einzelnen Kohlenwasserstoffe in Gemischen, den Vorteil der vielseitigen Einsetzbarkeit in Feldapplikationen bei bestehenden Rohrleitungen. In Kombination mit der gravimetrischen Untersuchungsmethode können damit Permeationsuntersuchungen in einem kurzen Zeitraum sehr effizient durchgeführt werden.

Der Vergleich der gravimetrischen Untersuchungen der Permeationseigenschaften von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen mit den Schellenmessungen der selben Messbedingungen zeigt bei niederen Temperaturen eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse.

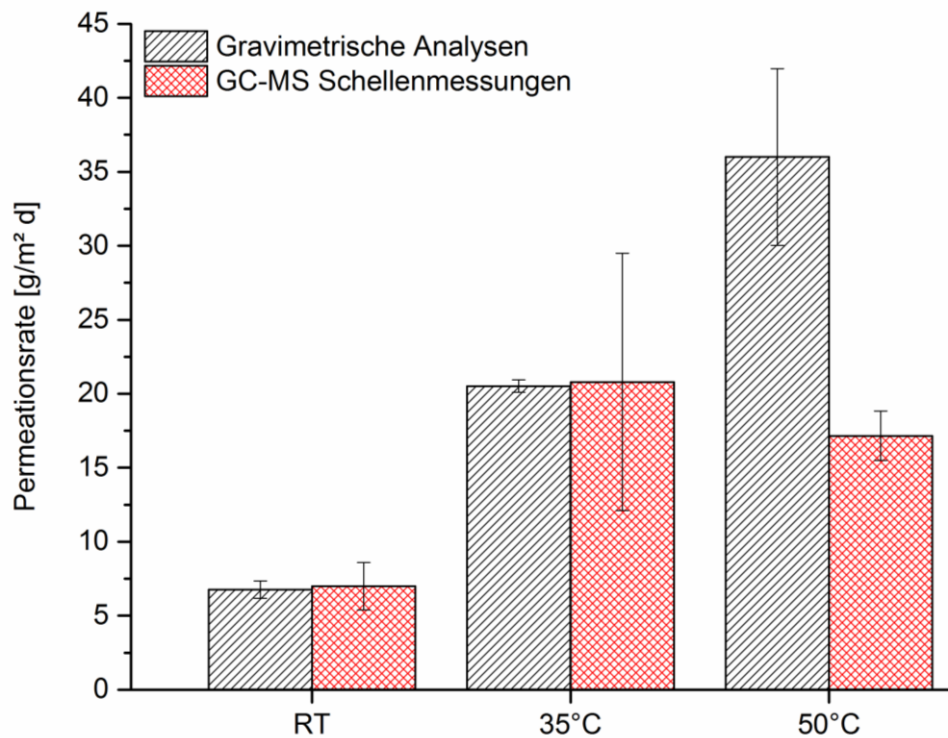


Abbildung 28: Vergleich der Permeationsergebnisse aus den gravimetrischen Analysen und den GC-MS Schellenmessungen von Gemisch S01 bei verschiedenen Temperaturen

Abbildung 28 zeigt den Vergleich der Permeationsraten von S01 bestimmt über gravimetrische Analysen und GC-MS Schellenmessungen. Die Permeationsraten der Schellenmessungen errechnen sich durch die Addition der einzelnen Permeationsgeschwindigkeiten der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe, da eine Bestimmung der Gesamtpermeationsrate des Gemisches über diese Messmethode nicht möglich ist. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen deutlich eine gute Übereinstimmung der Permeationsraten beider Analysemethoden bei Raumtemperatur und 35°C.

Deutliche Abweichungen sind jedoch bei höheren Temperaturen feststellbar. Dies liegt vermutlich an der Durchführung der GC-MS Schellenmessungen. Für die Messung bei höheren Temperaturen wird das Rohr im Trockenschrank bei definierter Temperatur gelagert. Die Probennahme findet jedoch außerhalb des Trockenschanks (bei Raumtemperatur) statt. Der große Temperaturunterschied während der Messung könnte daher für die zu niedrigen Permeationsraten verantwortlich sein und sollte für die Weiterentwicklung und Optimierung des GC-MS Schellenmesssystems berücksichtigt werden.

Nichtsdestotrotz eignen sich die neu entwickelten GC-MS Schellenmessungen bei moderaten Temperaturen sehr gut für die Bestimmung der Permeationsraten von kurzkettigen aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Im Vergleich zu den gravimetrischen Analysen der Rohrprüfkörper kann eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse erzielt werden.

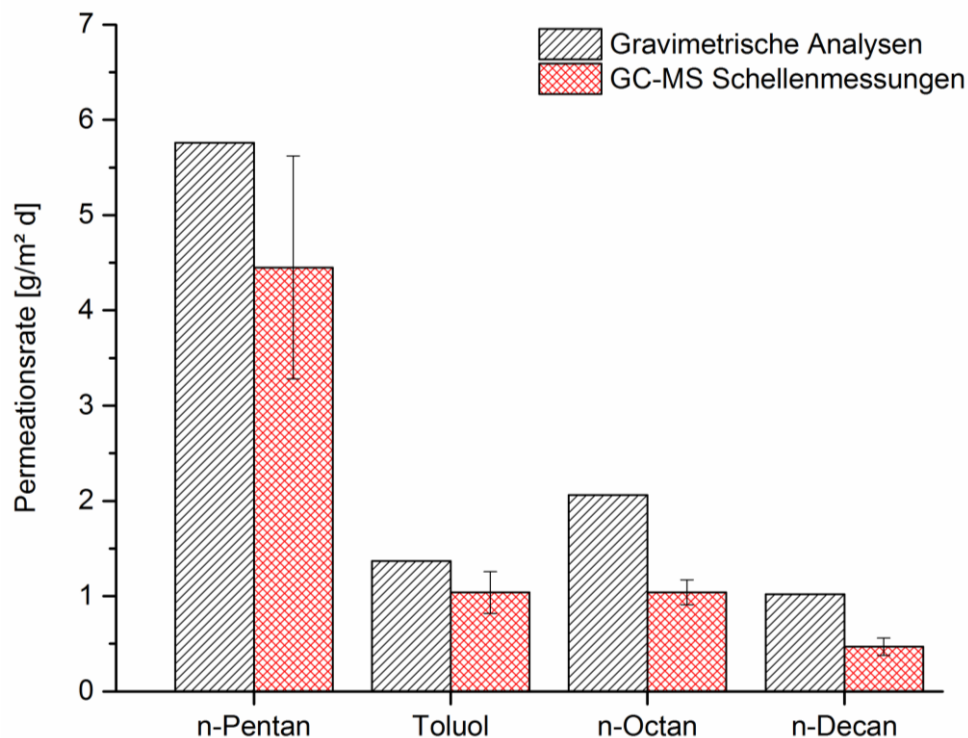


Abbildung 29: Vergleich der Permeationsergebnisse aus den gravimetrischen Analysen und den GC-MS Schellenmessungen individueller Kohlenwasserstoffe im Gemisch S01 bei Raumtemperatur

Abbildung 29 zeigt den Vergleich der errechneten Permeationsraten aus den gravimetrischen Analysen und den GC-MS Untersuchungen. Die Betrachtung der Ergebnisse wird in diesem Fall auf das Gemisch S01 und die zugehörigen Kohlenwasserstoffe beschränkt. Die Permeationsraten aus den gravimetrischen Untersuchungen wurden dabei dem Konzentrationsverhältnis der einzelnen



Kohlenwasserstoffe im Gemisch S01 angepasst (d.h. 30% n-Pentan im Gemisch und daher 0,3\*Permeationsrate von n-Pentan der gravimetrischen Analysen zum Vergleich mit GC-MS Ergebnissen).

Vergleicht man die Ergebnisse der gravimetrischen Untersuchungen und der GC-MS Schellenmessungen kann man auch hier eine gute Übereinstimmung der Permeationsraten feststellen. Die Permeationsraten der einzelnen Kohlenwasserstoffe sind in allen Fälle etwas geringer, verglichen mit den Ergebnissen der gravimetrischen Analysen. Die könnte an der „Verdünnung“ der einzelnen Kohlenwasserstoffe im Gemisch S01 liegen. Für die Bewertung der gravimetrischen Ergebnisse wurden die Permeationsraten der einzelnen Substanzen herangezogen, da eine Aufschlüsselung der Permeationsraten einzelner Kohlenwasserstoffe von Gemischen über die gravimetrische Bestimmung der Permeation nicht möglich ist. Da reine Chemikalien einen höheren Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu verdünnten permeierenden Substanzen zeigen<sup>59</sup>, kann damit der Unterschied der Ergebnisse beider Messmethoden erklärt werden.

Tabelle 23 vergleicht die Vor- und Nachteile der beiden Messmethoden.

*Tabelle 23: Vergleich von Messmethoden: Charakteristika der gravimetrischen Analysen sowie der GC-MS Schellenmessungen*

<b>Charakteristika</b>	<b>Gravimetrische Analysen</b>	<b>GC-MS Schellenmessungen</b>
<b>Vorteile</b>	Einfache Handhabung	Empfindliche, analytische Messmethode
	Geringer Zeitaufwand	Einsetzbar in Feldanwendungen
	Große Probenserie möglich	Detektion von individuellen Kohlenwasserstoffen in Mischungen
	Einfache Ergebnisinterpretation mit geringer Standardabweichung	Detektion der Permeation nur durch Rohrwand (andere Einflüsse des Materials wie Rohrverschlüsse, etc. können vernachlässigt werden)

Nachteile	Langzeitversuche	Komplexe Interpretation der Ergebnisse
	Keine Anwendung bei bestehenden Transportleitungen	Komplexere Handhabung
	Verlust der Kohlenwasserstoffe über gesamtes Rohrsystem möglich	Messfehler bei höheren Auslagerungstemperaturen in Laborexperimenten
	Keine individuelle Substanzbestimmung bei Gemischen	
Nachweisgrenze	~ 10 mg pro Messung (Wiegfehler)	n-Pentan: 0,86 ppm Toluol: 0,60 ppm n-Octan: 0,14 ppm n-Decan: 0,02 mol*
Fehlerquellen	Möglicher Gewichtsverlust über gesamtes Rohrsystem (inklusive Rohrverschlüsse)	Mögliche Absorption der Kohlenwasserstoffe am Dichtungsmaterial und dadurch geringere Konzentration im Gasraum
	Adsorption von Substanzen an der Rohroberfläche (Kontaminationen) und dadurch Wiegfehler	Kontamination des Materials (Spritzen, Dichtungen, ...) und der Messatmosphäre (Trockenschrank)

\*GC-MS Messungen von n-Decan wurden über eine Kalibrierung mit flüssigen n-Decan berechnet. Daher wird die Konzentration in mol anstatt in ppm angegeben.

Durch die wesentlichen Vorteile der GC-MS Schellenmessungen auf Grund der Detektion von individuellen Kohlenwasserstoffen in Gemischen und ihre Einsetzbarkeit bei bereits bestehenden Rohrleitungen, kann die analytische Messmethode auch bei Laboruntersuchungen überzeugen. Die neu entwickelte Messmethode kann daher in Ergänzung zur gravimetrischen Bestimmung von Permeationsraten effizient eingesetzt werden.

#### 4.2.1 Zusammenfassung

Durch den Mangel an Messmöglichkeiten der Permeation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen an bestehenden Transportleitungen für ölhaltige Flüssigkeiten wurde eine neue Messmethode entwickelt. Durch die Montage von Halbschalen am Rohrsystem kann die Ansammlung der permeierenden Kohlenwasserstoffe in einem Gasraum an der Rohraußenwand gemessen werden. Die gasförmigen Substanzen werden über GC-MS Techniken analysiert und evaluiert. Die neu entwickelte Messmethodik bietet den großen Vorteil der Detektion der Permeation einzelner Kohlenwasserstoffe in Gemischen. Damit können Permeationsprozesse der aromatischen und aliphatischen Substanzen individuell betrachtet werden. Durch den Aufbau des Schellensystems direkt am Prüfkörper kann die Detektion der Permeation der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe allein durch die Rohrwand erfolgen. In Kombination zu Laboruntersuchungen über die gravimetrische Bestimmungsmethode bietet das neu entwickelte GC-MS Schellensystem eine effiziente und schnelle Möglichkeit um die Permeation von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu untersuchen.

### 4.3 Entwicklung eines Permeationsprüfstands

Polyethylenrohre haben ausgezeichnete abnützungs- und korrosionsbeständige sowie schlagfeste Eigenschaften. Sie werden weitgehend als Transportleitungen für Wasser bei Hausanschlüssen und Hauptleitungen verwendet.<sup>173</sup> Jedoch zeigen Forschungen von vielen Studien eine Permeation von organischen Substanzen durch PE-Rohre. Damit wird die Trinkwasserqualität nachteilig beeinflusst. Laut Studien in den 1980er Jahren sind Polyethylenrohre in 39% der gesamten Unfälle von Trinkwasser durch Permeation von organischen Substanzen beteiligt.<sup>145</sup> Die Permeabilität der organischen Substanzen durch PE-Rohre ist auf strukturelle Charakteristika des Materials zurückzuführen. PE ist ein teilkristallines Polymer mit kristallinen und amorphen Bereichen. Die kristallinen Zonen wirken als impermeable Barriere für die Diffusion von organischen Molekülen, während die amorphe Matrix durch die mobilen Polymerketten permeierbar ist.<sup>69</sup> Durch die unpolaren Eigenschaften des PEs können lipophile organische Substanzen sehr schnell durch das Material permeieren. Jedoch stellt es für stark polare Moleküle (wie z.B. H<sub>2</sub>O) eine ausgezeichnete Barriere dar.<sup>148</sup>

Obwohl die Permeation von organischen Substanzen durch Polyethylen bekannt ist, gibt es nur wenige Bemühungen diesen Prozess unter Feldbedingungen zu simulieren und zu untersuchen. Daher sind nur wenige Daten für eine Prognose des Permeationsverhaltens im Feld verfügbar.<sup>145,148</sup> Vonk veröffentlichte Diffusionskoeffizienten für organische Substanzen in PE-Rohren. Er konzentrierte sich in seiner Forschung jedoch nur auf die Permeation einzelner Substanzen in wässrigen Lösungen.<sup>148</sup> Die Permeation tritt entweder in der gesättigten oder ungesättigten Zone im Boden auf.<sup>174</sup> Deshalb sind Untersuchungen von wässrigen Medien allein nicht ausreichend um das Permeationsverhalten von Rohren in unterirdischen Bereichen umfassend zu beschreiben. Überdies sind in vielen chemischen Verunreinigungen/Unfällen Mischungen aus organischen Substanzen involviert.<sup>148</sup> Die Permeationscharakteristika von Mischungen unterscheiden sich von jenen von einzelnen organischen Substanzen durch synergistische Effekte.<sup>147</sup> Zusätzlich haben der Bodentyp und die Bodenbeschaffenheit einen signifikanten Effekt auf die Permeation von organischen Substanzen durch das Rohrmaterial.<sup>146</sup> Forschungen haben gezeigt, dass Böden organische Chemikalien sorbieren können und damit die Mobilität und Aktivität der Substanzen einschränken.<sup>175–177</sup>

Über eine Norm (ÖNORM S-2088-1) wird in Österreich die Gefahr durch Altablagerungen oder Altstandorte auf das Grundwasser abgeschätzt. Die Beurteilung der Gefährdung bezieht sich auf eine mögliche Beeinflussung oder Beeinträchtigung des Grundwassers unter untersuchten Standortbedingungen.<sup>178</sup> Abgesehen davon gibt es jedoch keine Limitierung hinsichtlich der Permeation von organischen Substanzen durch Kunststoffrohre in Umgebungsmedien wie beispielsweise Luft.

Durch die Permeation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen sowie durch das Ausrinnen von ölhaltigen Flüssigkeiten gelangen teils toxische aromatische und aliphatische Chemikalien in die Umwelt. Diese Substanzen können dabei Boden und Grundwasser kontaminieren und eine Gefahr für lebende Organismen darstellen. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Entwicklung eines Permeationsprüfstands, um den Einfluss der Permeation von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen auf die Umwelt und deren mögliche Akkumulation im Wasser zu simulieren und zu untersuchen.

Für die Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in verschiedenen Medien (Wasser und Boden) wurde ein Prüfstand entworfen und entwickelt. Ziel dabei ist es, den Permeationsprozess von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen unter Feldbedingungen zu evaluieren. Die Bestimmung der Permeationsraten der aromatischen und aliphatischen Substanzen ist in diesem Fall mit GC-MS Techniken möglich. Dabei kommt unter anderem das entwickelte System mit Halbschalen und Dichtungen zur Untersuchung der Permeation der Kohlenwasserstoffe zum Einsatz.

#### 4.3.1 Entwicklung einer Messmethode zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen im Wasser

Zur Bestimmung der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe im Wasser wurde eine geeignete Messmethode entwickelt. Über diese Methode soll die Detektion der aliphatischen und aromatischen Substanzen im Wasser durch Akkumulation nach dem Permeationsprozess erfolgen. Zusätzlich soll die Bestimmung der Permeationsraten über Schellenmessungen die Untersuchung der Kohlenwasserstoffkonzentration im Wasser ergänzen.

Es existieren bereits geeignete Methoden zur Bestimmung von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen im Wasser. Bezogen auf die Standardmethode (DIN 38 409)<sup>128</sup> wurde eine Messmethodik zur Bestimmung der flüchtigen Substanzen mittels GC-MS Techniken entwickelt. Die Standardmethode erlaubt die Bestimmung der Summe der Kohlenwasserstoffe im Wasser über IR-Spektroskopie, wo jedoch nur eine Unterscheidung zwischen aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen möglich ist. Durch die GC-MS Detektion können die individuellen kurzkettigen Substanzen und ihre Konzentration im Wasser einzeln evaluiert werden. Diese Messmethodik würde dabei sowohl eine Bestimmung der Kohlenwasserstoffkonzentration über IR-Spektroskopie sowie die Detektion mittels GC-MS erlauben. Die Probenvorbereitung ist für beide Detektionsmethoden anwendbar (Probenvorbereitung siehe Kapitel 3.3.3).

Zur Detektion der Wasserproben mittels GC-MS Methoden wurden die Wasserproben mit 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan extrahiert (GC-MS Spektrum siehe Abbildung 30).

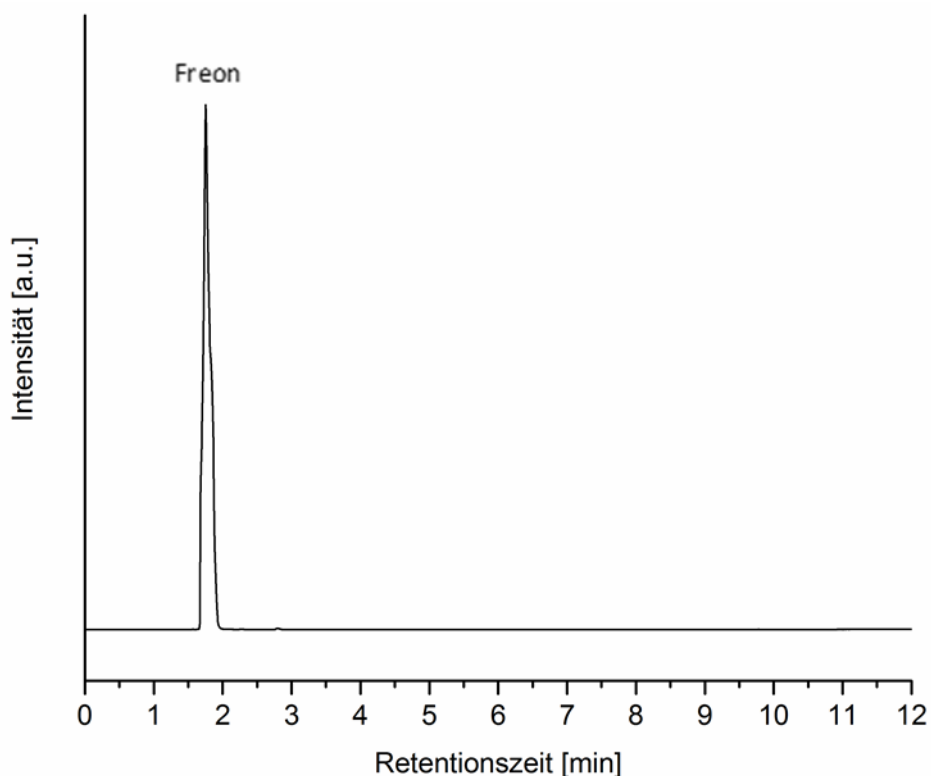


Abbildung 30: GC-MS Spektrum vom Extraktionsmittel 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan

1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan zeigt einen scharfen und gut detektierbaren Peak in den GC-MS Untersuchungen und eignet sich sehr gut als Extraktionsmittel. Durch die fehlenden CH- und CH<sub>2</sub>-

Bindungen kann es ebenfalls für die Bestimmung der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe mittels IR-Spektroskopie eingesetzt werden. Jedoch ist dabei keine Unterscheidung der Konzentration der einzelnen Kohlenwasserstoffe möglich.

Durch den flüchtigen Charakter von 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan tritt bei der Bestimmung der verwendeten Kohlenwasserstoffe (n-Pentan, Toluol, n-Octan und n-Decan) eine Überlappung der Peaks von n-Pentan und dem Extraktionsmittel auf. Dies kann in Abbildung 31 deutlich gemacht werden.

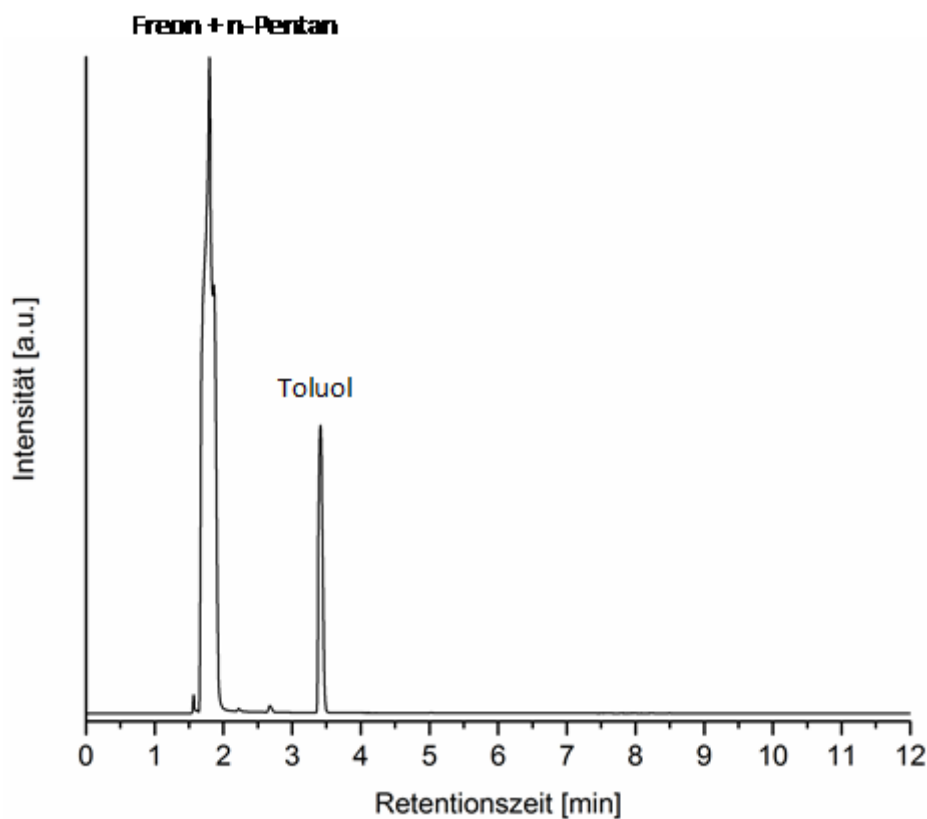


Abbildung 31: GC-MS Spektrum einer Modellschubstanz (n-Pentan und Toluol) in einem Gemisch mit 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan

Auf Grund der Überlappung von n-Pentan und 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan ist eine Bestimmung von n-Pentan im Wasser durch die Permeation des Kohlenwasserstoffgemisches S01 nicht möglich. Andere Extraktionsmittel (THF, n-Hexan, Dichlormethan, Cyclopentan, Chloroform) wurden aus diesem Grund für die Aufarbeitung der Wasserproben aus den Prüfstandproben getestet. Es konnte jedoch kein zufriedenstellenderes Extraktionsmittel (auf Grund der GC-MS Detektierung oder mangelnder Eigenschaften bei der Aufarbeitung der Wasserproben) gefunden werden.

#### 4.3.2 Simulation des Permeationsprozesses und der Akkumulation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen

Zur Bestimmung der Permeation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen unter Feldbedingungen wurde ein Permeationsprüfstand konstruiert. Die Permeation und anschließende Akkumulation der flüchtigen organischen Verbindungen im Testmedium (Wasser) wurden mittels GC-MS Techniken untersucht.

Folgende Messparameter wurden für die durchgeführten Permeationsuntersuchungen gewählt:

- Rohrmaterial: PE 100 Rohr (Egeplast)
- Rohrbefüllung: S01
- Testmedium: dest. Wasser
- Temperatur: RT, 35°C und 50°C

Bis zum Durchbruch der Kohlenwasserstoffe durch das Rohrmaterial wurden täglich Wasserproben aus dem Prüfstand entnommen um den Anstieg der Kohlenwasserstoffkonzentration zu überprüfen. Die Probenentnahme wurde nach dem Durchbruch 2-3 mal wöchentlich ausgeführt.

Zusätzlich zu den Wasseruntersuchungen wurden Schellenmessungen (Akkumulationszeit 60 min) durchgeführt um den Permeationsverlauf der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe überwachen zu können. Außerdem konnte der Anstieg der aromatischen und aliphatischen Substanzen in der Permeationszelle im gebildeten Dampfraum über dem Wasser in definierten Zeitabständen überprüft werden. Das Testgemisch S01 wurde etwa wöchentlich gemessen um eine Verarmung des Gemisches durch unterschiedlich schnelle Permeation der aliphatischen und aromatischen Substanzen frühzeitig erkennen zu können.

Der Durchbruch des Rohrprüfkörpers konnte etwa eine Woche nach Start der Permeationsuntersuchungen festgestellt werden (siehe Abbildung 32). Dies konnte mittels GC-MS Schellenmessungen an der Rohraußenwand detektiert werden.



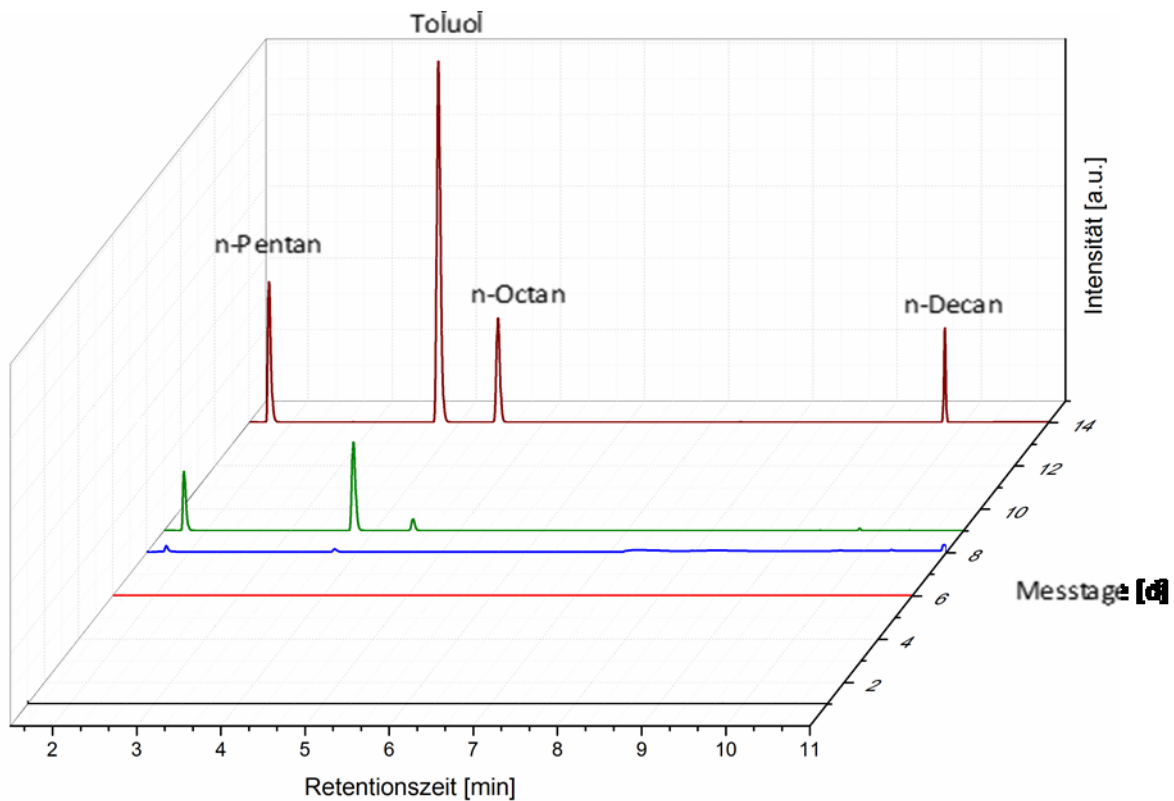


Abbildung 32: GC-MS Schellenmessungen am Permeationsprüfstand zur Untersuchung der Durchbruchzeit des PE-Rohres

Spuren von n-Pentan und Toluol können bereits nach 6 Tagen an der Rohraußenwand detektiert werden. Die Permeation dieser beiden Substanzen kann zeitlich deutlich vor einer signifikanten Permeation von n-Octan und n-Decan festgestellt werden. Dies bestätigen auch die Ergebnisse der gravimetrischen Untersuchungen an Rohrprüfkörpern. Es konnte festgestellt werden, dass der kinetische Durchmesser der Kohlenwasserstoffe einen Einfluss auf die Permeationsgeschwindigkeit zeigt. Daher ist die Permeation der kleinen Substanzen, wie n-Pentan und Toluol, deutlich früher messbar. Spuren von n-Octan und n-Decan können nach etwa 8 Tagen über die GC-MS Schellenmessungen nachgewiesen werden. Wie in Abbildung 32 deutlich ersichtlich, steigt die gemessene Konzentration der Kohlenwasserstoffe mit fortdauernder Experimentdauer an.

Auch bei den regelmäßigen Wasseruntersuchungen kann die steigende Kohlenwasserstoffkonzentration detektiert werden (Abbildung 33).

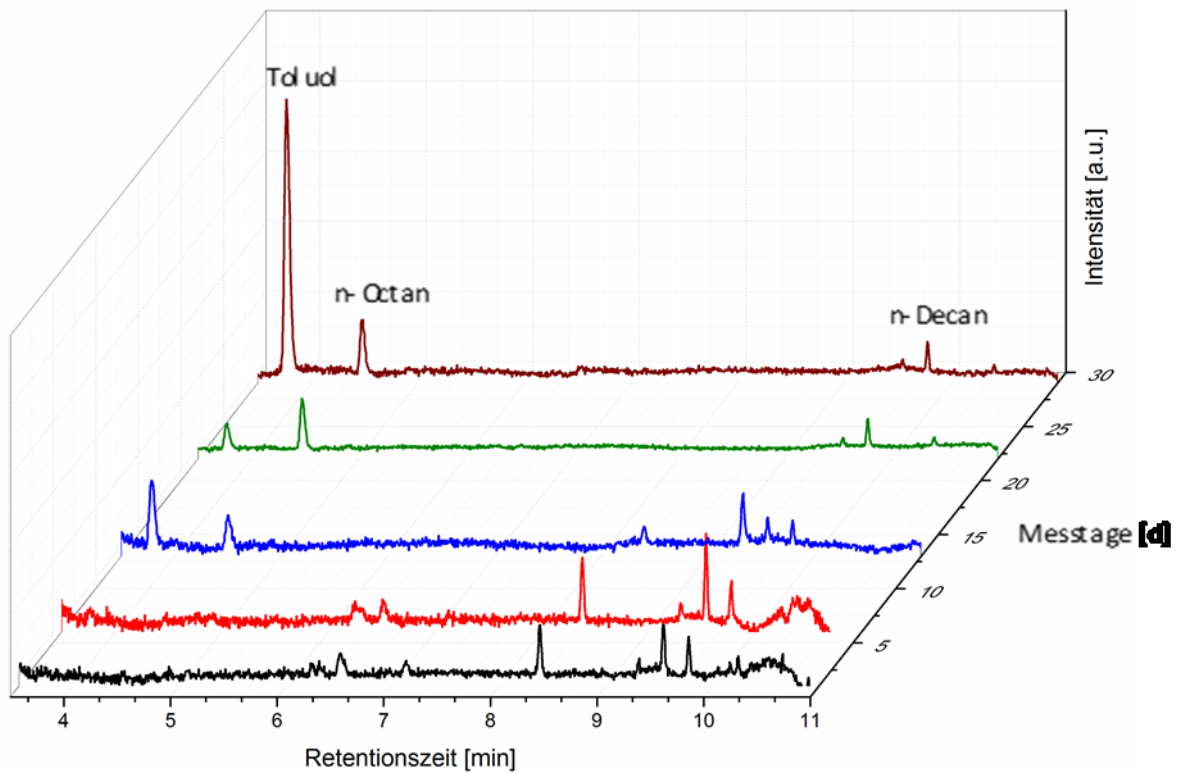


Abbildung 33: Anstieg der Kohlenwasserstoffkonzentration im Wasser des Prüfstands

Durch die Überlappung der Peaks von 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan und n-Pentan kann dieser aliphatische Kohlenwasserstoff im Wasser nicht separat detektiert werden. Toluol kann in Spuren nach etwa einer Woche im Wasser nachgewiesen werden. Die Kohlenwasserstoffe akkumulieren im Testmedium und die Konzentration steigt somit über die Dauer der Prüfstandsuntersuchungen an bis die Kohlenwasserstoffe die Sättigungskonzentration im Wasser erreichen. Der erwartete Kurvenverlauf der Kohlenwasserstoffkonzentration im Testmedium wird in Abbildung 34 dargestellt.

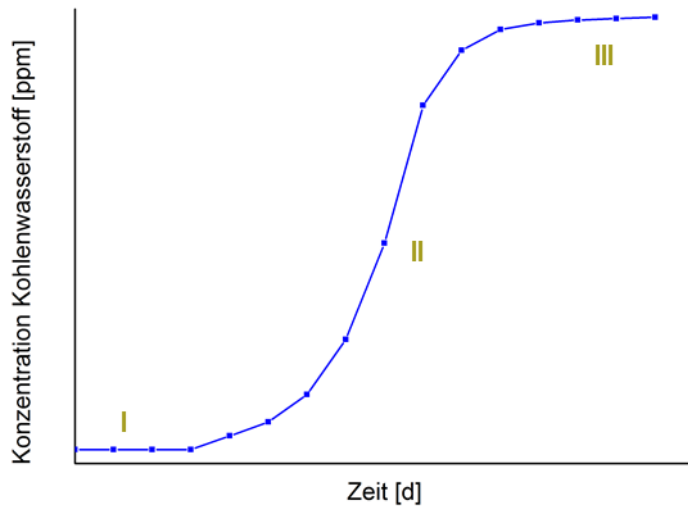


Abbildung 34: Erwarteter Anstieg der Kohlenwasserstoffkonzentration im Wasser

Abbildung 34 zeigt den erwarteten Anstieg der Kohlenwasserstoffkonzentration im Wasser:

- I: Segment I beschreibt die Zeit bis zum Rohrdurchbruch. Zu diesem Zeitpunkt kann keine Kohlenwasserstoffkonzentration im Wasser detektiert werden. Auch mittels GC-MS Schellenmessungen ist eine Bestimmung der Permeation der kurzkettigen Substanzen nicht möglich.
- II: Abschnitt II der Konzentrationskurve zeigt den Anstieg der aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffe über die Dauer der Prüfstandsuntersuchungen. Die Substanzen permeieren durch das Kunststoffrohr und akkumulieren im Wasser. Dadurch ist ein Anstieg der Konzentration messbar.
- III: Bereich III zeigt ein Abflachen der Konzentrationskurve. In diesem Abschnitt ist die Sättigungskonzentration der Kohlenwasserstoffe im Wasser erreicht und es stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Permeation der Substanzen vom Rohrinernen in das Wasser sowie der Rückreaktion ein. Im durchgeführten Experiment wird das Kurvenplateau nicht erreicht, da die Messzeit des Experiments nicht ausreicht um diesen Kurvenabschnitt abbilden zu können.

Der Konzentrationsverlauf der einzelnen kurzkettigen Kohlenwasserstoffe im Wasser über den Messzeitraum wird in nachfolgenden Graphiken erläutert. Die Untersuchungen der Permeationsprozesse sowie der Akkumulation der Kohlenwasserstoffe im Wasser wurde bei Raumtemperatur durchgeführt.

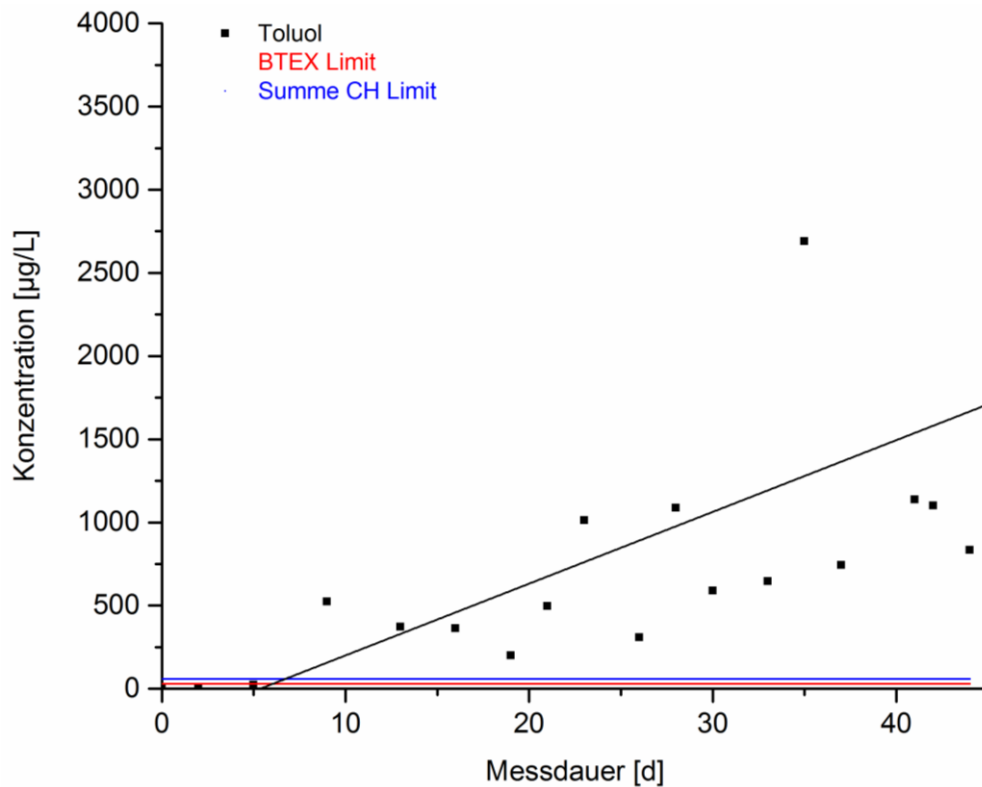


Abbildung 35: Konzentrationsverlauf von Toluol im Wasser (Prüfstandsmessungen bei Raumtemperatur)

Abbildung 35 zeigt den Konzentrationsverlauf von Toluol im Wasser in der Permeationszelle. Spuren von Toluol konnten bereits nach ca. einer Woche im Testmedium durch die Permeation des aromatischen Kohlenwasserstoffs durch das Polyethylenrohr detektiert werden. Die Toluolkonzentration steigt mit fortlaufender Messdauer deutlich an und erreicht nach etwa 40 Tagen einen Wert von etwa 2000 µg/L. Die Schwankungen der Messwerte sind durch die geringe Konzentration der Kohlenwasserstoffe in dem großem Prüfstandvolumen zu erklären. Durch die geringe Konzentration gestaltet sich die Probennahme und die Aufarbeitung der Wasserproben aufwendig und die Schwankungen der Messwerte lassen sich auf diese Prozessschritte zurückführen. Das Limit der BTEX-Konzentration (30 µg/L) sowie der Summe aller im Wasser befindlichen Kohlenwasserstoffe (60 µg/L) laut ÖNORM S 2088-1<sup>178</sup> wurde bereits nach einigen Tagen überschritten. Die genannte ÖNORM befasst sich mit der Gefährdungsabschätzung für Grundwasser und bewertet Altablagerungen im Hinblick auf deren Gefährdung.<sup>178</sup> Es kann deutlich gezeigt werden, dass die Kohlenwasserstoffkonzentration allein von Toluol (10% Toluol im Testgemisch S01) die festgesetzten Werte der ÖNORM deutlich übersteigt.

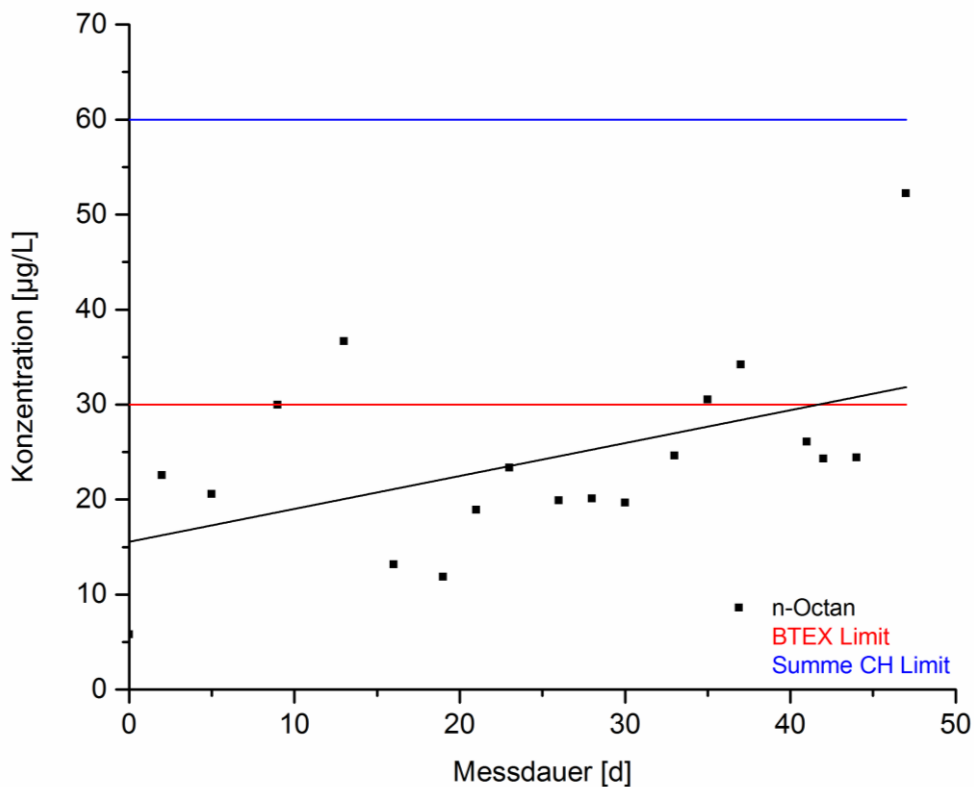


Abbildung 36: Konzentrationsverlauf von n-Octan im Wasser (Prüfstandsmessungen bei Raumtemperatur)

Auch die Konzentration von n-Octan steigt über den Messverlauf des Experimentes im Wasser an (siehe Abbildung 36). n-Octan kann nach etwa zwei Wochen im Wasser nachgewiesen werden (Durchbruchzeit in der Abbildung nicht berücksichtigt). Die Limits der Grundwassergefährdung der Summe aller Kohlenwasserstoffe werden von n-Octan nach 50 Tagen noch nicht erreicht. Die Permeation ist auf Grund der Molekülgröße geringer als im Vergleich zum aromatischen Kohlenwasserstoff Toluol.

Abbildung 37 zeigt den Verlauf der Konzentration von n-Decan im Wasser.

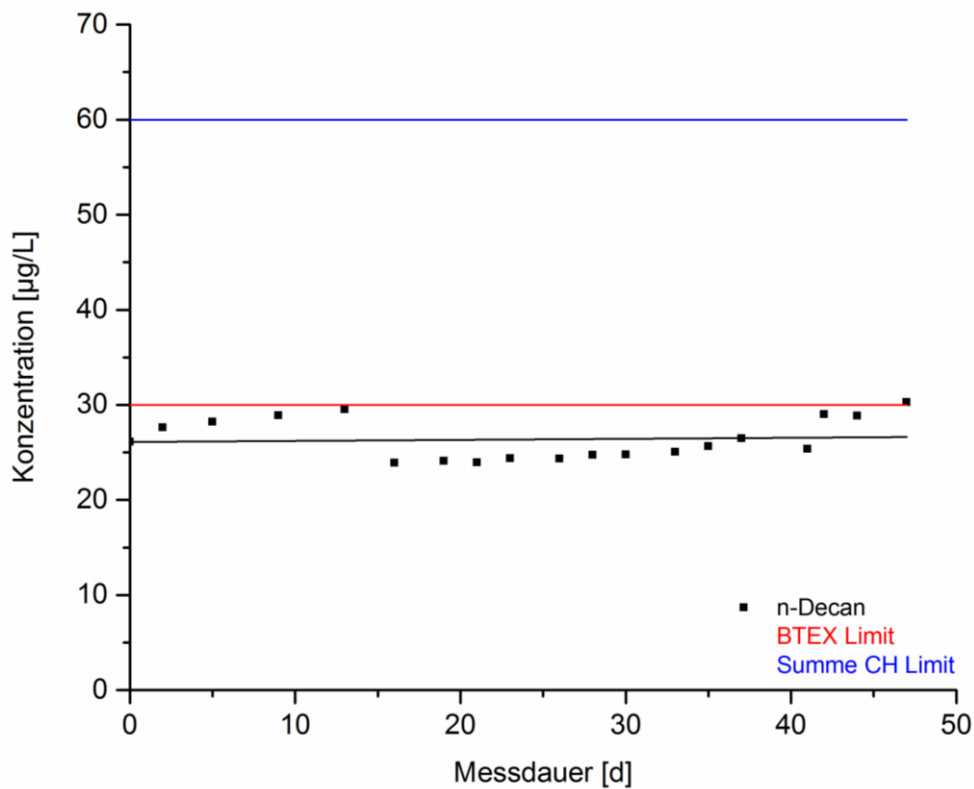


Abbildung 37: Konzentrationsverlauf von n-Decan im Wasser (Prüfstandsmessungen bei Raumtemperatur)

n-Decan weist im Wasser des Permeationsprüfstands eine etwa gleichbleibende Konzentration von 25 µg/L auf. Im Vergleich zu n-Octan und Toluol zeigt n-Decan keinen Konzentrationsanstieg über den Messzeitraum. Die gleichbleibende Konzentration des n-Decans kann auf den nahezu unlöslichen Charakter des Kohlenwasserstoffs im Wasser zurückgeführt werden.<sup>179</sup> Dadurch ist die Sättigung im Wasser nach wenigen Tagen erreicht und es kann keine weitere Konzentrationszunahme detektiert werden.

Abbildung 38 zeigt die Konzentration der Summe der detektierten Kohlenwasserstoffe des Testgemisches.

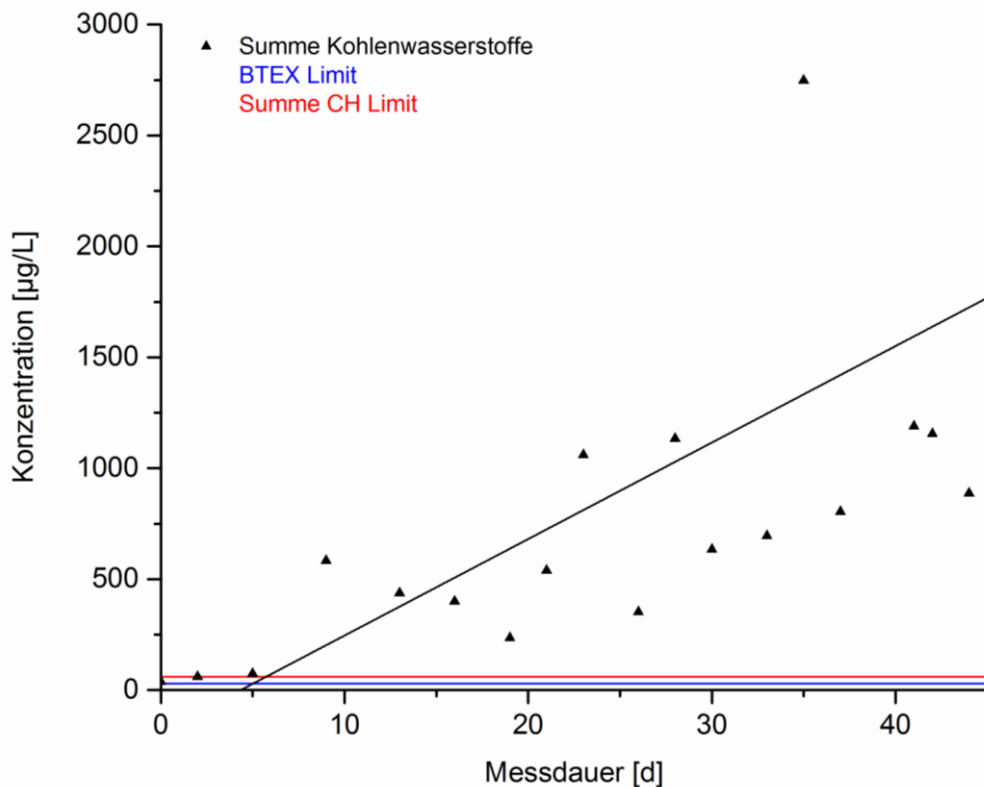


Abbildung 38: Konzentrationsverlauf von S01 im Wasser (Prüfstandsmessungen bei Raumtemperatur)

Die Gesamtkonzentration der Kohlenwasserstoffe von Testgemisch S01 (ausgenommen n-Pentan) übersteigt deutlich die gesetzten Limits der ÖNORM S 2088-1.<sup>178</sup> Damit tritt bei diesem simulierten Permeationsexperiment deutlich eine Gefährdung des Wassers durch die Permeation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen durch das Polyethylenrohr auf. Nicht berücksichtigt wird in diesen Versuchen jedoch ein möglicher Abbau der Kohlenwasserstoffe durch Mikroorganismen in Testmedien.

Die Prüfstandsversuche zeigen deutlich, dass ein Einsatz von Polyethylenrohren zum Transport von ölhaltigen Flüssigkeiten auf Grund der Permeation der aromatischen und aliphatischen Substanzen nicht zu empfehlen ist. Diese flüchtigen organischen Verbindungen sammeln sich im Grundwasser bzw. im Boden und können dort nur bedingt durch Mikroorganismen abgebaut werden.

Zusätzlich zu den Wassermessungen wurde das Prüfstandsgemisch S01 über den gesamten Messverlauf kontrolliert um einer Verarmung des Gemisches gegebenenfalls vorzubeugen.

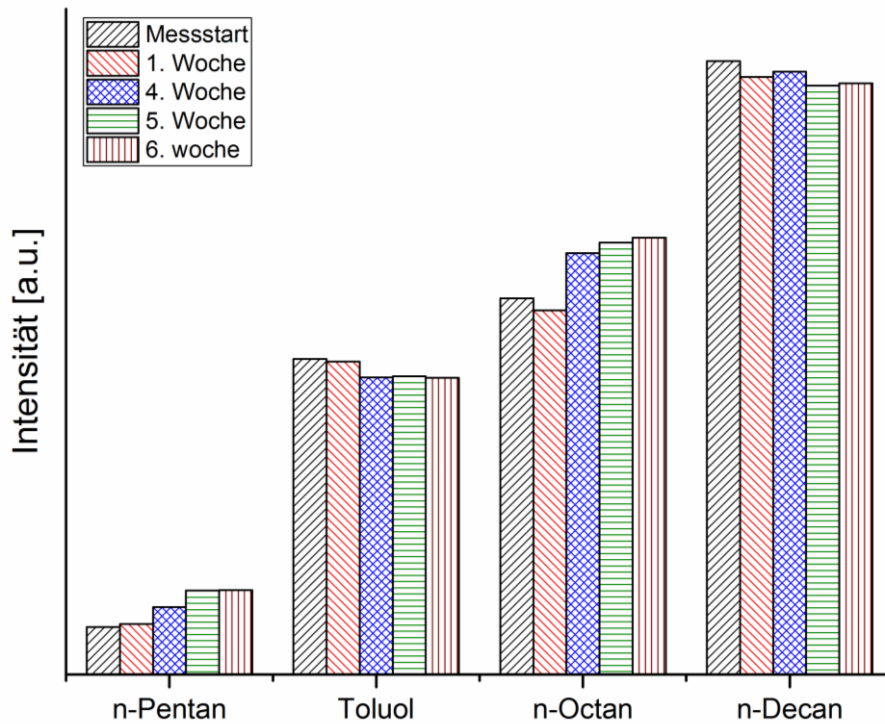


Abbildung 39: Konzentrationsverlauf vom Testgemisch S01 (Prüfstandsmessungen bei Raumtemperatur)

Das Testgemisch S01 zeigt keine signifikante Verarmung eines Kohlenwasserstoffs über den Messzeitraum des Permeationsexperiments. Ein Austausch des Gemisches während der Messdauer ist daher nicht notwendig.

Zur Überwachung der Gleichmäßigkeit der Permeation der einzelnen Substanzen wurden GC-MS Schellenmessungen bei einer Akkumulationszeit von 60 min durchgeführt (siehe Abbildung 40).



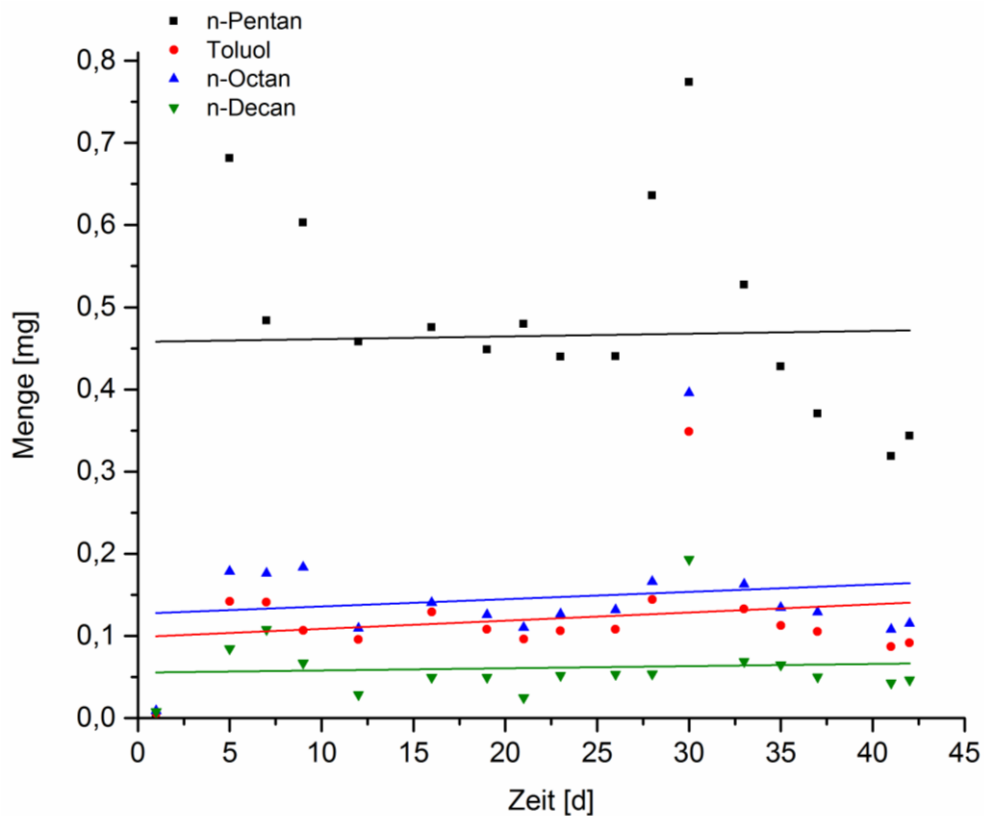


Abbildung 40: GC-MS Schellenmessung bei Prüfstandsexperimenten bei Raumtemperatur

Abbildung 40 zeigt die Ansammlung der einzelnen Kohlenwasserstoffe im Gasraum des Schellensystems im Zuge der durchgeführten GC-MS Permeationsmessungen. Die Akkumulationszeit von 60 min wurde über den Zeitraum des Experiments nicht verändert, um die Permeation der aliphatischen und aromatischen Substanzen vergleichen zu können. Die Ergebnisse zeigen deutlich eine recht gleichmäßige Permeation durch das Polyethylenrohr über den gesamten Zeitraum der Permeationsuntersuchungen.

Zur Überwachung der Dichtheit des Prüfstands wurden über den Messzeitraum gasförmige Proben der Luft über dem Wasser in der Permeationszelle gezogen. Dabei konnten ebenfalls Kohlenwasserstoffe detektiert werden (siehe Abbildung 41).

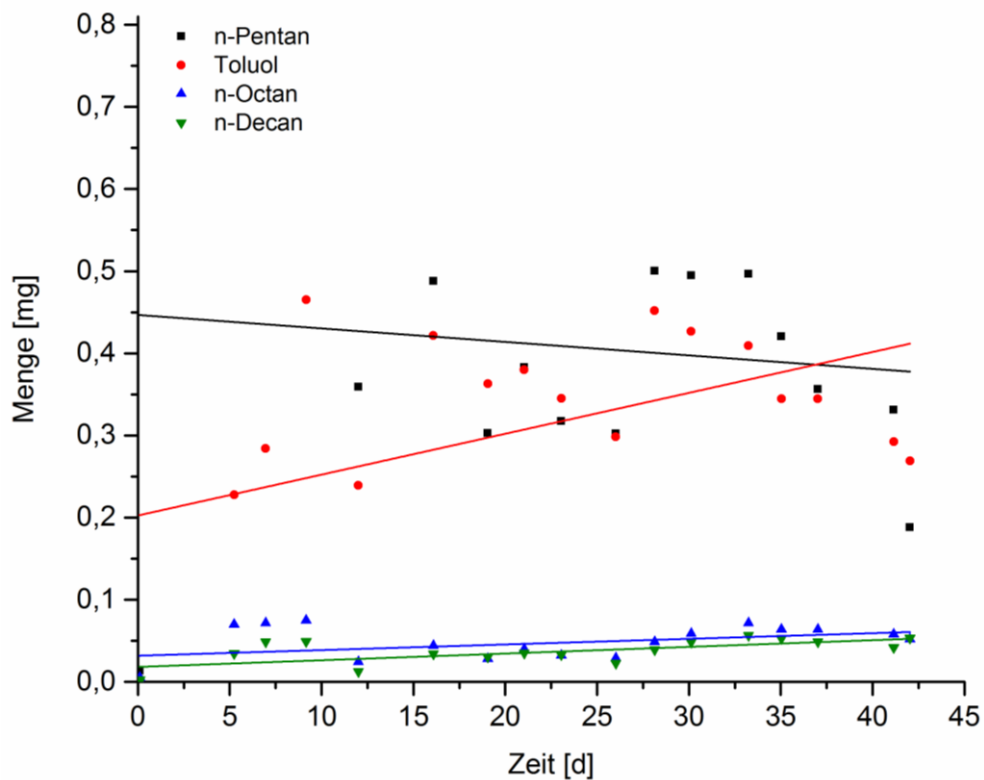


Abbildung 41: GC-MS Gasmessungen bei Prüfstandsexperimenten bei Raumtemperatur

Auch die Analyse des Gasraums über dem Wasser in der Permeationszelle bestätigt die konstante und gleichmäßige Permeation der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe durch das Polyethylenrohr. Außerdem kann von einer guten Abdichtung der Permeationszelle ausgegangen werden.

Im Zuge der Prüfstandsuntersuchungen wurde die Temperatur der Permeationszelle mit dem Prüfmedium Wasser verändert, um Permeationsprozesse bei verschiedenen äußeren Parametern nachstellen zu können. Die Ergebnisse der Summenkonzentration der Kohlenwasserstoffe im Wasser bei Raumtemperatur, 35°C und 50°C wird in Abbildung 42 dargestellt.

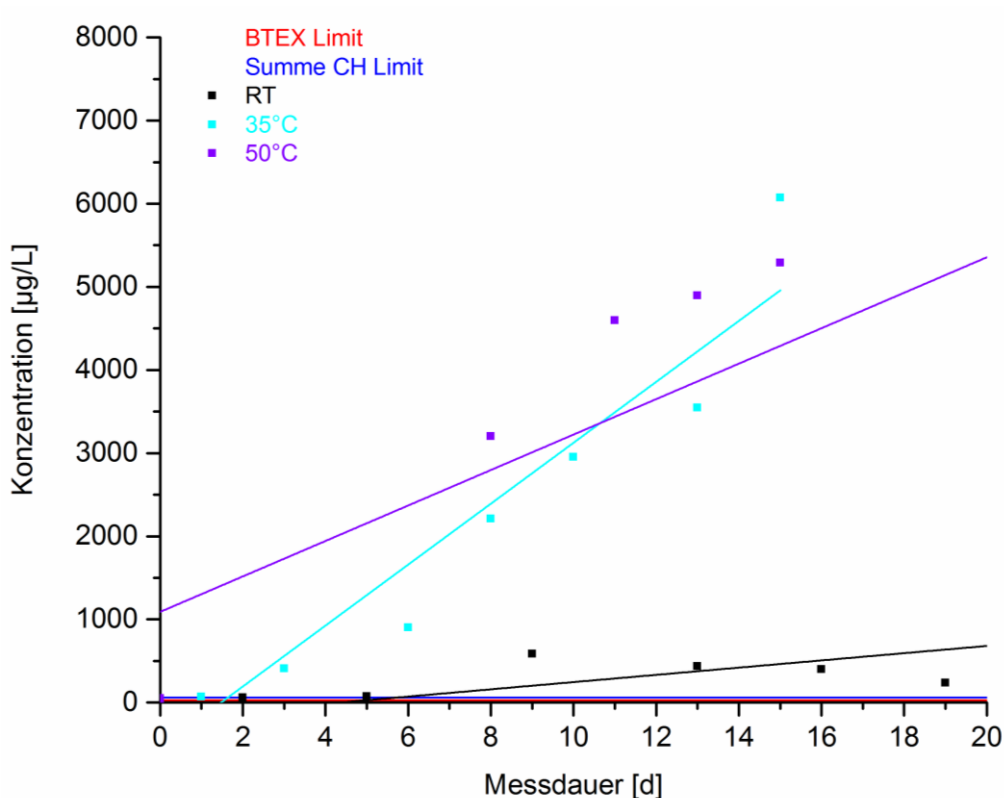


Abbildung 42: Konzentrationsverlauf von S01 im Wasser, Prüfstandsmessungen bei verschiedenen Temperaturen

Wie schon im Fall der einzelnen Kohlenwasserstoffe beschrieben, steigt die Konzentration der kurzkettigen organischen Substanzen mit fortdauernder Messzeit in der Permeationszelle an. Die Akkumulation der aromatischen und aliphatischen Substanzen im Wasser liegt bei allen untersuchten Temperaturen über dem festgesetzten Limit der ÖNORM S 2088-1.<sup>178</sup> Durch eine Erhöhung der Umgebungstemperatur wird die Permeation der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe beschleunigt und es tritt eine vermehrte Akkumulation der Substanzen im Wasser auf.

#### 4.3.3 Zusammenfassung

Über den Aufbau eines Permeationsprüfstands sollen Permeationsprozesse von kurzkettigen Kohlenwasserstoffe durch Polyethylenrohre unter Feldbedingungen simuliert werden. Zudem wird die Auswirkung der Permeation der mitunter toxischen Substanzen auf die Umwelt (genauer auf mögliches Grundwasser im Bereich der Rohrleitungen) evaluiert. Zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffpermeation wurden diverse Untersuchungen durchgeführt. Eine Auswertung der Konzentration der aromatischen und aliphatischen Substanzen im Wasser zeigt deutlich eine

Überschreitung der Kohlenwasserstoffkonzentration im Vergleich zu gesetzten behördlichen Limits. Diese Beschränkungen sollen ein Gefährdungspotenzial von Kohlenwasserstoffen im Grundwasser regulieren. Bei den durchgeführten Prüfstandsexperimenten konnte deutlich eine Bedrohung der Umwelt durch die Permeation der kurzkettigen Substanzen nachgewiesen werden. Rohrleitungen aus dem Werkstoff Polyethylen 100 eignen sich daher in keinem Fall für den Einsatz als Transportleitungen in Ölfeldapplikationen.

#### 4.4 Vernetzung von Polyethylen zur Erhöhung der Barrierewirkung

Dieser Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung eines geeigneten Barrierematerials gegen die Permeation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen. Wie in den Kapiteln zuvor beschrieben, wurde die Permeation von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen auf Grund ihrer Funktion als Hauptbestandteile im Erdöl untersucht. Die Durchlässigkeit von Polyethylen gegenüber diesen flüchtigen organischen Substanzen stellt dabei ein Hindernis für den Austausch von Stahlrohren durch Kunststoffrohre in der Erdölindustrie dar. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, sollen die Eigenschaften von Polyethylen durch geeignete chemische und physikalische Verfahren (Vernetzung) verändert werden, um eine effektive Barriere gegen die Permeation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen zu erreichen.

Die Vernetzung („cross-linking“, „x-linking“) wird zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften eines Materials genutzt, um beispielsweise das Quellen des Polymers in Ölen und Lösungsmitteln zu vermindern und um ein Lösen des Materials in diesen Substanzen zu verhindern. Der Quellgrad sinkt dabei mit steigender Vernetzungsdichte.<sup>149</sup>

Vernetztes HDPE (XLPE) ist ein potentiell nützliches Material für die Auskleidung von Rohren im Erdölbereich, da es im Vergleich zu normalem HDPE höheren Temperaturen standhält.<sup>180,181</sup> Filme, Rohre oder Kabel aus XLPE, mit unterschiedlichen Dichten, finden bereits Anwendung in Wasserverteilungssystemen, Fußbodenheizungen und in Stromverteilernsystemen.<sup>180</sup>

Chemische und physikalische Charakteristika des Polymers zeigen starke Einflüsse auf die Permeationsrate (die bis zu vier Größenordnungen variieren kann).<sup>182</sup> Die chemische Affinität der permeierenden Substanz, intermolekulare Kräfte (wie van-der-Waals Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen), Kristallinitätsgrad und der Vernetzungsgrad sind dabei wesentliche Einflussparameter.<sup>149</sup>

Eine Ähnlichkeit der chemischen Struktur von Polymer und permeierender Substanz steigert die Löslichkeit und erhöht die Permeationsrate. Höhere intermolekulare Kräfte des Polymers führen zu einer geringeren Permeation. Dies liegt begründet in einer Reduktion des freien Volumens zwischen benachbarten Molekülen, welches für den Permeationsweg notwendig ist. Auch Kristallinität ist ein wichtiger Parameter. Sie kann über die Verarbeitung und Herstellung des Polymers kontrolliert werden. Die kristalline Phase stellt, durch die geordnete Struktur, welche das spezifische Volumen

minimiert, eine Hürde für permeierende Moleküle dar. Dadurch steht wenig bis kein freies Volumen zwischen den Polymerketten für den Permeationsweg zu Verfügung. Die amorphe Phase ist hingegen völlig anders aufgebaut. Die ungeordnete Struktur lässt Platz zwischen den Polymerketten und ermöglicht aus diesem Grund die Permeation von organischen Substanzen. Eine Vernetzung des Materials führt zu einem ähnlichen Trend wie die Kristallinität des Polymers. Die Vernetzung ist jedoch weniger effektiv in der Begrenzung des Raums für die Verhinderung von Permeationsprozessen. Die Vernetzung bewirkt eine stärkere Abhängigkeit der Permeation von der Molekülgröße; die Permeation von kleineren Molekülen ist daher noch möglich.<sup>149</sup>

Durch die Veränderung der Materialeigenschaften als Folge der Vernetzung des Polyethylens soll eine Barriere gegen die Permeation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen erreicht werden.

Durch Anwendung verschiedener Vernetzungsverfahren (Vernetzung über physikalische und chemische Methoden) soll die Quellung des Materials und die damit verbundene Permeation der organischen Substanzen vermindert werden. Die Ergebnisse der einzelnen Vernetzungsverfahren werden in den nachfolgenden Kapiteln miteinander verglichen und bewertet.

#### 4.4.1 Vernetzung über physikalische Methoden

Zur Untersuchung der Barriereigenschaften von Polyolefinen wurden LDPE-Folien über Flachfolienextrusion in verschiedenen Dicken (ca. 150  $\mu\text{m}$ , 300  $\mu\text{m}$  und 500  $\mu\text{m}$ ) hergestellt. Diese Folien wurden anschließend über Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen in verschiedenen Strahlungs Dosen vernetzt. Die Vernetzungsreaktionen werden in Abbildung 43 dargestellt.

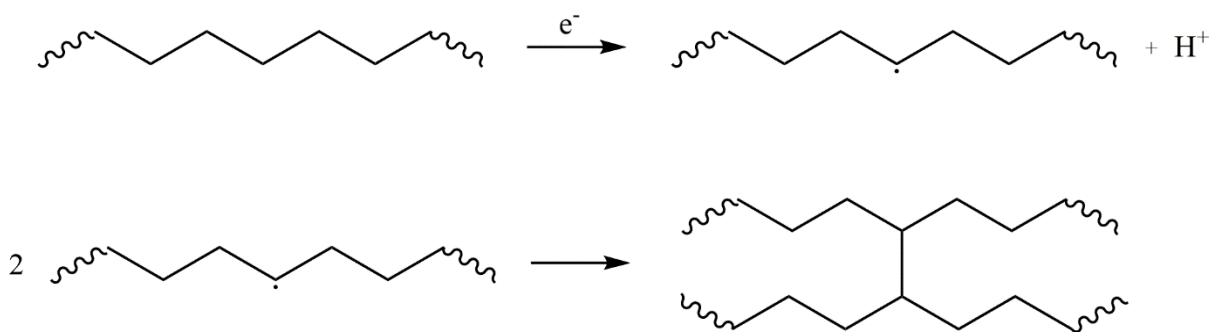


Abbildung 43: Wesentliche Vernetzungsreaktionen von Polyethylen durch Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen (nach Murray et al.<sup>106</sup>)

Die beschleunigten Elektronen treffen auf die Polyethylenkette, an der Netzwerke von verbundenen Ketten geformt werden können. Die hochenergetischen Elektronen ziehen ein Wasserstoffatom an den LDPE-Ketten ab. Die freien Valenzelektronen des Kohlenstoffs der unterschiedlichen Ketten reagieren miteinander zu einer C-C-Bindung und führen daher zu einer Vernetzung der Makromoleküle.<sup>106</sup>

Die Bestrahlung der LDPE-Folien wurde in sauerstoffarmer Atmosphäre durchgeführt, um eine mögliche Inhibierung des Vernetzungsprozesses und eine Oxidation des Polyethylens weitgehend zu vermeiden.

Die Vernetzungseigenschaften der Polymerfolien wurden anschließend untersucht, um einen möglichen Einfluss auf die Barriereigenschaften des Materials zu evaluieren.

#### *4.4.1.1 Charakterisierung der vernetzten Polyethylenfolien*

Die Eigenschaften des vernetzten Polymers wurden über Quellversuche und Untersuchung der rheologischen Eigenschaften bestimmt.

#### **Quellversuche**

Gelanteil, Quellgrad und Vernetzungsgrad der bestrahlten LDPE-Folien wurden gravimetrisch über Quellversuche bestimmt. Unvernetzte Polyethylenfolien lösen sich bei erhöhter Temperatur (80°C) im Lösungsmittel o-Xylol, wohingegen vernetzte Folien aufquellen und durch die Netzwerkstruktur die ursprüngliche Form weitgehend beibehalten.

LDPE ist ein teilkristallines Material, bestehend aus durchgehenden amorphen Bereichen und verteilten kristallinen Zonen. Während der Bestrahlung des Materials findet eine Vernetzung nur in den amorphen Gebieten des Polyethylens statt.<sup>106</sup>

Nachfolgende Abbildung 44 zeigt den Gelanteil der bestrahlten Polyethylenfolien in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis (bestimmt in o-Xylol bei einer Temperatur von 80°C).

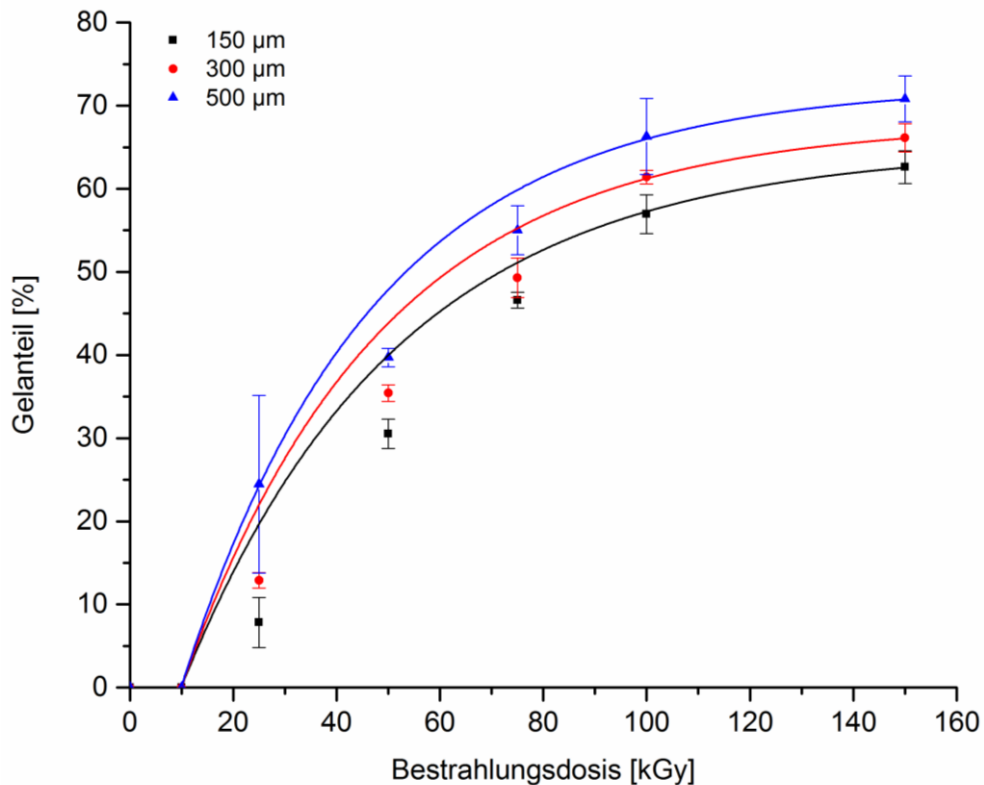


Abbildung 44: Gelanteil bestrahlter LDPE-Folien (Lösungsmittel: *o*-Xylol, Temperatur: 80°C)

Unvernetztes, sowie mit 10 kGy bestrahltes, LDPE löst sich, wie erwartet, während der Quellversuche im *o*-Xylol auf. Das vernetzte Material bleibt hingegen durch die Ausbildung eines Polymernetzwerkes unlöslich.<sup>106</sup> Der Gelanteil beschreibt den Anteil an unlöslichem Material im Polymer. In Abbildung 44 ist deutlich die Abhängigkeit des Gelanteils von der Bestrahlungsdosis ersichtlich. Je höher die Bestrahlungsdosis, desto höher ist auch der Anteil an unlöslichem Polymer.

Die dicksten Polyethylenfolien (500 µm) zeigen einen höheren Gelanteil als die dünneren Polymerfolien. Die geringere Vernetzung der dünnen Folien könnte auf einen Restanteil an Sauerstoff während der Bestrahlung zurückzuführen sein. Eine Inhibierung der Vernetzungsreaktion durch den Luftsauerstoff an der Oberfläche könnte auf eine verringerte Anzahl an ausgebildeten Radikalen bei den dünneren Folien hindeuten. Daher könnten bei den dickeren Folien durch die höhere Anzahl an Polymerketten mehr Radikale gebildet worden sein.

Die Darstellung weiterer Ergebnisse wird nachfolgend auf die 500 µm dicken Folien beschränkt, da diese den höchsten Vernetzungsgrad aufweisen.



Abbildung 45 und Abbildung 46 zeigen den Quellgrad bzw. den Vernetzungsgrad des bestrahlten Polyolefins bezogen auf das Lösungsmittel o-Xylol bei einer Temperatur von 80°C. Der Vernetzungsgrad (Zahl der Vernetzungsstellen/Volumseinheit) wurde anhand der Flory-Rehner Gleichung bestimmt (siehe Kapitel 3.2.6).

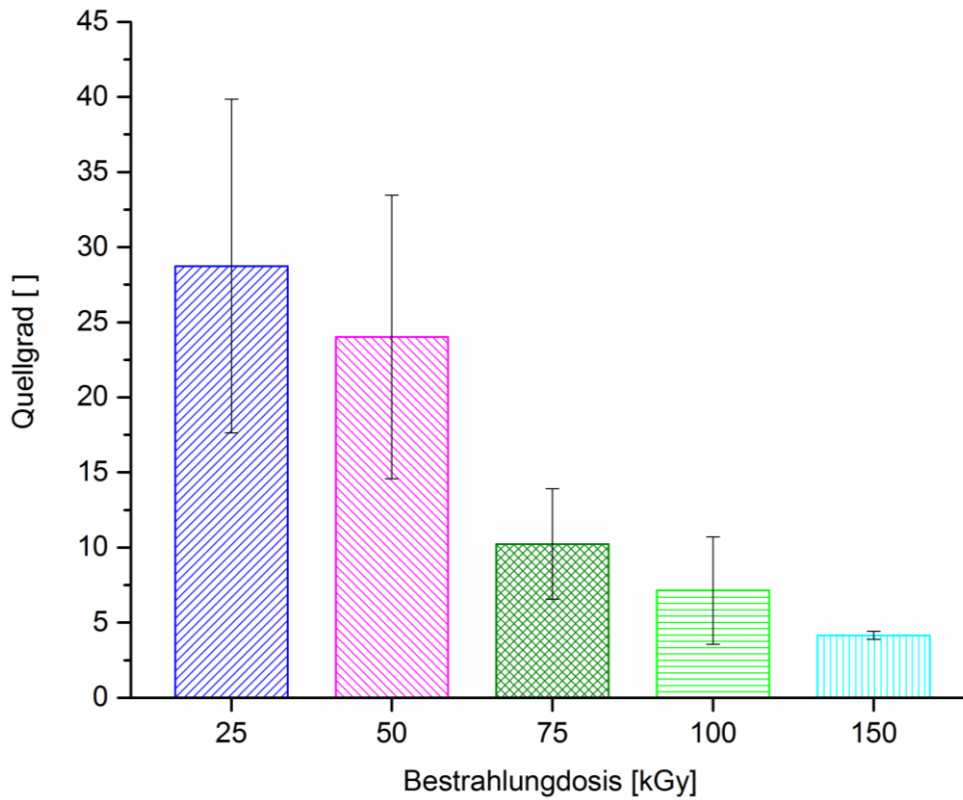


Abbildung 45: Quellgrad der bestrahlten LDPE-Folien (Quellversuche in o-Xylol bei 80°C)

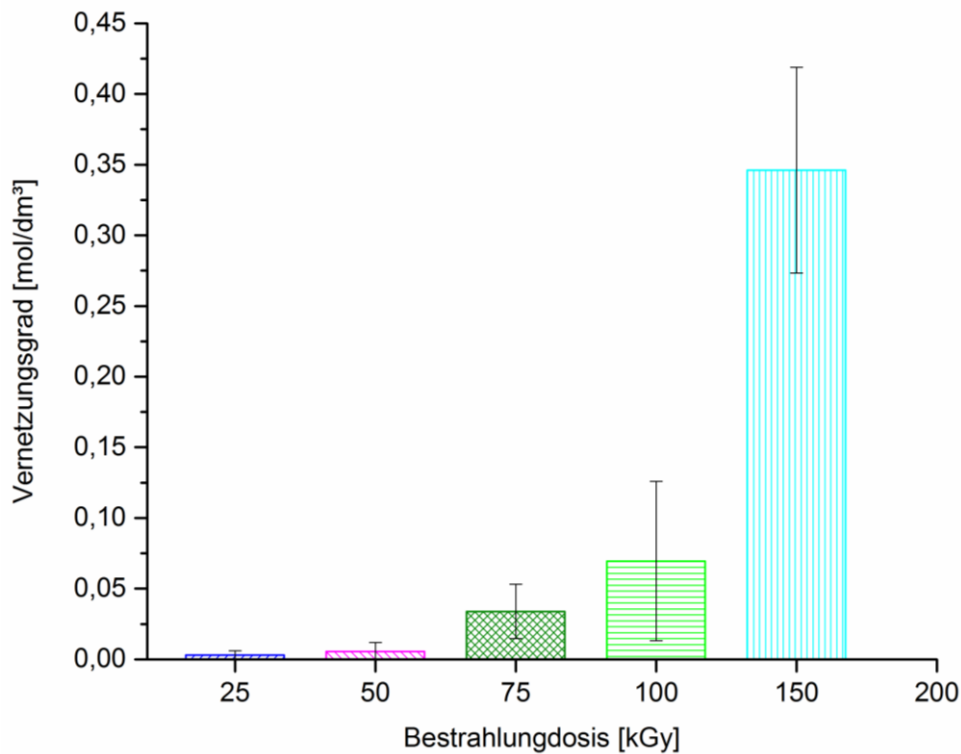


Abbildung 46: Vernetzungsgrad der bestrahlten LDPE-Folien (Quellversuche in *o*-Xylol bei 80°C)

Es ist deutlich ersichtlich, dass bei sinkendem Quellgrad der Polymerproben im Lösungsmittel der Vernetzungsgrad ansteigt. Wenig vernetzte LDPE-Folien quellen sehr stark (ca. 30% Quellung bei LDPE\_25 kGy) im Vergleich zu den stark vernetzten Folien (ca. 5% bei LDPE\_150 kGy).

Die mit 150 kGy bestrahlten Folien bilden durch die Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen ein Polymernetzwerk aus (Vernetzungsdichte etwa 0,35 mol/dm<sup>3</sup>), welches in etwa 100 (± 20) Monomereinheiten (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) zwischen benachbarten Vernetzungsstellen aufweist.

Wie in Abbildung 44 ersichtlich, erreicht der Anstieg des Gelanteils bei steigender Bestrahlungsdosis ein Plateau bei einer Bestrahlungsdosis von etwa 100 kGy. Ähnliche Ergebnisse erreichten Murray et al. in ihren Studien zur Strahlenvernetzung von Polyethylen.<sup>106</sup> Eine weitere Bestrahlung der Folien würde nur mehr einen geringen Anstieg des Vernetzungsgrades des Materials mehr bewirken. Möglichweise könnte jedoch die Vernetzungsdichte des Materials noch gesteigert werden. Durch die erhöhte Bestrahlungsintensität während der Vernetzung könnte es jedoch durch die Temperaturerhöhung zu einem Abbau der Polymerketten kommen und dadurch den gegenteiligen Effekt verursachen.

Die hohen Standardabweichungen der einzelnen Messwerte sind bedingt durch Gewichtsschwankungen der einzelnen Proben. Die Folien werden im gequollenen Zustand noch feucht gemessen, was zu höheren Abweichungen führt.

### **Rheologische Untersuchungen**

Die Vernetzungseigenschaften eines Polyolefins lassen sich außerdem über rheologische Untersuchungen charakterisieren. Über die angewendete Messmethode kann jedoch nur eine qualitative Aussage über eine Vernetzung des Materials getroffen werden. Sie liefert keine Aussage über die Höhe des Vernetzungsgrades des Polymers. Die Methode wurde zur Ergänzung der Quellversuche zu Vergleichszwecken genutzt.

Über die rheologischen Untersuchungen kann die komplexe Viskosität ( $\eta$ ) sowie das Speichermodul ( $G'$ ) und Verlustmodul ( $G''$ ) der Polymerproben bestimmt werden.

Die rheologischen Eigenschaften sind abhängig von Reaktionen, die während des Bestrahlungsprozesses im Material ablaufen: Abbau durch Kettenspaltung, Verzweigung und Vernetzung.<sup>183</sup> In der bestehenden Literatur sind diese Prozesse charakterisiert worden.<sup>184</sup>

Abbildung 47 zeigt die Abhängigkeit der komplexen Viskosität ( $\eta$ ) der bestrahlten LDPE-Folien von der Bestrahlungsdosis.

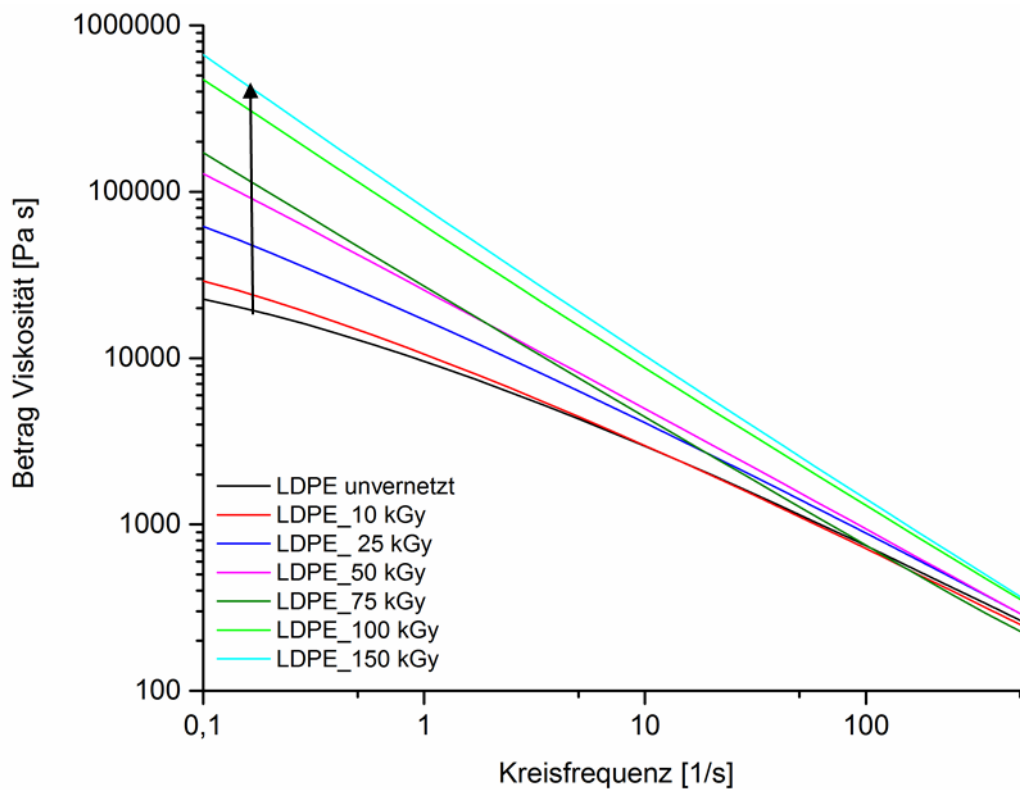


Abbildung 47: Darstellung der komplexen Viskosität in Abhängigkeit der Bestrahlungsdosis

Die komplexe Viskosität des Materials steigt mit zunehmender Bestrahlungsdosis an. Dies wird auch durch ähnliche Versuche von Murray et al. und Liu et al. bestätigt.<sup>106,185</sup> Die Viskosität wird von der Molekülstruktur des Polymers beeinflusst. Ferreto et al. konnten in ihren Forschungen zeigen, dass durch die Bestrahlung von LLDPE die komplexe Viskosität im Vergleich zu unbestrahlten Polymerproben ansteigt.<sup>183</sup> Alle bestrahlten Folien zeigen einen Anstieg der komplexen Viskosität im niedrigen Frequenzbereich. Dies deutet auf eine Vernetzung des Materials hin. Es kommt außerdem zu einer Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung und dadurch zu einem Abfall der komplexen Viskosität im hohen Kreisfrequenzbereich.<sup>186</sup>

Die Ergebnisse des untersuchten Gelgehalts der bestrahlten Folien bestätigen somit den Anstieg der komplexen Viskosität aus den rheologischen Untersuchungen.

Die Kettenlänge und ihre Verzweigungen haben ebenfalls einen Einfluss auf den Speicher- und Verlustmodul des Materials.<sup>183</sup>

Die Speicher- und Verlustmoduln der unvernetzten und der am stärksten bestrahlten (150 kGy) LDPE-Folien sind in Abbildung 48 dargestellt.

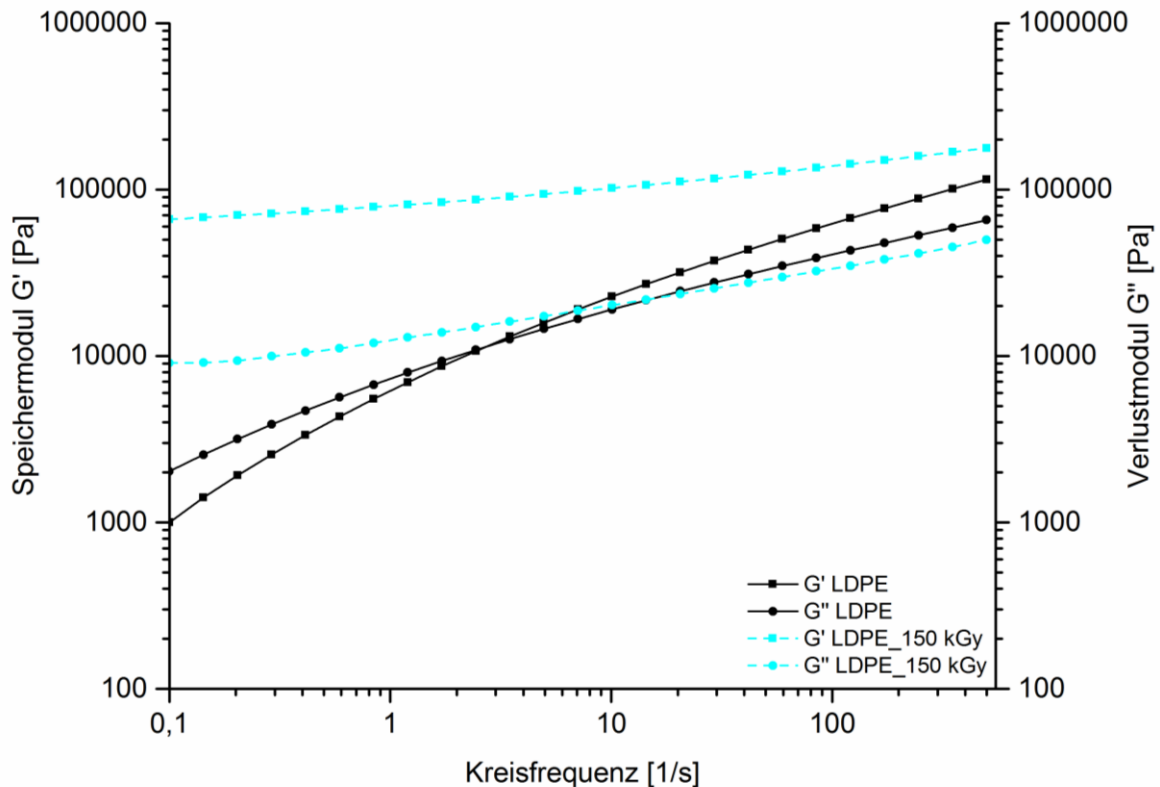


Abbildung 48: Speicher- und Verlustmodul der unvernetzten und bestrahlten LDPE-Folie

Wie Murray et al. (2013) in ihrer Arbeit von der Untersuchung von bestrahlten Polyethylen ableiten, kann durch die Betrachtung des Speichermoduls ( $G'$ ) die Struktur der Vernetzung und die Steigerung des Vernetzungsgrades bestimmt werden. Die Veränderung dieser Eigenschaften kann eine Auswirkung auf die gesamten Struktureigenschaften des Polymers zeigen. Basierend auf ihren Ergebnissen, konnte gezeigt werden, dass die Mehrheit der Modifikationen bei geringen Frequenzen auftreten. Durch die Erhöhung der Bestrahlungsdosis, steigt das Speichermodul an und weist dadurch auf eine Intensivierung der Vernetzung hin.<sup>106</sup>

Der Anstieg des Speichermoduls ist auf die Einschränkung auf die Polymerkettenbeweglichkeit durch die Ausbildung der Netzwerkstruktur zurückzuführen.<sup>185</sup> Über den gesamten Frequenzbereich weist die, mit 150 kGy bestrahlte, Polyethylenfolie die meiste gespeicherte Energie auf. Dies steht im Gegensatz zur unbestrahlten Polymerfolie, wo auf Grund der vollständig entspannten Polymerketten

keine Vernetzung des Materials festgestellt werden kann. Auch diese Ergebnisse können von Murray et al. bestätigt werden.<sup>106</sup>

Wie in Abbildung 48 deutlich ersichtlich, zeigt die unbestrahlte LDPE-Folie einen Kreuzungspunkt zwischen Speicher- und Verlustmodul. Dies deutet auf ein unvernetztes Polymer hin und steht im Einklang mit den erwarteten Ergebnissen. Der fehlende Kreuzungspunkt bei der bestrahlten Polymerfolie weist hingegen auf die Vernetzung des Materials hin und impliziert damit ein hohes Maß an Vernetzung mit einer starren Dispersion oder Gelbildung mit hoher struktureller Stärke.<sup>187</sup>

Abbildung 49 zeigt den Verlustfaktor ( $\tan\delta$ ) der unvernetzten und bestrahlten LDPE-Folien in Abhängigkeit der Kreisfrequenz.

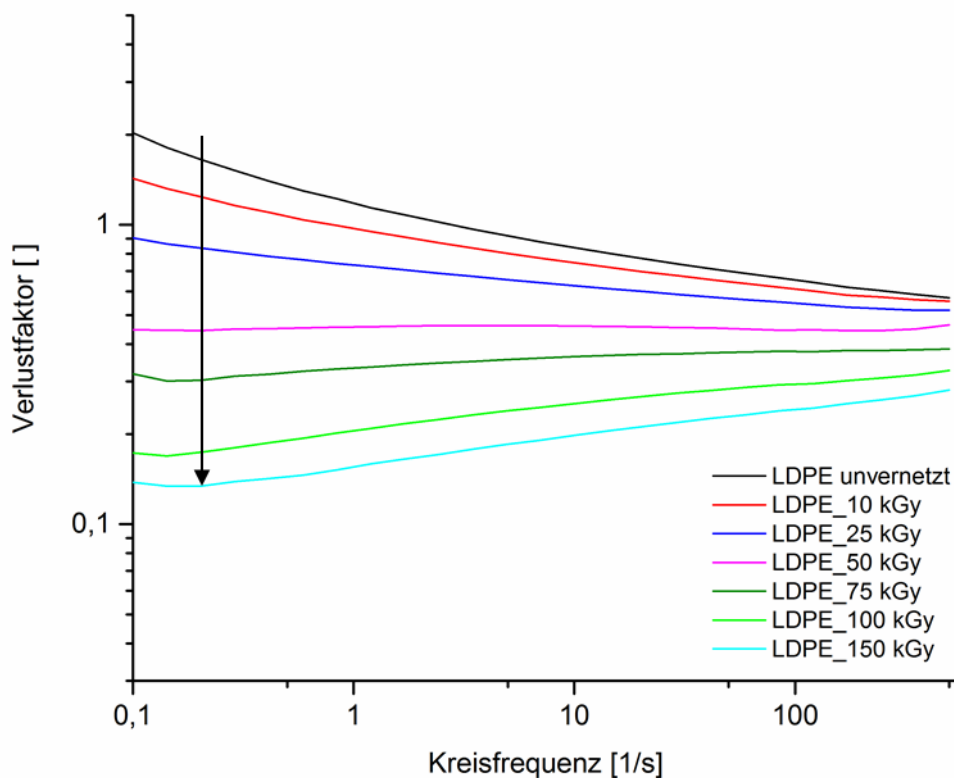


Abbildung 49: Verlustfaktor ( $\tan\delta$ ) der unvernetzten und bestrahlten LDPE-Folien

Der Verlustfaktor errechnet sich aus dem Verhältnis von Verlustmodul zu Speichermodul.<sup>188</sup> Bei der Messung eines rein viskosen Materials, beträgt der Wert von  $\delta$   $90^\circ$  und  $G'=0$ . Wenn das Material elastische Eigenschaften aufweist, zeigt  $\delta$  einen Wert von  $90^\circ$  und  $G''=0$ .<sup>106</sup> Abbildung 49 zeigt den

Einfluss der Bestrahlungsdosis der Polyethylenfolien auf den Verlustfaktor. Mit steigender Bestrahlungsdosis nimmt  $\tan\delta$  ab. Die Abnahme des Verlustfaktors ist deutlicher im niedrigen Frequenzbereich zu erkennen. Basierend auf diesen Ergebnissen kann man auf eine Zunahme der Stabilität des Materials schließen. Das Speichermodul  $G'$  dominiert dabei gegenüber dem Verlustmodul  $G''$ .

#### 4.4.1.2 Strukturuntersuchungen mittels (FT)IR-ATR

(FT)IR-ATR Untersuchungen wurden an der Oberfläche der unvernetzten und der bestrahlten LDPE-Folien durchgeführt. Abbildung 50 zeigt das IR-Spektrum aller Polyethylenproben über den gesamten Wellenzahl-Bereich.

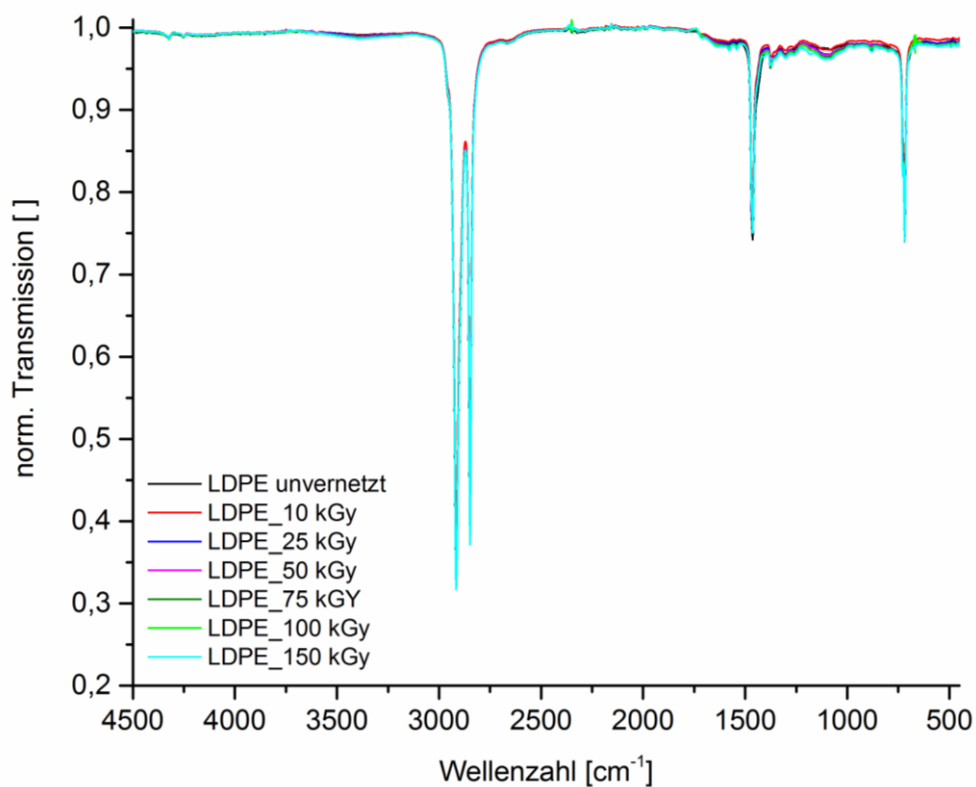


Abbildung 50: (FT)IR-ATR-Spektrum der unvernetzten und bestrahlten LDPE-Folien

Die charakteristischen Polyethylenpeaks sind bei allen Polymerfolien ersichtlich. Dabei handelt es sich um Streckschwingungen der CH<sub>3</sub>-Gruppen ( $\sim 2960\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 2875\text{ cm}^{-1}$ ) welche mit den Streckschwingungen der CH<sub>2</sub>-Gruppen ( $\sim 2925\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 2850\text{ cm}^{-1}$ ) der Polyethylenkette überlagern.

Ebenso signifikant sind die Biegeschwingungen dieser CH-Gruppen bei etwa  $1460\text{ cm}^{-1}$  und die Schaukelschwingungen bei ca.  $725\text{ cm}^{-1}$ . Diese Ergebnisse stimmen mit den Untersuchungen der IR-Schwingungen von Polyethylen von Krimm et al. überein.<sup>189</sup>

Zum besseren Verständnis der Unterschiede einzelner Molekülschwingungen wurden gewisse Bereiche der IR-Spektren vergrößert und in nachfolgenden Abbildungen dargestellt.

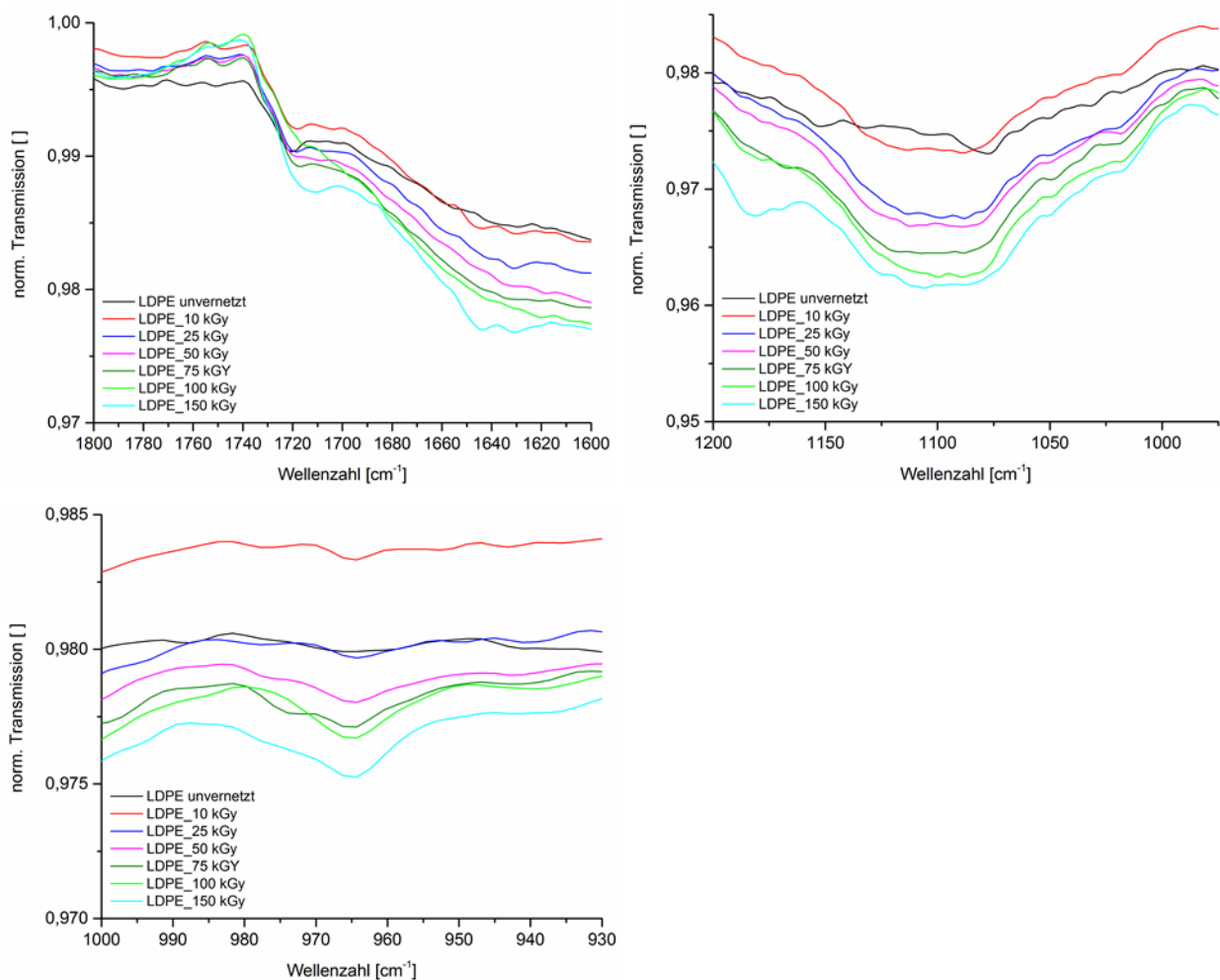


Abbildung 51: Ausgewählte Bereiche der IR-Spektren von unvernetzten und bestrahlten LDPE-Folien

Abbildung 51 zeigt die Unterschiede in der Peakintensität der bestrahlten LDPE-Folien im Vergleich zur unvernetzten Polymerprobe bei verschiedenen Wellenzahlen.

Der Peak bei  $1718\text{ cm}^{-1}$  kann der Carbonylgruppe zugeordnet werden, welche eine Ausbildung von C=O-Gruppen (vor allem Aldehydgruppen und Ketone) an der Oberfläche des Materials aufzeigt. Wie schon Murray et al. in ihren Versuchen von bestrahltem Polyethylen zeigen konnten, kommt es zu



einer Zunahme des Carbonylpeaks bei bestrahlten Folien. Wenn die Oberfläche mit den Sauerstoffmolekülen in Berührung kommt, reagieren die Allyl- und Alkylradikale mit dem Sauerstoff und es werden Carbonylgruppen erzeugt.<sup>106</sup> Diese Oxidation tritt vermutlich nur an der Oberfläche des Materials auf, außer es besteht genug Zeit für den Sauerstoff bzw. Ozon in das Material zu diffundieren. Die Abbauprodukte mit Carbonylgruppen sind hauptsächlich Ketone, Aldehyde, Ester und Lactone.<sup>190-192</sup> Diese werden durch die Reaktion mit Sauerstoff an den Makromolekülen erzeugt und dieser Prozess ist wahrscheinlicher als die Reaktion am Kettenende.<sup>193</sup> Die Bildung der Ketone ist abhängig vom Verhältnis der Kettenabbruchreaktionen und der Zersetzung der Hydroperoxide unter Abspaltung von Wasser.<sup>194</sup> Die Zunahme des Carbonylpeaks bei allen bestrahlten LDPE-Folien deutet demnach auf einen Anstieg des oxidativen Prozesses über die Zeit im Material hin.<sup>106</sup>

Abbildung 51 zeigt außerdem die Zunahme der Peakintensität bei etwa  $1080\text{ cm}^{-1}$ . Dieses Signal kann der Streckschwingung C-O-C des Polyolefins zugeordnet werden.<sup>195</sup> Die C-O Bindung entsteht während der Bestrahlung des Materials durch die Oxidation mit dem Restsauerstoff in den Probenbeuteln. Die Intensität des Signals steigt mit zunehmender Bestrahlungsdosis an, was auf eine Zunahme des oxidativen Prozesses im Material hindeutet.

Abbildung 51 beschreibt weiters die Peakintensität der trans-vinylen-Doppelbindung bei etwa  $965\text{ cm}^{-1}$ . Die Betrachtung der Schwingung dieser Gruppe wurde bereits ausführlich in der Literatur diskutiert.<sup>106,122</sup> Die Peakintensität für diese Gruppe steigt mit zunehmender Bestrahlungsdosis an, und diese Erkenntnis wird auch von früheren Studien bestätigt.<sup>196-198</sup> Trans-vinylen-Doppelbindungen werden während der Bestrahlung durch die Abspaltung von  $\text{H}_2$  gebildet.<sup>199</sup>

Aus den IR-Spektren kann über das Verhältnis der Peakintegrale von  $965\text{ cm}^{-1}$  zu  $1377\text{ cm}^{-1}$  der trans-vinylen Index errechnet werden. Der Index steht in Relation zu den abstrahierten Wasserstoffmolekülen durch die Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen.<sup>122</sup>

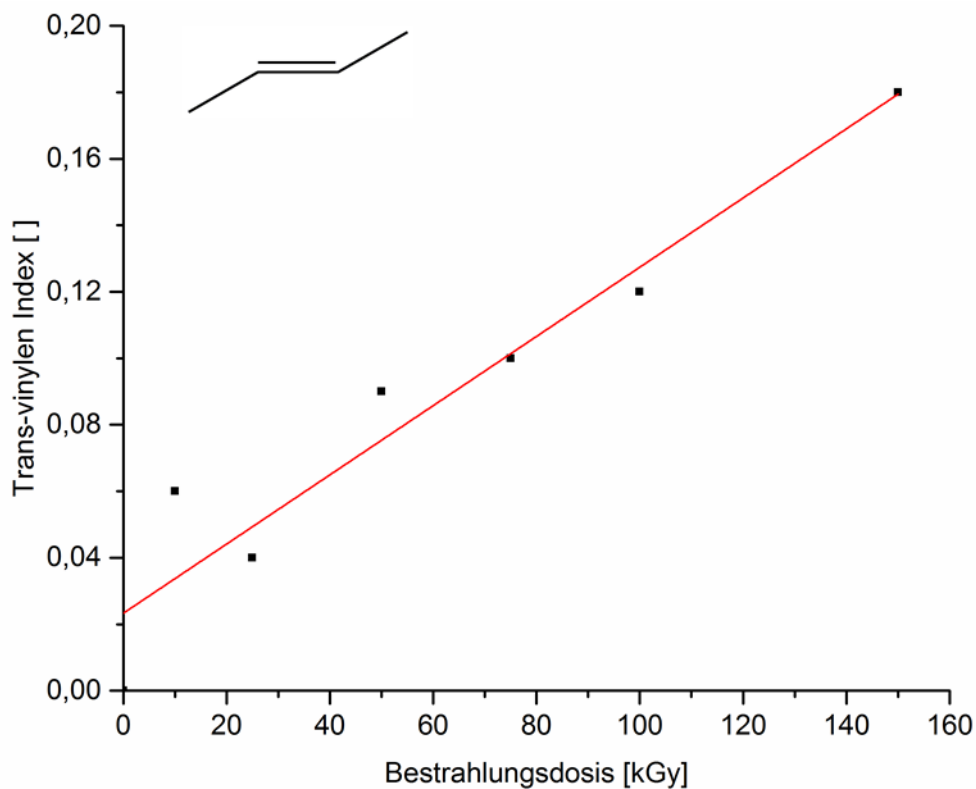


Abbildung 52: Trans-vinylene Index der bestrahlten LDPE-Folien

Abbildung 52 stellt den nahezu linearen Anstieg des trans-vinylene Indexes von etwa 0,02 auf 0,18 bei einem Anstieg der Bestrahlungsdosis von 10 kGy auf 150 kGy dar. Die Graphik demonstriert den Effekt der Bestrahlungsdosis auf die molekulare Struktur des Polymers.

#### 4.4.1.3 Charakterisierung der Barriereigenschaften

Zur Untersuchung der Barriereigenschaften der bestrahlten LDPE-Folien wurden gravimetrische Permeationsversuche mit kurzkettigen Kohlenwasserstoffen durchgeführt.

Abbildung 53 zeigt die Permeation von Toluol durch die vernetzten Polymerfolien.

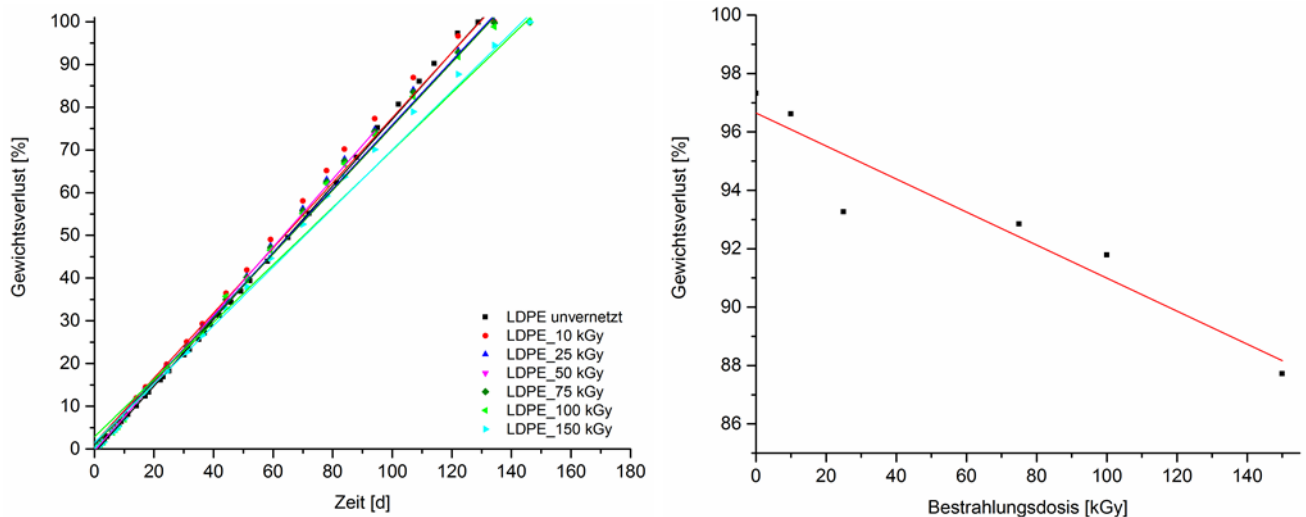


Abbildung 53: Permeation von Toluol durch die bestrahlten LDPE-Folien bezogen auf die Auslagerungszeit der Prüfkörper (links); Permeation von Toluol durch die bestrahlten LDPE-Folien in Abhängigkeit der Bestrahlungsdosis nach 122 Messtagen (rechts)

Wie in Abbildung 53 deutlich ersichtlich ist, findet eine Permeation des aromatischen Kohlenwasserstoffs durch die Polymerfolien statt. Durch die Vernetzung konnte keine ausreichende Barriere geschaffen werden, um die Permeation dieser flüchtigen organischen Verbindung vollkommen zu verhindern. Jedoch kann die Permeation von Toluol durch das Material über die Vernetzung der Polymerketten leicht eingeschränkt werden. Die Ergebnisse zeigen deutlich eine Abnahme der Permeationsgeschwindigkeit von Toluol durch das Polymer mit zunehmender Bestrahlungsdosis, und damit verbunden, mit zunehmendem Vernetzungsgrad. Die Ergebnisse zeigen außerdem die unzureichenden Barriereigenschaften der LDPE\_10 kGy-Folie. Eine Vernetzung der Folie bei dieser Bestrahlungsdosis konnte über die Charakterisierung der Vernetzungseigenschaften nicht nachgewiesen werden. Demnach zeigt diese Probe auch ein ähnliches Barriereverhalten wie die unbestrahlte LDPE-Folie. Zur Einschränkung der Permeation von aromatischen Kohlenwasserstoffen ist demnach eine gewisse Anzahl an Vernetzungsstellen im Material notwendig.

Abbildung 54 zeigt die Permeation von n-Octan durch die bestrahlten LDPE-Folien.

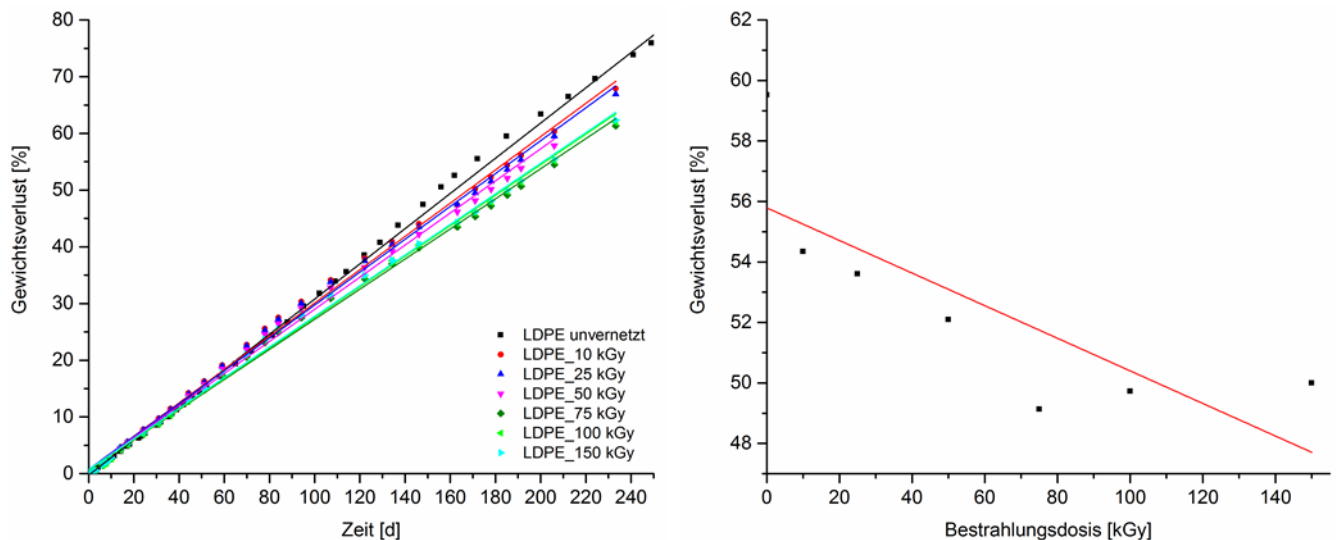


Abbildung 54: Permeation von n-Octan durch die bestrahlten LDPE-Folien bezogen auf die Auslagerungszeit der Prüfkörper (links); Permeation von n-Octan durch die bestrahlten LDPE-Folien in Abhängigkeit der Bestrahlungsdosis nach 185 Messtagen (rechts)

Wie auch in Abbildung 54 ersichtlich, findet eine Permeation von kurzkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie n-Octan, durch LDPE statt. Durch die Vernetzung der Polymerfolien nimmt die Permeationsgeschwindigkeit von n-Octan signifikant ab und die Diffusion der aliphatischen Substanz wird durch die Bestrahlung des Materials eingeschränkt. Die Permeationsergebnisse von Octan sind mit den Resultaten der Permeationsmessungen von n-Decan vergleichbar. Auch in diesem Fall wird die Permeationsgeschwindigkeit des aliphatischen Kohlenwasserstoffes durch die Bestrahlung der Folien stark reduziert. Einzig die Permeationsgeschwindigkeit von n-Pentan, als Kohlenwasserstoff mit der kürzesten CH-Kette, bleibt unbeeinflusst von der Vernetzung des Materials. Die Permeation von n-Pentan ist so hoch, dass das Einbringen von Vernetzungsstellen in das Polymer offensichtlich keinen Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit nimmt und eine unverminderte Permeation möglich ist.

Der Einfluss der Vernetzung von Polymerwerkstoffen wurde bei Experimenten mit Elastomeren über unterschiedliche Vulkanisationsgrade untersucht.<sup>85</sup> Es konnte festgestellt werden, dass bei steigender Vernetzung der Diffusionskoeffizient abnimmt. Je größer das permeierende Molekül, umso größer ist die Abnahme des Diffusionskoeffizienten. Der Transportkoeffizient ( $D_0$ ) und die Aktivierungsenergie ( $E_0$ ) steigen beide mit ansteigendem Vernetzungsgrad. Die Kettenbeweglichkeit wird eingeschränkt. Die Kombination beider Effekte führt zu einer Reduktion des Diffusionskoeffizienten ( $D$ ) und wird durch die Theorie des Freien Volumens beschrieben.<sup>61</sup> Die Aktivierungsenergie steigt mit zunehmendem Verzweigungsgrad.<sup>200</sup>

Der Transport von organischen Flüssigkeiten in Polymerfilmen ist ein wesentlicher Gesichtspunkt in einigen technischen Anwendungen. Gase diffundieren durch das polymere Material mit wenig Interaktion. Im Gegensatz dazu, verursachen Flüssigkeiten eine Quellung des Polymers. Der Quellgrad ist abhängig von den thermischen Bedingungen, der chemischen Beschaffenheit, dem Vernetzungsgrad und der molaren Masse des Polymers sowie der Art des permeierenden Moleküls. Vernetzung führte bei Experimenten von Aminabhavi et al. zu einer Abnahme der Löslichkeit von Benzol, Hexan und Heptan in modifizierten Polyethylenfilmen.<sup>86</sup>

Durch die reduzierte Permeation von längerkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen (n-Octan und n-Decan) im Vergleich zu kurzkettigen Substanzen (Toluol und n-Pentan), kann durch die Vernetzung des Polymers somit eine selektive Permeation von flüchtigen organischen Substanzen erzeugt werden.

#### 4.4.2 Vernetzung über chemische Methoden

Zur Untersuchung der Barriereigenschaften von Polyolefinen wurden LDPE-Folien über Flachfolienextrusion in verschiedenen Dicken (ca. 150 µm, 300 µm und 500 µm) hergestellt. Das Polymergranulat wurde vor der Extrusion mit Organosilan (Methacryloxypropyltrimethoxysilan) in verschiedenen Konzentrationen compoundiert, abgekühlt und erneut granuliert. Anschließend wurde es mit 0,4 phr Peroxid extrudiert und zu Folien verarbeitet. Die Polymerfolien wurden im Trockenschrank gelagert um die Ausbildung eines Polymernetzwerks zu beschleunigen. Abbildung 55 zeigt die wesentlichen Vernetzungsreaktionen bei der Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes bei der Reaktion von Organosilan mit Polyethylen.

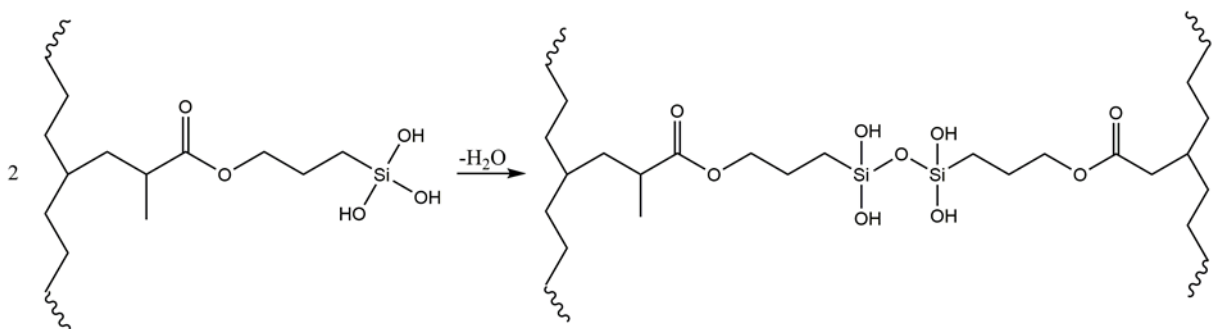
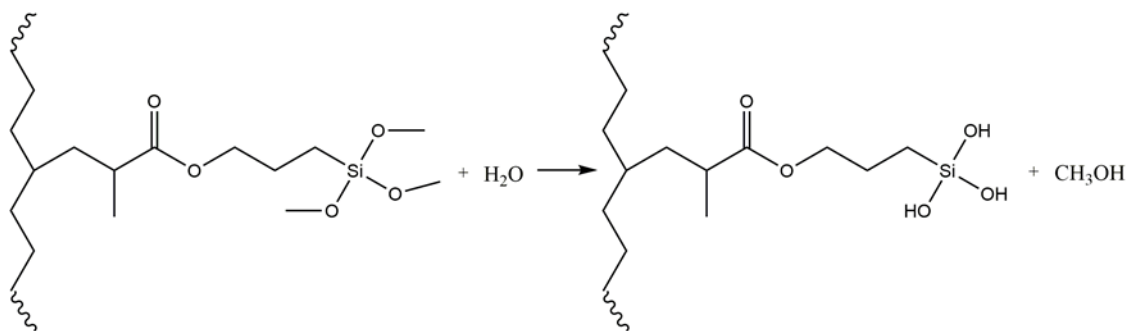
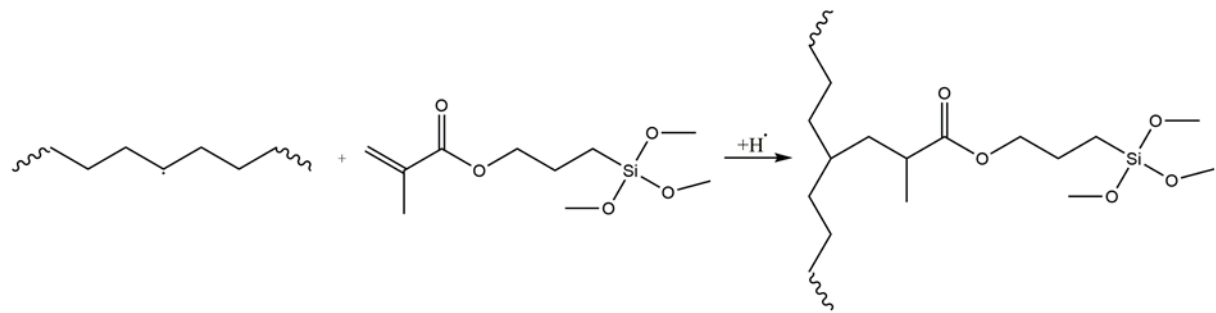
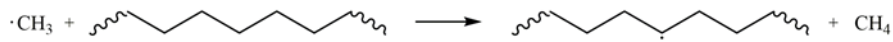
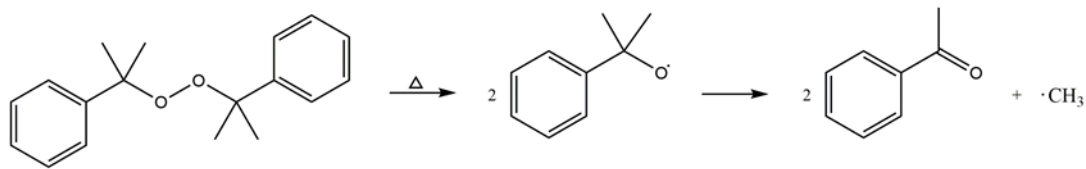


Abbildung 55: Wesentliche Vernetzungsreaktionen von Organosilan mit Polyethylen (nach Morshedian et al.<sup>121</sup> und Tamboli et al.<sup>90</sup>)

Das Silanmolekül wird während der Verarbeitung an die Polyethylenkette angepfropft. Für diese Reaktion wird das Peroxid mit dem Polymer in geringen Mengen vermischt. Das Peroxid generiert

freie Radikale an der Polymerkette. Die Funktionalisierung des Polyethylens mit Organosilan findet dann an der Stelle mit dem freien Radikal statt.<sup>90,121</sup> Das entstehende Polymer wird anschließend durch Hydrolyse der Methoxysilan-Gruppen mit Wasser und nachfolgender Kondensation der gebildeten Hydroxylgruppen vernetzt.<sup>119,120</sup> Die Vernetzung des, mit Organosilanen modifizierten, Polyethylens erfolgt nur in Anwesenheit von Feuchtigkeit und wird durch hohe Temperaturen gesteigert.<sup>90</sup>

Die Vernetzungseigenschaften sowie die thermische Stabilität der Polymerfolien wurden untersucht, um einen möglichen Einfluss der Netzwerkstruktur auf die Barriereigenschaften des Materials zu evaluieren.

#### *4.4.2.1 Charakterisierung der organosilanvernetzten Polyethylenfolien*

Die Vernetzungseigenschaften der chemisch vernetzten LDPE-Folien wurden über Quellversuche in Xylol und über rheologische Untersuchungen bestimmt.

#### **Quellversuche**

Über Quellversuche in o-Xylol wurden Vernetzungsparameter wie Gelgehalt, Quellgrad und Vernetzungsgrad der organosilanvernetzten LDPE-Folien bestimmt. Durch das Anpfropfen des Organosilans an die Polyethylenkette und die nachfolgende Vernetzung des Materials wird ein Polymernetzwerk gebildet, welches über die genannten Parameter beschrieben werden kann.<sup>90</sup>

Abbildung 56 zeigt den Gelanteil der chemisch vernetzten LDPE-Folien in Abhängigkeit der Organosilankonzentration (bestimmt in o-Xylol bei 80°C).



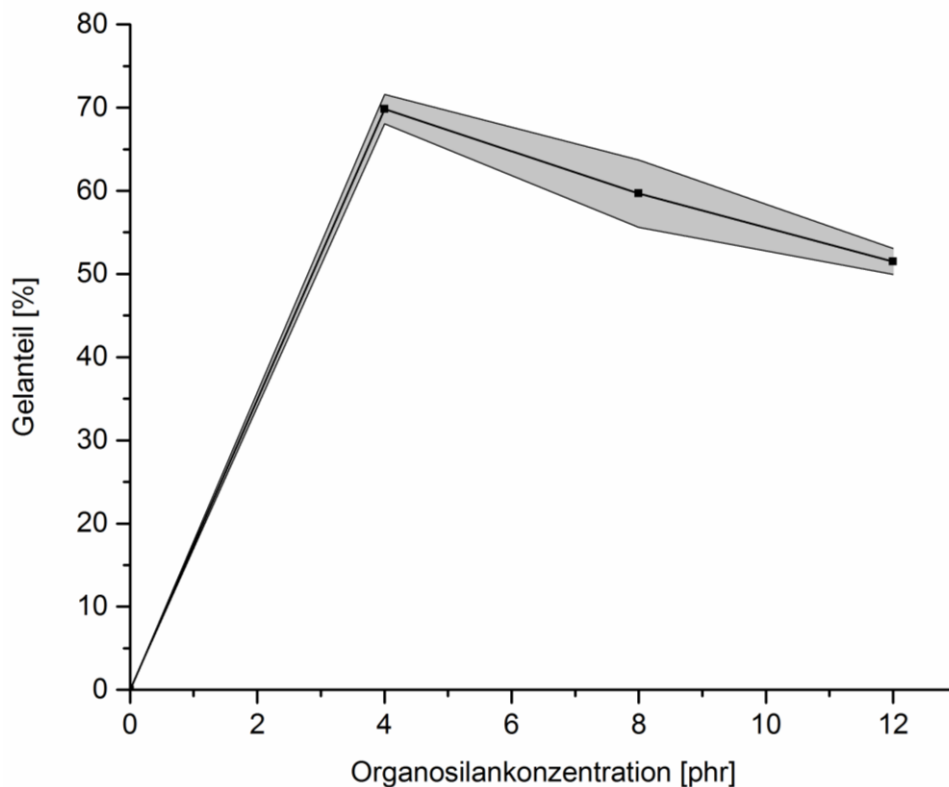


Abbildung 56: Gelanteil der organosilanvernetzten LDPE-Folien (in *o*-Xylol bei 80°C)

Die unvernetzten LDPE-Folien sind löslich in *o*-Xylol. Im Gegensatz zu den unvernetzten LDPE-Folien bleiben die organosilanfunktionalisierten Folien durch die Ausbildung einer Netzwerkstruktur unlöslich. Der Gelanteil beschreibt den unlöslichen Polymeranteil des Materials nach der Extraktion im Lösungsmittel.<sup>123</sup> Dieser unlösliche Polymeranteil wird in Abbildung 56 dargestellt. Der Gelanteil des Materials steigt durch die Vernetzung mit Organosilan signifikant an. Es kann jedoch deutlich eine Abnahme des unlöslichen Polymeranteils mit steigender Organosilankonzentration festgestellt werden. Die ideale Organosilankonzentration für die Ausbildung eines Polymernetzwerkes beläuft sich in dieser Versuchsserie auf 4 phr Organosilan. Während der Verarbeitung des Materials konnte eine unzureichende Bindung des Organosilans an das Polyethylen festgestellt werden. Dies führt zum „Ausrinnen“ des Organosilans bei einer Konzentration höher als 8 phr Mengenanteil während der Folienextrusion. Die Abnahme des Gelgehalts kann daher auf die Probleme bei der Verarbeitung zurückgeführt werden.

Studien von Zong et al. befassten sich mit der Abhängigkeit des Gelgehalts von der Peroxidkonzentration von organosilanvernetzten Folien. Sie konnten mit ihren Experimenten zeigen, dass schon eine Peroxidkonzentration von 0,1 phr ausreicht um eine zufriedenstellende Vernetzung

des Materials zu erreichen. Eine Erhöhung der Peroxidkonzentration führte zu keiner Steigerung des Gelgehalts.<sup>201</sup>

Sen et al. konnten außerdem zeigen, dass die Vernetzungsgeschwindigkeit durch Erhöhung der Feuchtigkeit gesteigert werden kann. Auch der Vernetzungsgrad folgt einem ähnlichen Trend.<sup>202</sup>

Der Vernetzungsgrad der durchgeführten Versuche über die chemische Vernetzung kann daher durch Variation der Organosilankonzentration und der Feuchtigkeit gesteuert werden. Der erreichte Gelgehalt (etwa 70%) ist vergleichbar mit den Ergebnissen der Vernetzungsversuche von LDPE über Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen. Die am stärksten bestrahlten Folien (150 kGy) weisen einen vergleichbaren Gelgehalt von ca. 70% auf.

Abbildung 57 und Abbildung 58 zeigen den Quellgrad und den Vernetzungsgrad der chemisch vernetzten LDPE-Folien.

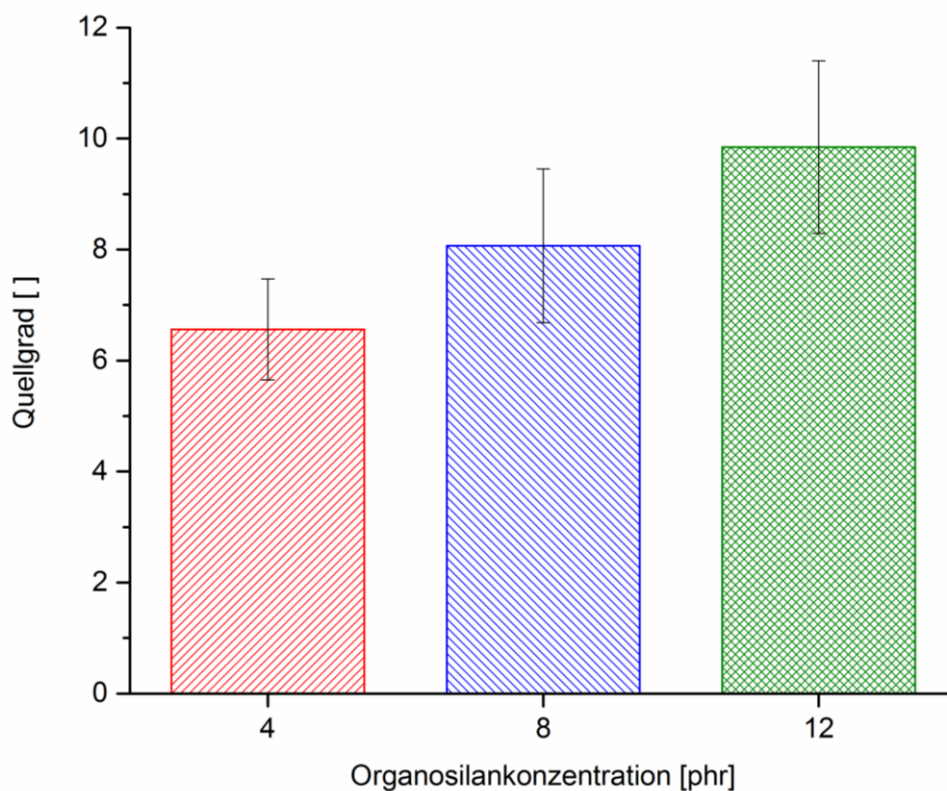


Abbildung 57: Quellgrad der organosilanvernetzten LDPE-Folien

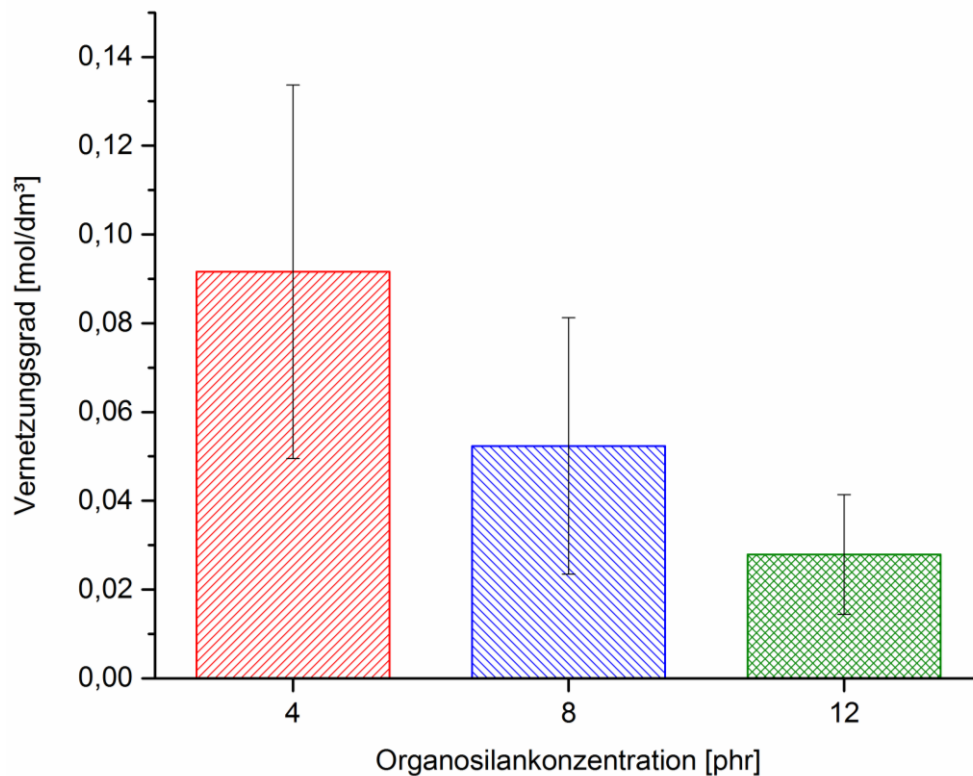


Abbildung 58: Vernetzungsgrad der organosilanvernetzten LDPE-Folien

Die Graphiken zeigen deutlich eine Abnahme des Vernetzungsgrades mit steigendem Quellgrad und steigender Organosilankonzentration. Dies bestätigt die Ergebnisse des Gelanteils der chemisch vernetzten Polymerfolien. Eine Organosilankonzentration von 4 phr erweist sich in dieser Versuchsserie als optimal für die Vernetzung von LDPE und erreicht ähnliche Vernetzungsparameter wie die am stärksten bestrahlte LDPE-Folie.

### Rheologische Untersuchungen

Über die rheologische Untersuchung der organosilanvernetzten LDPE-Folien können Materialeigenschaften wie die komplexe Viskosität sowie der Speicher- und Verlustmodul bestimmt werden. Diese Parameter werden zur Charakterisierung der Polymernetzung herangezogen.

Abbildung 59 zeigt die Abhängigkeit der komplexen Viskosität von der Organosilankonzentration der chemisch vernetzten LDPE-Folien.

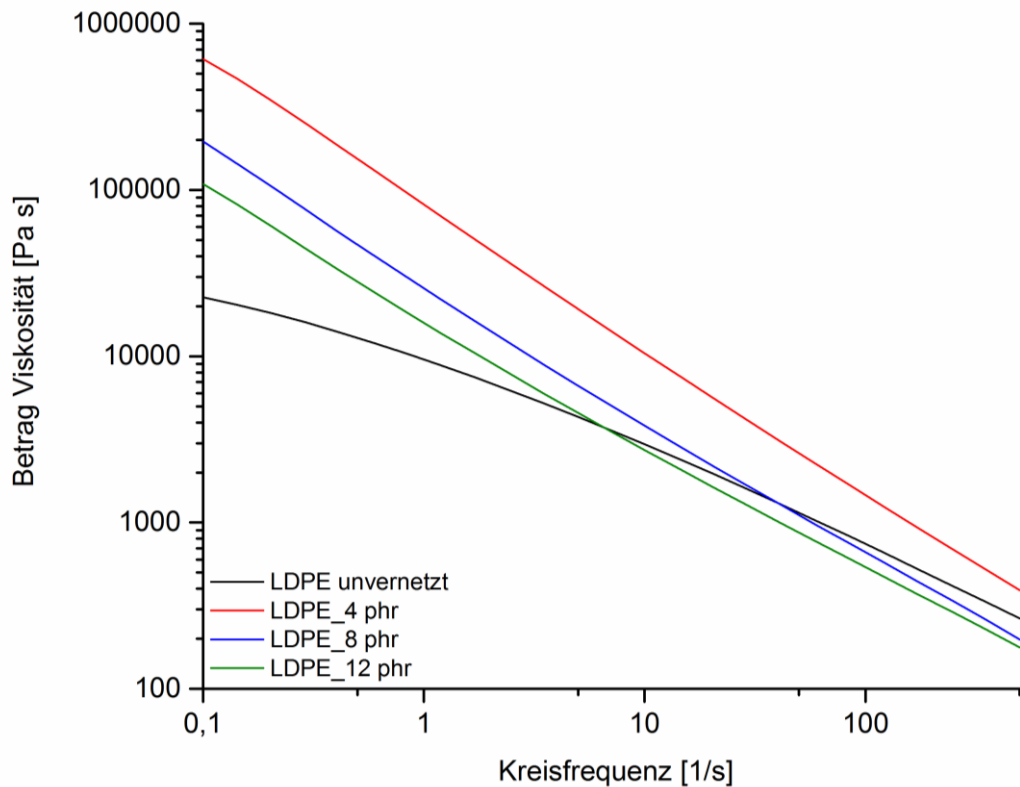


Abbildung 59: Komplexe Viskosität in Abhängigkeit der Organosilankonzentration bei chemisch vernetzten LDPE-Folien

Wie in Abbildung 59 ersichtlich, zeigt die rheologische Untersuchung der unvernetzten LDPE-Folie ein Newton'sches Plateau bei der Auswertung der komplexen Viskosität im niedrigen Frequenzbereich. Die chemisch vernetzten Folien weisen im Gegensatz dazu keine Plateauausbildung auf. Die Viskosität steigt im niedrigen Frequenzbereich durch die Pfropfreaktion des LDPEs mit Organosilan deutlich an.<sup>203</sup> Dieses Ergebnis wird auch durch Forschungen von Morshedian et al. bestätigt.<sup>121</sup>

Auch hier zeigt sich die größte Veränderung der Materialeigenschaften bei einer Konzentration von 4 phr Organosilan. Dies bekräftigt die Ergebnisse der Extraktionsversuche in o-Xylol.

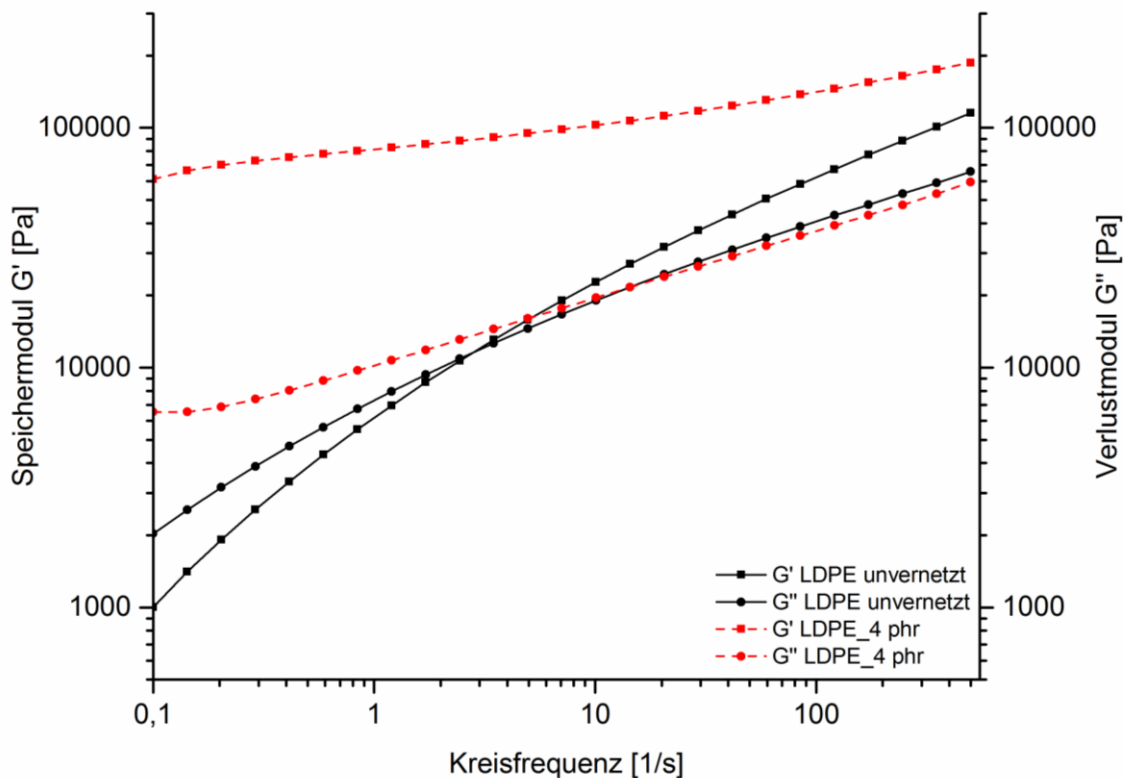


Abbildung 60: Speicher- und Verlustmodul von organosilanvernetzten LDPE-Folien

Abbildung 60 zeigt einen Anstieg des Speichermoduls bei der unvernetzten sowie der organosilanvernetzten LDPE-Folie. Wie auch bei den bestrahlten LDPE-Proben zeigt sich bei der chemisch vernetzten Probe kein Kreuzungspunkt zwischen Speicher- und Verlustmodul. Dies lässt auf die Ausbildung einer Netzwerkstruktur im Material schließen.<sup>187</sup> Der Unterschied des Speichermoduls der beiden Proben im niedrigen Frequenzbereich zeigt eine Strukturveränderung des chemisch vernetzten Materials durch die Anwesenheit von vernetzten Regionen durch die Pfropfreaktion.<sup>203</sup>

#### 4.4.2.2 Charakterisierung der thermischen Eigenschaften

Die thermischen Eigenschaften der chemisch mit Organosilan vernetzten LDPE-Folien wurden mittels Thermogravimetrischen Analysen (TGA) und Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht und werden nachfolgend beschrieben.

## Thermogravimetrische Analysen

Die thermische Stabilität der unvernetzten und organosilanvernetzten LDPE-Folien wurde über thermogravimetrischen Analysen charakterisiert.

Bei dem organosilanvernetzten sowie dem unvernetzten Material konnten nur geringe Unterschiede in der thermischen Stabilität festgestellt werden. Die Onset-Temperatur der untersuchten Polyethylenfolien wird in Abbildung 61 dargestellt.

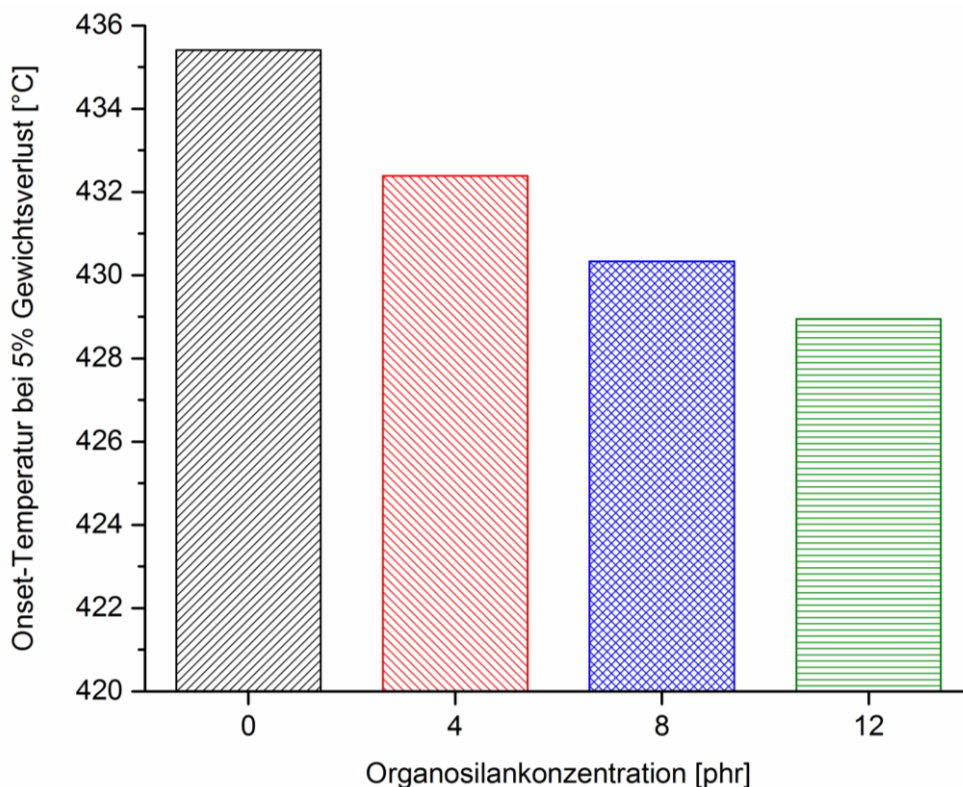


Abbildung 61: Onset-Temperatur bei 5% Gewichtsverlust von organosilanvernetzten LDPE-Folien

Abbildung 61 zeigt die Abnahme der Onset-Temperatur des vernetzten Materials in Abhängigkeit des Vernetzungsgrades. Die thermische Stabilität der organosilangepfropften Folien ist geringer als die des unvernetzten Materials. Außerdem sinkt die Onset-Temperatur mit abnehmendem Vernetzungsgrad und zunehmender Organosilankonzentration der Folien.

Bei den unvernetzten sowie organosilanvernetzten LDPE-Folien kann kein signifikanter Gewichtsverlust vor einer Temperatur von 475°C festgestellt werden. Die maximale Degradationstemperatur der untersuchten Folien wird in Abbildung 62 dargestellt.

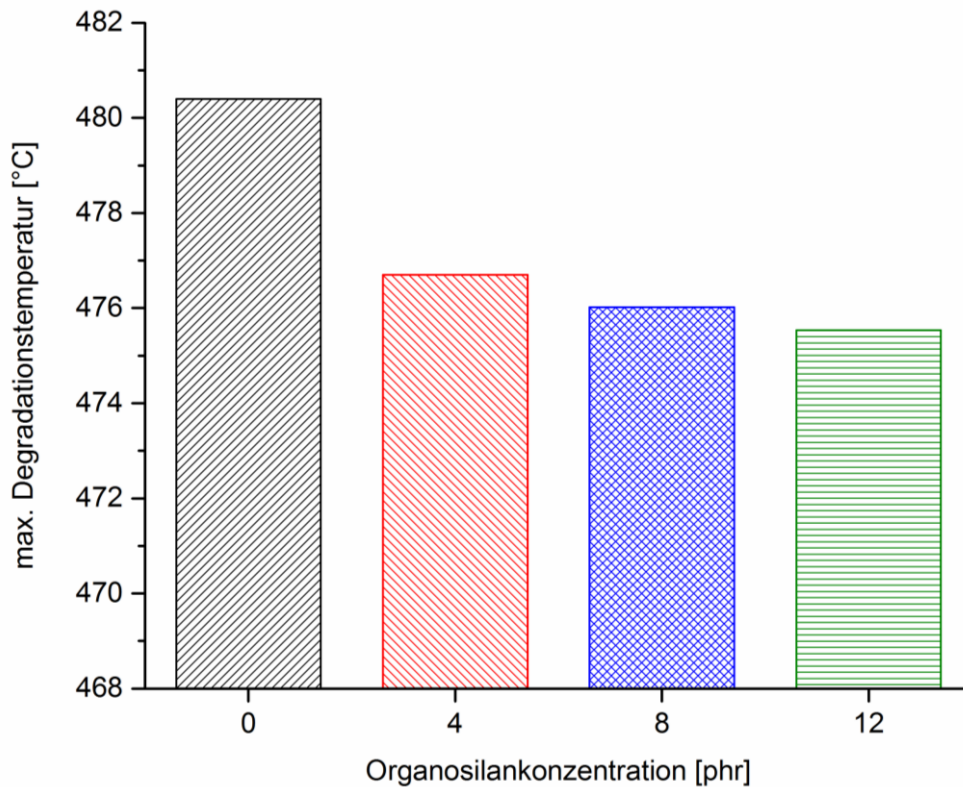


Abbildung 62: Maximale Degradationstemperatur von organosilanvernetzten LDPE-Folien

Auch die maximale Degradationstemperatur der organosilanfunktionalisierten Folien ist geringer im Vergleich zum unvernetzten Material. Wie schon die Onset-Temperatur sinkt auch die maximale Degradationstemperatur mit steigender Organosilankonzentration und abnehmendem Vernetzungsgrad. Der Grund dafür liegt an der höheren Konzentration von tertiären Kohlenstoffen durch die Vernetzung des Materials. Durch den vermehrten Abbau dieser Kohlenstoffe sinkt die thermische Stabilität des Polyethylens.<sup>204</sup> Zudem kann durch freie Radikale eine Kettenabbruchreaktion im Polymer begünstigt werden und dadurch sinkt die Zersetzungstemperatur des Materials.<sup>205</sup>

### Dynamische Differenzkalorimetrie

Das thermische Verhalten von vernetzten und unvernetzten LDPE-Folien sowie der Kristallinitätsgrad des Materials wurde über DSC-Analysen untersucht.

Der Kristallinitätsgrad von teilkristallinen Polymeren beeinflusst die thermischen und mechanischen Eigenschaften des Materials.<sup>204</sup>

Der Kristallinitätsgrad, die Schmelz- und Kristallisationstemperatur sowie die Schmelzenthalpie der unvernetzten und der organosilangefropften Folien werden in nachfolgender Tabelle 24 dargestellt.

Tabelle 24: Thermische Eigenschaften von organosilanvernetzten LDPE-Folien

Probe	Schmelztemperatur [°C]	Kristallisationstemperatur [°C]	Schmelzenthalpie [J/g]	Kristallinitätsgrad [%]
LDPE unvernetzt	113,43	98,28	178,26	61,47
LDPE_4 phr	112,67	98,12	109,73	37,84
LDPE_8 phr	113,62	98,36	116,00	40,00
LDPE_12 phr	113,63	98,12	124,02	42,76

Es können nur geringe Unterschiede zwischen den unvernetzten und organosilanvernetzten Folien in Bezug auf die Schmelz- und Kristallisationstemperatur festgestellt werden. Ein eindeutiger Trend hinsichtlich Vernetzungsgrad der Folien ist nicht ersichtlich. Dies könnte mit einem hohen Anteil an leicht vernetzten Bereichen des Materials erklärt werden. Die Schmelzeigenschaften des Polymers bleiben nahezu unverändert, da nur die amorphe Region des Materials in die Vernetzungsreaktion involviert ist.<sup>205</sup> Ähnliche Ergebnisse konnten diverse Autoren in ihren Studien über die thermischen Eigenschaften von vernetzten Polyolefinen zeigen.<sup>120,206</sup>

Schon bei einer kleinen Anzahl an Vernetzungsstellen im Polymer wird die Kristallinität von Polyethylen reduziert.<sup>207,208</sup> Dies ist im abnehmenden Kristallinitätsgrad der organosilanvernetzten Folien im Vergleich zum unvernetzten Material ersichtlich. Eine Zunahme der Vernetzungsdichte führt zu einer Abnahme der Kristallinität im Polymer.<sup>204</sup> Die Vernetzung von Polyethylen findet während der Pfropfreaktion vom Organosilan an die Polymerkette und der anschließenden Hydrolyse und Kondensationsreaktion statt, welche die molekulare Struktur verändert und ein Kristallwachstum verhindert.<sup>209</sup> Zudem wird die Bewegung der Polymerketten in der amorphen Phase limitiert.<sup>183</sup> Wie auch in Tabelle 24 ersichtlich, zeigt die Folie mit 4 phr Organosilan den niedrigsten Kristallinitätsgrad. Die Probe weist, wie auch die Untersuchungen der Vernetzungseigenschaften zeigen, den höchsten Vernetzungsgrad auf.



Die Abhängigkeit der Kristallinität vom Vernetzungsgrad konnte auch in verschiedenen Experimenten mit bestrahltem Polyethylen festgestellt werden.<sup>190</sup> Wie von Peacock (2000) aufgezeigt, kann die Vernetzung von Polyethylen zu einer Verringerung der Kristallinität führen. Dies ist bedingt durch die Abnahme des Freiheitsgrades von kristallitbildenden Molekülsegmenten. Die Kristallitdicke kann außerdem durch, von Vernetzung verursachten, Spannungen in den Grenzflächen zwischen den Kristalliten abnehmen.<sup>105</sup>

#### 4.4.2.3 Strukturuntersuchungen mittels (FT)IR-ATR

Die Anbindung der Organosilanmoleküle an die Polyethylenkette wurde mittels (FT)IR-ATR Untersuchungen nachgewiesen. Abbildung 63 zeigt das IR-Spektrum des unvernetzten und des modifizierten Materials sowie einen vergrößerten Ausschnitt des Fingerprintbereichs des Spektrums.

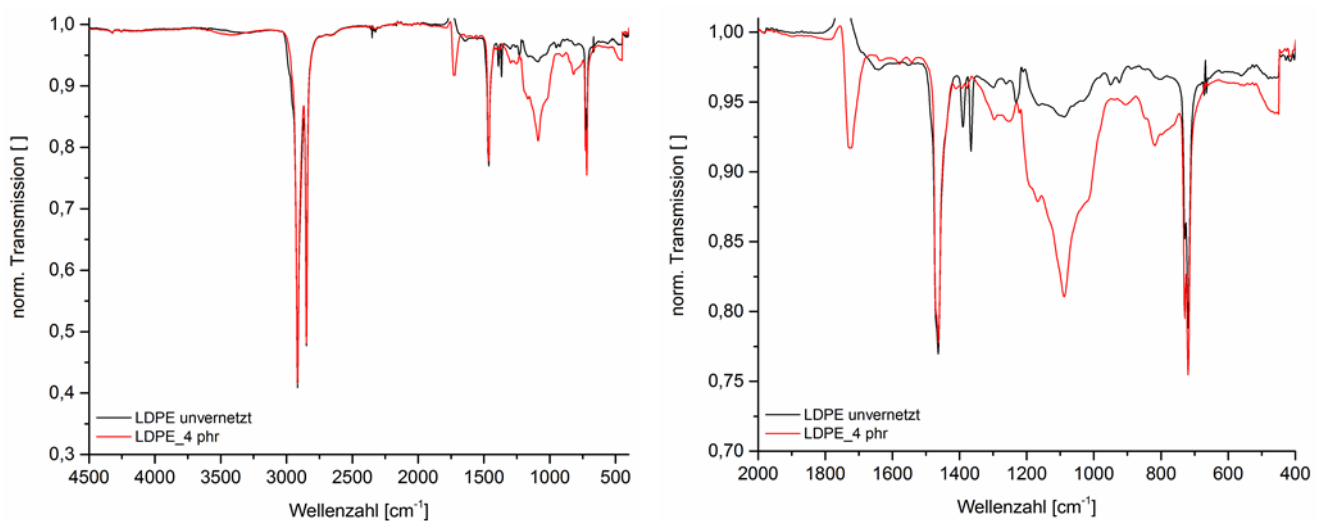


Abbildung 63: IR-Spektren der unvernetzten und der organosilanvernetzten LDPE-Folien

Die Position der IR-Peaks und ihre Zuordnung werden in Tabelle 25 dargestellt. Beide Proben zeigen die charakteristischen Streckschwingungen der Polyethylenpeaks ( $\text{CH}_2$ :  $2925\text{ cm}^{-1}$  und  $2850\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3$ :  $2960\text{ cm}^{-1}$  und  $2875\text{ cm}^{-1}$ ) sowie die Biegeschwingung ( $1377\text{ cm}^{-1}$ ) und Schaukelschwingung ( $725\text{ cm}^{-1}$ ) der Methylengruppe.<sup>210</sup>

Tabelle 25: Peakzuordnungen der IR-Spektren von unvernetzten und organosilanvernetzten LDPE-Folien

Peakposition [cm <sup>-1</sup> ]	Zuordnung
2960	CH <sub>3</sub> , Streckschwingung <sup>189</sup>
2925	CH <sub>2</sub> , Streckschwingung <sup>189</sup>
2875	CH <sub>3</sub> , Streckschwingung <sup>189</sup>
2850	CH <sub>2</sub> , Streckschwingung <sup>189</sup>
1740	>C=O, Streckschwingung <sup>211</sup>
1465	CH <sub>2</sub> , Biegeschwingung <sup>189,212,213</sup>
1377	CH <sub>2</sub> , Biegeschwingung <sup>214</sup>
1250	C-O, Streckschwingung <sup>211</sup>
1192	Si-O-C <sup>214</sup>
1092	Si-O-C Streckschwingung <sup>214</sup> bzw Si-O-Si <sup>214</sup>
1023	=C-O-C, Streckschwingung <sup>211</sup>
956	C-H, Deformationsschwingung <sup>211</sup>
816	Si-O-CH <sub>3</sub> <sup>214</sup>
798	Si-O-CH <sub>3</sub> <sup>214</sup>
725	CH <sub>2</sub> , Schaukelschwingung <sup>189,212,213</sup>

Bei den organosilanvernetzten Proben sind außerdem Carbonylverbindungen (1740 cm<sup>-1</sup>, 1250 cm<sup>-1</sup>, 1023 cm<sup>-1</sup>) ersichtlich.<sup>211</sup> Zudem können drei zusätzliche Peaks offensichtlich den Methoxysilangruppen zugewiesen werden (1192 cm<sup>-1</sup>, 1092 cm<sup>-1</sup>, 798 cm<sup>-1</sup>).<sup>210</sup> Die Peaks bei 1192 cm<sup>-1</sup> und 1092 cm<sup>-1</sup> sind auch auf die Ausbildung von Si-O-Si-Ketten zurückzuführen und können durch die Überlappung mit Si-O-C-Gruppen nicht eindeutig voneinander unterschieden werden. Ein Signal

bei  $816\text{ cm}^{-1}$  deutet auf die Anbindung des Organosilans an die Kohlenwasserstoffkette hin (Si-O-CH<sub>3</sub>).<sup>214</sup>

Eine Modifizierung der Polyethylenkette mit Organosilan kann damit eindeutig über die IR-Charakterisierung nachgewiesen werden.

#### 4.4.2.4 Charakterisierung der Barriereigenschaften

Zur Untersuchung der Barriereigenschaften der organosilanvernetzten LDPE-Folien wurden gravimetrische Permeationsversuche mit kurzkettigen Kohlenwasserstoffen durchgeführt.

Abbildung 64 zeigt die Permeationskurven von Toluol durch die chemisch vernetzten LDPE-Folien sowie durch das unmodifizierte Material.

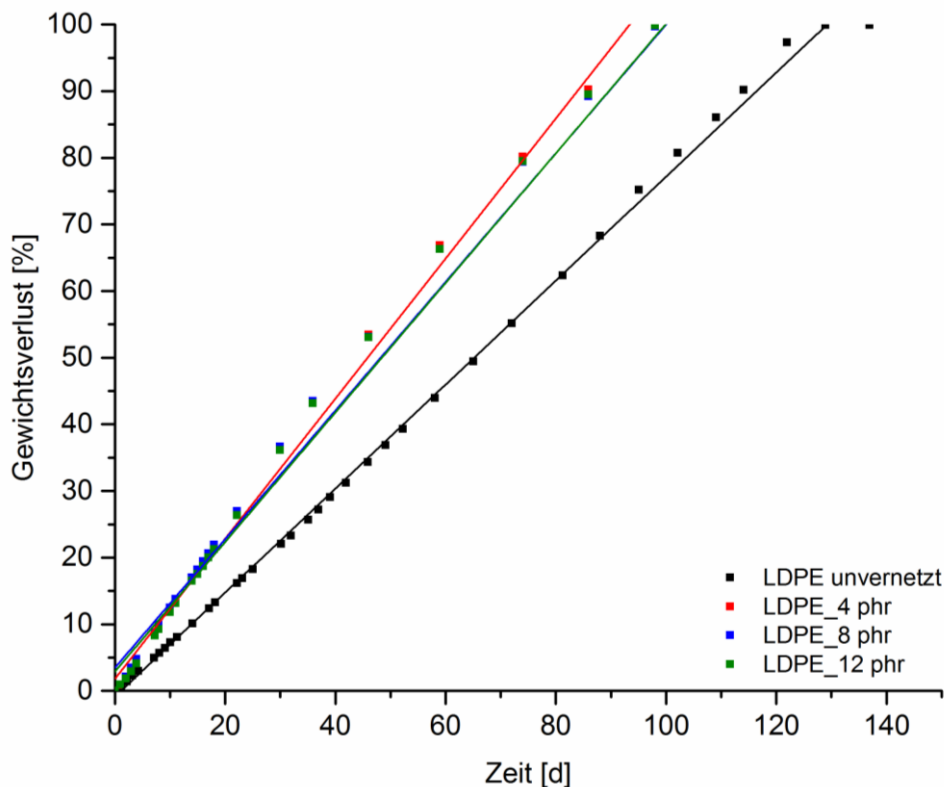


Abbildung 64: Permeation von Toluol durch die organosilanfunktionalisierten LDPE-Folien bezogen auf die Auslagerungszeit der Prüfkörper

Wie in Abbildung 64 deutlich ersichtlich ist, findet eine beschleunigte Permeation des aromatischen Kohlenwasserstoffes durch die vernetzten Organosilanfolien statt. Der Vernetzungsgrad der

einzelnen Organosilanfolien scheint in diesem Fall keinen Einfluss auf die Permeationsgeschwindigkeit von Toluol zu haben. Die Barriereigenschaften der organosilanvernetzten Folien unterscheiden sich kaum. Bei Löslichkeitsexperimenten von Ritums et al. von vernetztem und unvernetztem HDPE konnte eine erhöhte Löslichkeit von Toluol in dem vernetzten Material festgestellt werden. Dies kann man auf einen kleinen Anteil an Organosilan im vernetzten Polymer zurückführen. Durch das Organosilan wird die Polarität des Materials verändert und dadurch wird die Löslichkeit des leicht polaren Toluolmoleküls erhöht.<sup>180</sup>

Durch die erhöhte Permeationsgeschwindigkeit des aromatischen Kohlenwasserstoffs können die vernetzten Organosilanfolien jedoch nicht als Barriermaterial für den aromatischen Kohlenwasserstoff eingesetzt werden.

Abbildung 65 zeigt die Permeation von n-Octan durch die organosilanvernetzten und unvernetzten LDPE-Folien.

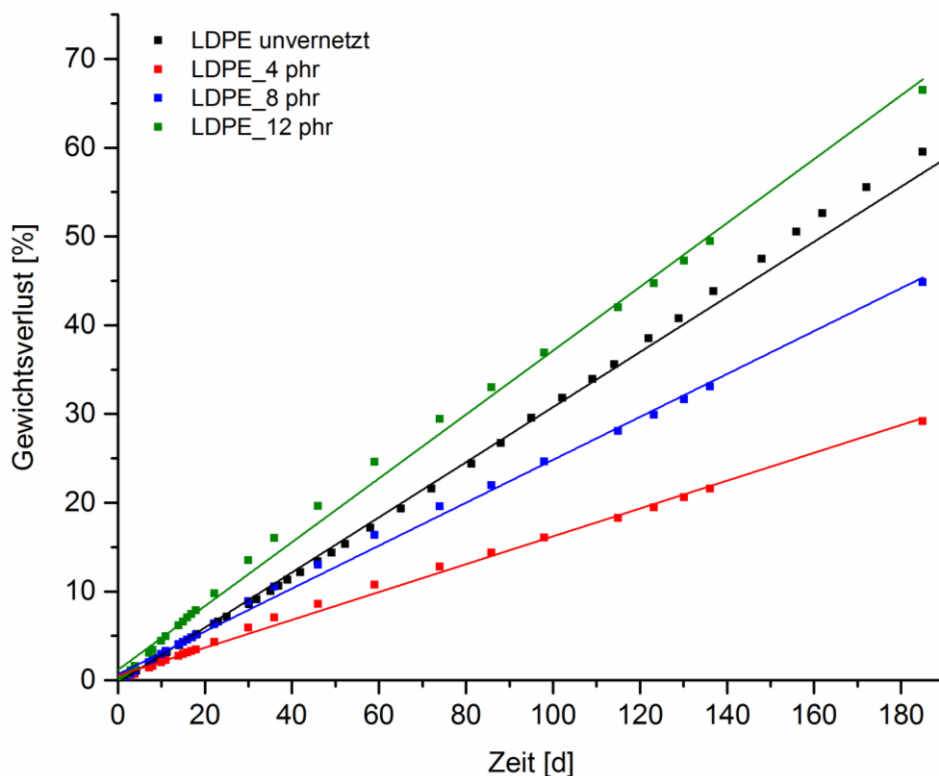


Abbildung 65: Permeation von n-Octan durch die organosilanfunktionalisierten LDPE-Folien bezogen auf die Auslagerungszeit der Prüfkörper

Im Gegensatz zum aromatischen Kohlenwasserstoff Toluol zeigt sich ein Trend hinsichtlich einer verlangsamten Permeationsgeschwindigkeit von n-Octan durch die chemisch vernetzten LDPE-Folien. Die Permeationsrate des aliphatischen Kohlenwasserstoffs ist offensichtlich abhängig vom Vernetzungsgrad des Materials. Wie auch schon bei den bestrahlten LDPE-Folien, zeigt das am stärksten chemisch vernetzte Polymer (4 phr Organosilan) eine Verbesserung der Barriereigenschaften hinsichtlich der Permeation von n-Octan.

Polyethylen ist ein teilkristallines Polymer mit amorphen Teilbereichen mit hoher Polymerkettenbeweglichkeit. Kleine organische Moleküle können durch die amorphen Bereiche des Materials auf Grund dieser hohen Kettenbeweglichkeit permeieren.<sup>215</sup> Die kristallinen Bereiche des Materials treten als impermeable Barrieren gegenüber migrierenden Molekülen auf.<sup>69</sup> Die kristallinen Regionen wirken als ausgeschlossenes Volumen für Sorptionsprozesse und sind daher impermeable Barrieren für die Diffusion der Kohlenwasserstoffe. In den umgebenden Bereichen finden Sorptions- und Diffusionsprozesse statt. Durch die Beschränkung der Vernetzung auf die Mobilität der Polymerketten wird der Diffusionsprozess in eine Abhängigkeit von Form, Größe und Konzentration der permeierenden Moleküle gestellt.<sup>216</sup>

Wie auch bei den bestrahlten Polyethylenfolien kann über die Vernetzung des Materials mit Organosilanmolekülen eine selektive Barriere hinsichtlich der Permeation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen erreicht werden. Die Permeationsgeschwindigkeit von aromatischen Penetranten, wie z.B. Toluol, wird durch das Ausbilden des Polymernetzwerkes nicht verlangsamt. Grund dafür ist die erhöhte Löslichkeit des Aromaten im modifizierten Polymer. Die Permeationsrate von längerkettigen aliphatischen Substanzen, wie z.B. n-Octan, wird durch die Vernetzung des Materials deutlich verringert und damit ein Freisetzen der Kohlenwasserstoffe in die Umwelt vermindert.

#### 4.4.3 Zusammenfassung

Mittels Bestrahlung von hochenergetischen Elektronen konnte im ersten Schritt eine Vernetzung des LDPEs über physikalische Vernetzungsmethoden erzeugt werden. Die Zunahme der Vernetzungsdichte des Polymers mit steigender Bestrahlungsdosis konnte über Quellversuche in o-Xylool und eine rheologische Charakterisierung nachgewiesen werden. Zudem konnte die Veränderung der Polymerstruktur über (FT)IR-ATR-Analysen beobachtet werden. Die Ergebnisse der

Permeationsuntersuchungen zeigen deutlich eine Abhängigkeit der Barrierewirkung des Materials von Form und Größe des permeierenden Moleküls sowie vom Vernetzungsgrad des Polymers. Es ist bekannt, dass Eigenschaften, wie Kristallinität, Verzweigung, Vernetzung, usw., des Materials, den Diffusionskoeffizienten wesentlich beeinflussen.<sup>55</sup> Die Vernetzung des Polymers schränkt die Bewegung der Makromoleküle in der amorphen Phase ein und dadurch konnte eine verminderte Permeation von länger-kettigen Kohlenwasserstoffen durch das bestrahlte LDPE festgestellt werden.<sup>183</sup>

In weiteren Experimenten wurden LDPE-Folien mit Organosilanmolekülen chemisch vernetzt und ihre Anbindung an die Polyethylenkette mittels (FT)IR-ATR-Analysen nachgewiesen. Über Untersuchungen des Quellverhaltens des modifizierten Polymers konnte mit 4 phr Organosilan ein ähnlicher Vernetzungsgrad wie bei den bestrahlten Polymerfolien erreicht werden. Mit steigender Vernetzungsdichte des Polymers sinkt der Kristallinitätsgrad und die Kristallitdicke.<sup>108</sup> Die Vernetzungsreaktion findet in der amorphen Phase statt und dadurch wird eine Reduktion der Kristallinität hervorgerufen.<sup>90</sup> Kristallite haben eine „vernetzende“ oder „verankernde“ Wirkung im Polymer und dadurch werden die amorphen Ketten immobilisiert.<sup>61</sup> Die Diffusion  $D$  eines Moleküls in einer polymeren Matrix kann über einen kinetischen Parameter beschrieben werden. Die Diffusion hängt wesentlich vom freien Volumen der amorphen Phase und von der Gewundenheit des Transportweges ab. Der Transportweg wird über die kristallinen Regionen definiert, welche als Hindernisse entlang des Diffusionsweges fungieren. Für ein permeierendes Molekül wird die Diffusionsrate von der Dynamik der Polymerketten geregelt. Somit können Änderungen in der molekularen Struktur, z.B. Vernetzung von Polymerketten, das Diffusionsverhalten von Molekülen beeinflussen.<sup>217</sup> Es konnte wie bei den bestrahlten LDPE-Folien gezeigt werden, dass die Permeationsgeschwindigkeit von länger-kettigen Kohlenwasserstoffen, wie *n*-Octan, durch die Vernetzung des Materials abnimmt. Die Permeationsrate von kurz-kettigen Substanzen wird jedoch nicht vermindert.

Über beide Vernetzungswege des Polyethylens konnte damit gezeigt werden, dass durch die Ausbildung eines Polymernetzwerkes die Barriereigenschaften des Materials verändert werden und damit eine selektive Permeation von kurz-kettigen Kohlenwasserstoffen hervorgerufen werden kann.

## 5 Zusammenfassung

In den letzten Jahrzehnten gewannen Kunststoffrohrsysteme weltweit stark an Bedeutung. Rohrsysteme aus polymeren Materialien werden heutzutage nicht nur für den Gas- und Wassertransport genutzt, sondern finden auch in anderen industriellen Applikationen als Transportsysteme Anwendung.<sup>1</sup> Die wesentlichen Vorteile gegenüber den gebräuchlichen Stahlrohren ergeben sich durch den Schutz vor Korrosion und Abnutzung, das günstige Verhältnis von mechanischer Festigkeit zum Materialgewicht sowie den geringeren Lebenszykluskosten.<sup>2</sup> Nichtmetallische Rohre spielen eine wichtige Rolle in der Reparatur, der Wiederherstellung und dem Austausch von korrodierten Rohrleitungen im Erdölbereich. Bei den geförderten Substanzen handelt es sich vorwiegend um Erdöl bzw. Rohöl, welches als eine Mischung aus Öl, Gasen ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$ ), Wasser und Sand sowie Injektionswasser gefördert wird. Die korrosiven Eigenschaften dieser Flüssigkeiten, in Verbindung mit Temperaturen im Einsatzbereich von  $-40^\circ\text{C}$  bis  $+130^\circ\text{C}$ , stellen eine besondere Herausforderung an den Rohrwerkstoff dar. Gefordert sind daher verbesserte Materialkombinationen und Technologien, um diese Anforderungen zu erfüllen und dabei in einem angemessenen Kostenrahmen zu agieren.<sup>6</sup>

Ein wesentlicher Gesichtspunkt in Ölfeldanwendungen ist die Notwendigkeit einer Barrierewirkung der eingesetzten Materialien gegen die Permeation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen.<sup>7</sup> Kohlenwasserstoffe als Erdölbestandteile gelangen regelmäßig in großen Mengen über verschiedene Wege (Produktionsprozesse, Transport und Lagerung von Erdöl) in die Umwelt. Die Verantwortung besteht daher darin, ein Eindringen von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen in die Umwelt durch Permeation oder über andere Wege zu verhindern.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Betrachtung und der Untersuchung von Permeationsprozessen von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen durch Polyolefine und daraus hergestellte Rohre.

Zur Bestimmung der Permeabilität von Kunststoff-Folien und dünnen Membranen existiert eine Vielzahl an standardisierten Testmethoden, und es liegen zahlreiche Untersuchungen in der wissenschaftlichen Literatur vor. Die Untersuchung der Barriereigenschaften von Rohrprüfkörpern, bezogen auf die Permeation von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wird jedoch in der vorhandenen Literatur kaum behandelt. Diese Arbeit beschäftigt sich daher (1) mit der

Untersuchung der Permeationseigenschaften von Polyethylen-Rohrmaterialien, und (2) der Entwicklung einer einfachen und effektiven Messmethodik.

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zeigen deutlich, dass Polyethylenrohre keine effektive Barriere gegen die Permeation von kurzkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen und aromatischen Verbindungen darstellen. Es konnten außerdem signifikante Zusammenhänge zwischen der Struktur des permeierenden Moleküls und dem Rohrmaterial High Density Polyethylen (HDPE) festgestellt werden:

- Die Kettenlänge von linearen Kohlenwasserstoffen wirkt sich signifikant auf die Permeationsgeschwindigkeit aus. Je länger die Kohlenwasserstoffkette, umso höher ist der mittlere molekulare Durchmesser und umso geringer ist die Permeationsrate des Moleküls. n-Pentan zeigt dabei gegenüber länger-kettigeren Molekülen (n-Octan und n-Decan) den geringsten Durchmesser (0,623 nm), die größte Permeationsgeschwindigkeit ( $12,21 \text{ g/m}^2\text{d} \pm 1,97 \text{ g/m}^2\text{d}$ ) und damit den höchsten Gewichtsverlust der Prüfkörper über die kürzeste Auslagerungszeit.
- Die Molekülstruktur von Kohlenwasserstoffen beeinflusst die Permeationsgeschwindigkeit. Die Diffusionsfähigkeit von n-Alkanen kann bis zu einem Faktor  $10^3$  höher sein, als die Diffusion von sphärischen Molekülen mit ähnlichem Volumen oder Molekulargewicht.<sup>20</sup> Die Permeationsrate der n-Alkane ist damit deutlich höher und die Rohrprüfkörper sind schneller leer, verglichen mit ihren iso-Kohlenwasserstoffen. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit am Beispiel n-Pentan/iso-Pentan und n-Octan/iso-Octan gezeigt. Dies impliziert, dass lineare Moleküle orientiert sind und sich entlang ihrer Dimensionen über Diffusion durch glasartige Polymere bewegen.<sup>20</sup>
- Die Molekülgröße von aromatischen Kohlenwasserstoffen wirkt sich auf ihre Permeationsgeschwindigkeit durch den Werkstoff Polyethylen aus. So zeigt Benzol die höchste Permeationsrate mit etwa  $10,78 \text{ g/m}^2\text{d}$  gegenüber größeren verzweigten Molekülen wie Xylol ( $5,12 \text{ g/m}^2\text{d}$ ). Größere Moleküle benötigen größere Hohlräume für die Diffusion durch das Polymer und die Aktivierungsenergie für diesen Prozess steigt an. Dies führt zu einer Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit steigender Molekülgröße.<sup>61</sup>
- Die Permeationsrate steigt mit zunehmender Auslagerungstemperatur der Rohrprüfkörper stark an. Die Permeationsrate von n-Pentan steigt dabei von etwa  $12,21 \text{ g/m}^2\text{d}$  (bei RT) bis auf  $48,44 \text{ g/m}^2\text{d}$  (bei  $50^\circ\text{C}$ ). Diese Betrachtungen sind vor allem für unterschiedliche klimatische Einsatzgebiete der Rohrleitungen entscheidend. Die Permeationsgeschwindigkeit



der einzelnen Kohlenwasserstoffe steigt linear mit Druck, Konzentration und Permeationsfläche an.<sup>149</sup>

- Die Konzentration der aromatischen Kohlenwasserstoffe spiegelt sich in ihrer Permeationsgeschwindigkeit wider. So konnte gezeigt werden, dass bei dem Vergleich von Kohlenwasserstoffgemischen mit unterschiedlicher Konzentration der Einzelkomponenten die Permeationsgeschwindigkeit bei einem erhöhten Anteil an kurzkettigen Kohlenwasserstoffen zunimmt. Bei (zweiphasigen) Gemischen von Kohlenwasserstoffen mit Wasser steigt die Permeationsrate der Kohlenwasserstoffe durch das Rohrmaterial mit steigendem Kohlenwasserstoffanteil im Gemisch an.
- Mit steigender Dicke der Rohrwand sinkt die Permeationsrate kurzkettiger Kohlenwasserstoffe bei konstanter Substanzkonzentration.

Die Ergebnisse der Permeationsuntersuchungen von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen stehen im Einklang zu bereits veröffentlichter Literatur von Permeationsuntersuchungen an Polymerfolien und -membranen.

Die Bestimmung der Permeation direkt an Rohrleitungen gestaltet sich mit bestehenden Untersuchungsmethoden, z.B. gravimetrischen Verfahren, meist sehr aufwendig. Probekörper müssen für viele Testmethoden extra gefertigt und in den Versuchstand montiert werden. Eine Messung an bereits im Feld, eingebauten Rohrleitungen ist somit nicht möglich. Aus diesem Grund beschäftigt sich der zweite Abschnitt der vorliegenden Arbeit mit der Entwicklung eines geeigneten Messsystems für die Detektion der Permeation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen an Transportleitungen von ölhaltigen Flüssigkeiten. Durch die Montage von Halbschalen (Schellen) am Rohrsystem kann die Ansammlung der permeierenden Kohlenwasserstoffe in einem Gasraum an der Rohraußenwand gemessen werden. Das neu entwickelte Messsystem nutzt bekannte Analysensysteme, wie die Gaschromatographie, zur Detektion der Permeation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen. Die neue Messmethodik bietet den großen Vorteil der Detektion der Permeation einzelner Kohlenwasserstoffe in Gemischen. Damit können Permeationsprozesse von aromatischen und aliphatischen Substanzen individuell betrachtet werden. Außerdem lassen sich auch Spuren dieser flüchtigen organischen Komponenten noch zufriedenstellend analysieren. Durch den Aufbau des Schellensystems direkt am Prüfkörper kann nur die Permeation der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe durch die Rohrwand gemessen werden. Mögliche Fehlerquellen der gravimetrischen Bestimmungsmethode, wie z.B.: ein Verlust der Kohlenwasserstoffe über das Verschlussystem der Rohre, können somit ausgeschlossen werden.

Die Ergebnisse des neu entwickelten Messsystems zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Permeationsdaten, welche mit der bereits etablierten gravimetrischen Untersuchungsmethode erhalten wurden. Es wurden Permeationsraten von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen mit beiden Bestimmungsmethoden untersucht und verglichen. So wurde im Kohlenwasserstoffgemisch S01 (bestehend aus n-Pentan, Toluol, n-Octan und n-Decan) mit der gravimetrischen Methode die Permeationsrate von Toluol zu  $1,37 \text{ g/m}^2\text{d}$  bestimmt, mit dem neu entwickelten Schellenmesssystem wurde ein gut übereinstimmender Wert von  $1,04 \text{ g/m}^2\text{d}$  erhalten. Die Übereinstimmung war auch für andere Kohlenwasserstoffe zufriedenstellend. Die Permeationsuntersuchungen an Rohren können mit Hilfe des Schellensystems auch bei verschiedenen Temperaturen einfach und effizient durchgeführt werden. Zudem bietet die Testmethode den Vorteil der Anwendbarkeit bei bestehenden Rohrleitungssystemen ohne aufwendige Fertigung oder Probenvorbereitung. In Kombination mit der bereits etablierten gravimetrischen Bestimmungsmethode bietet die neu entwickelte Methode eine effiziente und zeitsparende Möglichkeit, um die Permeation von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen durch Kunststoffrohre zu untersuchen.

Des Weiteren wird in dieser Arbeit ein Fokus auf die bestehende Umweltproblematik durch das Eindringen von Kohlenwasserstoffen in Boden und Grundwasser gelegt. Über den Aufbau eines Permeationsprüfstands wurden daher Permeationsprozesse von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen durch Polyethylenrohre in Wasser unter Feldbedingungen simuliert. Eine Auswertung der Konzentration der aromatischen und aliphatischen Substanzen im Wasser zeigt deutlich eine Überschreitung der Kohlenwasserstoffkonzentration der gesetzten behördlichen Limits (BTEX-Grenzwert:  $30 \text{ } \mu\text{g/L}$ , Grenzwert Summenkohlenwasserstoffe:  $60 \text{ } \mu\text{g/L}$ ) schon bei Raumtemperatur. Diese Grenzwerte regulierten das Gefährdungspotenzial von Kohlenwasserstoffen im Grundwasser. Bei den durchgeführten Prüfstandsexperimenten konnte deutlich eine Bedrohung der Umwelt durch die Permeation der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden. Rohrleitungen aus dem Werkstoff Polyethylen 100 eignen sich daher in keinem Fall für den Einsatz als Transportleitungen in Ölfeldapplikationen.

Der letzte Abschnitt der Arbeit beschäftigt sich mit der Materialentwicklung von geeigneten Barrierematerialien gegen die Permeation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen. Dabei werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Polyolefinen durch Vernetzung verändert, um eine Permeation der organischen Substanzen zu vermindern oder bestenfalls vollständig zu verhindern. Mittels Bestrahlung von hochenergetischen Elektronen konnte im ersten Schritt eine Vernetzung von

LDPE erreicht werden. Die Zunahme der Vernetzungsdichte des Polymers mit steigender Bestrahlungsdosis konnte über Quellversuche in o-Xylol und eine rheologische Charakterisierung nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der Permeationsuntersuchungen zeigen deutlich eine Abhängigkeit der Barrierewirkung des Materials von Form und Größe des permeierenden Moleküls sowie vom Vernetzungsgrad des Polymers. So konnte über die gravimetrische Untersuchung der Permeation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen (n-Pentan, n-Octan, n-Decan und Toluol) eine verbesserte Barrierewirkung des LDPEs mit steigender Bestrahlungsdosis gegen die Permeation von n-Octan festgestellt werden (Gewichtsverlust bei unbestrahlter LDPE-Folie: 56%, Gewichtsverlust bei der am stärksten vernetzten LDPE-Folie: 50%; jeweils nach 185 Tagen). Die Permeation von Toluol wurde hingegen nicht signifikant beeinflusst. Es ist bekannt, dass Eigenschaften, wie Kristallinität, Verzweigung, Vernetzung, usw., des Materials, den Diffusionskoeffizienten wesentlich beeinflussen.<sup>55</sup> Die Vernetzung des Polymers schränkt die Bewegung der Makromoleküle in der amorphen Phase ein und dadurch konnte eine verminderte Permeation von länger-kettigen Kohlenwasserstoffen durch das bestrahlte LDPE gemessen werden.<sup>183</sup>

In weiteren Experimenten wurden LDPE-Folien mit Organosilanen chemisch vernetzt und ihre Kopplung an die Polyethylenkette mittels FTIR-Analysen nachgewiesen. Über Untersuchungen des Quellverhaltens des modifizierten Polymers konnte mit 4 phr Organosilan ein ähnlicher Vernetzungsgrad wie bei den bestrahlten Polymerfolien erreicht werden. Über eine gravimetrische Untersuchung der Barriereigenschaften der Folien konnte eine signifikante Reduktion der Permeation von n-Octan festgestellt werden (Gewichtsverlust bei unmodifizierter Folie: 40%, bei silanvernetzter Folie: 18%; jeweils nach 140 Tagen). Die Permeation von Toluol wurde auch in diesem Fall nicht signifikant beeinflusst.

Bei beiden Vernetzungsmethoden für LD-Polyethylen konnte erfolgreich gezeigt werden, dass sich durch die Ausbildung eines Polymernetzwerkes die Barriereigenschaften des Materials verändern. Damit kann eine selektive Permeation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen erreicht werden.

## 6 Literaturverzeichnis

1. Hale, J. M., Shaw, B. a., Speake, S. D. & Gibson, a. G. High temperature failure envelopes for thermosetting composite pipes in water. *Plast. Rubber Compos.* **29**, 539–548 (2000).
2. Frost, S. R. & Cervenka, A. Glass fibre-reinforced epoxy matrix filament-wound pipes for use in the oil industry. *Compos. Manuf.* **5**, 73–81 (1994).
3. Say Kee Ong; Gaunt, James A.; Mao, Feng; Cheng, Chu-Lin; Esteve-Agelet, Lida; Hurburgh, C. R. *Impact of Hydrocarbons on PE/PVC Pipe and Pipe Gaskets.* (Awwa Research Foundation, 2008).
4. Schmitz, J. High Density Polyethylene Liners for High Temperature and Gaseous Applications. in *13th Middle East Corrosion Conference & Exhibition* 1–9
5. Brondel, D., Edwards, R., Hayman, A., Hill, D. & Semerad, T. Corrosion in the Oil Industry. *Oilf. Rev.* 4–18 (1994). doi:10.1021/ie50320a006
6. Gibson, A. G., Linden, J. M., Elder, D. & Leong, K. H. Non-metallic pipe systems for use in oil and gas. *Plast. Rubber Compos.* **40**, 465–480 (2011).
7. Rühl, W. Feldleitungen aus Kunststoff sind besser als ihr Ruf. in *Fachzeitschrift für sichere und effiziente Rohrleitungssysteme* 77–84 (Vulkan Verlag, 2013).
8. Ho, E., Edmond, K. & Peacock, D. Effect of temperature and pressure on permeation, ageing and emissions of elastomers. *Seal. Technol.* 5–10 (2002). doi:10.1016/S1350-4789(02)10016-X
9. Balba, M. T., Al-Awadhi, N. & Al-Daher, R. Bioremediation of oil-contaminated soil: microbiological methods for feasibility assessment and field evaluation. *J. Microbiol. Methods* **32**, 155–164 (1998).
10. Alexander, S. K., Schropp, S. J. & Schwarz, J. R. in *Contributions in Marine Science* **25**, 13–19 (The Port Aransas Marine Laboratory, 1982).
11. Swannell, R. P. J. & Head, I. M. Bioremediation comes of age. *Nature* **368**, 396–397 (1994).
12. Hanson, K. G., Nigam, A., Kapadia, M. & Desai, A. J. Bioremediation of crude oil contamination with *Acinetobacter* sp. A3. *Curr. Microbiol.* **35**, 191–193 (1997).
13. Singer, M. E. & Finnerty, W. R. in *RM Atlas (ed) Petroleum Microbiology* 1–59 (Macmillan, 1984).

14. Klug, M. J. & Markovetz, A. J. Utilization of Aliphatic Hydrocarbons by Micro-organisms. *Adv. Microb. Physiol.* **5**, 1–43 (1971).
15. Zobell, C. E. Action of Microorganisms on Hydrocarbons. *Bacteriol. Rev.* **10**, 1–49 (1946).
16. Raymond, R. L. Reclamation of hydrocarbon contaminated ground waters. (1974).
17. McKeen, L. W. Introduction to Permeation of Plastics and Elastomers. *Permeability Prop. Plast. Elastomers* 1–20 (2012). doi:10.1016/B978-1-4377-3469-0.10001-3
18. Stannett, V. The transport of gases in synthetic polymeric membranes - an historic perspective. *J. Memb. Sci.* **3**, 97–115 (1978).
19. Suloff, E. C. Permeability, Diffusivity, and Solubility of Gas and Solute Through Polymers. *Sorption Behav. an Aliphatic Ser. Aldehydes Presence Poly(Ethylene Terephthalate) Blends Contain. Aldehyde Scav. Agents* 29–99 (2002). doi:10.1017/CBO9781107415324.004
20. Berens, A. R. & Hopfenberg, H. B. Diffusion of organic vapors at low concentrations in glassy PVC, Polystyrene, and PMMA. *J. Memb. Sci.* **10**, 283–303 (1982).
21. DeBoer, D. E. Improving Safety of Crude Oil and regional Water System Pipeline Crossings. (Water and Environmental Engineering Research Center, 2012).
22. Flaconneche, B., Martin, J. & Klopffer, M. H. Transport Properties of Gases in Polymers: Experimental Methods. *Oil Gas Sci. Technol.* **56**, 245–259 (2001).
23. Rowe, R. K., Hrapovic, L. & Kosaric, N. Diffusion of Chloride and Dichloromethane Through an HDPE Geomembrane. *Geosynth. Int.* **2**, 507–536 (1995).
24. Müller-Syring, G. Permeation von Gasen durch Kunststoffrohrleitungen. (DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH, 2006).
25. Marsh, K. & Bugusu, B. Food packaging - Roles, materials, and environmental issues: Scientific status summary. *J. Food Sci.* **72**, (2007).
26. Welle, F. Lebensmittelverpackungen: Alltäglich und doch unscheinbar. *Chemie unserer Zeit* **41**, 96–106 (2007).
27. Piringer, O. Wechselwirkungen zwischen Lebensmittel und Verpackung. *Chemie Ing. Tech.* **60**, 255–261 (1988).
28. Gibis, D., Sänglerlaub, S. & Müller, K. Verpacken unter modifizierter Atmosphäre. *Kunststoffe* **08**, (2015).

29. Messe Düsseldorf GmbH. Jenseits von Einwegspritze und Kanüle. *Messekurier K* 1–24 (2013).
30. Breitschopf, I. M. Ermittlung von Qualitätsstandards von intravenös applizierten Arzneistoffen zur Erhöhung der Patientensicherheit. (Universität Wien, 2011).
31. Zürcher, J. Pharmazeutische Primärpackmittelsysteme. *TechnoPharm* **3**, 190–199 (2013).
32. Diamon. The Analysis and Test of Key Index of Multi-chamber Infusion Bags. 1 (2012). Available at: <http://en.labthink.com/en-us/literatures/analysis-and-test-of-key-index-of-multi-chamber-infusion-bags.html>. (Accessed: 26th July 2016)
33. EP 0161471 A2. Behälter für eine bicarbonathaltige Flüssigkeit. 1–23 (1985).
34. Thompson, M. R. *et al.* Long term storage of biodiesel/petrol diesel blends in polyethylene fuel tanks. *Fuel* **108**, 771–779 (2013).
35. Tachi, T., Goto, T., Kato, H. & Takashima, T. *Low Permeation Technologies For Plastic Fuel Tanks*. (2003). doi:10.4271/2003-01-0790
36. Alvarado, P. J. Steel vs. Plastics: The Competition for Light-Vehicle Fuel Tanks. *J. Miner. Met. Mater. Soc.* **48**, 22–25 (1996).
37. Ellis, T. S. Permeation Barrier Fuel Tank. **1**, 1999–2002 (2001).
38. Nulman, M. & Rossi, G. Permeation and leak preventative design for fuel tank attachments. (2001).
39. Sabne, M. B. *et al.* Barrier properties of surface sulfonated HDPE films. *J. Appl. Polym. Sci.* **58**, 1275–1278 (1995).
40. *PPI Comments on Permeation of Water Pipes and on the AWWA-RF Report on Hydrocarbons* Plastics Pipe Institute Plastics Pipe Institute Page 2. (2009).
41. Lee, R. G. Investigation of plastic pipe permeation by organic compounds. in *AWWA meeting* 1521–1528 (1986).
42. Is High-density Polyethylene (HDPE) a Good Choice for Potable Water. 1 (2015). Available at: <http://pprc.org/index.php/2015/p2-rapid/is-high-density-polyethylene-hdpe-a-good-choice-for-potable-water/>. (Accessed: 9th June 2016)
43. Adoption of Statewide Regulations Allowing the Use of PEX Tubing. (Ascent Environmental, 2010).

44. Durand, M., Dietrich, A. M., Duncan, S., Edwards, M. & Durand, M. L. Disinfectants and Plumbing Materials: Effects on Sensory and Chemical Characteristics of Drinking Water. (2005).
45. Monique Durand & Andrea M. Dietrich. Water Quality Changes Associated with New & Standard Domestic Distribution System Piping Materials. *Florida Water Resour. J.* 66–70 (2006).
46. AWWA. *Permeation and Leaching. Environmental Protection* (2002).
47. Bromhead, J. Permeation of benzene, trichloroethene and tetrachloroethene through plastic pipes. 1–15 (1997).
48. Hugelmann, H. Geruchs und Geschmacksbeeinträchtigungen von Wasser in Polyäthylenrohren durch diffundierende Gase. *gwf-Wasser - Abwasser* **102**, 12001204 (1961).
49. Wood-Adams, P. *Physical Chemistry of Polymers.* (2006).
50. Chau, C., Sicard, M., Terrasse, P. & Le Dred, R. Highly selective MFI-zeolite membranes for hydrocarbon separations. *Fuel Chem. Div. Prepr.* **48**, 436–437 (2003).
51. Tantekin-Ersolmaz, B. S., Senorkyan, L., Kalaonra, N., Tather, M. & Erdem-Senatalar, A. n-Pentane/i-pentane separation by using zeolite-PDMS mixed matrix membranes. *J. Memb. Sci.* **189**, 59–68 (2001).
52. Yu, Y. & Gao, G. Lennard Jones Chain Model for Self-Diffusion of n-Alkanes. *Int. J. Thermophys.* **21**, 57 (2000).
53. Baertsch, C. D., Funke, H. H., Falconer, J. L. & Noble, R. D. Permeation of Aromatic Hydrocarbon Vapors through Silicalite–Zeolite Membranes. *J. Phys. Chem.* **100**, 7676–7679 (1996).
54. *Handbook of Membrane Separations.* (CRC Press, 2009).
55. Sangam, H. P. & Rowe, R. K. Migration of dilute aqueous organic pollutants through HDPE geomembranes. *Geotext. Geomembranes* **19**, 329–357 (2001).
56. Haxo, H. E. & Lahey, T. P. Transport of dissolved organics from dilute aqueous solutions through flexible membrane liners. *U. S. Environ. Prot. Agency, Res. Dev., [Rep.] EPA, Issue EPA-600/9-88/021, L. Disposal, Rem. Action, Inciner. Treat. Hazard., Waste, Pages 145-66, Report, 1988, CODEN XPARD6, ISSN 0092-8054* **5**, 275–294 (1988).

57. Wijmans, J. G. & Baker, R. W. The solution-diffusion model: a review. *J. Memb. Sci.* **107**, 1–21 (1995).
58. Rowe, R. K. Long-term performance of contaminant barrier systems. *Géotechnique* **55**, 631–678 (2005).
59. Müller, W., Jakob, I., Tatzky, G. R. & August, H. Solubilities, diffusion and partitioning coefficients of organic pollutants in HDPE geomembranes: experimental results and calculations. in *Proceedings of the Sixth International Conference on Geosynthetics* 239–248 (1998).
60. Aminabhavi, T. . & Naik, H. . Chemical compatibility study of geomembranes— sorption/desorption, diffusion and swelling phenomena. *Geotext. Geomembranes* **16**, 333–354 (1998).
61. Klopffer, M. H. & Flaconnèche, B. Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review. *Oil Gas Sci. Technol.* **56**, 223–244 (2001).
62. Chao, K. P., Wang, P. & Wang, Y. T. Diffusion and solubility coefficients determined by permeation and immersion experiments for organic solvents in HDPE geomembrane. *J. Hazard. Mater.* **142**, 227–235 (2007).
63. Kramer, R. M. Polyvinylalkohol und Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) als Barrierematerialien zur Optimierung der Permeationseigenschaften von Polymerverbunden. (Montanuniversität Leoben, 2016).
64. Rutherford, S. W. & Do, D. D. Review of time lag permeation technique as a method for characterisation of porous media and membranes. *Adsorption* **3**, 283–312 (1997).
65. Saleem, M., Asfour, A. a, Kee, D. D. E. & Al, S. E. T. Difision of Organic Penetrants through Low Density Polyethylene ( LDPE ) Films : Effect of Size and Shape of the Penetrant Molecules. *J. Appl. Polym. Sci.* **37**, 617–625 (1989).
66. August, H. & Tatzky, R. Permeability of commercially available polymeric liners for hazardous landfill leachate organic constituents. in *Proceedings of International Conference on Geomembrances* 163–168 (1984).
67. Rowe, R. K., Hrapovic, L. & Armstrong, M. D. *Diffusion of Organic Pollutants Through HDPE Geomembrane and Composite Liners and Its Influence on Groundwater Quality.* (Geotechnical Research Centre, Department of Civil Engineering, University of Western Ontario, 1996).



68. Chainey, M. in *Handbook of Polymer Science and Technology* (ed. Cheremisinoff, N. P.) 1–760 (CRC Press, 1989).
69. Naylor, T. D. in *Comprehensive Polymer Science* (eds. Allen, G. & Bevington, J. C.) (Pergamon Press, 1989).
70. Rowe, R. K., Asce, F., Mukunoki, T. & Sangam, H. P. BTEX Diffusion and Sorption for a Geosynthetic Clay Liner at Two Temperatures. *J. Geotech. Geoenvironmental Eng.* **131**, 1211–1221 (2005).
71. George, S. C. & Thomas, S. Transport phenomena through polymeric systems. *Prog. Polym. Sci.* **26**, 985–1017 (2001).
72. Auerbach, I., Miller, W. R., Kuryla, W. C. & Gehman, S. D. A Diffusivity Approach for Studying Polymer Structure. *J. Polym. Sci.* **150**, 129–150 (1958).
73. Stern, S. A., Shah, V. M. & Hardy, B. J. Structure-permeability relationships in silicone polymers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **25**, 1263–1298 (1987).
74. Nakagawa, T. Diffusivity and Permeability of Poly(amino acid) Membranes to Gases. *J. Memb. Sci.* **18**, 111–127 (1984).
75. Lee, C. L. *et al.* No Title. in *Proceedings of the Fourth BOC Priestley Conference* 364 (The Royal Society of Chemistry, 1986).
76. Rössler, H. W. Membrantechnologie in der Prozessindustrie - Polymere Membranwerkstoffe. *Chemie-Ingenieur-Technik* **77**, 487–503 (2005).
77. Koltzenburg, S., Maskos, M. & Nuyken, O. *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*. (Springer-Verlag, 2014).
78. Horacek, H. Gleichgewichtsdrücke, Löslichkeit und Mischbarkeit des Systems aus Polyäthylen niedriger Dichte und Kohlenwasserstoffen bzw. halogenierten Kohlenwasserstoffen. *Die Makromol. Chemie* **1**, 415–439 (1975).
79. Block, T. Verdrehwiderstände bewehrter Elastomerlager. (Ruhr-Universität Bochum, 2010).
80. Rogers, C. E. in *Polymer Permeability* (ed. Comyn, J.) 11–73 (Springer Netherlands, 1985).
81. Van Amerongen, G. J. The Effect of Fillers on the Permeability of Rubber to Gases. *Rubber Chem. Technol.* **28**, 821–832 (1955).
82. Wang, Z. F., Wang, B., Qi, N., Zhang, H. F. & Zhang, L. Q. Influence of fillers on free volume and

- gas barrier properties in styrene-butadiene rubber studied by positrons. *Polymer (Guildf)*. **46**, 719–724 (2005).
83. Barrer, R. M., Barrie, J. A. & Raman, N. K. Solution and diffusion in silicone rubber II - The influence of fillers. *Polymer (Guildf)*. **3**, 605–614 (1962).
84. Orzinski, M. Untersuchung der Permeation von anorganischen Gasen und organischen Verbindungen durch barriereverbesserte Kunststoffflaschen und ihre messtechnische Erfassung. 1–105 (2007).
85. Stannett, V. in *Diffusion in Polymers* (eds. Crank, J. & Park, G. S.) 1–452 (Academic Press Inc, 1968).
86. Aminabhavi, T. M., Aithal, U. S. & Shukla, S. S. Molecular Transport of Organic Liquids Through Polymer Films. *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **29**, 319–363 (1989).
87. Salame, M. Prediction of gas barrier properties of high polymers. *Polym. Eng. Sci.* 1543–1546 (1986). doi:10.1002/pen.760262203
88. Van Krevelen, D. W. & Te Nijenhuis, K. *Properties of Polymers*. (Elsevier B.V., 2009).
89. Ghosh, M. *Polyimides: Fundamentals and Applications*. (CRC Press, 1996).
90. Tamboli, S. M., Mhaske, S. T. & Kale, D. D. Crosslinked polyethylene. *Indian J. Chem. Technol.* **11**, 853–864 (2004).
91. Krupa, I. & Luyt, A. S. Thermal properties of uncross-linked and cross-linked LLDPE/wax blends. *Polym. Degrad. Stab.* **70**, 111–117 (2000).
92. Samburski, G., Narkis, M. & Siegmann, A. Structure and properties of peroxide crosslinked polyethylene tubing after drawing. *J. Macromol. Sci. Part B* 843–862 (1996).
93. Dakin, V. I. Radiation-Induced Network Formation in Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **59**, 1355–1363 (1996).
94. Sawatari, Chie; Matsuo, M. Cross-linking effect of polyethylene - polypropylene blend films prepared by gelation/crystallization from solution. *Polym. J.* **19**, 1365–1376 (1987).
95. Houde, C., Schreiber, H. P. & Rudin, D. Crosslinking Reactions in Pigmented Olefinic Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **46**, 2049–2054 (1992).
96. Miltz, J. & Narkis, M. Characterization of unloaded crosslinked polyethylene. *Polymer (Guildf)*. **9**, 173–176 (1968).

97. Narkis, M. & Miltz, J. Brabender Plasticorder studies of the process of crosslinking polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **12**, 1031–1039 (1968).
98. Ghosh, P. *Polymer Science and Technology: Plastics, Rubbers, Blends and Composites*. (McGraw-Hill Education, 2011).
99. Labana, S. S. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. (John Wiley & Sons, 1986).
100. Tai, H.-J. Molecular structure evolution in peroxide-initiated crosslinking of an ethylene vinyl acetate copolymer and a metallocene polyolefin elastomer. *Polym. Eng. Sci.* **39**, 1577–1583 (1999).
101. Harper, C. A. *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites*. (McGraw-Hill, 2002).
102. Kresser, T. O. L. *Polyethylene (Plastic application series; no. 1)*. (REINHOLD BOOK, 1957).
103. Pedernera, M., Sarmoria, C., Vallès, E. M. & Brandolin, A. An improved kinetic model for the peroxide initiated modification of polyethylene. *Polym. Eng.* **39**, 2085–2095 (1999).
104. Tieke, B. *Makromolekulare Chemie*. (WILEY-VCH, 2005).
105. Peacock, A. *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications*. (Taylor & Francis, 2000).
106. Murray, K. A. *et al.* The effects of high energy electron beam irradiation in air on accelerated aging and on the structure property relationships of low density polyethylene. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **297**, 64–74 (2013).
107. Sangster, D. F. in *The Effects of Radiation on High-Technology Polymers* (eds. Reichmanis, E. & O'Donnell, J.) 14–26 (American Chemical Society, 1989).
108. Badr, Y., Ali, Z. I., Zahran, A. H. & Khafagy, R. M. Characterization of gamma irradiated polyethylene films by DSC and X-ray diffraction techniques. *Polym. Int.* **49**, 1555–1560 (2000).
109. Chapiro, A. *Radiation chemistry of polymeric systems (High Polymers)*. (John Wiley & Sons, 1962).
110. Potts Jr, W. J. & Pfeifer, C. R. Cross-linking of polyethylene and polypropylene by ultraviolet irradiation in the presence of anthrone. (1965).
111. Roedel, M. J. Process for altering the properties of solid polymers of ethylene. (1949).
112. Wu, Q. & Qu, B. Photoinitiating characteristics of benzophenone derivatives as new initiators

- in the photocrosslinking of polyethylene. *Polym. Eng. Sci.* **41**, 1220–1226 (2001).
113. Mitsui, H., Hosoi, F. & Ushirokawa, M. Effect of double bonds on the  $\gamma$ -radiation-induced crosslinking of polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **19**, 361–369 (1975).
  114. Sperling, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*. (John Wiley & Sons, 2006).
  115. Bueche, F. A new class of switching materials. *J. Appl. Phys.* **44**, 532–533 (1973).
  116. Narkis, M., Raiter, I., Shkolnik, S., Siegmännz, A. & Eyerer, P. Structure and tensile behavior of irradiation- and peroxide-crosslinked polyethylenes. *J. Macromol. Sci. Part B* **26**, 37–58 (1987).
  117. Kim, B. & White, J. L. Simulation of thermal degradation, peroxide induced degradation, and maleation of polypropylene in a modular co-rotating twin screw extruder. *Polym. Eng. Sci.* **37**, 576–589 (1997).
  118. Narkis, M. & Tobolsky, A. V. Heat stability of chemically crosslinked polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **14**, 35–72 (1970).
  119. Hjertberg, T., Palmlof, M. & Sultan, B. A. Chemical reactions in crosslinking of copolymers of ethylene and vinyltrimethoxy silane. *Doktorsavhandlingar vid Chalmers Tek. Hogsk.* 1185–1192 (1999). doi:10.1002/app.1991.070420503
  120. Shieh, Y. & Hsiao, K. Thermal Properties of Silane-Grafted Water-Crosslinked Polyethylene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **70**, 1075–1082 (1998).
  121. Morshedian, J. & Hoseinpour, P. Polyethylene crosslinking by two-step silane method: a review. *Iran. Polym. J.* **18**, 103–128 (2009).
  122. Göschel, U. & Ulrich, C. Mechanical Relaxation of Medical Grade UHMWPE of Different Crosslink Density as Prepared by Electron Beam Irradiation. *J. Appl. Polym. Sci.* **113**, 49–59 (2009).
  123. Sirisinha, K. & Chimdist, S. Comparison of techniques for determining crosslinking in silane-water crosslinked materials. *Polym. Test.* **25**, 518–526 (2006).
  124. ASTM D 2765-01. Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics. 1–7 (2001). doi:10.1520/D2765-01R06.
  125. Elliott, J. E., MacDonald, M., Nie, J. & Bowman, C. N. Structure and swelling of poly(acrylic acid) hydrogels: Effect of pH, ionic strength, and dilution on the crosslinked polymer structure. *Polymer (Guildf)*. **45**, 1503–1510 (2004).

126. Gu, Y. & Wu, J. Volumetric properties of binary mixtures of (N, N- diethylformamide + xylenes) at temperatures between T=293.15 K and T=353.15 K at p = 0.1 MPa. *J. Mol. Liq.* **137**, 165–173 (2008).
127. Harris, D. c. *Quantitative Chemical Analysis. New York* **42**, (2007).
128. DIN 38409. Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H). 1–10 (1981).
129. Seewald, J. S. Aqueous geochemistry of low molecular weight hydrocarbons at elevated temperatures and pressures: Constraints from mineral buffered laboratory experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 1641–1664 (2001).
130. Sokolov, V. A. Possibilities of formation and migration of oil in young sedimentary deposits. *Int. Geol. Rev.* **1**, 62–65 (1959).
131. Degens, E. T. *Geochemistry of Sediments: A Brief Survey*. (Prentice-Hall, 1965).
132. Smith, H. M. *Qualitative and Quantitative Aspects of Crude Oil Composition*. (1968).
133. Williams, L. M. Composition of crude oils by gas chromatography: geological significance of hydrocarbon distribution. in *6th World Petroleum Congress* (1963).
134. Mango, F. D. The light hydrocarbons in petroleum: A critical review. *Org. Geochem.* **26**, 417–440 (1997).
135. Atlas, R. M. M. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective. *Microbiol. Rev.* **45**, 180–209 (1981).
136. Gibson, D. T. Microbial Degradation of Aromatic Compounds. *Science (80- )*. **161**, 1093–1097 (1968).
137. Perry, J. J. Microbial Metabolism of Cyclic Hydrocarbons and Related Compounds. *Crit. Rev. Microbiol.* **5**, 387–412 (1977).
138. Kator, H., Oppenheimer, C. H. & Miget, R. J. Microbial Degradation of a Louisiana Crude Oil in Closed Flasks and under Simulated Field Conditions. in *International Oil Spill Conference Proceedings* 287–296 (1971).
139. Rosenberg, E., Navon-Venzia, S., Zilber-Rosenberg, I. & Ron, E. Z. in *Soil and Aquifer Pollution* 159–172 (Springer Berlin Heidelberg, 1998).
140. Ron, E. Z. in *Journey to Diverse Microbial Worlds* 303–315 (Springer Netherlands, 2000).

141. Reisfeld, a, Rosenberg, E. & Gutnick, D. Microbial degradation of crude oil: factors affecting the dispersion in sea water by mixed and pure cultures. *Appl. Microbiol.* **24**, 363–368 (1972).
142. Ron, E. Z. & Rosenberg, E. Biosurfactants and oil bioremediation. *Curr. Opin. Biotechnol.* **13**, 249–252 (2002).
143. Kaeding, W. W. & Butter, S. A. Production of chemicals from methanol. I. Low molecular weight olefins. *J. Catal.* **61**, 155–164 (1980).
144. Mao, F., Gaunt, J. A., Ong, S. K. & Cheng, C.-L. Permeation of Petroleum-Based Hydrocarbons through PVC Pipe Joints with Rieber Gasket Systems. *J. Environ. Eng.* **137**, 1128–1135 (2011).
145. Thompson, C. & Jenkins, D. *Review of Water Industry Plastic Pipe Practices.* (1987).
146. Holsen, T. M., Park, J. K., Bontoux, L., Jenkins, D. & Selleck, R. E. The Effect of Soils on the Permeation of Plastic Pipes by Organic Chemicals. *Res. Technol.* **83**, 85–91 (1991).
147. Park, J. K., Bontoux, L., Holsen, T. M., Jenkins, D. & Selleck, R. E. Permeation of polybutylene pipe and gasket material by organic chemicals. *J. AWWA* 71–78 (1991).
148. Mao, F., Gaund, J. A., Cheng, C.-L. & Ong, S. K. Permeation of BTEX compounds through HDPE pipes under simulated field conditions. *J. AWWA* **102**, 107–118 (2010).
149. *Chemical Resistance of Thermoplastics.* (Elsevier). doi:10.1016/B978-1-4557-7896-6.00061-3
150. van Amerongen, G. J. Diffusion in Elastomers. *Rubber Chem. Technol.* **37**, 1065–1152 (1964).
151. Park, J. K. & Nibras, M. Mass flux of organic chemicals through polyethylene geomembranes. *Water Environ. Res.* **65**, 227–237 (1993).
152. Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F. & Bird, B. R. *The Molecular Theory of Gases and Liquids.* (Wiley-Interscience, 1966).
153. *Handbook of Chemistry & Physics.* (CRC PRESS INC, 1966).
154. Braker, W. & Mossman, A. L. *Matheson Gas Data Book.* (John Wiley & Sons, 1978).
155. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. & Poling, B. E. *The Properties of Gases and Liquids.* (McGraw-Hill, 1987).
156. Pace, R. & Dadyner, A. Statistical mechanical model for diffusion of simple penetrants in polymers. I. Theory. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **17**, 437–451 (1979).
157. Pace, R. J. & Dadyner, A. Statistical mechanical model for diffusion of simple penetrants in

- polymers. II. Applications - Nonvinyl Polymers. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **17**, 453–464 (1979).
158. Pace, R. J. & Datyner, A. Statistical mechanical model for diffusion of simple penetrants in polymers. III. Applications - Vinyl and Related Polymers. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **17**, 465–476 (1979).
159. Suwandi, M. S. & Stern, S. A. Transport of Heavy Organic Vapors Through Silicone Rubber. *J Polym Sci Part A-2 Polym Phys* **11**, 663–681 (1973).
160. Stern, S., Mullhaupt, J. & Gareis, P. The effect of pressure on the permeation of gases and vapors through polyethylene. Usefulness of the corresponding states principle. *AIChE J.* **15**, 64–73 (1969).
161. Gee, G. Some Thermodynamic Properties of High Polymers, and their Molecular Interpretation. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1**, 265–298 (1947).
162. Michaels, A. S. & Bixler, H. Solubility of Gases in Polyethylene. *J. Polym. Sci.* **L**, 393–412 (1961).
163. Flaconeche, B., Martin, J. & Klopffer, M. H. Permeability, Diffusion and Solubility of Gases in Polyethylene, Polyamide 11 and Poly (Vinylidene Fluoride). *Oil Gas Sci. Technol.* **56**, 261–278 (2001).
164. Koros, W. J. & Chern, R. T. in *Handbook of Separation Process Technology* (ed. Rousseau, R. W.) 1–1024 (Wiley & Sons Inc., 1987).
165. Ghosal, K. & Freeman, B. D. Gas separation using polymer membranes: An overview. *Polym. Adv. Technol.* **5**, 673–697 (1994).
166. Kesting, R. E. & Fritzsche, A. K. *Polymeric gas separation membranes*. (John Wiley & Sons, 1993).
167. Greenwood, J. H. Very long term permeability testing of underground petrol pipework. *Polym. Test.* **20**, 383–388 (2001).
168. Reinelt, M. & Stramm, C. *Erstellung und Benchmarking eines Permeationsmodells für Kohlenwasserstoffe durch Polyolefine*. (2014).
169. Schepers, C. Molekulardynamische Simulationen von Sorptions- und Diffusionsvorgängen in Pervaporationsmembranen. *Simulation* (Technische Universität Berlin, 2001).
170. DIN 53380: Prüfung von Kunststoffen - Bestimmung der Gasdurchlässigkeit. (2013).

171. DIN 53122-1: Prüfung von Kunststoff-Folien, Elastomerfolien, Papier, Pappe und anderen Flächengebilden - Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit. (2001).
172. DVGW Prüfgrundlage VP 643. Flexible, gewebeverstärkte Kunststoff-Inliner und zugehörige Verbinder für Gasleitungen mit Betriebsdrücken über 16 bar. (2004).
173. Chevron Philips Chemicals Co. *Performance Pipe: Engineering Manual*. (2003).
174. Wilson, I. & Norris, M. *Effects of Organic Chemicals in Contaminated Land on Buried Services*. (1992).
175. Griffin, R. A. *Interaction of organic solvents with saturated soil-water systems*. (1985).
176. Karickhoff, S. W. Organic Pollutant Sorption in Aquatic Systems. *J. Hydraul. Eng.* **110**, 707–735 (1984).
177. Karickhoff, S. W., Brown, D. S. & Scott, T. A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.* **13**, 241–248 (1979).
178. ÖNORM S 2088-1 Altlasten - Gefährdungsabschätzung für das Schutzgut Grundwasser. 1–23 (2004).
179. <http://www.dguv.de/ifa/de/gestis/stoffdb/index.jsp#>. (2013).
180. Ritums, J. E. *et al.* Mechanical properties of high-density polyethylene and crosslinked high-density polyethylene in crude oil and its components. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **44**, 641–648 (2006).
181. HDPE Pipe for Potable Water Applications. (EPP Rapid Research, 2010).
182. Imbalzano, J. F., Washburn, D. N. & Mehta, P. M. *Basics of Permeation and Environmental Stress Cracking in Relation to Fluoropolymers*. (1993).
183. Ferreto, H. F. R., Oliveira, a. C. F., Lima, L. F. C. P., Parra, D. F. & Lugão, a. B. Thermal, tensile and rheological properties of linear low density polyethylene (LLDPE) irradiated by gamma-ray in different atmospheres. *Radiat. Phys. Chem.* **81**, 958–961 (2012).
184. Vega, J., Aguilar, M., Peón, J., Pastor, D. & Martínez-salazar, J. Effect of long chain branching on linear-viscoelastic melt properties of polyolefins. *e-Polymers* **2**, 624–658 (2002).
185. Liu, H., Fang, Z., Peng, M., Shen, L. & Wang, Y. The effects of irradiation cross-linking on the thermal degradation and flame-retardant properties of the HDPE/EVA/magnesium hydroxide composites. *Radiat. Phys. Chem.* **78**, 922–926 (2009).



186. Hussein, I. A. Rheological investigation of the influence of molecular structure on natural and accelerated UV degradation of linear low density polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* **92**, 2026–2032 (2007).
187. Mezger, T. G. *The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers.* (Vincentz Network GmbH & Co KG, 2006).
188. Li Pi Shan, C., Soares, J. B. P. & Penlidis, A. HDPE/LLDPE reactor blends with bimodal microstructures - Part II: Rheological properties. *Polymer (Guildf).* **44**, 177–185 (2002).
189. Krimm, S., Liang, C. Y. & Sutherland, G. B. B. M. Infrared spectra of high polymers. II. Polyethylene\*. *J. Chem. Phys.* **25**, 549–562 (1956).
190. Albano, C., Perera, R., Silva, P. & Sánchez, Y. Characterization of Gamma Irradiated PEs using ESR, FTIR and DSC Techniques. *Polym. Bull.* **51**, 135–142 (2003).
191. Suljovrujić, E., Kačarević-Popović, Z., Kostoski, D. & Dojčilović, J. Effect of ageing on the dielectric relaxation of oriented and gamma irradiated LDPE. *Polym. Degrad. Stab.* **71**, 367–373 (2001).
192. Maryudi, Hisyam, A., Yunus, R. M. & Bag, M. D. H. Thermo-oxidative Degradation of High Density Polyethylene Containing Manganese Laurate. *International J. Eng. Res. Appl.* **3**, 1156–1165 (2013).
193. Grosu, E. *et al.* Radiation processing of elastomer materials for medical uses. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **208**, 220–224 (2003).
194. *The Radiation Chemistry of Macromolecules.* (Elsevier Inc., 1972).
195. Queiroz, D. P., Pinho, M. N. de & Dias, C. ATR-FTIR Studies of Poly(propylene oxide)/Polybutadiene Bi-Soft Segment Urethane/Urea Membranes. *Macromolecules* **36**, 4195–4200 (2003).
196. Costa, L., Carpentieri, I. & Bracco, P. Post electron-beam irradiation oxidation of orthopaedic Ultra-High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) stabilized with vitamin E. *Polym. Degrad. Stab.* **94**, 1542–1547 (2009).
197. Bracco, P., Brunella, V., Zanetti, M., Luda, M. P. & Costa, L. Stabilisation of ultra-high molecular weight polyethylene with Vitamin E. *Polym. Degrad. Stab.* **92**, 2155–2162 (2007).
198. Willie, B. M. *et al.* Oxidative degradation in highly cross-linked and conventional polyethylene

- after 2 years of real-time shelf aging. *Biomaterials* **27**, 2275–2284 (2006).
199. Gheysari, D. & Behjat, A. Radiation crosslinking of LDPE and HDPE with 5 and 10 MeV electron beams. *Eur. Polym. J.* **37**, 2011–2016 (2001).
  200. Michaels, A. S. & Parker, R. B. Sorption and flow of gases in polyethylene. *J. Polym. Sci.* **41**, 53–71 (1959).
  201. Zong, R., Wang, Z., Liu, N., Hu, Y. & Liao, G. Thermal degradation kinetics of polyethylene and silane-crosslinked polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **98**, 1172–1179 (2005).
  202. Sen, A. K., Mukherjee, B., Bhattacharyya, A. S., De, P. P. & Bhowmick, A. K. Kinetics of silane grafting and moisture crosslinking of polyethylene and ethylene propylene rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* **44**, 1153–1164 (1992).
  203. Sharif-Pakdaman, A., Morshedian, J. & Jahani, Y. Influence of the Silane Grafting of Polyethylene on the Morphology, Barrier, Thermal, and Rheological Properties of High-Density Polyethylene/Organoclay Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **125**, 305–313 (2012).
  204. Khonakdar, H. a., Morshedian, J., Wagenknecht, U. & Jafari, S. H. An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene. *Polymer (Guildf)*. **44**, 4301–4309 (2003).
  205. Beltrán, M. & Mijangos, C. Silane grafting and moisture crosslinking of polypropylene. *Polym. Eng. Sci.* **40**, 1534–1541 (2000).
  206. Celina, M. & George, G. A. Characterisation and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* **48**, 297–312 (1995).
  207. Mtshali, T. N., Krupa, I. & Luyt, a. S. The effect of cross-linking on the thermal properties of LDPE/wax blends. *Thermochim. Acta* **380**, 47–54 (2001).
  208. Barzin, J., Azizi, H. & Morshedian, J. Preparation of Silane-Grafted and Moisture Cross-Linked Low Density Polyethylene: Part I: Factors Affecting Performance of Grafting and Cross-Linking. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **45**, 979–983 (2006).
  209. Gheysari, D., Behjat, a. & Haji-Saeid, M. Effect of high-energy electron beam on mechanical and thermal properties of LDPE and HDPE. *Eur. Polym. J.* **37**, 295–302 (2001).
  210. Sirisinha, K., Boonkongkaew, M. & Kositchaiyong, S. The effect of silane carriers on silane grafting of high-density polyethylene and properties of crosslinked products. *Polym. Test.* **29**, 958–965 (2010).

211. Socrates, G. *Infrared Characteristic Group Frequencies*. (John Wiley & Sons, 1998).
212. Sirisinha, K. & Kamphunthong, W. Rheological analysis as a means for determining the silane crosslink network structure and content in crosslinked polymer composites. *Polym. Test.* **28**, 636–641 (2009).
213. Shieh, Y. & Tsai, T. Silane grafting reactions of low-density polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **69**, 255–261 (1998).
214. Ahmed, G. S., Gilbert, M., Mainprize, S. & Rogerson, M. FTIR analysis of silane grafted high density polyethylene. *Plast. Rubber Compos.* **38**, 13–20 (2009).
215. Kee Ong, Say; Gaunt, James A.; Mao, Feng; Cheng, Chu-Lin; Esteve-Agelet, Lida; Hurburgh, C. R. *Impact of Hydrocarbons on PE/PVC Pipes and Pipe Gaskets*. (Awwa Research Foundation, 2008).
216. Mao, F. Permeation of hydrocarbons through polyvinyl chloride (PVC) and polyethylene (PE) pipes and pipe gaskets. (Iowa State University, 2008).
217. Naddeo, C. *et al.* Mechanical and transport properties of irradiated linear low density polyethylene ( LLDPE ). *Polym. Degrad. Stab.* **72**, 239–247 (2001).

## 7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Teilschritte der Permeation nach Müller-Syring <sup>24</sup> .....	12
Abbildung 2: Permeabilität P in Abhängigkeit des Permachors $\pi$ (nach van Krevelen et al. <sup>88</sup> ) .....	24
Abbildung 3: Schematische Darstellung eines linearen, verzweigten und vernetzten Polymers nach Harper <sup>101</sup> .....	27
Abbildung 4: Wesentliche Vernetzungsreaktionen von Polyethylen durch Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen (nach Murray et al. <sup>106</sup> ).....	28
Abbildung 5: Zerfall von Benzoylperoxid zur Erzeugung freier Radikale nach Tieke <sup>104</sup> , sowie die anschließende Vernetzung von Polymerketten (nach Murray et al. <sup>106</sup> ) .....	31
Abbildung 6: Wesentliche Vernetzungsreaktionen von Organosilan mit Polyethylen (nach Morshedian et al. <sup>121</sup> und Tamboli et al. <sup>90</sup> ) .....	33
Abbildung 7: Permeation von n-Pentan bei RT (Material der Prüfkörper: PE 100) .....	49
Abbildung 8: Anlegen einer linearen Trendlinie an die Permeationskurve von n-Pentan.....	50
Abbildung 9: GC-MS Spektrum vom Prüfgas zur Kalibration des Messsystems .....	53
Abbildung 10: Durchführung einer linearen Regression zur Konzentrationsbestimmung der Kohlenwasserstoffe .....	54
Abbildung 11: Aufbau "Schellenmessungen" zur Permeationsuntersuchung an Rohrprüfkörpern: Gasraum (a), Halbschale (b), Vitondichtung (c), Verschraubung (d).....	55
Abbildung 12: Permeation von n-Pentan als Funktion der Akkumulationszeit bei GC-MS Schellenmessungen .....	58
Abbildung 13: Berechnung der Permeation von n-Pentan als Funktion der Akkumulationszeit durch Anlegen eines linearen Fits bei GC-MS Schellenmessungen (Darstellung des linearen Anfangsbereichs von Abbildung 12) .....	59
Abbildung 14: Aufbau und Konstruktionszeichnung vom Permeationsprüfstand: Polyethylenrohr (a), Pumpe (b), Speicherbehälter (c), Permeationszelle mit Wasser (d), Magnetrührer mit Heizplatte (e) 60	
Abbildung 15: Aufbau Probenfläschchen für gravimetrische Permeationsversuche: Glasfläschchen mit Kohlenwasserstoff und Teflonband (a), LDPE-Folie (b), Septum (c) und Verschlusskappe (d); nach Kramer <sup>63</sup> .....	66

Abbildung 16: Permeation von linearen aliphatischen Kohlenwasserstoffen durch PE 100 Rohre bei Raumtemperatur.....	69
Abbildung 17: Permeation von verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen durch PE 100 Rohre bei Raumtemperatur.....	73
Abbildung 18: Permeation von aromatischen Kohlenwasserstoffen durch PE 100 Rohre bei Raumtemperatur.....	74
Abbildung 19: Permeation von n-Pentan bei verschiedenen Temperaturen durch PE 100 Rohre .....	76
Abbildung 20: Permeation der Kohlenwasserstoffgemische S01 und S02 durch PE 100 Rohre bei Raumtemperatur.....	80
Abbildung 21: Permeationskurven vom Kohlenwasserstoffgemisch S01 in Abhängigkeit der Konzentration im Wasser .....	81
Abbildung 22: Permeationsraten vom Kohlenwasserstoffgemisch S01 in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses mit Wasser .....	83
Abbildung 23: Simulation der Permeation einzelner Kohlewasserstoffe im Gemisch.....	84
Abbildung 24: Aufbau "Schellenmessungen" zur Permeationsuntersuchung an Rohrprüfkörpern: Gasraum (a), Halbschale (b), Vitondichtung (c), Verschraubung (d).....	90
Abbildung 25: Bestimmung der Akkumulation individueller Kohlenwasserstoffe eines Gemisches (S01) im Gasraum mit Hilfe von GC-MS Schellenmessungen.....	91
Abbildung 26: Vergleich der individuellen Permeationsraten von Komponenten der Kohlenwasserstoffgemische S01 und S02, gemessen mittels GC-MS Schellenmessungen.....	92
Abbildung 27: Temperaturabhängigkeit der individuellen Kohlenwasserstoffe im Gemisch S01, gemessen mittels GC-MS Schellenmessungen.....	93
Abbildung 28: Vergleich der Permeationsergebnisse aus den gravimetrischen Analysen und den GC-MS Schellenmessungen von Gemisch S01 bei verschiedenen Temperaturen.....	94
Abbildung 29: Vergleich der Permeationsergebnisse aus den gravimetrische Analysen und den GC-MS Schellenmessungen individueller Kohlenwasserstoffe im Gemisch S01 bei Raumtemperatur.....	95
Abbildung 30: GC-MS Spektrum vom Extraktionsmittel 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan .....	101
Abbildung 31: GC-MS Spektrum einer Modells substanz (n-Pentan und Toluol) in einem Gemisch mit 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan.....	102

Abbildung 32: GC-MS Schellenmessungen am Permeationsprüfstand zur Untersuchung der Durchbruchzeit des PE-Rohres .....	104
Abbildung 33: Anstieg der Kohlenwasserstoffkonzentration im Wasser des Prüfstands.....	105
Abbildung 34: Erwarteter Anstieg der Kohlenwasserstoffkonzentration im Wasser .....	106
Abbildung 35: Konzentrationsverlauf von Toluol im Wasser (Prüfstandsmessungen bei Raumtemperatur).....	107
Abbildung 36: Konzentrationsverlauf von n-Octan im Wasser (Prüfstandsmessungen bei Raumtemperatur).....	108
Abbildung 37: Konzentrationsverlauf von n-Decan im Wasser (Prüfstandsmessungen bei Raumtemperatur).....	109
Abbildung 38: Konzentrationsverlauf von S01 im Wasser (Prüfstandsmessungen bei Raumtemperatur).....	110
Abbildung 39: Konzentrationsverlauf vom Testgemisch S01 (Prüfstandsmessungen bei Raumtemperatur).....	111
Abbildung 40: GC-MS Schellenmessung bei Prüfstandsexperimenten bei Raumtemperatur .....	112
Abbildung 41: GC-MS Gasmessungen bei Prüfstandsexperimenten bei Raumtemperatur .....	113
Abbildung 42: Konzentrationsverlauf von S01 im Wasser, Prüfstandsmessungen bei verschiedenen Temperaturen .....	114
Abbildung 43: Wesentliche Vernetzungsreaktionen von Polyethylen durch Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen (nach Murray et al. <sup>106</sup> ).....	117
Abbildung 44: Gelanteil bestrahlter LDPE-Folien (Lösungsmittel: o-Xylol, Temperatur: 80°C) .....	119
Abbildung 45: Quellgrad der bestrahlten LDPE-Folien (Quellversuche in o-Xylol bei 80°C).....	120
Abbildung 46: Vernetzungsgrad der bestrahlten LDPE-Folien (Quellversuche in o-Xylol bei 80°C) ...	121
Abbildung 47: Darstellung der komplexen Viskosität in Abhängigkeit der Bestrahlungsdosis.....	123
Abbildung 48: Speicher- und Verlustmodul der unvernetzten und bestrahlten LDPE-Folie .....	124
Abbildung 49: Verlustfaktor ( $\tan\delta$ ) der unvernetzten und bestrahlten LDPE-Folien.....	125
Abbildung 50: (FT)IR-ATR-Spektrum der unvernetzten und bestrahlten LDPE-Folien.....	126
Abbildung 51: Ausgewählte Bereiche der IR-Spektren von unvernetzten und bestrahlten LDPE-Folien .....	127

Abbildung 52: Trans-vinylen Index der bestrahlten LDPE-Folien .....	129
Abbildung 53: Permeation von Toluol durch die bestrahlten LDPE-Folien bezogen auf die Auslagerungszeit der Prüfkörper (links); Permeation von Toluol durch die bestrahlten LDPE-Folien in Abhängigkeit der Bestrahlungsdosis nach 122 Messtagen (rechts).....	130
Abbildung 54: Permeation von n-Octan durch die bestrahlten LDPE-Folien bezogen auf die Auslagerungszeit der Prüfkörper (links); Permeation von n-Octan durch die bestrahlten LDPE-Folien in Abhängigkeit der Bestrahlungsdosis nach 185 Messtagen (rechts).....	131
Abbildung 55: Wesentliche Vernetzungsreaktionen von Organosilan mit Polyethylen (nach Morshedian et al. <sup>121</sup> und Tamboli et al. <sup>90</sup> ).....	134
Abbildung 56: Gelanteil der organosilanvernetzten LDPE-Folien (in o-Xylol bei 80°C) .....	136
Abbildung 57: Quellgrad der organosilanvernetzten LDPE-Folien .....	137
Abbildung 58: Vernetzungsgrad der organosilanvernetzten LDPE-Folien .....	138
Abbildung 59: Komplexe Viskosität in Abhängigkeit der Organosilankonzentration bei chemisch vernetzten LDPE-Folien .....	139
Abbildung 60: Speicher- und Verlustmodul von organosilanvernetzten LDPE-Folien .....	140
Abbildung 61: Onset-Temperatur bei 5% Gewichtsverlust von organosilanvernetzten LDPE-Folien	141
Abbildung 62: Maximale Degradationstemperatur von organosilanvernetzten LDPE-Folien .....	142
Abbildung 63: IR-Spektren der unvernetzten und der organosilanvernetzten LDPE-Folien.....	144
Abbildung 64: Permeation von Toluol durch die organosilanfunktionalisierten LDPE-Folien bezogen auf die Auslagerungszeit der Prüfkörper.....	146
Abbildung 65: Permeation von n-Octan durch die organosilanfunktionalisierten LDPE-Folien bezogen auf die Auslagerungszeit der Prüfkörper.....	147

## 8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kinetischer Durchmesser verschiedener Kohlenwasserstoffe .....	11
Tabelle 2: Verteilungskoeffizient S ausgewählter Kohlenwasserstoffe zwischen Kohlenwasserstoff und Geomembran (PP mit Natriumbentonit) bei verschiedenen Temperaturen (nach Rowe et al. <sup>70</sup> ) .....	18
Tabelle 3: Diffusionskoeffizienten ausgewählter Kohlenwasserstoffe durch PP (mit dem Füllstoff Natriumbentonit) bei verschiedenen Temperaturen (nach Rowe et al. <sup>70</sup> ) .....	18
Tabelle 4: Messmethoden zur Bestimmung von Verteilungs- und Diffusionskoeffizienten nach Sangam et al. <sup>55</sup> .....	22
Tabelle 5: Werte des Permachors $\pi$ für verschiedene Polymere (nach Salame <sup>87</sup> ) .....	25
Tabelle 6: Beitrag von funktionellen Gruppen zum Permachor $\pi$ .....	25
Tabelle 7: Vernetzung und Kettenabbau von Polymeren bei 100 eV absorbierter hochenergetischer Strahlung nach Tamboli et al. <sup>90</sup> .....	29
Tabelle 8: Chemikalien und ihre relevanten Stoffdaten .....	35
Tabelle 9: Zusammensetzung und Substanzkonzentration des Prüfgases für Permeationsuntersuchungen .....	37
Tabelle 10: Gasdichte Spritzen für die Probennahme bei Permeationsuntersuchungen .....	37
Tabelle 11: Bauteile und Zubehör des Permeationsprüfstands .....	38
Tabelle 12: Rohrmaterialien für Permeationsversuche von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen .....	46
Tabelle 13: Kohlenwasserstoffgemische für Permeationsuntersuchungen .....	48
Tabelle 14: Verdünnungsreihe des Prüfgases für die quantitative Bestimmung der Kohlenwasserstoffkonzentration .....	52
Tabelle 15: Parameter für die Bestrahlung von LDPE-Folien mit Elektronen .....	64
Tabelle 16: Organosilankonzentration von chemisch vernetzten LDPE-Folien .....	65
Tabelle 17: Berechnete Moleküldurchmesser ausgewählter Kohlenwasserstoffe nach dem van-der-Waals Volumen .....	72
Tabelle 18: Permeationsraten von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen in PE-Rohren bei Raumtemperatur .....	75



Tabelle 19: Permeationsraten von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen in PE-Rohren bei verschiedenen Temperaturen .....	77
Tabelle 20: Permeationsraten des Kohlenwasserstoffgemischs S01 in Abhängigkeit der Wasserkonzentration .....	82
Tabelle 21: Extrapolierte Permeationsraten des Kohlenwasserstoffgemischs S01 in Wasser bei konstanter Rohrwanddicke und variierender Kohlenwasserstoffkonzentration.....	85
Tabelle 22: Extrapolierte Permeationsraten des Kohlenwasserstoffgemischs S01 in Wasser bei variierender Rohrwanddicke und konstanter Kohlenwasserstoffkonzentration.....	86
Tabelle 23: Vergleich von Messmethoden: Charakteristika der gravimetrischen Analysen sowie der GC-MS Schellenmessungen .....	96
Tabelle 24: Thermische Eigenschaften von organosilanvernetzten LDPE-Folien .....	143
Tabelle 25: Peakzuordnungen der IR-Spektren von unvernetzten und organosilanvernetzten LDPE-Folien .....	145

## 9 Lebenslauf

### Persönliche Daten

**Name** Katrin Berger  
**Adresse** Tramoitschig 35, 9560 Feldkirchen  
**Geburtsdaten** 09.07.1988, St. Veit a. d. Glan

### Ausbildung

**Seit 10/2012** **Doktoratsstudium der montanistischen Wissenschaften (Kunststofftechnik)**  
Montanuniversität Leoben  
Doktorarbeit: „Untersuchung und Optimierung der Barriereigenschaften von Polyolefinen gegen die Permeation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen“  
Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe

**02/2010–10/2012** **Masterstudium „Advanced Materials Science“**  
Technische Universität Graz  
Schwerpunkt: Polymer Science and Technology  
Masterarbeit: „Herstellung und Verarbeitung von funktionalisierten Poly(lactiden) mit modifizierten thermischen Eigenschaften“  
Institut für chemische Technologie und Materialien

**06/2006-02/2010** **Bachelorstudium „Chemie“**  
Technische Universität Graz, Karl-Franzens-Universität Graz  
Schwerpunkt: Chemie und chemische Technologien  
Bachelorarbeit und Projektlabor: „Die Charakterisierung von Aromastoffen in Erdbeeren unter besonderer Betrachtung des Furaneols“  
Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie

**09/1998-06/2006** **Bundesrealgymnasium Feldkirchen**  
Matura mit ausgezeichnetem Erfolg am 23. Juni 2006 bestanden

## Berufserfahrung und Praktika

- 10/2012-10/2016**    **Polymer Competence Center Leoben GmbH**, Leoben  
Researcher
- 06/2011-09/2011**    **C.A.R.R.D (Center for Abrasives and Refractories Research & Development GmbH)**, Villach  
Ferialpraktikantin
- 07/2010-09/2010**    **Chemson Poylmer – Additive AG**, Arnoldstein  
Ferialpraktikantin im Analytischen Labor
- 03/2010-06/2010**    **Karl-Franzens-Universität Graz**, Graz  
Studentische Mitarbeiterin im Lehrbetrieb (Laborbetreuung)
- 10/2009-01/2010**    **Karl-Franzens-Universität Graz**, Graz  
Studentische Mitarbeiterin im Lehrbetrieb (Laborbetreuung)
- 07/2008**            **Treibacher Industrie AG**, Treibach  
Ferialpraktikantin
- 07/2007-09/2007**    **Treibacher Industrie AG**, Treibach  
Ferialpraktikantin im Analytischen Labor
- 07/2006-08/2006**    **Landesanstalt für veterinärmedizinische Untersuchungen**, Ehrental  
Ferialpraktikantin

## Veröffentlichungen

### Poster

Siegmund, B., Berger, K. & Leitner, E. (2010). 2,5-Dimethyl-4-Hydroxy-3(2H)-furanon (Furaneol®) als mehrdimensionale Schlüsselkomponente in Erdbeeren. Österreichische Lebensmittelchemiker Tage. Schloss Seggau, Österreich

Siegmund, B., Berger, K. & Leitner, E. (2010). 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone as a multidimensional key flavour compound in strawberries. 9th Wartburg Symposium on Flavor Chemistry & Biology. Wartburg, Eisenach, Deutschland

Berger, K., Riess, G., Brasch, M., Mattausch, H., Haar, B., & Holzer, C. (2015). Investigation of non-cross-linked and cross-linked polyolefins – Selective permeation of low molecular hydrocarbons through e-beam cross-linking. PPS 2015. Graz, Österreich (Poster award)

Berger, K., Riess, G., Brasch, Keimel, C., M., Mattausch, H., Haar, B., & Holzer, C. (2016). Investigation of non-cross-linked and cross-linked polyolefins – Selective permeation of low molecular hydrocarbons due to e-beam cross-linking. 25. Leobener Kunststoffkolloquium. Leoben, Österreich

Riess, G., Berger, K. & Andraschek, N. (2016). Novel Silicone Thermoplastic Elastomers with Tailored Permeation Properties. EUPOC. Gargnano, Italien

### Vorträge

Riess, G., Berger, K. & Kern, W. (2013). Novel Silicone Thermoplastic Elastomers with Tailored Permeation Properties. ASPM 2013. Bled, Slowenien

Riess, G., Berger, K. & Kern, W. (2016). Novel Silicone Thermoplastic Elastomers with Tailored Permeation Properties. PPS 32. Lyon, Frankreich

## **Publikationen**

Siegmund, B., Berger, K. & Leitner, E. (2010). 2,5-Dimethyl-4-Hydroxy-3(2H)-furanon (Furaneol®) als mehrdimensionale Schlüsselkomponente in Erdbeeren. Conference Proceedings: Wertbestimmende Inhaltsstoffe in Lebensmitteln, 189-192

Siegmund, B., Berger, K. & Leitner, E. (2010). 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone as a multidimensional key flavour compound in strawberries. Conference Proceedings: Wartburg Symposium on Flavor Chemistry & Biology. 61-63

Siegmund, B., Berger, K. & Leitner, E. (2011). 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone as a multidimensional key flavour compound in strawberries. Advances and Challenges in Flavour Chemistry & Biology, 1, 328-332, ISBN: 978-3-938896-38-9

Riess, G., Berger, K. & Kern, W. (2013). Novel Silicone Thermoplastic Elastomers with Tailored Permeation Properties. Conference Proceedings: ASPM 2013

Berger, K. & Gregorova, A. (2014). Thermal stability of modified end-capped poly(lactic acid). Journal of Applied Polymer Science. 131, 22. 41105-41114

Riess, G., Berger, K. & Andraschek, N. (2016). Novel Silicone Thermoplastic Elastomers with Tailored Permeation Properties. Conference Proceedings: EUPOC

Berger, K., Riess, G., Brasch, M., Keimel, C., M., Mattausch, H., Haar, B., & Holzer, C. (2016). Investigation of non-cross-linked and cross-linked polyolefins – Selective permeation of low molecular hydrocarbons due to e-beam cross-linking. Conference Proceedings: 25. Leobener Kunststoffkolloquium. 181-182. ISBN: 978-3-9503248-5-3

Riess, G., Berger, K. & Kern, W. (2016). Novel Silicone Thermoplastic Elastomers with Tailored Permeation Properties. Conference Proceedings: Journal of International Polymer Processing (PPS 32)

Berger, K., Keimel, C., Helfer, E., Haar, B., Mattausch, H., Riess, G. & Kern, W. (2016) The effects of e-beam cross-linking of LDPE on the permeation of hydrocarbons – Manuscript submitted in Journal of Applied Polymer Sciences

Berger, K., Keimel, C., Helfer, E., Haar, B., Eder, A., Mattausch, H. & Riess, G. (2016) Permeation of hydrocarbons through organosilane cross-linked LDPE – Manuscript submitted in Journal of Applied Polymer Sciences

Berger, K., Keimel, C., Riess, G. & Kern, W. (2016) Permeation of low-molecular-weight hydrocarbons through polyolefins: Development of a new testing method – Manuscript in Vorbereitung