

# **Kunststoffrohre für Erdölanwendungen - Charakterisierung von Permeations- und Werkstoffeigenschaften**

**Masterarbeit**

von

**Michael Mach, BSc**

erstellt an der

**Polymer Competence Center Leoben GmbH**

eingereicht am

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



Leoben, Juni 2010

**Betreuung:** Dipl.-Ing. Dr. mont. Michael Buder-Stroißnigg  
**Begutachtung:** Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Pinter

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**

An dieser Stelle möchte ich dem Vorstand des Institutes für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe an der Montanuniversität Leoben, Herrn Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gerald Pinter für die Ermöglichung der Durchführung und die Begutachtung meiner Masterarbeit danken.

Mein besonderer Dank gilt meinen beiden Betreuern Dipl.-Ing. Werner Freimann und Dipl.-Ing. Dr. mont. Michael Buder-Stroißnigg für die fachkundige Betreuung während der Erstellung dieser Masterarbeit und deren äußerst geduldige Korrektur.

Den übrigen Mitarbeitern des Institutes für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe und der Polymer Competence Center Leoben GmbH, die mich bei der Erstellung der vorliegenden Masterarbeit unterstützt haben, danke ich an dieser Stelle ebenfalls für das positive Arbeitsklima und den tollen Zusammenhalt.

Abschließend gebührt mein Dank meinen Eltern, die mir dieses Studium ermöglicht haben und meinem Bruder Erwin, der mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand. Danken möchte ich an dieser Stelle auch all meinen Studienkollegen, die unsere Zeit in Leoben unvergesslich gemacht haben.

Diese Arbeit wurde im Zuge des Projektes III-1.07 „Permeation in polymer pipes for oil field applications“ an der Polymer Competence Center Leoben GmbH im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie unter Beteiligung der Montanuniversität Leoben in Zusammenarbeit mit der OMV und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark und Oberösterreich gefördert.

## KURZFASSUNG

Für Rohranwendungen zur Erdölförderung spielen die im Erdöl enthaltenen flüchtigen organischen Verbindungen (volatile organic compounds - VOC) eine zentrale Rolle. Zu diesen Verbindungen zählen die aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (kurz: BTEX). Sie sind toxisch, ihr Entweichen und die damit einhergehende Kontamination von Boden und Grundwasser sind unbedingt zu vermeiden. Im Falle von metallischen Rohren ist dies aufgrund von Korrosion nicht garantierbar. Polymere Werkstoffe sind korrosionsbeständig, allerdings ist das Entweichen von organischen Verbindungen aufgrund von Permeation durch polymere Materialien möglich. Die vorliegende Masterarbeit verfolgt daher das Ziel, die Permeabilitätseigenschaften von Kunststoffen umfassend zu betrachten.

Nach einer Literaturstudie wurden unterschiedliche polymere Rohrwerkstoffe sowie alternative undurchlässige Kunststoffe für Untersuchungen ausgewählt. In Zusammenarbeit mit dem ofi (Österreichisches Forschungsinstitut, Wien, A) wurde eine Permeationsmesszelle entwickelt, mit der die Permeationskoeffizienten von BTEX durch dünne Kunststofffolien sehr rasch und gefahrlos ermittelt werden können. Desweiteren wurden Auslagerungsversuche in Toluol als ausgewähltem Vertreter der BTEX durchgeführt und der Medieneinfluss auf die werkstoffspezifischen Eigenschaften in einer werkstoffkundlichen Charakterisierung ermittelt. Zu den eingesetzten Prüfmethoden zählten Infrarotspektroskopie (IR), Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC), Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA) sowie Folienzugversuche.

Die Ergebnisse erlauben grundlegende, vergleichende Aussagen über die Permeationseigenschaften der Materialien. An einem Rohrmaterial (Polyphenylensulfid – PPS) konnten Masseaufnahmen von über 10% nach einer Auslagerungszeit von zwei Wochen festgestellt werden. Bei diesem Material war der Abfall der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu den anderen Materialien am stärksten zu beobachten.

## **ABSTRACT**

Raw oil contains volatile organic compounds (VOC) which play a crucial role in oil tubing applications. These compounds such as aromatic hydrocarbons, benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (abbreviated BTEX) are toxic. Their escape coinciding with the contamination of soil and groundwater must therefore be prevented. In the case of metallic pipes, this is not guaranteed due to metallic corrosion. Polymer materials, in contrast, are corrosion resistant. It is, however, possible that VOC escape due to permeation through polymeric materials. Hence, the objective of the present thesis is to investigate the permeability of plastics comprehensively with a special focus on piping applications.

First, a literature study was conducted. Subsequently, several polymeric materials used in tubing applications as well as alternative impermeable polymeric materials were selected for investigations. In cooperation with the ofi (Austrian Research Institute, Vienna, A) a permeation chamber was developed allowing for a safe and quick characterization of the permeation of BTEX through thin plastic films. Furthermore, exposure tests in toluene as a representative of the BTEX were carried out in order to determine the influence of the media on the materialspecific properties. This influence was evaluated within a physical characterization employing Infrared Spectroscopy (IR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Dynamic Mechanical Analysis (DMA) and tensile tests.

The results allow basic, comparative statements about the permeation properties of the materials. One pipe material (polyphenylene sulfide - PPS) showed a significant increase in mass of over 10% after an exposure time of two weeks leading to the strongest decrease in mechanical properties of all materials investigated.

## INHALTSVERZEICHNIS

<b>DANKSAGUNG .....</b>	<b>I</b>
<b>KURZFASSUNG .....</b>	<b>II</b>
<b>1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG.....</b>	<b>1</b>
<b>2 GRUNDLAGEN.....</b>	<b>3</b>
2.1 Lösungs-Diffusions-Modell zur Beschreibung der Permeation .....	3
2.1.1 Sorption .....	5
2.1.2 Diffusion.....	8
2.1.3 Permeation .....	9
2.1.4 Druckabhängigkeit von Sorption, Diffusion und Permeation.....	14
2.1.5 Temperaturabhängigkeit von Sorption, Diffusion und Permeation.....	15
2.2 Einflussfaktoren auf die Permeation .....	18
2.2.1 Werkstoffklassen .....	19
2.2.2 Permeant.....	22
2.2.3 Materialaufbau.....	24
2.3 Barrierewerkstoffe.....	28
2.3.1 Thermoplaste.....	29
2.3.2 Flüssig-kristalline Polymere (LCP).....	33
2.3.3 Elastomere und Duromere.....	34
2.4 Messung von Permeationsgrößen .....	36
2.4.1 Quasiisostatisches Messverfahren .....	37
2.4.2 Isostatische Methode – Trägergasverfahren .....	39
2.4.3 Weitere Messverfahren .....	40
2.5 Aromatische Kohlenwasserstoffe (BTEX).....	41
<b>3 EXPERIMENTELLES .....</b>	<b>42</b>
3.1 Untersuchte Werkstoffe .....	42
3.2 Permeationsmessungen .....	46
3.3 Auslagerungsversuche in Toluol.....	47
3.3.1 Masseaufnahme .....	48

3.3.2	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) .....	48
3.3.3	Infrarot Spektroskopie (IR).....	49
3.3.4	Zugversuch.....	49
3.3.5	Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA).....	50
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>51</b>
4.1	Permeationsmessungen an Folien.....	51
4.1.1	Phase I - Permeationsmessungen bei Raumtemperatur .....	53
4.1.2	Phase IIa - Einfluss der Temperatur – Arrhenius Ansatz.....	56
4.1.3	Phase IIb - Einfluss der Toluolmenge auf die Permeation .....	57
4.1.4	Phase IIc - Einfluss der Foliendicke.....	60
4.2	Einfluss der Auslagerungsversuche in Toluol auf die Materialkennwerte der Polymere.....	61
4.2.1	Masseaufnahme .....	61
4.2.2	IR-Spektren der unterschiedlichen Materialien .....	62
4.2.3	Ergebnisse der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) .....	66
4.2.4	Ergebnisse der Zugversuche.....	72
4.2.5	Dynamisch Mechanische Analyse (DMA).....	77
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>82</b>
<b>6</b>	<b>LITERATUR .....</b>	<b>84</b>

## 1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Kunststoffrohre zur Förderung von Erdöl stellen den Stand der Technik für „off-shore“ Ölquellen dar. Auf eine permeationsbedingte Emission toxischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (KW) wurde bislang kein Augenmerk gelegt, da Emissionen durch das umgebende Mehrwasser effektiv verdünnt werden. Zu diesen flüchtigen organischen Stoffen (VOCs – „volatile organic components“) zählen die aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (kurz BTEX bzw. BTX).

Für „on-shore“ Ölquellen werden in Europa vornehmlich Rohre aus metallischen Werkstoffen verwendet, um eine Kontamination durch permeierende KW zu vermeiden. Allerdings tritt bei Stahlrohren, insbesondere bei „flow lines“ (Förderleitungen zur ersten Aufbereitungsstation) sehr starke Korrosion auf, die zum Versagen der Stahlrohre und somit zum Austritt von Erdöl in die Umgebung führen kann. Die Substitution der „on-shore“ Stahlrohre durch Kunststoffrohre erfordert aber Rohrwerkstoffe mit ausreichender Barrierewirkung.

Werkstoffe mit geringen Durchlässigkeitswerten werden insbesondere in der Verpackungsindustrie benötigt. Bei Lebensmittelverpackungen stehen die Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeiten im Vordergrund. Hierfür existieren schon sehr gute Lösungen, zum Beispiel Mehrschichtfolien mit einer Ethylen-Vinyl-Alkohol(EVOH)-Copolymere Barrierschicht (Armstrong, 2002; Müller, 2003). Infolge gestiegener Anforderungen der Industrie wurden seitens der Rohrindustrie Erzeugnisse im Hinblick auf die Permeationseigenschaften optimiert. Neben Rohren für (Ab-)Wasserleitungen werden Rohre mit niedrigen Permeationskoeffizienten bei Tankstellen-Zapfsäulen eingesetzt. In der Automobilindustrie wird Nylon 12 (PA12) für die meisten Kraftstoffleitungen verwendet. Am Markt sind dazu mehrere Produkte erhältlich (Massey, 2002).

Um das Ziel „Substitution der bestehenden Metall- durch Kunststoffrohrleitungen“ kurzfristig zu erreichen, können Kunststoff/Metallverbunde als Zwischenlösung herangezogen werden. Ein mögliches Produkt liefert die Firma EGEPLAST,

Greven, Deutschland, wobei es sich hier um ein Schutzmantelrohr mit diffusionsdichter Sperrschicht aus Aluminium handelt.

In den „flow lines“ treten typischerweise Wassergehalte von 50 - 90 % auf. Nach Auftrennung des Öl/Wasser-Gemisches erfolgt eine Wasserrückführung in die Lagerstätte. Die kleine KW-Konzentration im Wasserrückführungssystem erlaubt die Verwendung von Rohrwerkstoffen mit geringerer Barrierewirkung. Demzufolge könnten Kunststoffrohre, deren höhere Permeationsraten die Anwendung als „flow lines“ verhindern, dort zum Einsatz kommen.

Ziel dieser Arbeit ist es, durch eine umfangreiche Literaturstudie einen fundierten Überblick über die Permeation durch polymere Werkstoffe und deren Einflussparameter zu geben. Mit dieser Literaturstudie soll das Gebiet der Permeation näher gebracht werden. Auf Basis der erarbeiteten Grundlagen sollen relevante Permeationsmessmethoden zur Charakterisierung ausgewählter potenzieller Rohrwerkstoffe adaptiert, implementiert und angewendet werden. Da ein Medieneinfluss auf die thermo-mechanischen Eigenschaften und in weiterer Folge auf die Permeationseigenschaften der Rohrwerkstoffe nicht auszuschließen ist, sollen Auslagerungsversuche durchgeführt werden, um Veränderungen der Polymere zu charakterisieren. Auf Basis der vorliegenden Arbeit sollen weiterführende Arbeiten zur Substitution von Stahlrohren in der „on-shore“ Erdölförderung durch Kunststoffrohre erarbeitet werden können.

## 2 GRUNDLAGEN

Die Substanz, welche durch den Stoff permeiert, wird mit *Permeat* und das Medium, durch das hindurch der Transport stattfindet, wird mit *Permeent* bezeichnet. Permeation ist ein Massetransportvorgang bei dem Moleküle einen Festkörper entlang eines Triebkraftgradienten durchwandern. Als treibende Kraft wirken Unterschiede in den effektiven Drücken oder Konzentrationen auf beiden Seiten des Festkörpers. Solange die effektive Triebkraft an der Primärseite höher ist, als an der Sekundärseite wandert das Permeat durch Poren oder Molekülzwischenräumen durch den Festkörper.

Grundsätzlich kann gesagt werden, dass Glas, Keramiken und Metalle undurchlässig, jedoch polymere Werkstoffe permeabel sind (Comyn, 1985). Scheint dies auf den ersten Blick als Nachteil, birgt diese Eigenschaft jedoch auch großes Potential, so erweitert sich das Anwendungsgebiet von Kunststoffen dadurch sehr. Einige medizinische Anwendungen, bei denen Durchlässigkeit teilweise gefordert ist, wären mit anderen Werkstoffen nicht realisierbar.

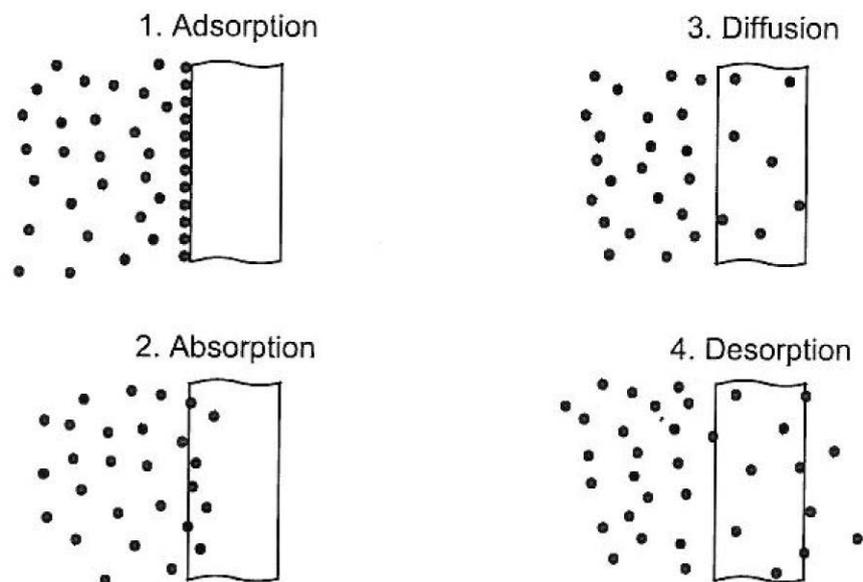
Bei metallischen Werkstoffen beschränken sich die Vorgänge auf Permeation durch Poren und Fehlstellen, wovon bei intakten Oberflächen nicht auszugehen ist. Im vorliegenden Werk liegt der Schwerpunkt auf Permeation durch Kunststoffe. Die nächsten Kapitel beschäftigen sich mit den grundlegenden Modellen und Einflussparametern der Permeation durch Polymere. In späterer Folge wird auf unterschiedliche Barrierewerkstoffe und die verschiedenen Messverfahren der Permeationskoeffizienten eingegangen. Abschließend werden die in der vorliegenden Arbeit relevante Permeat beschrieben.

### 2.1 Lösungs-Diffusions-Modell zur Beschreibung der Permeation

Dem Lösungs-Diffusions-Modell liegen zwei grundlegend verschiedene physikalische Vorgänge zu Grunde. Die Sorption umfasst als Sammelbegriff alle Vorgänge der Anreicherung eines Stoffes an Grenzflächen und in Fehlstellen. Adsorption, Absorption und Einlagerung in Mikro-Rissen stehen dabei im Fließgleichgewicht mit dem umgekehrten Prozess (Desorption). Die Diffusion beschreibt das Durchdringen des angereicherten Stoffes mit Hilfe der *Fick'schen*

Gesetze. Die vier Phasen der Permeation können wie folgt aufgeteilt werden (vgl. Abb. 2.1; Müller, 2003; Michaeli et al., 2006)

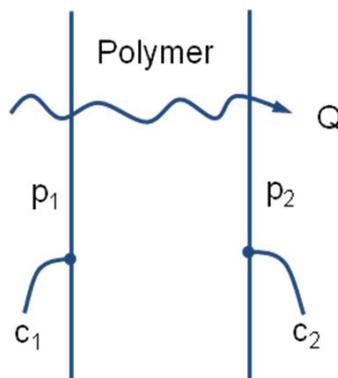
- Der permeierende Stoff reichert sich an der Oberfläche des Festkörpers an (*Adsorption*),
- Infiltrierung des oberflächennahen Festkörpers (*Absorption*),
- Anschließend diffundiert das Permeat durch den Festkörper (*Diffusion*),
- Schlussendlich löst sich der Stoff wieder von der Oberfläche des Festkörpers (*Desorption*).



**Abb. 2.1:** Elementare Permeationsschritte (Menges, 2002).

Die Permeation ist eine Kombination dieser Prozesse und es wird klar, dass auch der Lösungsvorgang – neben der Diffusion – eine wichtige Rolle spielt. Dieser Prozess wird in Abb. 2.2 schematisch gezeigt.

In den folgenden Kapiteln wird auf diese Prozesse getrennt eingegangen und es wird erklärt, wie sie sich mathematisch zu den Permeationskoeffizienten zusammensetzen.



**Abb. 2.2:** Schematische Darstellung der Sorption und Diffusion;  $p_1$ ,  $p_2$  bzw.  $c_1$ ,  $c_2$  entsprechen den Partialdrücken bzw. den Konzentrationen,  $Q$  entspricht der (Gas-)Menge des Permeates (nach Alberto Naranjo, 2007).

### 2.1.1 Sorption

Sorption ist ein allgemeiner Begriff um das Eindringen und Auflösen von Molekülen eines Permeates in eine Matrix zu beschreiben. Im einfachsten Fall liegt die Sorption dem *Henry Gesetz* zu Grunde, das in Gleichung (2.1) beschrieben wird (Rogers, 1985; Van Krevelen 1990).

Wenn die Konzentration der im Kunststoff gelösten Gasteilchen hinreichend klein ist und vernachlässigbare Wechselwirkungseffekte zwischen Teilchen / Teilchen bzw. Teilchen / Polymer bestehen, so gilt folgende Gesetzmäßigkeit.

$$c = S \cdot p \quad (2.1)$$

Das Henry Gesetz verknüpft die Gaskonzentration  $c$  mit dem Partialdruck  $p$  über den Löslichkeitskoeffizienten bzw. die Löslichkeit  $S$ . Der Löslichkeitskoeffizient gibt das Volumen des Permeates, das pro Volumeinheit und einem äußeren Druck von 1 bar im Gleichgewichtszustand gelöst ist, wieder.

Meist ist  $S$  in  $(\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{bar}^{-1})$  unter Standardbedingungen (STP – „Standard Temperature and Pressure“) wiedergegeben. Allgemein kann gesagt werden, dass sowohl Permeationskoeffizienten, als auch Löslichkeits- bzw. Diffusionskoeffizienten in verschiedensten Einheiten angegeben werden, wobei eine Umrechnung in SI-Einheiten oft nicht trivial erscheint (Rogers, 1985). Auf dieses Problem wird später eingegangen.

Die Umrechnung des Löslichkeitskoeffizienten in SI-Einheiten erfolgt nach Gleichung (2.2).

$$1\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \cdot \text{bar} = 10^{-5}\text{m}^3(\text{STP})/\text{m}^3 \cdot \text{Pa} \quad (2.2)$$

Unterschiedliche Polymere weisen für dasselbe Gas ähnliche Löslichkeitswerte auf, da die „Natur“ des Gases entscheidend ist. Van Krevelen zeigt die Löslichkeitswerte für einiger Gase in einer Vielzahl unterschiedlicher Polymere bei Raumtemperatur (Van Krevelen, 1990).

Gilt das Henry Gesetz nicht, wenn also keine Druck- bzw. Konzentrationsabhängigkeit des Löslichkeitskoeffizienten  $S$  vorliegt, so kann der Ansatz erweitert werden, zum Beispiel um einen Exponentialansatz (Rogers, 1985). In Abb. 2.3 sind neben dem Henry Gesetz (I) drei weitere Gesetzmäßigkeiten der Sorption dargestellt: Die Langmuir Gleichung (II), die Florry-Huggins Gleichung (III) und die BET Gleichung mit einer örtlichen Sättigung bei Punkt B (IV).

Diese Gesetzmäßigkeiten sind zugleich die Abweichungen des Idealfalles des Lösungs-Diffusion Modells. In der Praxis sind die Idealbedingungen dieses Modells nicht gegeben, jedoch für eine erste, nicht so komplexe Beschreibung der Vorgänge zulässig. Ferner können im Polymer Risse, kleine Kapillaren und andere als Durchgänge wirkende Kanäle auftreten. Folglich beschreiben die Gleichungen zwar nicht das hier behandelte Lösungs-Diffusions-Modell, sind jedoch der Vollständigkeit halber illustriert.

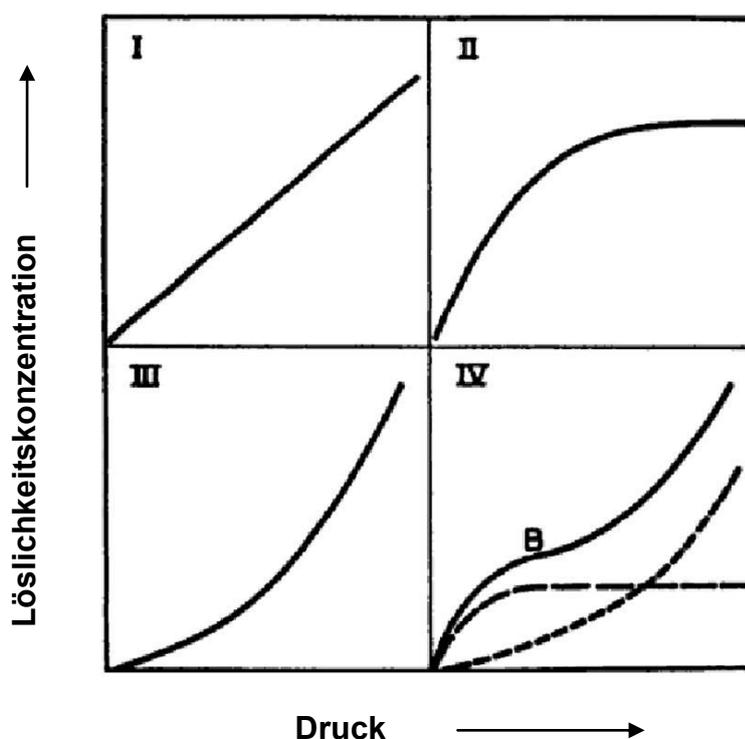
Der Quadrant (I) zeigt das oben beschriebene Henry-Gesetz mit der linearen Abhängigkeit von Konzentration und Druck. Im zweiten Quadranten (II) wird die sogenannte Langmuir Theorie beschrieben. Diese besagt, dass sich die gesamte Konzentration aus den Konzentrationen von zwei thermodynamischen Vorgängen zusammensetzt: Dem Anlagern der Moleküle in der Matrix (entspricht dem Henry Gesetz) und dem Adsorbieren von Molekülen in „Löchern“. Als Löcher werden (Mikro-) Fehlstellen oder Leerstellen bezeichnet. Gleichung (2.3) gibt diese Gesetzmäßigkeit wieder.

$$c = S \cdot p + c_H \quad (2.3)$$

$c_H$  steht hierbei nicht für die Henry-Konzentration, sondern für die Konzentration von Molekülen in den Löchern (engl. *Holes*). In Gleichung (2.4) wird  $c_H$  beschrieben, wobei hier wiederum  $c_H'$  für die Konzentration in den Löchern im gesättigten Zustand und  $b$  für die Lochaffinitätskonstante stehen.

$$c_H = \frac{c_H' \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (2.4)$$

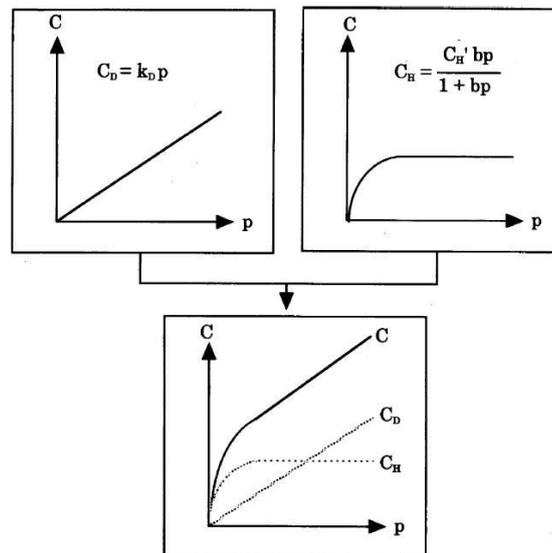
Die Anwendung und experimentelle Überprüfung des Dual Sorption Modells wird ausführlich bei Vieth (1975) beschrieben.



**Abb. 2.3:** Isotherme schematische Auftragung von Löslichkeitskonzentration über Druck. (I) Henry Gesetz mit  $S = \text{konst.}$ ; (II) Langmuir Gleichung; (III) Florry-Huggins Gleichung und (IV) BET Gleichung mit einer örtlichen Sättigung bei Punkt B (Rogers, 1985).

Die beiden weiteren in Abb. 2.3 gezeigten Theorien (Florry Huggins (Quadrant III) und BET (Quadrant IV) Gleichung) werden sowohl von Rodgers, als auch von Van Krevelen detailliert beschrieben, hier jedoch nicht näher erklärt.

Abb. 2.4 zeigt die Überlagerung der Henry und der Langmuir Sorption zur „Dual-Mode“ Sorption. Die Henry Sorption ist der dominierende Mechanismus in der Matrix Komponente, der Langmuir Mechanismus dominiert in der Region der Mikrofehlstellen (Tsujiata, 2003).



**Abb. 2.4:** Schematische Darstellung der „Dual-Mode“ Sorption (a), Henry Sorption (b) und Langmuir Sorption (c) (Tsujiata 2003).

### 2.1.2 Diffusion

Der zweite grundlegende Effekt, aus dem sich die Permeation zusammensetzt, ist die Diffusion. Die Diffusion ist ein physikalischer Prozess, der allgemein zu einer gleichmäßigen Verteilung von Teilchen und schlussendlich zum vollständigen Durchmischen zweier Stoffe führt. Nachdem sich die Moleküle des Permeates an der (Kunststoff)-Oberfläche gelöst und diese infiltriert haben, müssen sie ihren Weg durch das Polymer finden. Es ist verständlich, dass die Moleküle den Weg des kleinsten Widerstandes gehen und daher auch bei der Diffusion Leerstellen bzw. Mikrofehlstellen zu berücksichtigen sind.

Grundlegend werden Diffusionsvorgänge durch das 1. und 2. Fick'sche Gesetz beschrieben. Die Gleichung (2.5) zeigt das 1. Fick'sche Gesetz, hier nur in einer Raumkoordinaten-Richtung ( $x$ ) angeschrieben.

$$\frac{\delta F_x}{\delta t} = -D \frac{\delta c}{\delta x} \quad (2.5)$$

Der Gasdurchgang (*Flux*)  $F_x$  beschreibt dabei das Gasvolumen, das pro Flächeneinheit durch das Polymer diffundiert, wobei  $c$  die Gaskonzentration,  $x$  die Raumkoordinate senkrecht zur Oberfläche und  $D$  den Diffusionskoeffizient wiedergibt.

Wie man aus Gleichung (2.5) erkennen kann, bildet der Diffusionskoeffizient den Proportionalitätsfaktor zwischen dem Gasfluss in eine Raumrichtung und dem Konzentrationsgradienten. Der Diffusionskoeffizient ist folglich ein Maß für die Beweglichkeit der Teilchen. Die SI-Einheiten von  $D$  lauten ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Das 1. Fick'sche Gesetz behält nur dann seine Gültigkeit, wenn ein Gleichgewichtszustand („*steady state*“) herrscht und daher die Konzentration über die Zeit konstant ist.

Allgemein kann gesagt werden, dass der Diffusionskoeffizient von der Konzentration  $c$  des Permeates im Kunststoff abhängig ist. Jedoch gilt für viele Permeat/Polymer-Kombinationen mit guter Näherung  $D \neq f(c)$ , sodass das zweite Fick'sche Gesetz wie in Gleichung (2.6) vereinfacht dargestellt werden kann – wiederum nur in einer Raumkoordinate (Michaeli 2006).

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \quad (2.6)$$

Das zweite Fick'sche Gesetz beschreibt den „non-steady-state“, also die nicht stationären Verhältnisse. Die Herleitung erfolgt über ein Raumelement in kartesischen Koordinaten. Das Gesetz wird in unterschiedlicher Form dargestellt. Diese Herleitung und die unterschiedlichen Lösungen der Differentialgleichung sind bei Crank „*The Mathematics of Diffusion*“ (1975) zu finden.

### 2.1.3 Permeation

Die Permeation ist das Produkt aus Sorption und Diffusion. Für eine Polymerfolie mit konstanter Länge  $L$ , konstanter Temperatur (auf den Temperatureinfluss wird weiter unten noch Bezug genommen) und Gaskonzentrationen von  $c_1$  bzw.  $c_2$  an

den zwei Polymeroberflächen, wobei  $c_1 > c_2$  ist, kann Gleichung (2.5) über die Dicke integriert werden, sodass Gleichung (2.7) folgt –  $Q$  steht hier für die permeierende Gasmenge.

$$\frac{\delta Q}{\delta t} = D \frac{(c_1 - c_2)}{L} \quad (2.7)$$

Mit Hilfe des Henry Gesetzes können die Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  durch die Partialdrücke  $p_1$  und  $p_2$  und dem Löslichkeitskoeffizienten  $S$  ersetzt werden, wie Gleichung (2.8) zeigt. Das Henry Gesetz ist wiederum nur dann gültig, wenn sich ein Lösungsgleichgewicht eingestellt hat, dieses ist dann erreicht, sobald gleich viele Gasmoleküle absorbiert und desorbiert werden. Somit ist der stationäre Permeationszustand („*steady state*“) erreicht.

$$\frac{\delta Q}{\delta t} = D \cdot S \frac{(p_1 - p_2)}{L} \quad (2.8)$$

Statt dem Produkt  $S \cdot D$  kann der Permeabilitätskoeffizient  $P$  geschrieben werden.

$$P = S \cdot D \quad (2.9)$$

Aus Gleichung (2.8) und (2.9) ergibt sich für den Permeationskoeffizienten Gleichung (2.10), mit Hilfe derer auch der Permeationskoeffizient praktisch bestimmt werden kann.

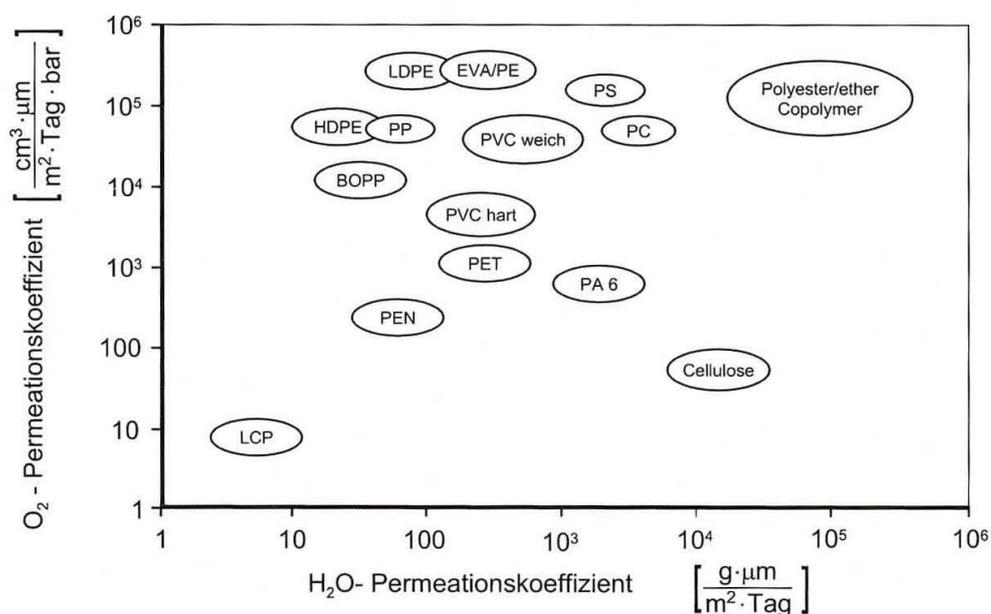
$$P = \frac{V \cdot L}{t \cdot A \cdot (p_1 - p_2)} \quad (2.10)$$

Wobei hier der Gasdurchfluss  $Q$  durch das Gasvolumen  $V$  pro Fläche  $A$  ersetzt wurde. Mit Hilfe dieser Formeln kann der Permeationskoeffizient  $P$  bestimmt werden, sofern das Gasvolumen  $V$ , die Barriere Dicke  $L$ , die Zeit  $t$ , die Fläche  $A$  und die Partialdruckdifferenz ( $p_1 - p_2$ ) bekannt sind.

In SI-Einheiten wird der Permeationskoeffizient in ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ) angegeben, oft werden andere Einheiten, wie zum Beispiel ( $\text{g} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Tag}^{-1}$ ) für Wasserdampf oder ( $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Tag}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ ) für Gase verwendet. Weitere häufig gebrauchte Einheiten sind ( $\text{ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Tag}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ ). Diese Inhomogenität beruht darauf, dass einerseits historisch entwickelt oder lokal bedingt unterschiedliche

Einheitensysteme verwendet, andererseits sehr viele verschiedene Messmethoden angewendet werden. Auf diese Methoden wird in Kapitel 2.4 noch genau eingegangen. Es ist nicht immer trivial diese unterschiedlichen Einheiten ineinander umzurechnen. Comyn hat publiziert, dass über 29 unterschiedliche Einheiten für  $P$  in der Literatur aufscheinen (Huglin, Zakaria 1983). Verständlicherweise erschwert dies die Vergleichbarkeit einzelner Permeationskoeffizienten.

Einen oft zitierten Überblick über die Permeationskoeffizienten von unterschiedlichen Polymerklassen gegenüber Wasserdampf beziehungsweise Sauerstoff liefert die untenstehende Abb. 2.5. Hier wird der Permeationskoeffizient in  $(\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Tag}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1})$  angegeben. In Abb. 2.5 sieht man zum Beispiel, dass Polyethylen gute Barriereigenschaften gegenüber Wasserdampf, jedoch schlechte gegenüber Sauerstoff besitzt. Bei Polyamid 6 verhält es sich genau umgekehrt. Metalle würden in diesem Diagramm nahe dem Ursprung liegen, da sich wie eingangs erwähnt bei diesen Werkstoffen Permeation nur durch Fehlstellen bzw. Löcher einstellen kann. Abb. 2.5 zeigt wie wichtig eine richtige Werkstoffauswahl in Bezug auf Durchlässigkeit ist (Menges, 2002).



**Abb. 2.5:** Spektrum der Permeationskoeffizienten von unterschiedlichen Polymerklassen für Wasserdampf und Sauerstoff (Menges, 2002).

Die Permeation ist definitionsgemäß immer eine Kombination aus Polymer und Permeat. Um die Permeationseigenschaften eines Materials zu beschreiben, wird auch oft die Permeabilität  $\Pi$  einer Barriere verwendet. Hierzu wird der Permeationskoeffizient  $P$  durch die Dicke des Barrierewerkstoffes  $L$  dividiert. Dies ist in Gleichung (2.11) beschrieben.

$$\Pi = \frac{P}{L} \quad (2.11)$$

Die Permeabilität gibt unmittelbar Auskunft darüber, welches Volumen eines Permeates eine Barriere der Dicke  $L$  und der Fläche  $1 \text{ m}^2$  pro Tag durchdringt, sofern an beiden Grenzflächen ein Partialdruck von 1 bar herrscht. Rogers (1985) publizierte, dass oft die Barrieredicke der am ungenausten zu bestimmende Teil der Permeationsmessung ist.

Eine typische Permeationskurve wird in Abb. 2.6 dargestellt.

Die Zeitverzögerung  $T$  („Time Lag“) wird nach Gleichung (2.12) berechnet. (Barrer, 1941; Crank 1975)

$$T = \frac{L^2}{6D} \quad (2.12)$$

Die Zeitverzögerung  $T$  (auch als Break Through Time – BT – bezeichnet) erhält man, indem der konstante Bereich der Permeationskurve (Abb. 2.6 mit AB gezeigt) zur Zeitachse extrapoliert wird. Über Gleichung (2.12) kann anschließend der Diffusionskoeffizient  $D$  berechnet werden.

Dass heißt alle zwei für die Permeation relevanten Parameter können aus einem einzigen Permeationsexperiment bestimmt werden:

- Der Permeationskoeffizient  $P$  aus dem Flux im Gleichgewichtszustand (Gleichung (2.10)),
- der Diffusionskoeffizient  $D$  aus der Zeitverzögerung  $T$  (Gleichung (2.12)),
- und der Löslichkeitskoeffizient  $S$  aus  $P = D \cdot S$  (Gleichung (2.9)).

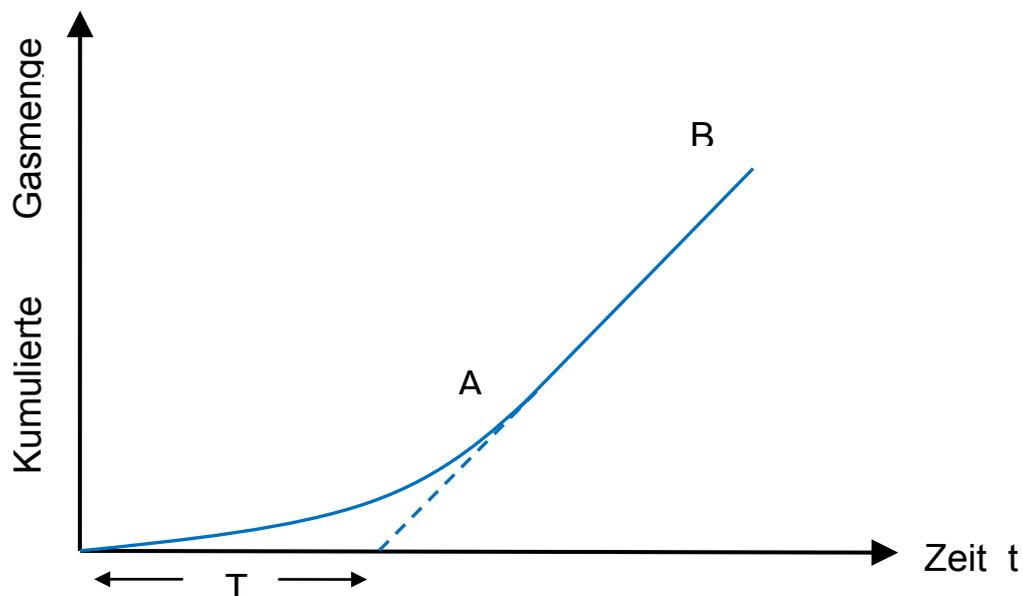
Es ist noch einmal darauf hinzuweisen, dass diese Gesetzmäßigkeiten nur für den stationären Permeationszustand gelten. Dieser wird jedoch in der Realität, wie spätere Messergebnisse zeigen, sehr oft erreicht.

### **Konzentration und Zeit**

Das Henry Gesetz besagt, dass die Löslichkeit von Gasen direkt proportional zum Partialdruck des Gases ist. Es wurde schon darauf Bezug genommen, dass dies von einem zweitem Prozess (Langmuir Löslichkeit) überlagert wird, sobald eine kritische Konzentration erreicht wurde (Crank, 1968). Auch wenn das Henry Gesetz nicht in allen Fällen gültig ist, so steigt die Gleichgewichtskonzentration der absorbierten Moleküle mit der äußeren Konzentration. Dies gilt für Dämpfe und Gase. Es ist jedoch nicht möglich diese Gesetzmäßigkeiten auch für Medien in flüssiger Phase in derselben Art heranzuziehen. Der Kontakt mit einer flüssigen Phase führt zu höheren Löslichkeitskoeffizienten und auch die Diffusionskoeffizienten bleiben gleich.

Der Diffusionskoeffizient kann stark von der Konzentration abhängen, falls signifikante Wechselwirkungen zwischen dem diffundierenden Medium und dem Polymer bestehen. Die Konzentration der permeierenden Moleküle im Polymer beeinflussen die Diffusionseigenschaften direkt. Wenn die absorbierten Moleküle ein Schwellen des Polymers bewirken, so kann steigende Konzentration zu einem Anstieg des freien Volumens führen und die Diffusionsmobilität wird erhöht. Falls es zu keinem Schwellen kommt, kann erhöhte Konzentration auch zu einem Ansammeln/Anhäufen des Permeates und somit zu reduzierten Diffusionsparametern führen (Duncan, 2005).

Rodgers zeigt, dass der gesamte Transportprozess in Polymeren von zwei wichtigen Faktoren abhängt. Einerseits von der Polymerkettenbeweglichkeit und andererseits von defekten Strukturen, wie Mikrofehlstellen und anderen nicht-thermodynamischen Variationen in der Polymorphologie. Die folgenden Kapitel befassen sich mit dieser Thematik im Hinblick auf die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Permeation.



**Abb. 2.6:** Typische Permeationskurve und Zeitverzögerung („Time Lag“). Menge des Permeates  $Q$  als Funktion der Zeit  $t$ . Die Steady State Linie AB wurde zur Zeitachse extrapoliert, sodass sich der Time Lag  $T$  ergibt (nachgebildet und übersetzt von Rodgers 1987).

#### 2.1.4 Druckabhängigkeit von Sorption, Diffusion und Permeation

Auf den Einfluss des Drucks ist beim Dual Sorption Model der Löslichkeit schon im Kapitel 2.1.1 bei den physikalischen Grundlagen der Sorption kurz Bezug genommen worden. Dieser Einfluss ist jedoch bei atmosphärischem Druck oder darunter vergleichsweise gering, weshalb er in früheren Arbeiten nicht entdeckt wurde (Stannett, 1985).

Für ideale Gase ist der Permeationskoeffizient unabhängig vom Partialdruck des Gases. Vorausgesetzt es bestehen keine Wechselwirkungen zwischen dem Permeat und dem Polymer, so gilt dieser Zusammenhang auch für nicht ideale Gase und Dämpfe (Robertson, 1993). Organischen Gase und Dämpfe unterscheiden sich häufig von idealen Gasen in ihrem Lösungs- und Diffusionsverhalten, da sie zu Plastifizierungseffekten führen. Dies bewirkt, dass der Diffusionskoeffizient steigen oder auch fallen kann (Stannett, 1985; Müller, 2003).

### 2.1.5 Temperaturabhängigkeit von Sorption, Diffusion und Permeation

Neben der Konzentration (zeitliche und räumliche Verteilung) ist die Temperaturabhängigkeit der zweite bedeutende Einflussfaktor auf die Polymerkettenbewegungen. Steigt die Temperatur, so steigt generell auch die Energie für Kettenbewegungen. Dies beeinflusst die Sorption- und Diffusionsvorgänge und folglich auch die Permeation.

Höhere Temperaturen beschleunigen die Diffusionsvorgänge, da die Wahrscheinlichkeit des sogenannten „Springens“ der Moleküle zwischen inter- und intramolekularen Bereichen des Polymers wahrscheinlicher wird. Andererseits steigt natürlich die innere Energie der permeierenden Moleküle, was zu stärkeren Eigenbewegungen und beschleunigten Ortswechseln führt (Menges, 2003).

Für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten gilt der Arrheniusansatz, der in Gleichung (2.13) beschrieben wird (Barrer, 1941). Hierfür wird die Aktivierungsenergie der Diffusion  $E_D$  ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) definiert, welche den Energiebetrag angibt, den ein Mol Gasteilchen benötigt, um zwischen zwei Freiräumen in der Polymerstruktur zu springen.  $E_D$  gilt für einen bestimmten Temperaturbereich als temperaturunabhängig.

$$D(T) = D_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{R \cdot T}} \quad (2.13)$$

$E_D$  steht für die Aktivierungsenergie der Diffusion ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $R$  für die allgemeine Gaskonstante =  $8,314$  ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) und  $T$  für die Temperatur (K).  $D_0$  steht für den temperaturunabhängigen Diffusionskoeffizienten, der von der Permeat/Polymer-Kombination abhängt (Van Krevelen, 1990).

Ein ähnlicher Zusammenhang ergibt sich für den Löslichkeitskoeffizienten  $S$ . Jedoch steht hier anstatt der Aktivierungsenergie die Lösungsenthalpie  $\Delta H_S$ . Die Lösungsenthalpie umfasst zwei Prozesse. Die exotherme Kondensation des Gases und den endothermen Mischungsprozess des Gases mit dem Polymer. Im Gegensatz zu der Aktivierungsenergie kann die Lösungsenthalpie in Abhängigkeit der Gas/Polymer-Verknüpfung auch negative Werte annehmen (Menges, 2002).

$$S(T) = S_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H_S}{R \cdot T}} \quad (2.14)$$

Aus den Gleichungen (2.13) und (2.14) folgt unter Berücksichtigung von  $P = S \cdot D$  schließlich für den Permeationskoeffizienten ein ähnliches temperaturabhängiges Verhalten.

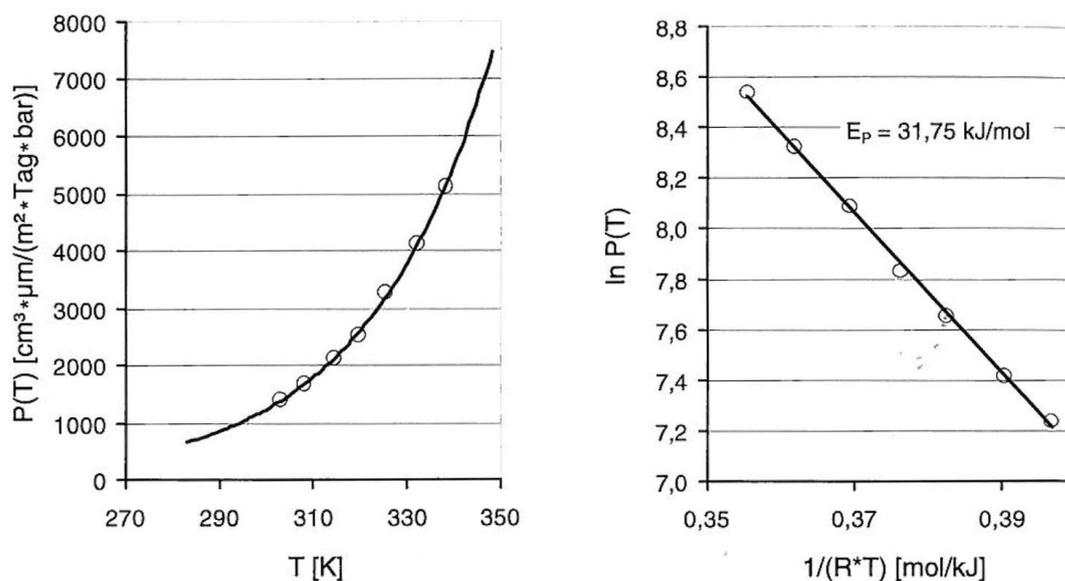
$$P(T) = P_0 \cdot e^{-\frac{E_P}{R \cdot T}} \quad (2.15)$$

Mit  $P_0 = S_0 \cdot D_0$  und der Aktivierungsenergie der Permeation  $E_P = E_D + \Delta H_S$ .

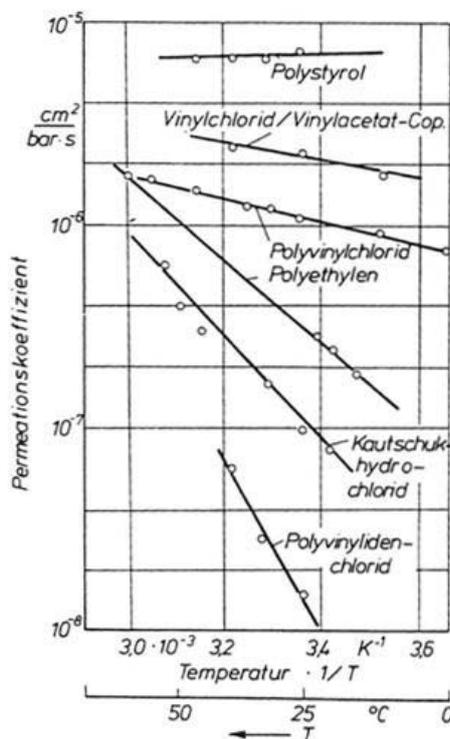
In Abb. 2.7 links wird gezeigt, wie wichtig die Angabe von temperaturabhängigen Permeationskoeffizienten ist. Es ist ein exponentieller Ansatz zu erkennen. Für das gezeigte Material (Polyethylenterephthalat) verdoppelt sich der Permeationskoeffizient bei einer Temperaturerhöhung von ca. 20 °C. Im rechten Bild der Abb. 2.7 wird die häufig verwendete Arrheniusauftragung dargestellt. Hier wird klar, dass es für den gezeigten Temperaturbereich zulässig ist die Aktivierungsenergie der Permeation  $E_P$  als konstant anzusetzen (Menges, 2002).

In Abb. 2.8 ist zu erkennen, dass sich auch zwei Kurven schneiden können (zum Beispiel die von PVC und PE). Das heißt, es kann prinzipiell nicht davon ausgegangen werden, dass ein Polymer, welches bei geringer Temperatur den niedrigsten Permeationskoeffizienten aufweist, auch bei höheren Temperaturen das niedrigste Wertenniveau des Permeationskoeffizienten besitzt.

Weiteres ist zu beachten, dass die Arrhenius Gleichungen für Sorption, Diffusion und schlussendlich Permeation nur Gültigkeit haben, wenn das Permeat mit dem Polymer nicht in Wechselwirkung tritt. Temperaturabhängige Werte für die Wasserdampfpermeation unterschiedlicher Polymerklassen werden in Abb. 2.8 gezeigt.



**Abb. 2.7:** Temperaturabhängiger Verlauf der Permeation durch eine 12 μm PET Folie (Menges, 2002).



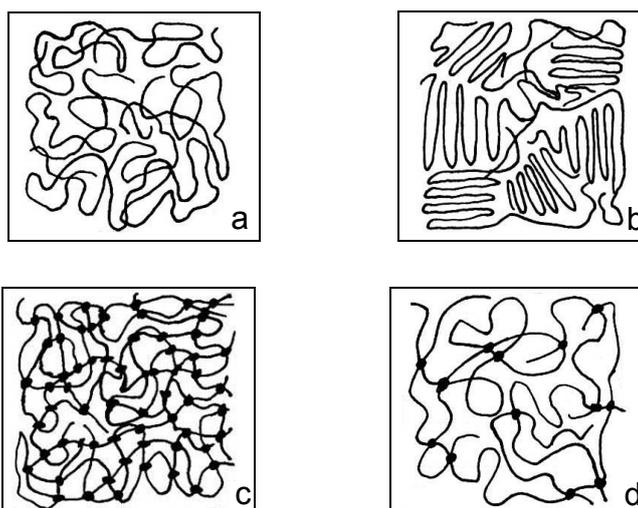
**Abb. 2.8:** Arrheniusauftragung des Wasserdampfpermeationskoeffizienten nach Polymerklassen (Menges, 2002).

## 2.2 Einflussfaktoren auf die Permeation

Auf die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Permeation wurde in den vorherigen Kapiteln bereits ausführlich Bezug genommen. Die Permeation hängt von einer Reihe weiterer konstitutioneller und morphologischer Faktoren ab (König, 1977). Dabei können diese Parameter die Permeation über den Löslichkeits- oder Diffusionskoeffizienten beeinflussen (Retting et al., 1991). Einige dieser Einflussparameter werden in diesem Kapitel diskutiert.

Grundlegend werden die Permeationseigenschaften unterschiedlicher Polymergruppen wesentlich von der inneren Struktur und der Morphologie beeinflusst. Hierbei werden nach ihrer molekularen Struktur Thermoplaste (amorph bzw. teilkristallin), Elastomere und Duromere unterschieden.

Der grundlegende Unterschied zwischen Duromeren bzw. Elastomeren und Thermoplasten ist die Vernetzung. Duromere sind engmaschig (gezeigt in Abb. 2.9 c), Elastomere sind weitmaschig (Abb. 2.9 d) vernetzt. Diese Vernetzung beeinflusst die Permeationseigenschaften enorm. Teilkristalline Thermoplaste setzen sich, neben amorphen Bereichen (Abb. 2.9 a), zu einem bestimmten Teil aus kristallinen Bereichen (Abb. 2.9 b) zusammen. Diese kristallinen Bereiche haben eine große Bedeutung für die Permeationseigenschaften.



**Abb. 2.9:** Einteilung der Polymere nach molekularer Struktur; a – amorpher Thermoplast, b – teilkristalliner Thermoplast, c – Duroplast (engmaschig vernetzt), d – Elastomere (weitmaschig vernetzt) (nach Menges, 2002).

## 2.2.1 Werkstoffklassen

### Thermoplaste

Beim verarbeitungsbedingten raschen Abkühlen der Polymerschmelze können sich aus der ungeordneten Schmelze relativ große Hohlräume ausbilden, die die Permeationskoeffizienten erhöhen können. Kristalline Bereiche haben einen großen Einfluss auf die Permeation.

Theoretisch ist für vollkristalline Polymere die Löslichkeit und damit auch die Permeation nahezu Null (Van Krevelen, 1990). Für teilkristalline Thermoplaste hängt dies wie schon erwähnt vom Kristallinitätsgrad ab. Kristalline Bereiche besitzen einen höheren Ordnungsgrad als amorphe. Folgende Gleichung (2.16) beschreibt den Zusammenhang zwischen der Löslichkeit und der Kristallinität und ist für viele Gase gültig (Michaels et al., 1961).

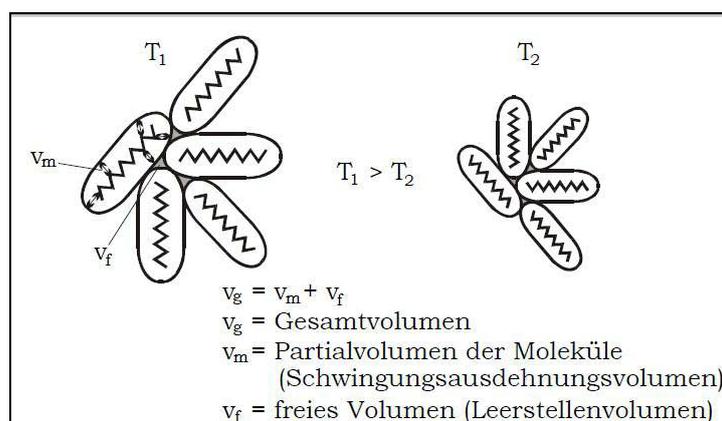
$$S \approx S_a \cdot (1 - x_c) \quad (2.16)$$

Hier steht  $x_c$  für den Kristallinitätsgrad und  $S_a$  für den Löslichkeitskoeffizient im amorphen Zustand. Das heißt, ein Gas löst sich im Polymer nur in der amorphen Phase. Neben diesem ersten permeationsmindernden Faktor, gilt für den Diffusionskoeffizienten Ähnliches. Die Gasmoleküle des Permeates können die kristallinen Bereiche nicht durchdringen – diese wirken theoretisch impermeabel, vergleichbar mit Metallen. Somit müssen sich die Moleküle andere Bahnen um die kristallinen Bereiche suchen, weshalb längere Diffusionswege entstehen. Das heißt auch, dass die Permeation nur in den amorphen Bereichen stattfindet, solange in den kristallinen Bereichen keine Fehlstellen vorhanden sind.

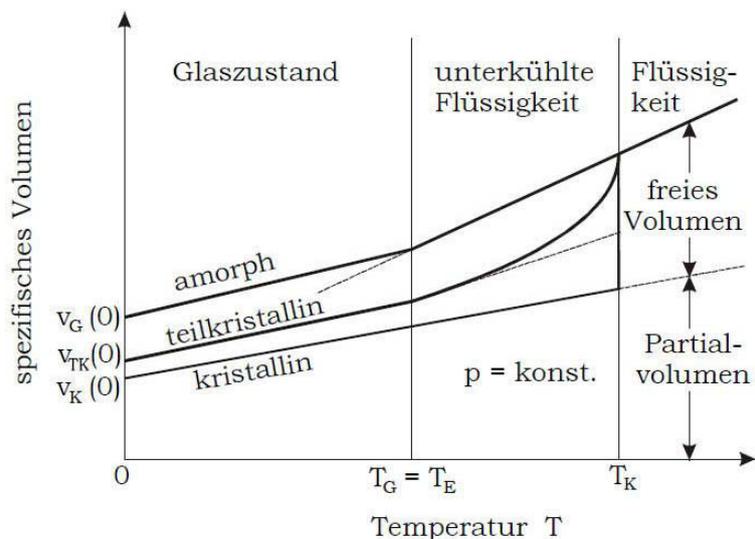
$$D = \frac{D_a}{\tau \cdot \beta} \quad (2.17)$$

In Gleichung (2.17) steht  $D_a$  für den Diffusionskoeffizienten der amorphen Phase und  $\tau$  stellt den geometrischen Anpassungsfaktor dar. Dieser steht z.B. für längere Diffusionswege. Die zunehmende Unbeweglichkeit der Polymerketten wird mit  $\beta$  beschrieben. Beide Parameter müssen experimentell bestimmt werden.

Allgemein kann gesagt werden, dass eine zunehmende Kristallinität zu niedrigeren Permeationskoeffizienten führt. Die Dichte des Polymers geht mit steigendem Kristallinitätsgrad einher. In Abb. 2.12 wird dieser Zusammenhang dargestellt. Der lineare Verlauf der Kurven ist darauf zurückzuführen, dass die Aktivierungsenergie konstant ist. Man kann erkennen, wie die Permeationskoeffizienten bei steigender Dichte bzw. steigendem Kristallinitätsgrad sinken. So fällt zum Beispiel der Stickstoffpermeationskoeffizient von Polyethylen um den Faktor acht bei einer Erhöhung der Dichte von  $0.932 \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$  auf  $0.96 \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$  bei Raumtemperatur, wie Abb. 2.12 zeigt. Weiteres ist auffällig, dass die Kurven parallel sind, woraus geschlossen werden kann, dass die Kristallinität vor allem die temperaturunabhängigen Bereiche der Permeation beeinflusst (Menges, 2002; Van Krevelen, 1990). Neben dem konstanten Partialvolumen der Moleküle umfasst das Volumen einer Schmelze  $v_g$  auch noch das Schwingungsausdehnungsvolumen  $v_m$  und das Leerstellenvolumen  $v_f$ . Beide nehmen mit der Temperatur ab, jedoch friert bei der Glasübergangstemperatur das Leerstellenvolumen ein. In Abb. 2.11 wird dieser Zusammenhang dargestellt. Das Leerstellenvolumen („freies Volumen“) ist hauptverantwortlich für die Permeation. Bei rascher Abkühlung ist der glasartige Zustand nicht im Gleichgewicht, dadurch entsteht ein Überschuss an Leerstellen. Die Abb. 2.10 zeigt schematisch die spezifischen Volumina der Thermoplaste.

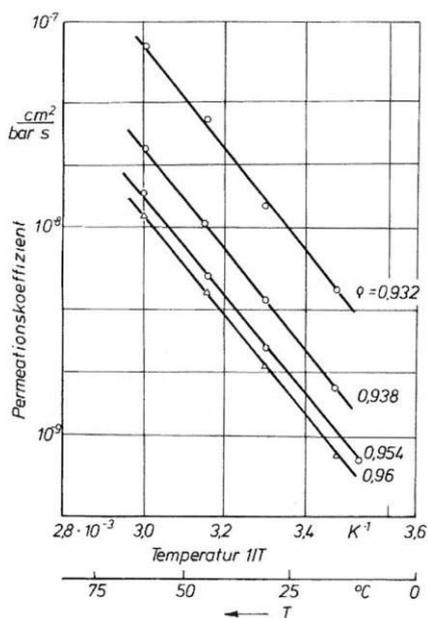


**Abb. 2.10:** Schematische Darstellung der spezifischen Volumina bei Thermoplasten (Menges, 2002).



**Abb. 2.11:** pvT-Diagramm für amorphe, teilkristalline und kristalline Thermoplaste (Retting, 1991).

Da die Größenordnung des freien Volumens zwischen den verschlängten Polymerketten im molekularen Bereich ist, kann man es nicht direkt betrachten (Duncan, 2005). Durch Kettenbewegungen können Poren geöffnet und geschlossen werden, was wiederum Möglichkeiten für Diffusionssprünge öffnet bzw. schließt.



**Abb. 2.12:** Stickstoffpermeation durch PE-Folien unterschiedlicher Dichte in Abhängigkeit der Temperatur (Menges, 2002).

Die Absorption und Diffusion von Molekülen hängt direkt mit dem freien Volumen zusammen. Umso größer der Anteil des freien Volumens ist, desto höher ist das Fassungsvermögen des Polymers und desto stärker steigt die Mobilität der Moleküle in der Polymermatrix. Das freie Volumen hängt wiederum von der Dichte und dem physikalischen Zustand des Polymers ab. Folglich kann es durch Tempern verringert werden.

### **Duromere**

Bei Duromeren ist, im Gegensatz zu Elastomeren, die Vernetzung engmaschig. Durch die vielen Vernetzungspunkte ergeben sich bei Duroplasten geringere Permeationskoeffizienten, diese hängen jedoch stark von der Art und der Menge der Füllstoffe ab. Einerseits wird die Permeation durch die Permeationseigenschaften der Füllstoffe stark beeinflusst, andererseits durch die intrinsischen Eigenschaften der Füllstoffe und deren Ausbildung zur Duromermatrix (Menges, 2002).

### **Elastomere**

Bei der Durchlässigkeit von Elastomeren spielen zwei Hauptfaktoren eine entscheidende Rolle. Die richtige Auswahl des Kautschuks und der Additive / Füllstoffe. Weiteres kann die Kettenbeweglichkeit und das freie Volumen durch einen höheren Vernetzungsgrad bzw. eine höhere Vernetzungsdichte verringert werden, was wiederum zu niedrigeren Permeationskoeffizienten führt (Yang, 2008).

## **2.2.2 Permeent**

### **Moleküldurchmesser**

Kleinere Moleküle können sich durch engere Bahnen „zwängen“ und können daher leichter durch das Polymer diffundieren. Somit kann angenommen werden, dass kleinere Moleküle stärker durch einen Kunststoff permeieren als größere. Der dominierende Parameter im Diffusionsprozess ist die Aktivierungsenergie  $E_D$ . Sie beschreibt jene Energie, die notwendig ist, damit ein gelöstes Molekül von einem „Loch“ zum anderen springen kann.

Für die Diffusion größerer Moleküle sind daher größere Löcher notwendig. Somit ist auch die Aktivierungsenergie der Diffusion größerer Moleküle höher und dadurch die Diffusion geringer. Van Krevelen geht näher auf die Beziehung zwischen der Aktivierungsenergie und dem Moleküldurchmesser ein (Van Krevelen, 2003).

### **Polarität**

Wechselwirkungen zwischen Polymer und Permeat werden durch polare Gruppen bestimmt. Die Polarität beeinflusst direkt die Löslichkeit und damit auch die Permeationseigenschaften. Polymere mit polaren Gruppen (z.B. PET) weisen eine gute Barrierewirkung gegenüber den unpolaren Gasen Sauerstoff und Stickstoff auf. Umgekehrt lösen sich diese unpolaren Gase gut in unpolare Polymeren, wie PE oder PP, was wiederum zu einem höheren Permeationskoeffizienten führt (Müller, 2003).

In polaren Polymermatrizen kann der Diffusionskoeffizient polarer organischer Moleküle mit der Konzentration der absorbierten Moleküle steigen. Dem liegen Strukturveränderungsvorgänge der Polymerketten zu Grunde, wie Quellung, Crazing und teilweise Lösen des Permeates (Crank, 1968).

### **Permeationsparameter unterschiedlicher Gase im Vergleich**

Es wurde in der Literatur gezeigt, dass einfache Zusammenhänge zwischen den Permeationsparametern von einerseits unterschiedlichen Gasen durch zwei Polymere oder zwischen zwei Gasen durch unterschiedliche Polymere bestehen (Frisch, 1963; Rodgers, 1956; Stannett und Szwarc, 1955). Nach Van Krevelen (1990) können die Permeationsparameter einfacher Gase mit simplen Umrechnungsfaktoren abgeschätzt werden. Tabelle 2.1 zeigt dies für Stickstoff als Standardgas.

Aus Tabelle 2.1 ist der Zusammenhang zwischen dem Permeations-, Diffusions- und Löslichkeitsparameter  $P = D \cdot S$  ersichtlich. Zum Beispiel ergibt sich für Kohlenmonoxid ein Permeationskoeffizient von 1.2, was dem Produkt der Diffusionskoeffizienten (1.1) und des Sorptionskoeffizienten (1.1) entspricht. Es ist aber unabdinglich darauf zu achten, ob und inwieweit Wechselwirkungen

zwischen dem Gas und dem Polymer bestehen. Mit Hilfe dieser Tabelle können dennoch erste Abschätzungen der Permeationskoeffizienten der unterschiedlichen Gase im Vergleich zu Stickstoff getroffen werden.

**Tabelle 2.1:** Permeations-Umrechnungsfaktoren für unterschiedliche Gase im Bezug zu Stickstoff (Van Krevelen, 1990).

Gas	P	D	S
N <sub>2</sub> (=1)	1	1	1
CO	1.2	1.1	1.1
CH <sub>4</sub>	3.4	0.7	4.9
O <sub>2</sub>	3.8	1.7	2.2
He	15	60	0.25
H <sub>2</sub>	22.4	30	0.75
CO <sub>2</sub>	24	1	24
H <sub>2</sub> O	(550)	5	-

### 2.2.3 Materialaufbau

#### Porosität und Fehlstellen

Im Gegensatz zum Leerstellenvolumen sind Poren und Fehlstellen im Polymer permanent vorhanden und nicht von Kettenbewegungen abhängig. Auch ist ihre Größenordnung nicht im molekularen Bereich, sondern höher.

Bei intakten Getränkeverpackungen ist der Permeationsweg durch Poren auszuschließen und es kommt hier nur das Lösungs-Diffusions-Modell zum Tragen (Müller, 2003). Solche Fehlstellen und Poren können jedoch auch während der Anwendung entstehen können. Der Volumenanteil an Fehlstellen hängt stark vom Beanspruchungszustand ab. So führt hydrostatische Zugbelastung zu einem Öffnen, hingegen hydrostatische Druckbelastung zu einem Schließen der Fehlstellen. Poren wirken, wie das freie Volumen, indem sie Absorptionsplätze für

Moleküle anbieten. Sind diese Poren miteinander verbunden, so kann die Permeation um ein Vielfaches ansteigen.

### **Füllstoffe - Nanopartikel**

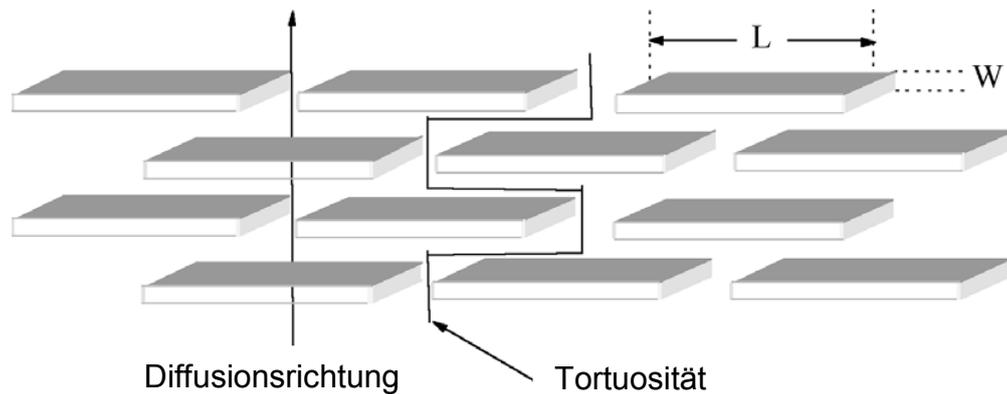
In fast allen technischen Kunststoffanwendungen werden Füllstoffe oder Fasern verwendet. Einerseits um Material- und/oder Verarbeitungseigenschaften zu verbessern (aktive Füllstoffe), andererseits um Kosteneinsparungen zu erzielen (inaktive Füllstoffe).

Um Barriereigenschaften einzustellen, werden dem Polymer Nanopartikel (Nanoteilchen) hinzugegeben. Nanopartikel bezeichnen einen Verbund von wenigen bis einigen tausend Atomen oder Molekülen, deren Größenordnung typischerweise bei 1 bis 100 Nanometern liegt. Die bekannteste Gruppe der Nanopartikel sind Schichtsilikate. Die Kristallstruktur der Silikate beruht auf einer Oktaederschicht aus Aluminium- oder Magnesiumhydroxiden, die zwischen zwei Tetraederschichten aus Silikonoxiden angeordnet sind (Choudalakis, 2009).

Die für den Massetransport zuständigen Mechanismen sind ähnlich jener in teilkristallinen Thermoplasten. In der Literatur werden Nanocomposites (Polymere gefüllt mit Nanopartikeln) als eine durchlässige Phase (die Polymermatrix), in der die undurchlässigen Nanopartikel dispergiert sind, beschrieben. Es besteht eine Analogie zu den amorphen und kristallinen Phasen der Thermoplaste.

Die Moleküle des Permeates müssen einen weiteren Weg gehen, wodurch die Diffusion erschwert wird. In Abb. 2.13 ist die Diffusionsrichtung und der längere Diffusionsweg der Moleküle dargestellt. Diese Verlängerung des Diffusionsweges wird mit dem Begriff Tortuosität (als Grad für die „Gewundenheit“ des Transportweges) beschrieben. Dieser Zusammenhang der Tortuosität ist in Gleichung (2.18) beschrieben.

$$\tau = \frac{l_{\text{eff}}}{l} \quad (2.18)$$



**Abb. 2.13:** Diffusionsrichtung und Tortuosität eines Permeates in einem Nanocomposite (schematisch) (Choudalakis, 2009).

Wobei hier  $\tau$  für die Tortuosität,  $l_{eff}$  für den effektiven Diffusionsweg, entlang dem sich ein permeierendes Molekül im Nanocomposite fortbewegen muss und  $l$  für die Dicke des Polymers steht. Gelegentlich wird die Tortuosität auch mit  $l_{eff}^2/l^2$  angegeben. Gleichung (2.19) zeigt die indirekte Proportionalität des Diffusionskoeffizienten zur Tortuosität.

$$D = \frac{D_0}{\tau} \quad (2.19)$$

Hier steht  $D_0$  für den Diffusionskoeffizienten des Polymers ohne Nanopartikel und  $D$  für den durch die Tortuosität beeinflussten.

Allgemein kann gesagt werden, dass drei Haupteinflussfaktoren auf die Permeationseigenschaften von Nanocomposites bestehen.

- Der Volumenanteil der Nanopartikel.
- Die Orientierung der Nanopartikel relativ zur Diffusionsrichtung.
- Der Formfaktor (aspect ratio) der Nanopartikel.

All diese Faktoren beeinträchtigen die Diffusion indem sie die Tortuosität erhöhen und dadurch wiederum die Diffusion verringern. Wird der Volumenanteil der Füllstoffe erhöht, so wird der Weg der Moleküle gewundener, zudem sinkt auch die Löslichkeit, da der Anteil der Polymermatrix reduziert wird. Bedingt durch den an sich geringen Füllstoffgehalt trägt die Löslichkeitsreduktion im Vergleich zur

Vergrößerung der Transportwege wenig zur Verbesserung der Permeationseigenschaften bei. Bei Choudalakis wird näher auf den Einfluss des Formfaktor und der Orientierung eingegangen. Auch wird dort die Verteilung der Nanopartikel und deren Interkalation (Einschiebung/Laminierung) und Exfoliation (Delaminierung) detailliert beschrieben (Choudalakis, 2009).

### **Dickeneinfluss – Permeation durch Verbunde**

Bei der Kombination mehrerer Schichten zu einem Verbund, kann das Lösungs-Diffusions-Modell sehr komplex werden. Dies hängt von der Menge und der Verteilung der Phasen ab, so ist es nicht unwesentlich, ob ein Verbund symmetrisch aufgebaut ist. Allein der Lösungsprozess wird von der Kontaktfläche stark beeinflusst, somit ist bei unsymmetrischen Verbunden darauf zu achten, welche Fläche (innen oder außen) mit dem Permeat in Berührung kommt.

Weitere Einflussfaktoren sind die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Schichten und die Verbindung der Phasengrenzen. Der Permeationskoeffizient  $P$  eines  $n$ -schichtigen Polymerverbundes kann nach Rodgers mit Hilfe zweier einfacher Gleichungen berechnet werden (Rodgers, 1985; Michaeli, 2006). Gleichung (2.17) beschreibt die Kombination zu einem Verbund, wenn die Schichten parallel angeordnet sind.

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^{i=n} \frac{l_i}{P_i} \quad (2.20)$$

Wobei  $l$  für die Gesamtdicke des Verbundes,  $l_i$  für die Dicke der  $i$ -ten Schicht und  $P_i$  für den Permeationskoeffizienten der  $i$ -ten Schicht steht. Die Struktur der Gleichung (2.17) zeigt Analogien zur Reihenschaltung von elektrischen bzw. thermischen Widerständen. Der kleinste Permeationskoeffizient beeinflusst den kombinierten Permeationskoeffizienten des Verbundes am stärksten. Ähnlich wie bei der Wärmedämmung, kann bei bekannten Permeationskoeffizienten die notwendige Schichtdicke von Hochbarrierekunststoffen errechnet werden.

Bei Rodgers wird noch näher auf diesen Zusammenhang eingegangen – unter anderem auf die Serienschaltung von Barrierschichten (Rodgers, 1985).

### 2.3 Barrierewerkstoffe

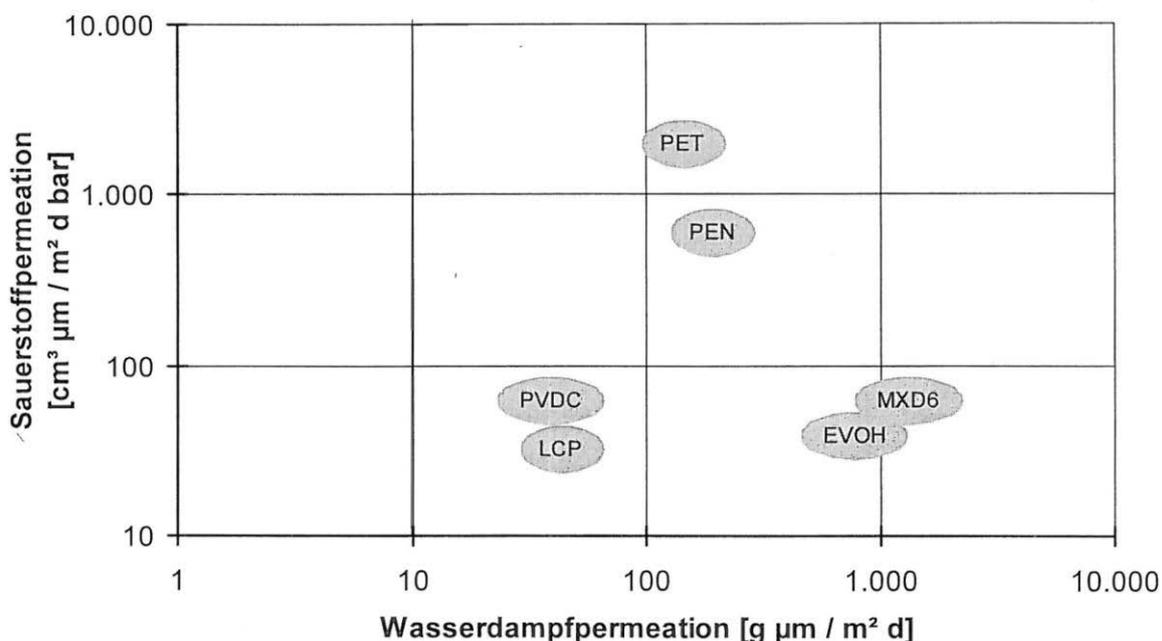
Es gibt eine Vielzahl von unterschiedlichen Anforderungen an Polymerwerkstoffe. Dazu zählen je nach Bedarf gute bzw. schlechte Barriereigenschaften. So kann Durchlässigkeit bei bestimmten Anwendungen gefordert, bei anderen wiederum absolut unerwünscht sein. Die Haupteinflussfaktoren von Barrierewerkstoffen ist einerseits die Auswahl des Polymers, andererseits der Herstellungsprozess.

Im Bereich der Basispolymere wurden in den letzten 20 Jahren keine nennenswerten Neuentwicklungen durchgeführt (Van Krevelen, 1990). Ferner wurden durch Modifikationen von bereits eingesetzten Polymeren Verbesserungen der Permeationseigenschaften erreicht, um einerseits die gewünschte Barrierewirkung zu erzielen oder andererseits eine wirtschaftliche Verarbeitbarkeit sicherzustellen. In Tabelle 2.2 wird eine Liste an ausgewählten Polymeren mit guten O<sub>2</sub>-Barriereigenschaften dargestellt. Zum Vergleich ist ein handelsübliches Polypropylen (PP) in die Tabelle inkludiert.

**Tabelle 2.2:** Auswahl an O<sub>2</sub>-Barriere-Polymeren (Kniedl, 2002).

<b>Material</b>	<b>Permeationskoeffizient</b> [10 <sup>13</sup> ·cm <sup>3</sup> ·cm <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup> ]
PP (Polypropylen)	1,7
PA6 (Polyamid 6)	28,5 · 10 <sup>-2</sup>
PAN (Polyacrylnitril)	15 · 10 <sup>-4</sup>
PVDC (Polyvinylidenchlorid)	38 · 10 <sup>-4</sup>
EVOH (Ethylenvinylalkohol)	3 – 5 · 10 <sup>-5</sup>

Zu den Barrierewerkstoffen zählen unter anderen flüssigkristalline Polymere (*liquid crystal polymers* - LCP), Ethylenvinyl-Alkohol (EVOH), Semiaromatisches Polyamid (PA-MXD6), Polyethylenphthalat (PEN) und Polyvinylidenchlorid (PVDC). Die Wasserdampf- und Sauerstoff-Permeationseigenschaften dieser Polymere wird in Abb. 2.14 gezeigt.



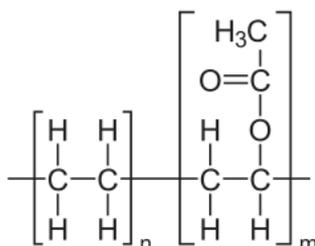
**Abb. 2.14:** Sauerstoff- und Wasserdampfpermeationswerte von Barrierepolymerklassen (Herstellerangaben; Michaeli, 2006).

Die chemische Struktur und die Materialeigenschaften dieser Polymere unterscheiden sich zwar zum Teil sehr stark untereinander, die Barrierewirkungen ist jedoch im Allgemeinen wesentlich besser, als die von Standardpolymeren, wie in Abb. 2.5 gezeigt wurde. In den nächsten Kapiteln wird auf diese und weitere Klassen detailliert eingegangen (Michaeli, 2006).

### 2.3.1 Thermoplaste

#### 2.3.1.1 Ethylenvinyl-Alkohol (EVOH)

Ethylen-Vinylalkohol ist ein statistisch zusammengesetztes Copolymer bestehend aus Ethylen und Vinylalkohol. Die Strukturformel von EVOH wird in Abb. 2.15 gezeigt.



**Abb. 2.15:** Strukturformel von Ethylen-Vinylalkohol.

Im Vergleich zu Ethylvinylacetat (EVA) basieren die EVOH Copolymere auf einem höheren Gehalt an Vinylacetat (VAC). Allgemein kann gesagt werden, dass Polymere, die mit einer regelmäßigen Struktur aufgebaut sind, kristallisieren. Statistisch aufgebaute Polymere hingegen verfestigen sich im Glaszustand ohne zu kristallisieren. EVOH vereint diese beiden Strukturen, sodass kristalline und amorphe Bereiche fein verteilt nebeneinander vorliegen. Diese Kombination ist der Grund für die einerseits flexiblen Eigenschaften und andererseits die gute Barrierewirkung der Folien.

Der Kristallinitätsgrad lässt sich über einen weiten Bereich einstellen – es kommen EVOH-Typen mit 27 bis 47 Mol-% Ethylenanteil zum Einsatz. Diese Typen unterscheiden sich in der Barrierewirkung, den mechanischen Eigenschaften und der Verarbeitbarkeit.

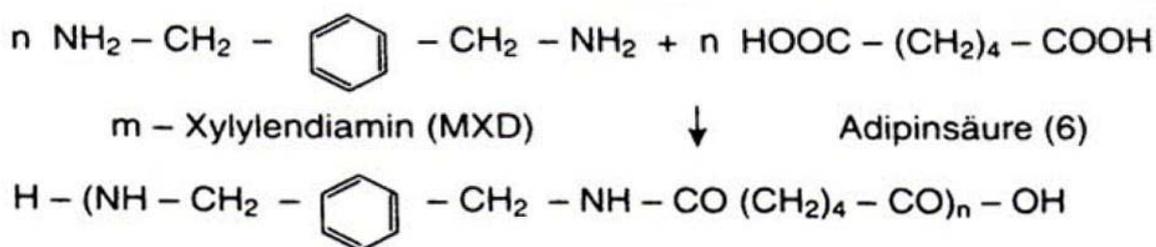
EVOH-Folien werden oft in Verbundfolien mit Polyethylen Low Density (PE-LD), Polypropylen (PP), Polyamid (PA) und Polyethylenterephthalat (PET) eingesetzt, wobei hier EVOH die Kernschicht bildet. Diese Verbundfolien weisen sehr gute Sperreigenschaften für Gase und Aromastoffe auf.

Ein Nachteil von EVOH ist, dass es hydrophil ist, die Durchlässigkeit hängt demnach von der Temperatur und der Feuchte ab. Zum Beispiel hat EVOH eine sehr gute O<sub>2</sub>-Barrierewirkung im trockenen Zustand, jedoch nimmt diese mit zunehmender relativer Feuchte um bis zu zwei Größenordnungen ab (Armstrong, 2002).

Dies macht klar, dass die Verwendung von EVOH als Barrierematerial nur in trockener Umgebung sinnvoll ist. Die Einsatztemperatur von EVOH reicht von -40°C bis +70°C (Domininghaus, 2008; Michaelis, 2006).

### **2.3.1.2 Semiaromatische Polyamide (MXD6)**

Polyamid MXD6 wird durch Polykondensation von m-Xylylendiamin und Adipinsäure gewonnen. Es ist ein teilkristallines Polyamid. Die Unterschiede zu PA6 bzw. PA66 zeigen sich in höheren Festigkeitswerten, einer höheren Glasübergangstemperatur, geringerer Wasserabsorption und in den guten Gasbarriereigenschaften. Der Aufbau von PA MXD6 wird in Abb. 2.16 gezeigt.



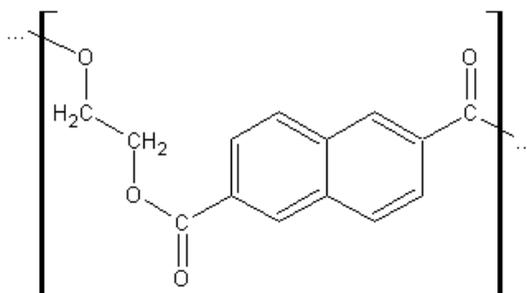
**Abb. 2.16:** Herstellung und Strukturformel von Polyamid MXD6 (Becker, 1998).

Im Gegensatz zu konventionellem PA kann MXD6 mit allen konventionellen Verfahren verarbeitet werden. Dies beruht auf der hohen thermischen Stabilität über einen weiten Temperaturbereich. Für die Verpackungsindustrie ist PA-MXD6 deshalb relevant, da das günstige Kristallisationsverhalten es ermöglicht, transparente Folien zu erzeugen.

Jedoch wirkt auch dieses Polyamid sehr hydrophil und zeigt gerade bei der Wasserdampfbarriere im Vergleich zu anderen Barrierewerkstoffen keine guten Werte. Die Sauerstoffbarrierewirkung ist jedoch relativ unabhängig vom Feuchtigkeitsgrad (Michaelis, 2006).

### 2.3.1.3 Polyethylenaphthalat (PEN)

Polyethylenaphthalat (PEN) kann, wie Polyethylenterephthalat (PET) durch rasche Abkühlung bei der Verarbeitung weitgehend amorph hergestellt werden, wodurch die Anforderung der Verpackungsindustrie nach Transparenz erfüllt werden kann. Im Vergleich zu PET besitzt PEN eine höhere Gasbarriere, höhere Temperaturbeständigkeit, höhere Festigkeit und höhere UV-Absorption. Die chemische Struktur von PEN wird in Abb. 2.17 gezeigt.

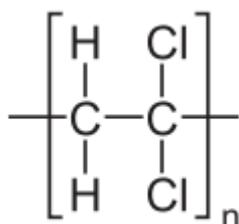


**Abb. 2.17:** Strukturformel von Polyethylenaphthalat.

Verantwortlich für die verbesserten Eigenschaften von PEN gegenüber PET, ist der doppelte Naphthalring in der Monomerstruktur von PEN. Jedoch macht der hohe Preis von PEN (ungefähr sechs Mal so hoch wie PET) nur einen Einsatz in Nischenprodukten sinnvoll. Durch Compoundierung oder Copolymerisation dieser zwei Homopolymere können die Eigenschaften gezielt eingestellt werden (Michaelis, 2006; Van Willige, 2002).

#### 2.3.1.4 Polyvinylidenchlorid (PVDC)

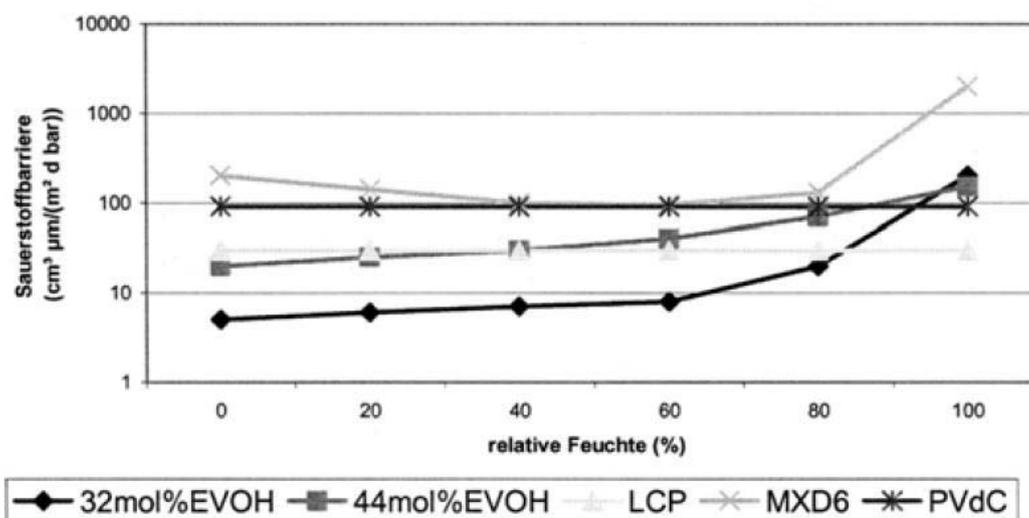
Polyvinylidenchlorid wird aus Vinylidendichlorid (1,1-Dichlorethen) analog dem PVC gebildet. Meist wird das Homopolymer jedoch zur Herstellung von Co- bzw. Terpolymeren weiterverwendet. Dadurch werden die Eigenschaften, wie etwa gute Sperrwirkung, angepasst. In Abb. 2.18 wird die Strukturformel von PVDC dargestellt.



**Abb. 2.18:** Strukturformel von Polyvinylidenchlorid.

PVDC weist sehr gute Barriereigenschaften gegen Wasserdampf und Sauerstoff auf – vergleichbar mit flüssigkristallinen Polymeren. Die O<sub>2</sub>-Sperrwirkung ist unabhängig von der relativen Feuchte des Materials. Neben Extrusionsgraden ist PVDC auch als Pulver bzw. Dispersion erhältlich, womit sich mit Folienbeschichtungen neue Einsatzgebiete für den Kunststoff eröffnen. Größter Nachteil von PVDC ist die bei der Entsorgung durch Verbrennung entstehende Salzsäure.

In der folgenden Abb. 2.19 sind die Sauerstoffpermeationskoeffizienten der eben beschriebenen Polymere EVOH, LCP, PA MXD6 und PVDC in Abhängigkeit der relativen Feuchte illustriert.



**Abb. 2.19:** Barrierewirkung unterschiedlicher Polymere in Abhängigkeit der relativen Feuchte (Binkowski, 2006).

Man kann in Abb. 2.19 erkennen, dass die  $O_2$ -Permeationskoeffizienten für PVDC auch bei steigender relativer Feuchte konstant bleiben, wogegen sie z.B. für EVOH stark ansteigen (Michaelis, 2002; Dominghaus, 2008).

### 2.3.2 Flüssig-kristalline Polymere (LCP)

Flüssigkristalline Kunststoffe (LCP) bestehen aus mehreren miteinander verbundenen Aromatenringen (steife Kettensegmente), welche durch aliphatische Segmente verbunden sind. Damit ein Polymer flüssigkristalline Eigenschaften besitzen kann, müssen Mesogene im Polymer vorhanden sein. Diese können sich sowohl in der Hauptkette als auch in Seitenketten befinden. Obwohl diese Kunststoffe in der Schmelze eine hohe Ordnung aufweisen, sind sie noch schmelzbar und werden daher als thermotrope Flüssigkristalle bezeichnet. Die Molekülstäbchen orientieren sich beim Fließen in die Flussrichtung - vergleichbar mit Baumstämmen in einem strömenden Fluss. Durch gegenseitige Behinderung wird eine Relaxation praktisch ausgeschlossen und der Orientierungszustand eingefroren. Dies ist auch der Grund, warum Bauteile aus LCPs in der Orientierungsrichtung besonders hohe Modulwerte, transversal jedoch geringe Werte besitzen (Menges, 2002).

Diese innere chemische Struktur bewirkt auch die guten Permeationseigenschaften gegenüber Sauerstoff- und Wasserdampf (Römer,

1993). Die  $O_2$ -Barrierewirkung ist eine der höchsten der hier vorgestellten Polymere, dies gilt besonders bei großer relativer Feuchte (Michaelis, 2006).

Um die uniaxiale Orientierung der Moleküle zu erreichen, sind besonders aufwändige Blaswerkzeuge, nämlich gegenläufig rotierende Werkzeuge zu verwenden. Auf dieses Problem wird hier nicht näher eingegangen. Zu erwähnen sei jedoch noch, dass LCPs wegen ihres hohen Preises oft nur beschränkt (wirtschaftlich sinnvoll) einsetzbar sind. Dies kann jedoch durch den geringeren Materialeinsatz ausgeglichen werden. Ein weiterer Nachteil von LCPs ist die geringe Transparenz, diese spielt besonders bei Verpackungsfolien eine große Rolle (Michaelis, 2006; Ramathal, 2003).

### **2.3.3 Elastomere und Duromere**

Die chemischen Vernetzungsstellen in Elastomeren (Gummi) bewirken, dass mechanische Verformungen in weiterem Maße elastisch zurückgestellt werden. Die Vernetzungspunkte sind jedoch weitmaschig – dies ist der morphologische Unterschied zu Duromeren, sodass durch die genügend großen Zwischenräume Permeation von Fremdmolekülen möglich ist (Menges, 2002).

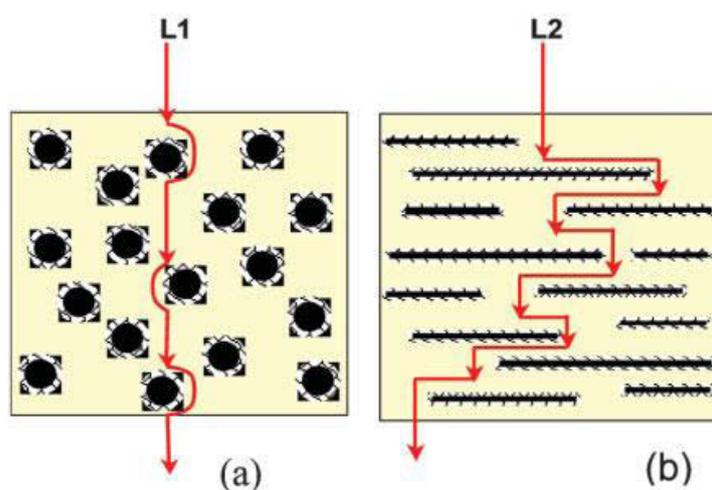
Folgende Tabelle 2.3 soll einen groben Überblick über die relativen Permeationskoeffizienten einiger Gase durch unterschiedliche Elastomere geben. Generell ist es wichtig bei solchen „Überblickstabellen“ immer darauf zu achten, unter welchen Testbedingungen die Daten aufgenommen wurden.

Tabelle 2.3 soll dazu dienen, erste Trends abzulesen. Für genauere Daten muss näher ins Detail gegangen werden. Mit Hilfe des entsprechenden Kautschukes kann die Löslichkeit auf ein Minimum reduziert werden, was zu geringer Permeabilität führt. Bei Elastomeren und Duromeren spielen Additive eine große Rolle. In Bezug auf die Permeationseigenschaften wirken Füllstoffe ähnlich wie bei Thermoplasten, indem sie den Diffusionsweg verlängern.

**Tabelle 2.3:** Relative Permeabilitäten von unterschiedlichen Elastomeren zu Gasen (Massey, 2003).

Polymer	IIR	SBR	EPDM	NR	NBR	CR
	Isobutyl- rubber	Styrolbutadien- rubber	Ethylenpropylendien-	Nitril- rubber	Nitrilbutadien- rubber	Chloropren- rubber
H <sub>2</sub>	7	-	-	-	12	13
He	8	13	21	-	10	-
N <sub>2</sub>	0.3	1.7	5	9	0.6	1.2
O <sub>2</sub>	1	-	-	23	2	4
CO <sub>2</sub>	5	-	-	150	18	26
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	14	-	-	170	-	-
H <sub>2</sub> O	100	-	450	2000	-	900

In Kapitel 2.2.3 wurde auf Nanopartikel als Füllstoffe bereits Bezug genommen. Bei Füllstoffen in Elastomeren hängt die Tortuosität ebenso von der Form und Anzahl der Füllpartikel ab, wie in Abb. 2.20 gezeigt wird.



**Abb. 2.20:** Schematische Darstellung des Einflusses der Morphologie von Füllstoffen auf den Diffusionsweg in Elastomeren (Yang, 2008).

Der Einfluss der Form eines Füllstoffs ist zu erkennen. In Abb. 2.20 b) weisen die

Füllpartikel eine günstigere Form auf, als in Abb. 2.20 a), sodass sich der Diffusionsweg von L1 auf L2 erhöht (Yang, 2008).

## 2.4 Messung von Permeationsgrößen

Es existiert eine Fülle von Messverfahren zur Bestimmung der Permeationsgrößen. Diese Verfahren sind im Einzelnen an die Abmessungen der Testkörper (Kunststoffrohre, -flaschen, -folien etc.) angepasst. Bei diesen Methoden werden Volumenströme, Gasdruckdifferenzen oder Massendifferenzen messtechnisch erfasst. Sorptions- und Diffusionsvorgänge werden bei einigen Verfahren auch getrennt betrachtet um anschließend Rückschlüsse auf die Permeationskoeffizienten zu ziehen. So genannte Trägergasverfahren eignen sich besonders für die Untersuchung von Materialien mit sehr geringen Permeationskoeffizienten.

Ein weiterer Aspekt der unterschiedlichen Messprinzipien ist die Detektion des permeierenden Mediums. Diese führt von banalen Messungen der Masseverluste bis hin zu komplexen optochemischen Verfahren. Unter anderem kommen photoakustische Detektoren zum Einsatz. In weiterer Folge können mit nachgeschalteten Gaschromatographen auch mehrere Permeate gleichzeitig detektiert werden.

Generell kann gesagt werden, dass bei allen Permeationsmessungen die Umgebungsbedingungen einen großen Einfluss haben. Wie schon erwähnt, spielen Druck, Temperatur und Konzentration des Permeates eine große Rolle.

Die Normen DIN 53122, ASTM E 96 und ISO R 1195 beschreiben die Erfassung von Permeationsgrößen für Wasserdampf. Für die Messung von Gasdurchlässigkeiten sind die Normen DIN 55380 1-4, ASTM D 1434 und ISO 2556 grundlegend. Diese sind detailliert bei Duncan (2005) beschrieben.

Grundsätzlich unterliegen alle Permeationsmethoden dem gleichen Prinzip. Eine Seite der Materialprobe ist dem permeierenden Gas oder Dampf exponiert („feeding side“ – Einspeisungsseite). Dies kann statisch oder mit einem kontinuierlichen Massestrom des Gases realisiert werden. An der anderen Seite

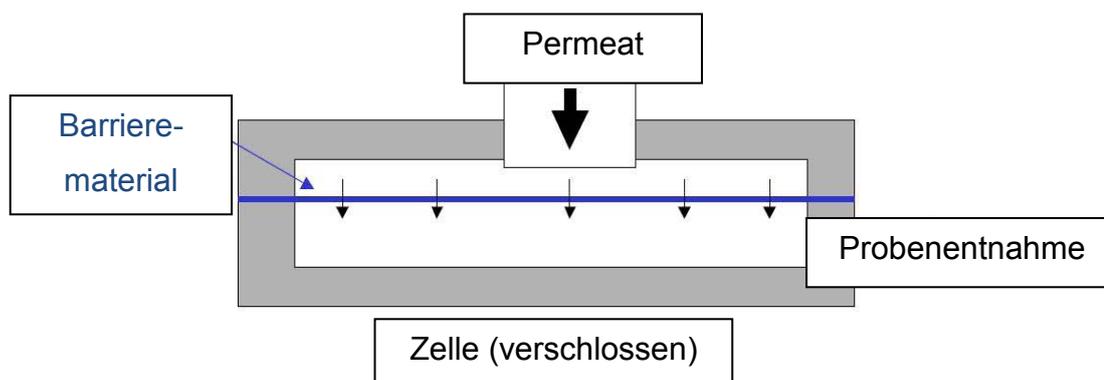
wird das permeierende Gas detektiert. Dieses durchgedrungene Gas kann über ein Trägergas abgeführt und später an einem anderen Ort analysiert werden.

Menges beschreibt auch eine Methode um die Löslichkeit von Gasen an Polymeren direkt zu messen. Diese Methode ist jedoch etwas ungenau aufgrund der geringen relativen Gewichtszunahme (Menges, 2002).

Einen sehr guten Überblick über die unterschiedlichen Methoden findet man bei Duncan (Duncan, 2005). In den folgenden Kapiteln wird auf zwei unterschiedliche Verfahren näher eingegangen: Das quasiisostatische Messverfahren und das Trägergasverfahren.

#### 2.4.1 Quasiisostatisches Messverfahren

Die Quasiisostatische (QISO) Methode beruht darauf, dass die Permeation durch eine Probe mittels variierenden Konzentrationsdifferenzen bestimmt wird. Das Permeat fließt kontinuierlich durch die eine Seite der Messzelle. An der anderen Seite der Zelle wird die akkumulierte Menge detektiert und physikalisch oder chemisch analysiert. Eine Prinzipskizze dieser Methode ist in Abb. 2.21 wiedergegeben.



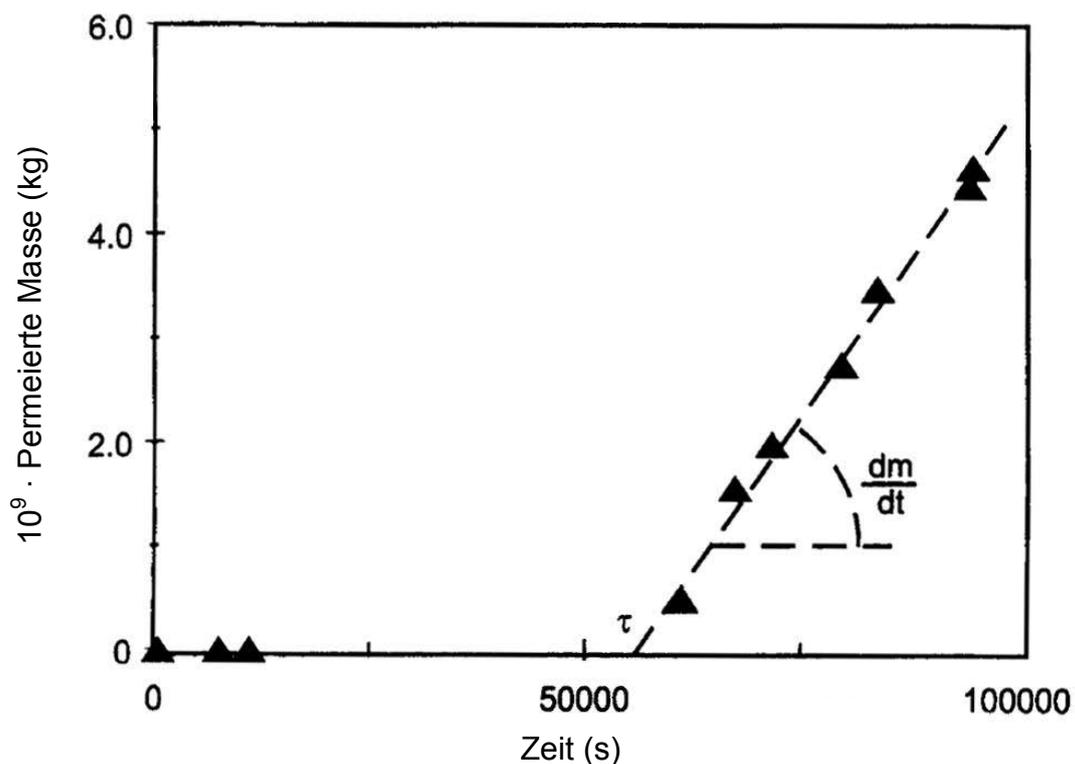
**Abb. 2.21:** Schematischer Aufbau einer Quasiisostatischen Messzelle (Duncan, 2005).

Der Konzentrationsgradient fällt während des Tests. Nach hinreichender Testzeit wird sich ein Gleichgewichtszustand der Konzentrationen über- und unterhalb der Materialprobe einstellen. Bei dieser Methode wird die Masse des Permeates als Funktion der Zeit aufgetragen, wie Abb. 2.22 zeigt.

Nach einer bestimmten Zeit (Zeitverzögerung – „Time Lag“) beginnt die Masse des Permeates in der unteren Messhälfte zu steigen, bis die Massezunahme über der Zeit ( $dm/dt$ ) einen konstanten Wert erreicht. Der Permeationskoeffizient berechnet sich nach folgender Gleichung.

$$P = \frac{dm}{dt} \frac{L}{A \cdot \Delta c} \quad (2.21)$$

Hier steht  $\Delta c$  für den Konzentrationsgradienten. Mit der Zeitverzögerung (Gleichung (2.12)) und  $P = S \cdot D$  können der Diffusions- und Löslichkeitskoeffizient berechnet werden (Duncan, 2005; Gavara, 1996).

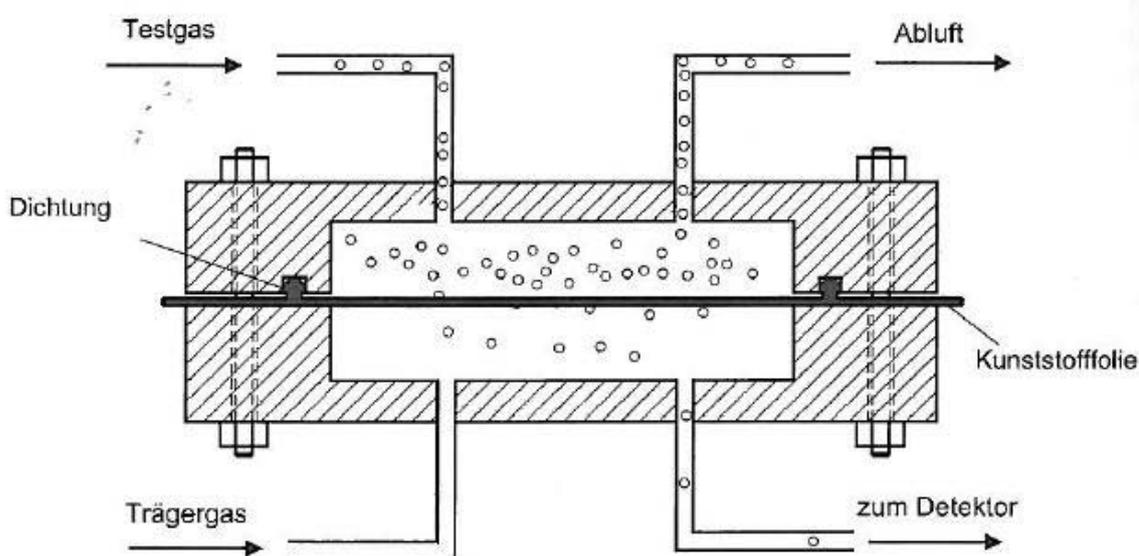


**Abb. 2.22:** Permeierte Masse aufgetragen als Funktion der Zeit für 1-hexanol/PP System (QISO Methode). Die Steigung ( $dm/dt$ ) bei Gleichgewichtszustand und die Zeitverzögerung ( $\tau$ ) sind gezeigt. (Gavara, 1996)

### 2.4.2 Isostatische Methode – Trägergasverfahren

Die zweite grundlegende Methode zur Messung der Permeation ist das Trägergasverfahren. Dieses Verfahren wird Isostatische Methode genannt. Hier variiert der Permeatfluss mit der Zeit und wird während des Experimentes aufgezeichnet. In Abb. 2.23 ist der Aufbau einer Trägergasmesszelle dargestellt.

Ähnlich wie bei der quasistationären Methode, steigt der Fluss nach einer gewissen Zeit an und erreicht ein konstantes Niveau. An diesem Plateau kann das Experiment gestoppt und der Permeationswert aufgenommen werden. Beispielhaft ist das System Hexanol/PP in Abb. 2.24 gezeigt.



**Abb. 2.23:** Messzelle für das Trägergasverfahren (Menges, 2002).

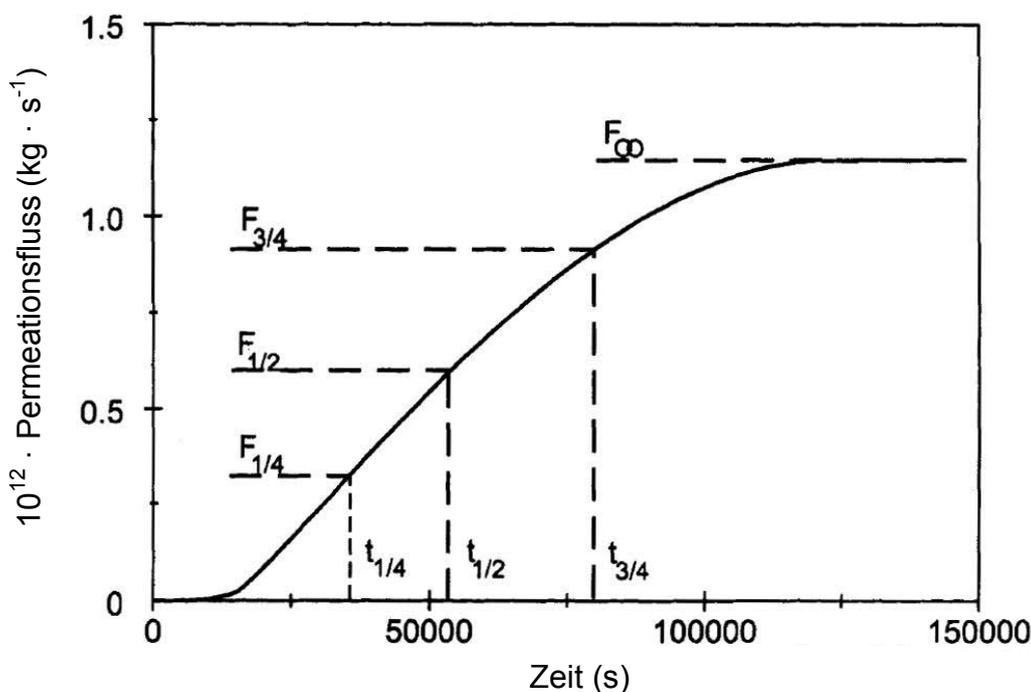
Daraus kann mit Gleichung (2.22) der Permeationskoeffizient berechnet werden.

$$P = \frac{F_{\infty} L}{A \cdot \Delta c} \quad (2.22)$$

Es ist zu sehen, dass die Gleichungen (2.21) und (2.22) identisch sind. Anstatt  $dm/dt$  steht  $F_{\infty}$  im stationären Fall. Gavara führt eine andere Berechnungsart des Diffusionskoeffizienten ein. Gleichung (2.23) beschreibt diese.

$$D = \frac{L^2}{7.205 \cdot t_{1/2}} \quad (2.23)$$

Hier steht  $t_{1/2}$  für die Zeit, bis der Permeationsfluss die Hälfte von  $F_\infty$  erreicht hat. Über  $P = D \cdot S$  kann wiederum der Löslichkeitskoeffizient  $S$  berechnet werden.



**Abb. 2.24:** Permeationsfluss aufgetragen als Funktion der Zeit für 1-hexanol/PP System mit der (ISO Methode). Die Flussrate im Gleichgewichtszustand ( $F_\infty$ ) und nach  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$ , und  $\frac{3}{4}$  von  $F_\infty$  sind mit den dazugehörigen Zeiten gekennzeichnet (Gavara, 1996).

### 2.4.3 Weitere Messverfahren

In der Literatur (u.A. Duncan, 2005) sind noch weitere Verfahren beschrieben, so bei. Wie schon weiter oben erwähnt, beruhen jedoch auch diese Verfahren auf einem der zwei beschriebenen Prinzipien (Quasiisostatisches bzw. Isostatisches Prinzip).

Eine weitere Art, Massetransport in Materialien zu untersuchen, sind Veränderungen der Materialeigenschaften mit fortlaufender Expositionszeit. Aus der zeitlichen und örtlichen Verteilung des Permeates können Rückschlüsse auf die Diffusionseigenschaften des Polymers gezogen werden. Die Konzentration des Permeates kann direkt (über spektroskopische Verfahren) oder indirekt (über

gravimetrische Messungen) bestimmt werden. Es wurden auch Methoden entwickelt, bei denen aus Änderungen in den physikalischen Eigenschaften des Polymers (u. A. mechanische oder optische Eigenschaften) Rückschlüsse auf die Permeation gezogen werden können (Duncan, 2005).

## **2.5 Aromatische Kohlenwasserstoffe (BTEX)**

Für die vorliegende Arbeit sind niedermolekulare Erdölbestandteile als Permeat relevant. Insbesondere wird auf aromatische Kohlenwasserstoffe fokussiert, die an dieser Stelle kurz vorgestellt werden.

BTEX (bzw. BTX) ist die Abkürzung für die aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol. Sie gehören zu der übergeordneten Gruppe der flüchtigen Kohlenwasserstoffe (*volatile organic compounds* – VOCs). Ohne Ethylbenzol ist die Kurzform BTX gebräuchlich. Für die Petrochemie sind BTEX von großer Bedeutung. Sie werden zum Beispiel Kraftstoffen beigemischt, um die Oktanzahl zu erhöhen (Yassaa, 2006). BTEX wirken toxisch, abhängig von Dauer und Grad der Exposition. Die Bestandteile werden nicht einzeln aufgeführt, sondern summarisch angegeben. Die Giftwirkung zeigt sich in Leber- und chronischen Nervenschäden. Benzol ist zusätzlich kanzerogen (Leukämie) (Badjagbo, 2009).

### 3 EXPERIMENTELLES

In diesem Kapitel wird auf die untersuchten Werkstoffe, sowie auf die verwendeten Charakterisierungsmethoden im Detail eingegangen. Neben Permeationsmessungen wurden außerdem Auslagerungsversuche in Toluol an ausgewählten Werkstoffen durchgeführt. Anschließend wurde der Einfluss des Toluols auf die Materialien mittels Masseaufnahme, Dynamischer Differenzkalorimetrie, Infrarotspektroskopie, Zugversuch und Dynamisch-mechanischer Analyse untersucht.

#### 3.1 Untersuchte Werkstoffe

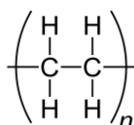
Die Werkstoffe wurden folgenden Gesichtspunkten ausgewählt:

- Niedrige Permeationskennwerte (laut Hersteller bzw. Literatur) und/oder
- als Rohrwerkstoff relevant.

Es wurden Permeationsmessungen an folgenden Materialien durchgeführt: High Density Polyethylene (HDPE), Polyamid 6 (PA6), Polyamid 6-12 (PA6-12), Polyamid 12 (PA12), Polyphenylensulfid (PPS), Ethylenvinylalkohol (EVOH), Ethylenchlortrifluorethylencopolymer (ECTFE), Polyetheretherketon (PEEK), Polybutylenterephthalat (PBT) und Polyvinylidenfluorid (PVDF). Permeat war Toluol, teilweise auch Benzol.

- **High Density Polyethylene (HDPE)**

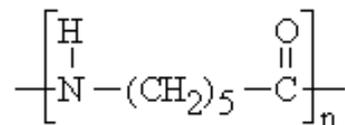
Die Folie aus **HDPE** wurde vom TCKT (Transfercenter für Kunststofftechnik GmbH, Wels, Ö) im Auftrag des ofi (Österreichischen Forschungsinstitut für Chemie und Technik, Wien, A) hergestellt. In Abb. 3.1 ist die Strukturformel von HDPE dargestellt.



**Abb. 3.1:** Strukturformel von HDPE.

- **Polyamide (PA)**

Die Polyamidfolien **PA6** wurden ebenfalls vom TCKT hergestellt. Das Granulat dafür stammt von der Firma PENTAC (PENTAC Polymer GmbH, Groß-Umstadt, D) und trägt den Handelsnamen „Pentamid BSKH Natur“. Die verwendete Chargennummer lautet 08069829. Die chemische Formel der Struktur von PA6 ist in Abb. 3.2 gezeigt.



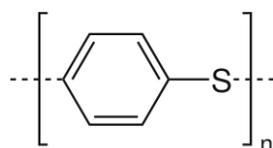
**Abb. 3.2:** Strukturformel von PA6.

Bei der **PA12** Folie handelt es sich um Vestamid L 2140, hergestellt von der Firma EVONIK (EVONIK DEGUSSA AG, Essen, D). PA12 besticht mit geringer Feuchtigkeitsaufnahme. PA12 eignet sich zur Herstellung von formen- und dimensionsstabilen Konstruktionsteilen, die auch in direktem Kontakt mit Wasser oder Chemikalien stehen können und bei tiefen Temperaturen Stoßbeanspruchungen widerstehen müssen.

Das **PA 6-12** namens Vestamid D 18 wurde ebenso, wie Vestamid L 2140, von der Firma EVONIK hergestellt.

- **Polyphenylensulfid (PPS)**

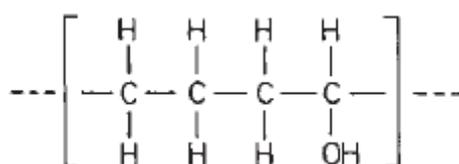
Die Handelsbeziehung des untersuchten Polyphenylensulfid lautet Fortron® FX4382T1. Es handelt sich bei diesem Material um ein schlagzähmodifiziertes PPS, welches von der Firma TICONA (Ticona GmbH, Kelsterbach, D) vertrieben wird. In Abb. 3.3 ist die chemische Struktur von **PPS** dargestellt.



**Abb. 3.3:** Strukturformel von PPS.

- **Ethylenvinylalkohol (EVOH)**

Das Ethylenvinylalkohol-Copolymer stammt von der Firma NAPIAG (Napiag Kunststoffverarbeitung GmbH, Zeltweg, A). Es handelt sich bei der hier untersuchten Folie um eine Verbundfolie von Polyethylen und EVOH mit 29 Mol-% Ethylengehalt. Je geringer der Ethylengehalt, desto bessere Sperreigenschaften weist die EVOH-Folie auf. Die Gesamtstärke der Folie betrug 100 µm, wobei die EVOH-Sperrschicht 8 µm stark war. Die Abb. 3.4 zeigt die Grundstruktur von EVOH.

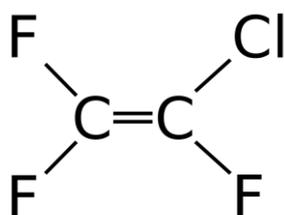


**Abb. 3.4:** Struktur eines Ethylen/Vinylalkohol-Copolymers.

Die Mehrschichtfolie wird im Weiteren schlicht mit „EVOH“ bezeichnet, da dieses Material die relevanten Permeationseigenschaften in sich trägt und damit es nicht zu Verwechslungen mit HDPE kommt.

- **Ethylenchlorotrifluorethylencopolymer (ECTFE)**

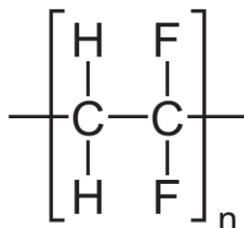
Das Ethylenchlorotrifluorethylencopolymer wurde von der Firma AGRU (Agru GmbH, Bad Hall, A) zur Verfügung gestellt. Abb. 3.5 zeigt die Strukturformel von ECTFE.



**Abb. 3.5:** Strukturformel von ECTFE.

- **Polyvinylidenfluorid (PVDF)**

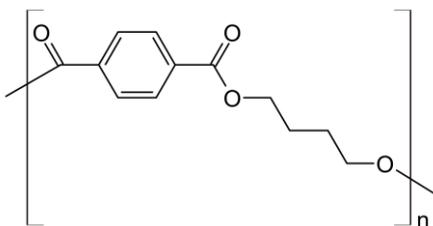
Die **PVDF**-Folien stammen ebenfalls von der Firma EVONIK. Es handelt sich dabei um einen teilkristallinen, thermoplastischen Fluorkunststoff, der den Handelsnamen Dyflor X7394 trägt. Folgende Abb. 3.6 zeigt die Struktur von PVDF.



**Abb. 3.6:** Strukturformel von PVDF.

- **Polybutylenterephthalat (PBT)**

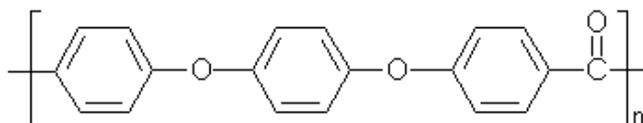
Bei Polybutylenterephthalat handelt es sich um Folien der Firma EVONIK. Es trägt den Handelsnamen Vestodur X 9406. In Abb. 3.7 ist die Strukturformel von PBT wiedergegeben.



**Abb. 3.7:** Strukturformel von PBT.

- **Polyetheretherketon (PEEK)**

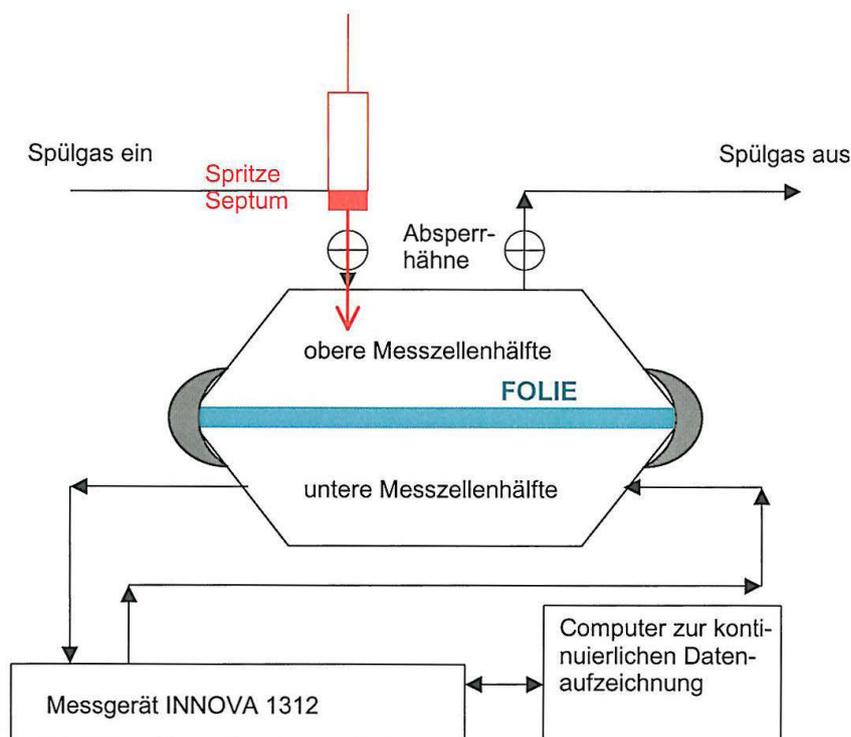
Die hier verwendeten Folien aus **PEEK** wurden von der Firma BIESTERFELD (Biesterfeld Interowa GmbH & Co KG, Wien, A) hergestellt. In Abb. 3.8 ist die Strukturformel von PEEK wiedergegeben.



**Abb. 3.8:** Strukturformel von PEEK.

### 3.2 Permeationsmessungen

Die Permeationsmessungen wurden an einer durch das ofi selbstentwickelten Messapparatur am ofi durchgeführt. Eine Prinzipskizze dieser Apparatur ist in Abb. 3.9 dargestellt.



**Abb. 3.9:** Skizze der Messapparatur für Permeationsmessungen an Folien (ofi, Wien, A).

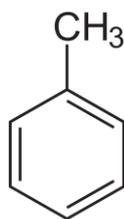
Die Apparatur ist vollständig aus Glas und Edelstahl gefertigt, um mögliche Verluste der Messsubstanz ausschließen und die genauen Permeationsraten erfassen zu können. Gemessen wurde bei unterschiedlichen Temperaturen ( $T = 23^{\circ}\text{C}$  bzw.  $T=50^{\circ}\text{C}$ ) und Atmosphärendruck. Die Menge der Messsubstanz betrug  $5\ \mu\text{l}$  bzw.  $20\ \mu\text{l}$  und wurde mit einer Mikroliterspritze über ein Septum und nachgeschaltetem Glasabsperrhahn in die oberer Messzelle eingebracht. Die Konzentration der Messsubstanz in der unteren Messzellenhälfte, folglich direkt nach der Permeation durch die Kunststoffolie, wurde kontinuierlich durch einen Photoakustik Multigasmonitor 1312 mit Kohlenwasserstoff-Filter 0987 der Firma INNOVA (Innova Air Tech Instruments, Ballerup, DEN) gemessen. Der

Multigasmonitor misst gleichzeitig die Konzentrationen von Sauerstoff und Kohlendioxid. Zur gleichen Zeit kann die Konzentration von Kohlenwasserstoffen (z. B. Ethanol, Toluol) gemessen werden.

Der Monitor mit analogen und digitalen Ausgängen wird zur Verarbeitung von Messdaten an einen Computer angeschlossen. Zur Messung der Kohlenwasserstoff- und Kohlendioxidkonzentrationen im Gas wird die Photoakustische Spektroskopie eingesetzt. Bei der Photoakustischen Spektroskopie wird einem Medium in schneller Folge Energie durch Lichtblitze zugeführt. Daraus resultiert ein ständiger Wechsel von Erhitzung und Abkühlung, welcher zu abwechselnder Ausdehnung und Kontraktion führt. Diese Vibrationen können als Schall detektiert werden.

### 3.3 Auslagerungsversuche in Toluol

Um den Einfluss des Permeationsmediums auf die materialspezifischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden im Zuge dieser Arbeit Auslagerungsversuche in Toluol durchgeführt. Toluol ist eine farblose, charakteristisch riechende, flüchtige Flüssigkeit, die in vielen ihrer Eigenschaften Benzol ähnelt. Toluol ist ein aromatischer Kohlenwasserstoff, häufig ersetzt es das giftige Benzol als Lösungsmittel. Die chemische Struktur wird in Abb. 3.10 gezeigt.



**Abb. 3.10:** Die Strukturformel von Toluol.

Ausgewählte Materialien wurden in Form von Folien mit 100 µm Dicke in mit unverdünntem Toluol gefüllten Glaskolben zwei Wochen lang bei Raumtemperatur ausgelagert. Der Versuchsaufbau der Auslagerung wird in Abb. 3.11 gezeigt.



**Abb. 3.11:** Versuchsaufbau der Auslagerungsversuche.

### 3.3.1 Masseaufnahme

Die Absorption von Flüssigkeiten in Polymeren kann durch Masseaufnahmemessungen nachgewiesen werden. Es wurden fünf Proben vollständig in Toluol eingelegt und die Massezunahme jeweils nach einer und zwei Wochen gemessen. Die Messung erfolgte einmal direkt nach der Entnahme aus den Glaszylindern und nach 15 Minuten Lagerung im Exsikkator. Die Masseveränderung wurde dokumentiert und der Mittelwert berechnet.

### 3.3.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Der Messung des Kristallisationsgrades, der Kristallisationstemperatur und der Schmelzenthalpie wurde an einer DSC der Type DSC822 (Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach, CH) durchgeführt. Die DSC Methode, genormt nach DIN 51005, beruht auf dem Prinzip, dass eine Probe des zu untersuchenden Materials und eine Referenzprobe gleichzeitig erhitzt (bzw. abgekühlt) werden. Die Proben wurden in Aluminiumtiegel des Typs Me-26763 mit einem Fassungsvermögen von 40  $\mu\text{l}$  eingewogen, als Referenz wurde ein leerer Tiegel verwendet. Der Temperaturmessbereich wurde wegen der unterschiedlichen Material zwischen  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  gewählt bzw. die Aufheiz-/Abkühlraten zwischen  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  und  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  variiert. Zu beachten ist, dass exotherme Vorgänge einen

Ausschlag nach oben, endotherme nach unten bewirken. Beim zweiten Aufheizen („Run 2“) wird die verarbeitungsbedingte Vorgeschichte des Materials ausgeblendet und es werden nur materialspezifische Eigenschaften bzw. Vorgänge erfasst. Es wurde einerseits in Luftumgebung und andererseits mit Stickstoff als Spühhilfs gas gemessen. Die Messungen wurden 1-fach reproduziert. Die Auswertung erfolgte über die zugehörige Software STARe, Version 8.10.

### **3.3.3 Infrarot Spektroskopie (IR)**

Der Nachweis von Toluol im Polymer wurde mittels Transmissionsmessungen am PerkinElmer Spectrum GX (PerkinElmer LAS (Deutschland) GmbH, Rodgau-Jügesheim, D) durchgeführt. Die Infrarotspektroskopie basiert auf der Absorption einzelner Frequenzen. Die Wechselwirkungen zwischen Molekülen und elektromagnetischer Strahlung finden im Infrarot-Wellenlängenbereich ( $4000 \cdot \text{cm}^{-1}$  bis  $400 \cdot \text{cm}^{-1}$ ) statt. Einzelne Moleküle und Molekülgruppen besitzen ihre Eigenfrequenz genau in diesen Bereichen und so werden diese durch die Infrarotstrahlen zu Resonanzschwingungen angeregt. Diese Rotations- und Schwingungsbewegungen führen zu Änderungen der Ladungsverteilung. Die dafür verbrauchte Energie führt zur Auslöschung der Frequenz im austretenden Strahl. Diese wird im Spektrum als „Bande“ bezeichnet. Die Bindungsstärken zwischen den Atomen beeinflussen stark die Molekülschwingung, ebenso hängt diese von den Massen der einzelnen Atome im Molekül ab. Somit besitzt jede Atomgruppe für sich charakteristische Absorptionsbanden bei einer bestimmten Frequenz bzw. Wellenzahl, was wiederum einen Art „Fingerabdruck“ des Materials wiedergibt (Menges, 2002). Die Ergebnisse wurden qualitativ ausgewertet, ob das Material Toluol aufgenommen hat.

### **3.3.4 Zugversuch**

Die Zugprüfung wurde an einer Zwick Z010 Allround Line (Zwick, Ulm, D) durchgeführt. Um mechanische Eigenschaften von Kunststoffen zu ermitteln, wurde der Zugversuch nach ISO 527 – Teil 3 verwendet. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 50 mm/min. Die Probekörper wurden als Streifen von 100 mm Länge und 15 mm Breite getestet. Die Veränderung der mechanischen Kennwerte aufgrund der Auslagerung in Toluol wurde betrachtet.

### 3.3.5 Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA)

Die Messungen der dynamisch-mechanischen Analyse erfolgten an einer DMA 861e (Mettler Toledo, Schwerzenbach, CH). Die zu untersuchenden Proben wurden während eines Aufheizens von 20 °C bis 160 °C. mit einer sinusförmigen Zugschwellbelastung (Wegamplitude 30 µm) beaufschlagt. Aus der dafür benötigten Kraft-Amplitude kann das temperaturabhängige Werkstoffverhalten im linearelastischen Deformationsbereich bestimmt werden. Im speziellen wurden Temperaturübergangsbereiche anhand der Maxima im Dämpfungs- bzw. Verlustmodulverlauf charakterisiert. Die wirksame Probengröße betrug 19.5 mm x 6 mm. Es wurden der komplexe Modul, der Speichermodul ( $E''$ ) und der Verlustmodul ( $E'''$ ), sowie der Verlustfaktor ( $\tan \delta$ ) in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Die Auswertung erfolgte mit der Software STARe, Version 8.10.

## 4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Permeationsmessungen und der Auslagerungsversuche in Toluol gezeigt und diskutiert. Bei den Materialuntersuchungen wird der Einfluss der Auslagerung in Toluol auf die unterschiedlichen Materialeigenschaften herausgestrichen.

Im Mittelpunkt der Überlegungen steht dabei immer die Frage, inwiefern flüchtigen organische Stoffe, am Beispiel von Toluol, die Materialeigenschaften und somit auch die Permeationseigenschaften beeinflussen. Auf die Permeationskennwerte der Kunststofffolien wird im Einzelnen in Kapitel 4.1 näher eingegangen. Schlussendlich wird in diesem Kapitel gezeigt, dass der Einfluss des Permeates auf das Polymer nicht von den Permeationskennwerten getrennt werden darf.

### 4.1 Permeationsmessungen an Folien

Ziel der Messungen war es, eine Screening Methode für Permeationsuntersuchungen an Rohrwerkstoffen zu finden. Die Permeationsmessungen wurden beim Österreichischen Forschungsinstitut (ofi) durchgeführt. Der Messaufbau ist in Kapitel 3.2 ausführlich beschrieben. Die Umsetzung erfolgte in zwei Phasen:

- Phase I – Implementierung und Anwendung einer Permeationsprüfmethode für Folien
- Phase II – Adaptierung der Permeationsprüfmethode für Folien mit geringen Permeationskoeffizienten

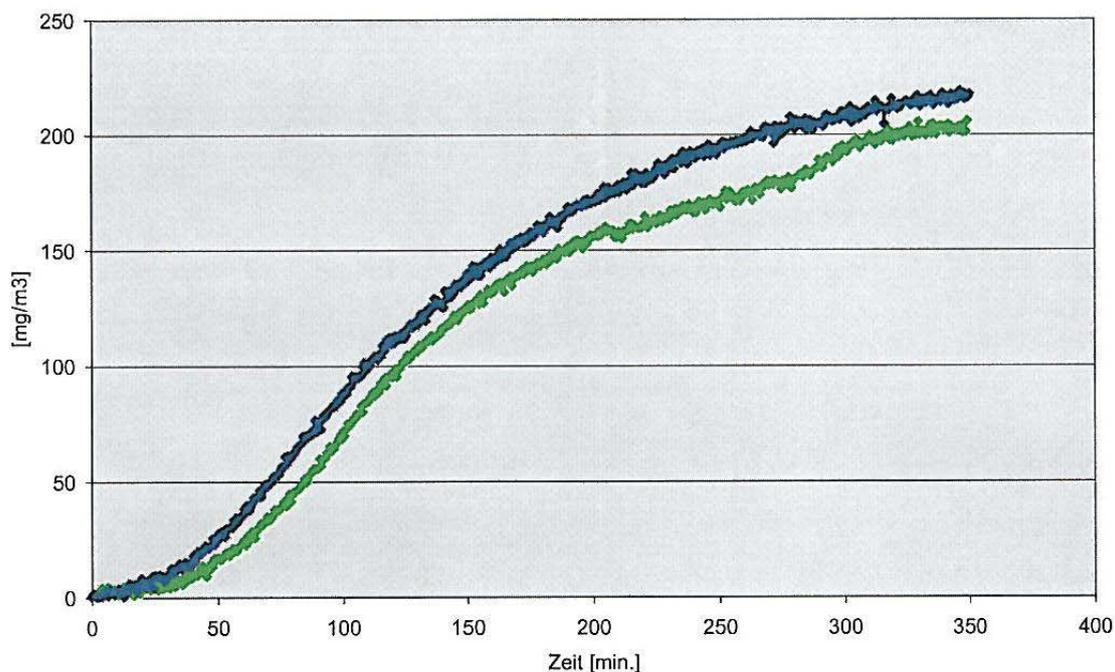
In Phase I lag der Fokus auf der Implementierung der Screening Methode. Ziel dieser Phase war es, erste Tests an zwei ausgewählten Standard-Rohrpolymeren und zwei Barrierewerkstoffen durchzuführen und das richtige Testmedium (Permeat) auszuwählen. Um die ersten Messungen einfach zu halten, wurde bei Standard-Umgebungsbedingungen gemessen (bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck). Die Untersuchungen erfolgten mit Benzol und Toluol an 100 µm Folien.



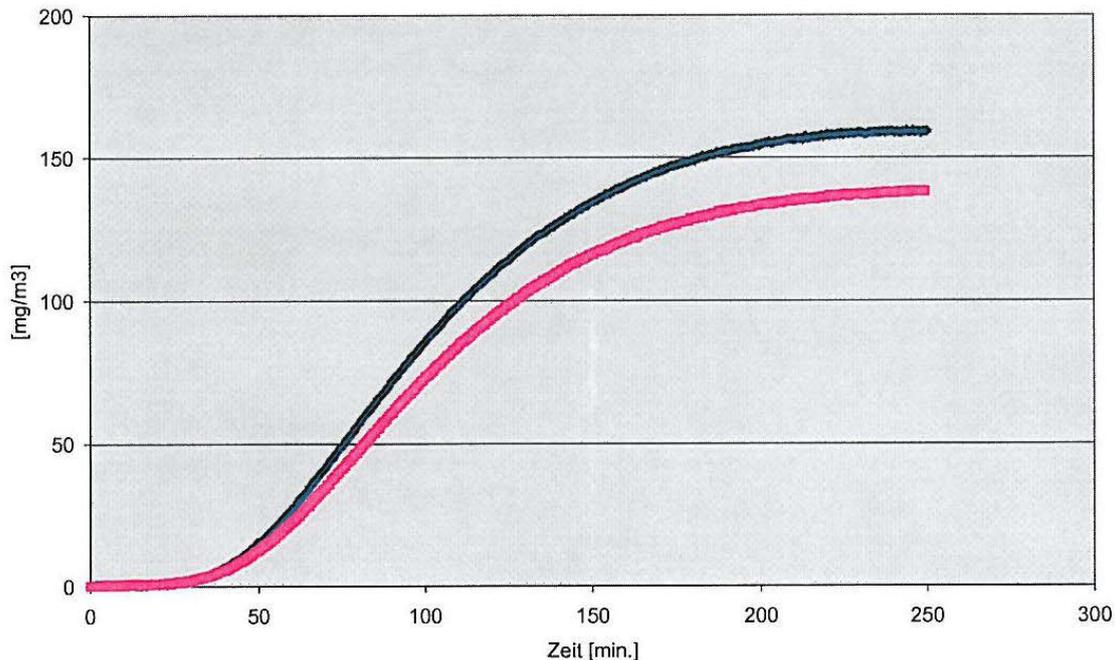
#### 4.1.1 Phase I - Permeationsmessungen bei Raumtemperatur

In Abb. 4.1 und Abb. 4.2 werden die Permeationskurven für Benzol bzw. Toluol durch HDPE gezeigt - diese sind die Vertreter aus der Gruppe der BTEX. Die Messungen wurden bei statischen Bedingungen durchgeführt; die Messsubstanz betrug jeweils 5  $\mu\text{l}$ . In Abb. 4.1 ist im Vergleich zu Abb. 4.2 die Streuung des aufgenommenen photoakustischen Signals deutlich erkennbar. Beide Abbildungen zeigen jeweils zwei Bestimmungen der Permeationswerte. Diese findet man bei den Toluol-Messungen nicht, weshalb zur Auswertung und Interpretation jene Ergebnisse herangezogen werden.

Der gefundene Kurvenverlauf stimmt mit jenen aus der Literatur überein. Nach einer gewissen Anfangszeit („Time Lag“) hat ein Teil des Permeates die Kunststoffolie durchdrungen und ein stationärer Zustand mit konstanter Steigung der Konzentration in der unteren Messhälfte stellt sich ein. Dieser Zustand bleibt bestehen, bis ein Gleichgewicht erreicht ist und die Steigung der Konzentration gegen Null geht. Hier kann einerseits die maximale Konzentration (=Konzentration im Gleichgewicht), sowie die Zeit bis zum Erreichen dieses Gleichgewichtszustandes bestimmt werden.



**Abb. 4.1:** Permeation von Benzol durch HDPE 100  $\mu\text{m}$ ; Doppelbestimmung.



**Abb. 4.2:** Permeation von Toluol durch HDPE 100  $\mu\text{m}$ ; Doppelbestimmung.

Die Ergebnisse der Toluol-Messungen zeigen mit  $138 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  bzw.  $159 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  zwar eine geringere Konzentration im Gleichgewicht als bei den Benzol-Messungen ( $205 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  bzw.  $225 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ), jedoch ist das Messsignal weniger verrauscht und daher besser auszuwerten, wie in Abb. 4.2 dargestellt.

Wegen dieses Gesichtspunktes wurden nach den Messungen an HDPE, PA6 und ECTFE die weiteren Versuche nur noch mit Toluol als Permeat durchgeführt. Dies ist auch der Grund, warum Toluol aus den BTEX als Testmedium für spätere Auslagerungsversuche ausgewählt wurde.

Aus den Permeationskurven wurden für die Auswertung folgende Parameter berechnet:

- Die Konzentration der Messsubstanz in der unteren Messzellenhälfte nach der Gleichgewichtseinstellung
- Die Zeitdauer bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes
- Die lineare Anfangssteigung nach Kapitel 2 als Maß für die Permeabilität

Die nachstehende Tabelle 4.2 zeigt diese Ergebnisse der Permeationsversuche aus der Phase I. Die Messungen wurden an folgenden Materialien durchgeführt: HDPE, PA6, ECTFE und PPS.

**Tabelle 4.2:** Ergebnisse der statischen Permeationsmessungen für unterschiedliche Messsubstanzen und Materialien bei Raumtemperatur (Phase I); Werte in Klammer sind Wiederholungsmessungen.

Probenmaterial	Messsubstanz	Konzentration im Gleichgewicht [mg*m <sup>-3</sup> ]	lineare Anfangssteigung [mg*m <sup>-3</sup> *min <sup>-1</sup> ]	Zeit bis zum Gleichgewicht [h]
HDPE	Benzol	205	1,29	6
HDPE	Benzol	225	1,28	7
HDPE	Toluol	159	1,44	4-5
HDPE	Toluol	138	1,27	4
PA6	Benzol	212	0,39	12-13
PA6	Toluol	90	0,18	17-18
ECTFE	Benzol	75	0,15	11-12
ECTFE	Toluol	87	0,16	21-22
PPS ungetempert	Toluol	(52) 55	0,10	(17) 23
PPS getempert bei 100°C	Toluol	63	0,10	23

Die lineare Anfangssteigung ist ein Maß für die Permeation. Jedoch sind diese Ergebnisse schwierig mit Literaturwerten zu vergleichen. Auf jeden Fall kann aus diesen Ergebnissen eine Tendenz von gut durchlässigen Materialien (HDPE) zu Materialien mit verbesserten Barriereigenschaften (PA6, ECTFE, PPS) herausgelesen werden. Auch ist die wichtige Erkenntnis gewonnen, dass der Messaufbau und das Messkonzept für diese Untersuchungen geeignet sind und die Ergebnisse plausibel erscheinen.

**4.1.2 Phase IIa - Einfluss der Temperatur – Arrhenius Ansatz**

Phase II ist in drei Messreihen unterteilt. In der ersten wurde der Einfluss der Temperatur auf die Permeationseigenschaften untersucht. Zu den Messungen bei Raumtemperatur erfolgten Untersuchungen bei 50 °C. In Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse für HDPE bei unterschiedlichen Messtemperaturen dargestellt.

**Tabelle 4.3:** Ergebnisse der statischen Permeationmessungen für HDPE bei unterschiedlichen Messtemperaturen (Phase IIa).

Messtemperatur [°C]	lineare Anfangssteigung [mg*m <sup>-3</sup> *min <sup>-1</sup> ]	max. Konzentration [mg*m <sup>-3</sup> ]	Zeit bis zur max. Konzentration [h]
22°C	1,27 1,44	159 128	4-5 4
25°C	2,42	186	2,6
50°C	28,5 21,7	1232 808	1,8 1,6

Tabelle 4.3 zeigt, dass die Permeationskoeffizienten sehr stark von der Temperatur abhängig sind. Nach dem Arrhenius Ansatz, der in Kapitel 2.1.5 genau beschrieben ist, war zu erwarten, dass sich die Permeationsraten mit steigender Temperatur erhöhen. Bei höherer Temperatur bewegen sich die Moleküle des Permeates schneller und Diffusionsvorgänge laufen schneller ab. Daher steigt der Diffusions-, wie auch der Permeationskoeffizient. Dies steht im Einklang mit diversen Literaturstellen (z.B. Comyn 1985; Menges 2002). Der Permeationskoeffizient verhält sich nach der Arrhenius Gleichung  $P=P_0 \cdot e^{-E_p/RT}$ , wobei hier  $E_p$  für die Aktivierungsenergie steht. Um  $E_p$  rein empirisch zu bestimmen, sind jedoch mehrere Datenpunkte notwendig.

Diese Gesetzmäßigkeit ermöglicht rasches Prüfen von Barrierematerialien und Untersuchungen an stärkeren Folien, denn die Permeationskoeffizienten verhalten sich indirekt proportional zur Temperatur.

### 4.1.3 Phase IIb - Einfluss der Toluolmenge auf die Permeation

In diesem Phasenabschnitt wurde der untersuchte Materialpool erweitert. Zu den bisher verwendeten Materialien wurden auch Messungen an Barriere-Materialien (PA6-12, PA12, EVOH, PEEK, PBT und PVDF) bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Dies erfolgt um trotz der besseren Barriereigenschaften Messergebnisse erzielen zu können.

Der Einfluss der Toluolmenge wurde an ausgewählten Folien untersucht. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Im Allgemeinen betrug die Folienstärke 100  $\mu\text{m}$ . Die PEEK-Folien standen jedoch nur in einer Stärke von 25  $\mu\text{m}$  zur Verfügung, weshalb neben Messungen an Einzel-Folien Messungen an vier übereinander liegenden 25  $\mu\text{m}$  PEEK-Lagen durchgeführt wurden.

Abb. 4.3 zeigt am Beispiel der Messungen an HDPE, dass eine Vervierfachung der Messsubstanz zu einer viermal höheren Endkonzentration führt. Daraus lässt für den vorliegenden Fall auf Fick'sches Diffusionsverhalten schließen. Um dieses Verhalten zu verifizieren wäre es möglich mit Hilfe des hiermit erprobten Messverfahrens Gesetzmäßigkeiten anhand mehrfach reproduzierbarer Konzentrationsreihen zu erarbeiten.

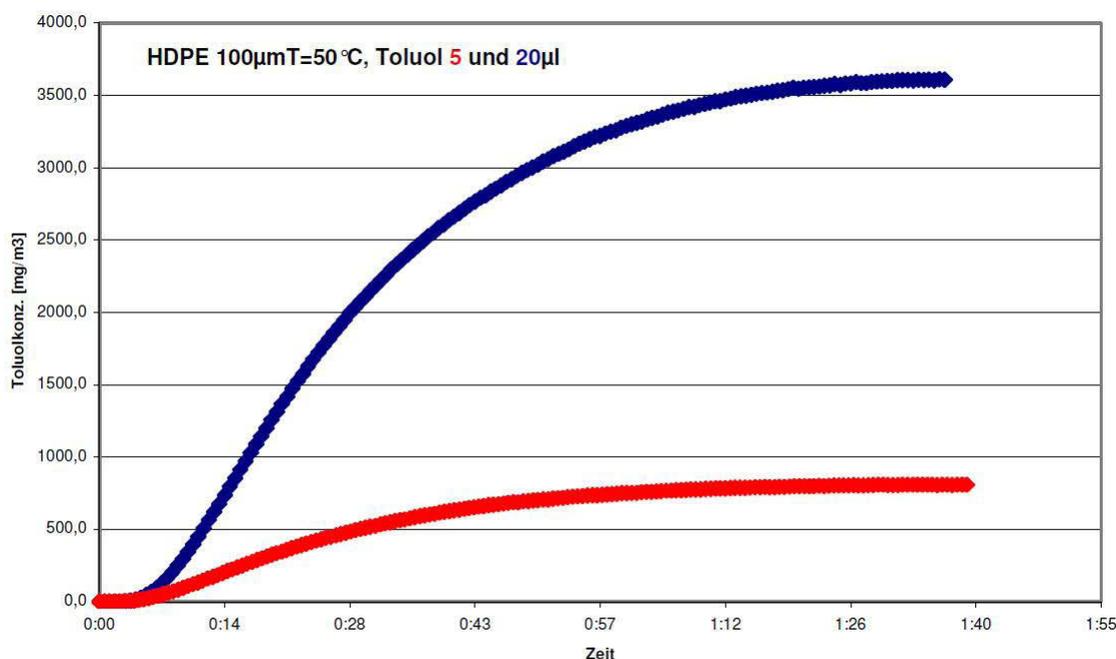
Aus Tabelle 4.4 ist der Einfluss der Toluolmenge ersichtlich. Prinzipiell steigt die maximale (End-)Konzentration im selben Ausmaß, wie die lineare Anfangssteigung. So nimmt die lineare Anfangssteigung für HDPE bei einer Vervierfachung der Toluolmenge um das 3-4 fache zu – ebenso die maximale Konzentration. Dieser Effekt ist bei allen Materialien zu beobachten, wenn auch in unterschiedlichen Ausmaß. So steigt die lineare Anfangssteigung zum Beispiel bei PA12 sogar um das 10-fache bei einer Vervierfachung der Toluolmenge.

**Tabelle 4.4:** Ergebnisse der statischen Permeationmessungen für unterschiedliche Materialien und unterschiedlicher Toluolmenge (entspricht Phase IIb).

<b>T=50°C</b>			
<b>5 µl Toluol</b>			
<b>Probenmaterial</b>	<b>lineare Anfangssteigung [mg*m<sup>-3</sup>*min<sup>-1</sup>]</b>	<b>max. Konzentration [mg*m<sup>-3</sup>]</b>	<b>Zeit bis zur max. Konzentration [h]</b>
HDPE	28,5 21,7	1232 808	1,8
PA6-12	0,14	34,4	1,6
PA12	0,05 0,08	15,2 18,3	10,25 11,8
EVOH	0,08	23,7	8,5
<b>T=50°C</b>			
<b>20 µl Toluol</b>			
<b>Probenmaterial</b>	<b>lineare Anfangssteigung [mg*m<sup>-3</sup>*min<sup>-1</sup>]</b>	<b>max. Konzentration [mg*m<sup>-3</sup>]</b>	<b>Zeit bis zur max. Konzentration [h]</b>
HDPE	90	3610	1,6
PA6-12	0,84	192	7,75
PA12	0,65	234	12,5
EVOH	0,35 0,33	93,3 113	10,5 11,6
PEEK (25 µm)	0,37	100,7	10
PEEK (4*25 µm)	0,04	20	23

Bei HDPE ist die Erhöhung der linearen Anfangssteigung, respektive der Permeation vor allem auf Sorptionsvorgänge zurückzuführen. Dies ist aus Abb. 4.3 ersichtlich. Wie in den Grundlagen beschrieben, kann der Diffusionskoeffizient mit Hilfe des Zeitverzögerung T berechnet werden. Es gilt  $T=L^2/(6D)$ , wobei die Zeitverzögerung graphisch durch Extrapolation des konstanten Bereichs der

Permeationskurve zur Zeitachse bestimmt werden kann. Aus Abb. 4.3 wird klar, dass dieser Time Lag für beide Kurven, 5  $\mu\text{l}$  und 20  $\mu\text{l}$ , nahezu identisch ist und bei 360 s liegt. Somit muss bei gleicher Folienstärke auch der Diffusionskoeffizient gleich sein. Dadurch kann eine Erhöhung nur auf Sorptionsvorgänge zurückzuführen sein. Dies erscheint plausibel, da die Sorption mit steigender Menge des Permeates steigt – auf jeden Fall bei einem solch geringen Verhältnis der Toluolmenge zur Permeationsfläche.



**Abb. 4.3:** Toluolkonzentration in Abhängigkeit der Messzeit für HDPE bei unterschiedlichen Toluolmengen;  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Weiteres können anhand dieser Messungen Schlüsse über den Einfluss der Foliendicke auf die Permeation gezogen werden. Steigt die Foliendicke des PEEK auf das Vierfache (von 25  $\mu\text{m}$  auf 100  $\mu\text{m}$ ), so sinkt die maximale Konzentration von  $100\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  auf ein Fünftel ( $20\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ). Dies ist einerseits damit erklärbar, dass die Folien nicht optimal miteinander verbunden, sondern nur übereinandergelegt waren. Andererseits wirken die Zwischenräume der einzelnen Lagen permeationsmindernd. Auch die vermehrten Ad- und Desorptionsvorgänge von einer Lage zur anderen verringern die Permeation.

**4.1.4 Phase IIc - Einfluss der Foliendicke**

In Phase IIc wurden zu den vorangegangenen Messungen an 100 µm Folien auch Untersuchungen an 500 µm Folien durchgeführt. Ziel war es, den Einfluss der Foliendicke zu untersuchen. Da dann jedoch die Permeation stark abnimmt, wurde die Temperatur auf 50 °C erhöht und die Toluolmenge mit 20 µl gewählt. Für HDPE erfolgten Messungen mit beiden Toluolmengen (5 µl und 20 µl). Diese Ergebnisse sind in Tabelle 4.5 und Tabelle 4.6 dargestellt.

**Tabelle 4.5:** Ergebnisse der statischen Permeationsmessungen für HDPE bei unterschiedlichen Toluolmengen; T=50°C und die Foliendicke beträgt 500 µm (entspricht Phase IIc).

<b>Toluolmenge [µl]</b>	<b>lineare Anfangssteigung [mg*m<sup>-3</sup>*min<sup>-1</sup>]</b>	<b>max. Konzentration [mg*m<sup>-3</sup>]</b>	<b>Zeit bis zur max. Konzentration [h]</b>
5	0,33 0,39	88 128	9 8
20	1,97 2,15	450 653	8 10

Aus Tabelle 4.5 zeigt, dass der Einfluss der Toluolmenge unabhängig von der Foliendicke ist. Auch bei 500 µm-starken HDPE-Folien steigen lineare Anfangssteigung sowie maximale Konzentration bei einer Vervierfachung der Toluolmenge um das Vierfache – ähnlich, wie bei den 100 µm Folien. Dies bestärkt das Argument, dass es sich dabei hauptsächlich um Sorptionsvorgänge handelt. Auch bei diesen Messungen ist die Zeitverzögerung trotz unterschiedlicher Toluolmengen praktisch identisch bei 4320 s. Dadurch verdoppelt sich der Diffusionskoeffizient im Vergleich zu den Messungen an 100 µm HDPE-Folien von  $4,6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  auf  $9,6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Bei den Messungen an den 500 µm Folien, die mit 1) gekennzeichnet sind, konnte in der Messzeit keine konstante maximale Konzentration erreicht werden. Die Messung wurde nach der linearen Steigung abgebrochen, somit ist die angegebene Zeit zum Erreichen der maximalen Konzentration nicht als tatsächlicher End-Wert anzusehen.

**Tabelle 4.6:** Ergebnisse der statischen Permeationsmessungen für unterschiedliche Materialien; Toluolmenge= 20µl, T=50°C und die Folienstärke beträgt 500 µm (entspricht Phase IIc).

Folienmaterial	lineare Anfangssteigung [mg*m <sup>-3</sup> *min <sup>-1</sup> ]	max. Konzentration [mg*m <sup>-3</sup> ]	Zeit bis zur max. Konzentration [h]
PA12	0,08	35	~14 <sup>1)</sup>
PBT	0,08 0,07	27	~14 <sup>1)</sup>
PVDF	0,05 0,08	21,5 34	~12-13 <sup>1)</sup> ~13-14 <sup>1)</sup>

Mit Tabelle 4.6 werden die Bestimmungsgrenzen dieser Testmethode gezeigt. Hier ist ersichtlich, dass trotz erhöhter Toluolmenge und erhöhter Temperatur die Permeationsraten der 500 µm Folien an der Grenze der Bestimmbarkeit liegen. Das zeigt die stark verbesserte Barrierewirkung im Vergleich zu den HDPE-Folien.

#### 4.2 Einfluss der Auslagerungsversuche in Toluol auf die Materialkennwerte der Polymere

##### 4.2.1 Masseaufnahme

In Tabelle 4.7 sind die prozentuellen Masseaufnahmen nach einer und nach zwei Wochen Auslagerung in Toluol ersichtlich. Zur Auswertung wurden die Messwerte nach 2 Wochen Auslagerung und nachdem die Probekörper 15 Minuten im Exsikkator gelegen haben herangezogen. Es wurde ein Mittel aus 5 Messungen gebildet. Der relativ starke Abfall nach 15 Minuten im Exsikkator ergibt sich daraus, dass sich noch eine beachtliche Menge an der Oberfläche der Folien gesammelt hat, welche nach 15 Minuten jedoch fast zur Gänze verdampft ist und sich konstante Massen eingestellt haben.

Bei EVOH, HDPE und PA6 liegt die Gewichtszunahme jeweils unter einem Prozent, wie Tabelle 4.7 zeigt. Im Gegensatz dazu wird eine deutlich höherer Aufnahme des Toluols bei ECTFE ( ~ 3,5 %) und stärker noch bei PPS ( ~ 10,5%) nachgewiesen. Rein chemisch gesehen ist dieses Ergebnis plausibel, da Toluol

mit ECTFE und PPS mehr chemische Ähnlichkeit aufweist, als mit EVOH. Der Aromaten-Ring kann sich besser in die Kette einlagern und es wird von diesen Materialien mehr Toluol aufgenommen, was sich in den relativen Massezunahmen widerspiegelt.

**Tabelle 4.7:** Relative Massezunahme nach einer bzw. zwei Wochen Auslagerungszeit für die unterschiedlichen Polymere.

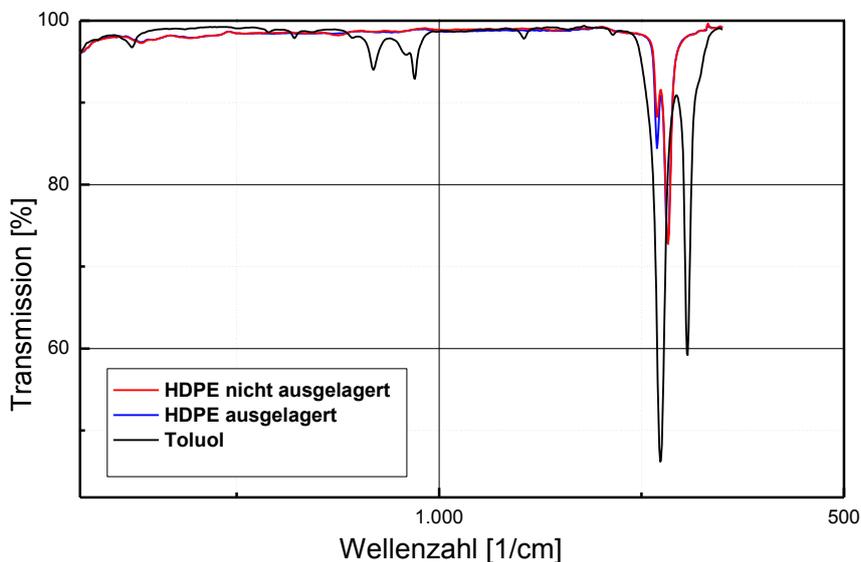
Polymer	1 Woche	2 Wochen
	nach 15 min. im Exsikkator	nach 15 min. im Exsikkator
<b>HDPE</b>	0,74%	0,76%
<b>PA6</b>	0,61%	0,80%
<b>EVOH</b>	0,22 %	0,26%
<b>ECTFE</b>	2,20%	3,52%
<b>PPS</b>	10,43%	10,51%

In den folgenden Kapiteln wird mit Hilfe der unterschiedlichen Materialanalysemethoden versucht, den Einfluss des Toluols auf die Materialeigenschaften im Einzelnen zu untersuchen.

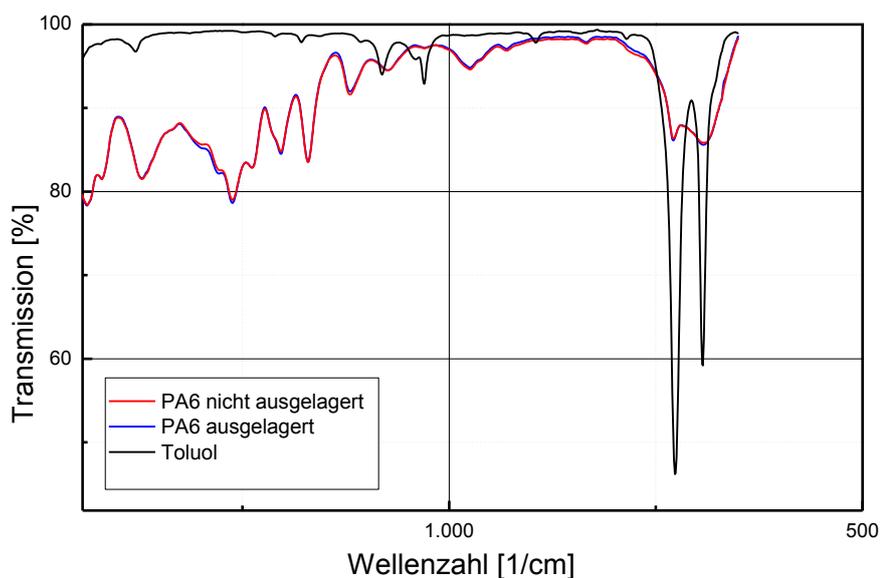
#### 4.2.2 IR-Spektren der unterschiedlichen Materialien

In den folgenden Abbildungen finden sich jeweils die IR-Spektren von nicht ausgelagerten (rot) und ausgelagerten (blau) Proben im Vergleich mit dem Spektrum von Toluol (schwarz). Reines Toluol zeigt Wellenzahl-Bereich von  $700\text{ cm}^{-1}$  und  $685\text{ cm}^{-1}$  eine spezifische Bande. In der Literatur sind für Toluol spezifische Banden bei  $770 - 730\text{ cm}^{-1}$  und  $710 - 690\text{ cm}^{-1}$  angegeben, was mit allen Messergebnissen sehr gut korreliert. Ein Auftreten der toluolcharakteristischen Bande in den ausgelagerten Proben lässt somit auf die Aufnahme von Toluol ins Polymer schließen. In Abb. 4.4 bis Abb. 4.6 sind die Banden von HDPE, PA6 und EVOH dargestellt – jene Materialien, die unter einem Prozent an Toluol aufgenommen haben. Bei HDPE und PA6 ist Toluol nicht sehr gut nachweisbar. Das kann einerseits auf die geringe Menge an Toluol

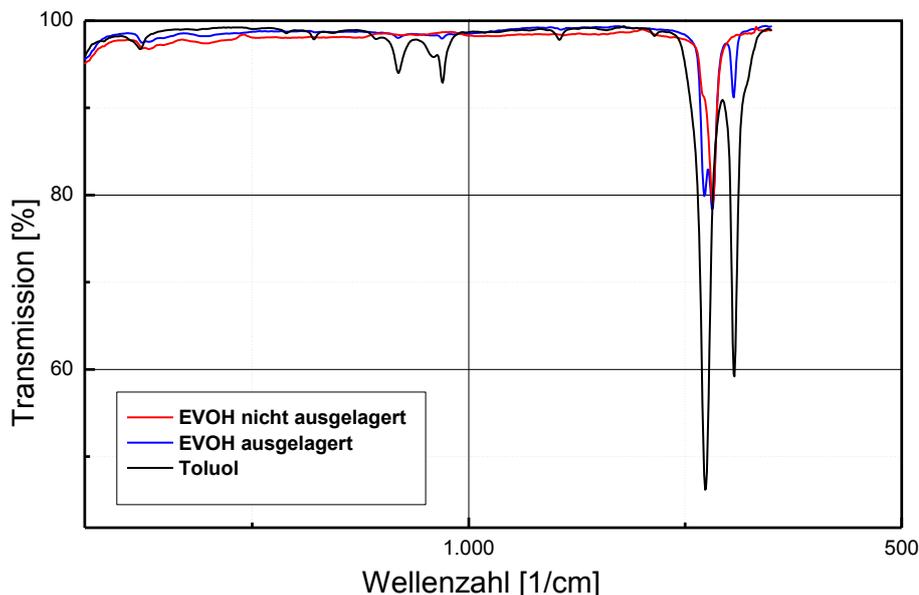
zurückzuführen sein, andererseits daran liegen, dass die Toluol-spezifischen Banden von materialspezifischen überlagert werden. Dies ist bei PA6 der Fall. Bei den EVOH-Messungen kann ein eindeutiger Nachweis von Toluol in den ausgelagerten Proben erbracht werden.



**Abb. 4.4:** IR-Spektrum von HDPE nicht ausgelagert (rot), ausgelagert (blau) und Toluol (schwarz).



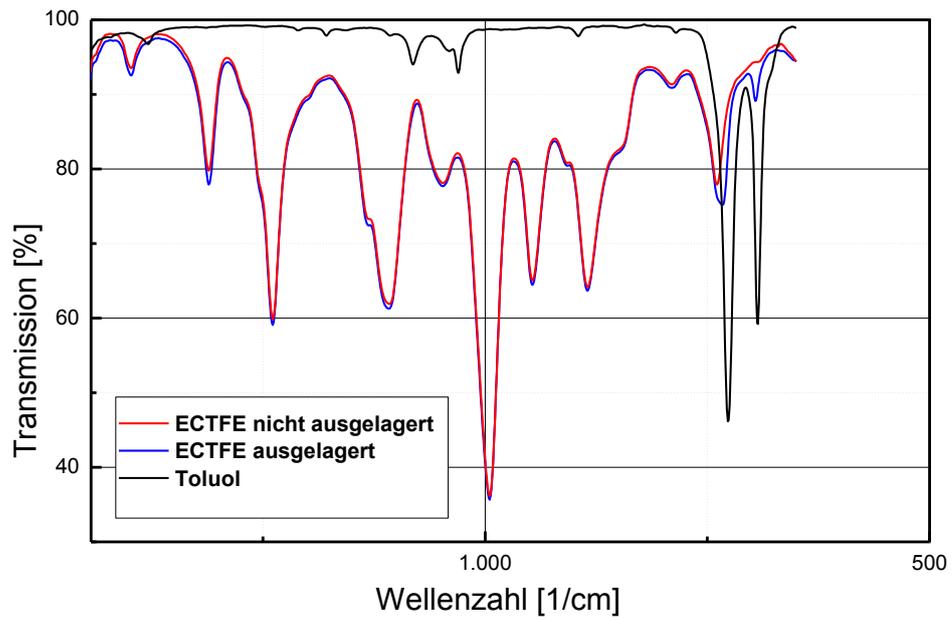
**Abb. 4.5:** IR-Spektrum von PA6 nicht ausgelagert (rot), ausgelagert (blau) und Toluol (schwarz).



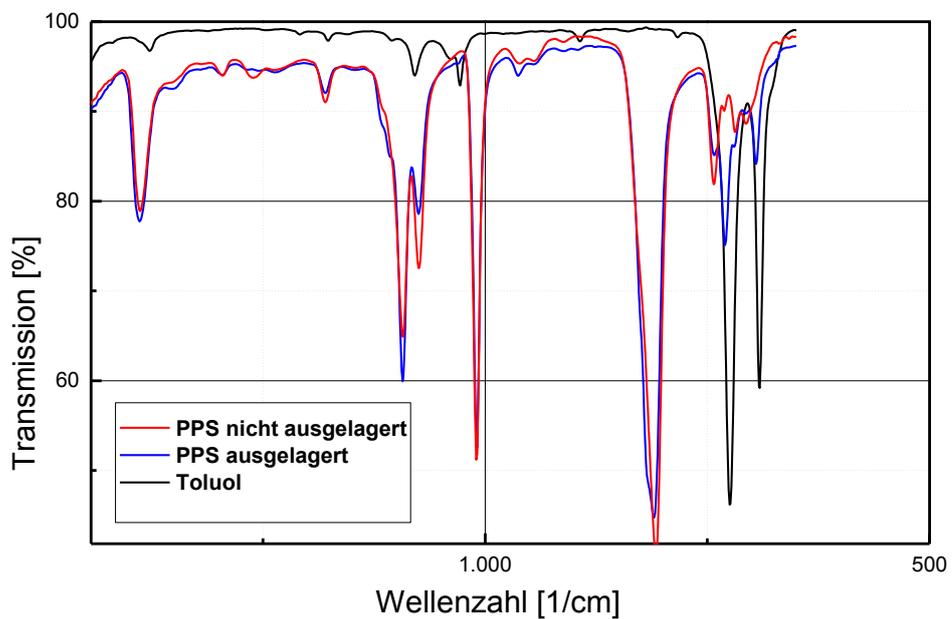
**Abb. 4.6:** IR-Spektrum von EVOH nicht ausgelagert (rot), ausgelagert (blau) und Toluol (schwarz).

Bei ECTFE und PPS war die Masseaufnahme deutlich höher, wie aus Tabelle 4.7 entnommen werden kann. Daher ist auch zu erwarten, dass bei diesen Materialien der Unterschied zwischen den ausgelagerten und nicht ausgelagerten Materialien in den IR-Spektren am stärksten zu beobachten ist. Folgende Abbildungen 4.7 und 4.8 zeigen diese IR-Spektren von ECTFE und PPS.

Wie erwartet, ist der Einfluss des Toluols bei PPS am stärksten zu beobachten. Vor allem bei einer Wellenzahl von rund  $700\text{ cm}^{-1}$  ist bei der ausgelagerten Probe eine deutlich stärkere Absorption, als bei der nicht ausgelagerten Probe zu erkennen. Es ist aber noch einmal darauf hinzuweisen, dass dadurch nur qualitative Aussagen getroffen werden können. Weitere Messungen mit unterschiedlichen Auslagerungszeiten würden zu unterschiedlichen Toluol Konzentrationen in den Polymeren führen, woraus dann quantitative Zusammenhänge zwischen den IR-Spektren und der Toluol-Konzentration gezogen werden könnten. Dies kann eine Methode sein, um eingesetzte Rohre auf ihre Toluol Konzentration zu überprüfen.



**Abb. 4.7:** IR-Spektrum von ECTFE nicht ausgelagert (rot), ausgelagert (blau) und Toluol (schwarz).



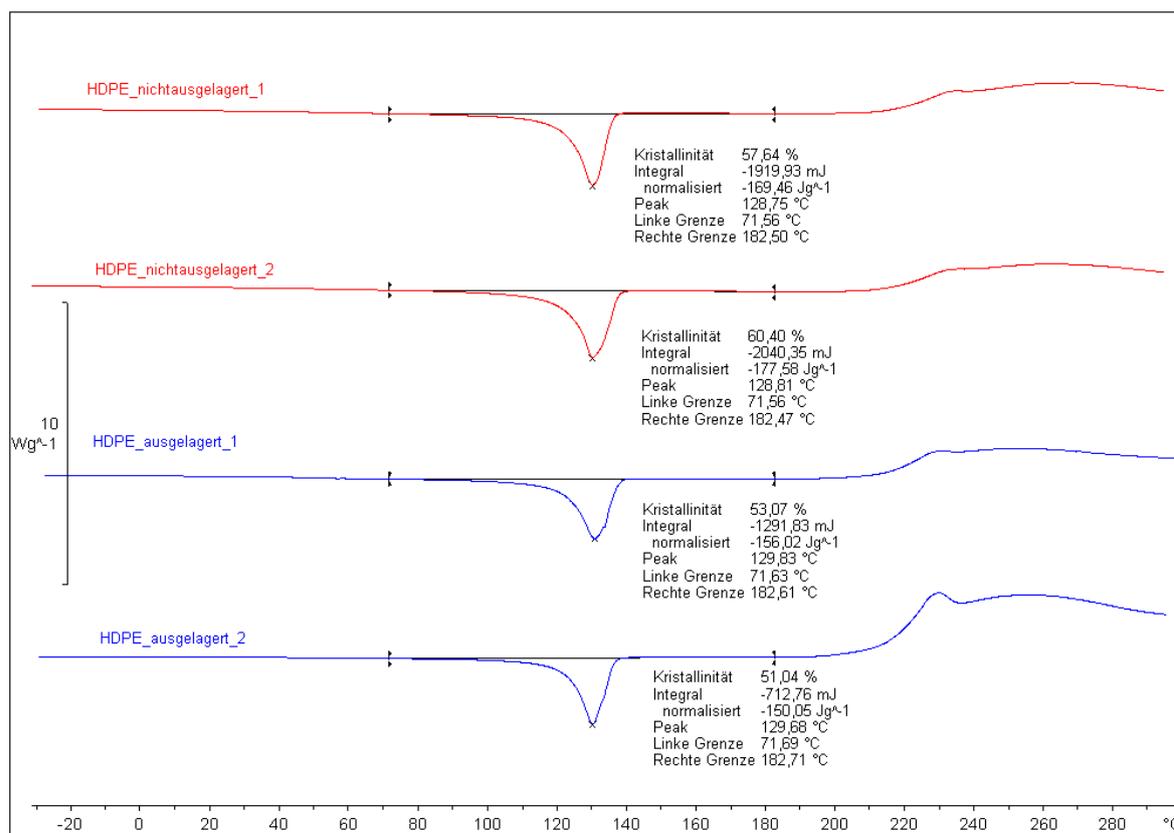
**Abb. 4.8:** IR-Spektrum von PPS nicht ausgelagert (rot), ausgelagert (blau) und Toluol (schwarz).

### 4.2.3 Ergebnisse der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC)

In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse der Dynamischen Differenzkalorimetrie dargestellt. Es sind jeweils zwei Kurven für das nicht ausgelagerte bzw. das ausgelagerte Material zu erkennen. Die Bezeichnungen „1“ bzw. „2“ stehen hier für das 1. bzw. 2. Aufheizen. Es wird auf die Veränderung der charakteristischen Materialeigenschaften durch Toluol bei jedem Material im Einzelnen eingegangen.

#### 4.2.3.1 Ergebnisse von HDPE

Für die Berechnung des Kristallisationsgrades wurde für die Enthalpie eines theoretisch 100 % kristallinen Polyethylens der Wert von  $\Delta H_m^0 = 293 \text{ J/g}$  herangezogen (Ehrenstein et al., 1995). Mit diesem Wert kann mittels einer Schlussrechnung der Kristallinitätsgehalt des vorliegenden Polyethylens errechnet werden.



**Abb. 4.9:** 1. und 2. Aufheizen von HDPE nicht ausgelagert bzw. ausgelagert; Heizrate 10 °C/min.

Abb. 4.9 zeigt, dass die Kristallinität von ~ 60 % auf ~ 51 % nach der Auslagerung sinkt. Dies ist auf die Aufnahme von Toluol zurückzuführen: Mit steigendem Toluol-Gehalt, sinkt die Kristallinität. Dies ist auf die Dehnungskristallisation zurückzuführen, welche während der Auslagerung zurückgeht, da das Toluol einen weichmachenden Effekt ausübt.

### 4.2.3.2 Ergebnisse von PA6

Bei Polyamid wurden der Einfluss von Toluol auf den Glasumwandlungspunkt ( $T_g$ ) und die Kristallinität untersucht. Für PA6 wird bei einem Kristallisationsgrad von theoretischen 100 % ein Wert von  $\Delta H_m^0 = 188 \text{ J/g}$  für die Schmelzeenthalpie angenommen (Bottenbruch, 1998). Es werden in Abb. 4.10 die Aufheizkurven für PA6 nicht ausgelagert und ausgelagert gezeigt.

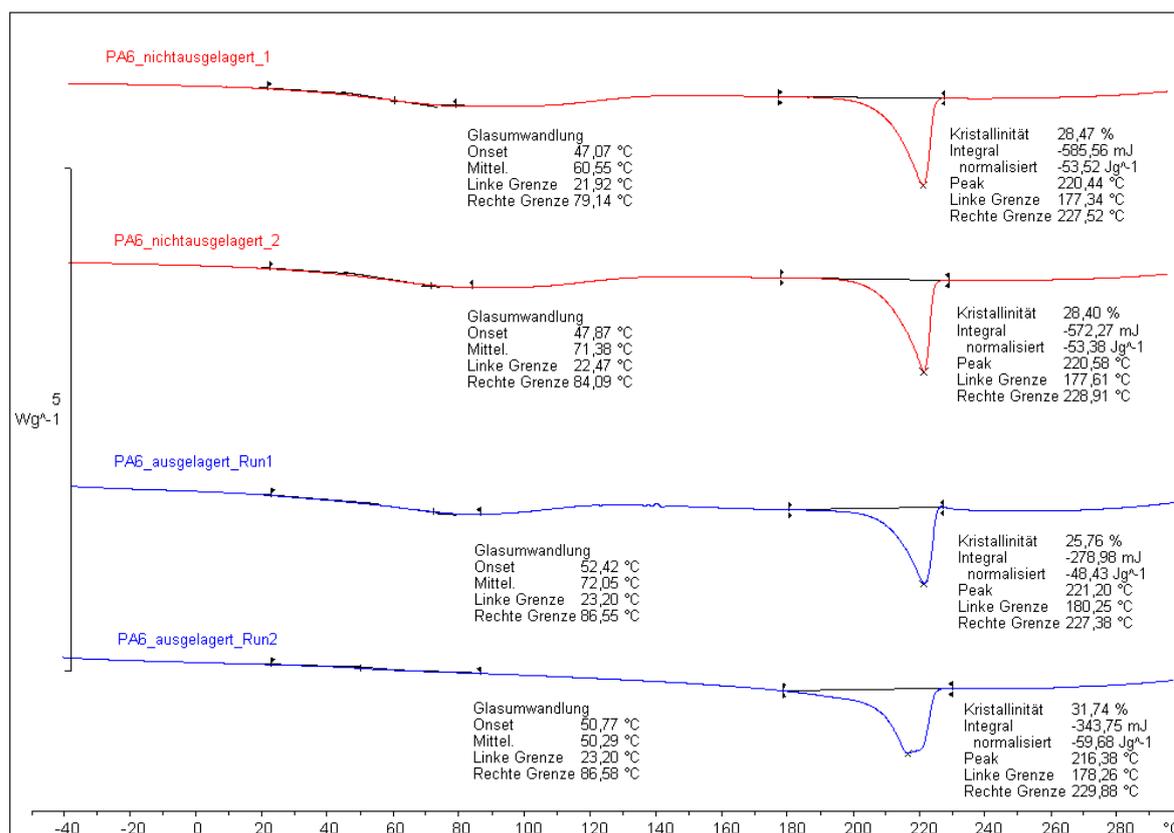


Abb. 4.10: 1. und 2. Aufheizen von PA6 nicht ausgelagert bzw. ausgelagert; Heizrate 10 °C/min.

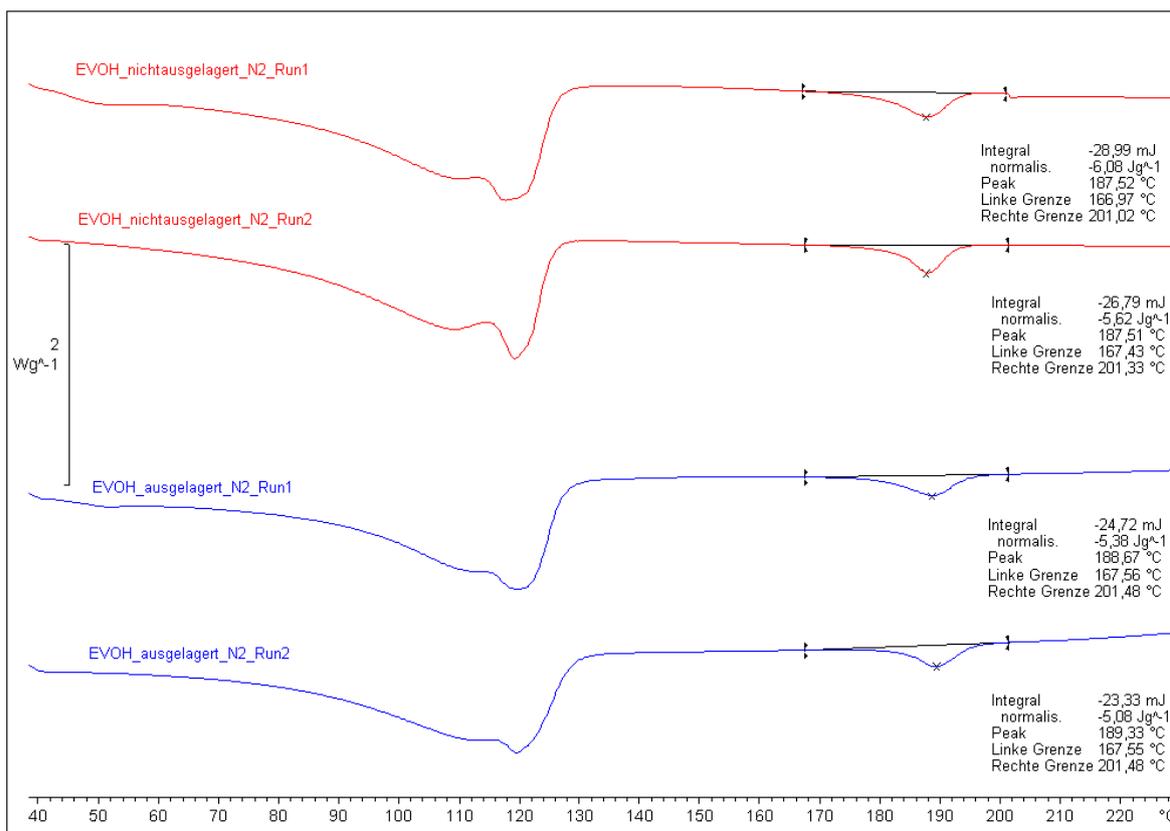
Ein geringer Abfall der Kristallinität von 28,4 % (nicht ausgelagert) auf 25,7 % (ausgelagert) im 1.Run ist zwar gegeben, jedoch ist dieser Abfall nicht signifikant.

Dieser geringe Abfall kann auch mit der Auswertung zusammenhängen und liegt im Bereich der Messgenauigkeit. Der Glasumwandlungspunkt steigt von rund 47 °C bei den nicht ausgelagerten Proben auf rund 52 °C nach der Auslagerung.

#### 4.2.3.3 Ergebnisse von EVOH

Die DSC-Untersuchungen an der EVOH Folie wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, um etwaige Oxidationen zu vermeiden. Diese Vorgehensweise wurde auch bei mehreren Literaturwerken gefunden (Ehrenstein et al., 1995; Frick, 2006). Der Spülgasstrom betrug 50 ml/min.

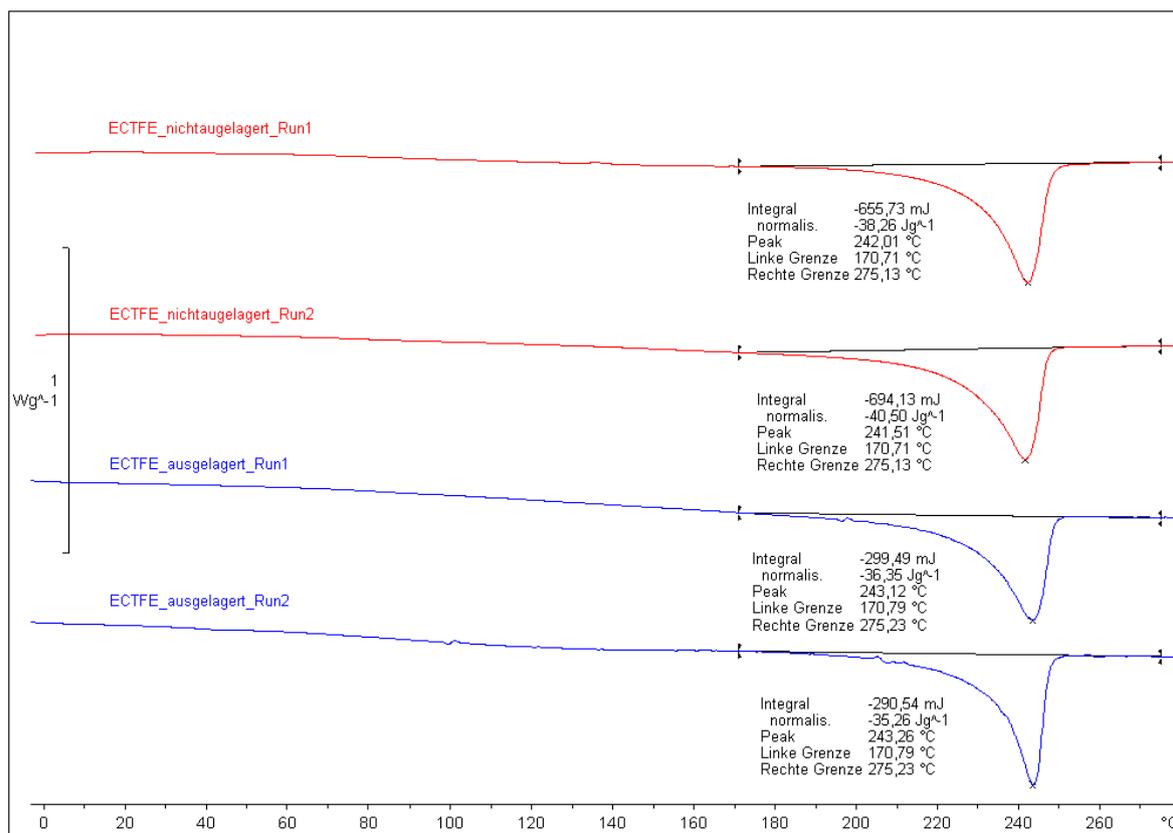
Die Messkurven wurden einerseits nach dem Schmelzpeak von EVOH ausgewertet, welcher bei rund 190 °C liegt. Hier wird der normierte Wärmestrom ( $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ ) herangezogen und vor bzw. nach der Auslagerung verglichen. Andererseits wird die Peaktemperatur des Aufschmelzvorgangs der PE-Schicht untersucht. Dieser Aufschmelzvorgang beginnt bereits nach dem  $T_g$ , sprich unter 0 °C. Die Kristalle beginnen sich schon da zu ordnen und die endotherme Reaktion beginnt. In Abb. 4.11 sind die Aufheizkurven für EVOH gezeigt. Der bei unterschiedlichen Temperaturen stattfindende Schmelzvorgang von PE und EVOH ist ersichtlich. Die Kurven zeigen, dass es sich bei der Mehrschichtfolie fast hauptsächlich um PE handelt. Dies steht im Einklang damit, dass die EVOH-Barrierschicht nur sehr dünn (8  $\mu\text{m}$ ) im Vergleich zur gesamten Foliendicke (100  $\mu\text{m}$ ) ist. Es ist zu erwarten, dass die DSC-Methode hier keine brauchbaren Ergebnisse liefert, speziell im Hinblick auf die Schmelzenthalpie von EVOH. Diese bleibt im Bereich von 5,08 bis 6,08 ( $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ ) relativ konstant, nimmt jedoch sowie vom 1. Run zu dem 2. Run, als auch nach der Auslagerung etwas ab, wie Abb. 4.11 zeigt. Wird der normierte Wärmestrom nur auf die Einwaage der EVOH-Schicht, welche rund 10 % der Gesamteinwaage beträgt bezogen, so ergibt sich für den normierten Wärmestrom 0,5 bzw. 0,6 ( $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Dies zeigt eine noch geringere Abweichung zwischen der nicht ausgelagerten und ausgelagerten Probe und unterstreicht das oben erwähnte.



**Abb. 4.11:** 1. und 2. Aufheizen von EVOH nicht ausgelagert bzw. ausgelagert; Heizrate 20 °C/min, Spülgas Stickstoff.

#### 4.2.3.4 Ergebnisse von ECTFE

Bei den Messkurven der ECTFE-Proben wurde ebenfalls die Schmelzenthalpie bestimmt. Die Abb. 4.12 zeigt diese Ergebnisse. Bei den Werten können jedoch keine signifikanten Veränderungen festgestellt werden. Die Schmelzenthalpie sinkt von 38 J · g<sup>-1</sup> (bzw. 40 J · g<sup>-1</sup>) auf 36 J · g<sup>-1</sup> (bzw. 35 J · g<sup>-1</sup>). Die Peaktemperatur bleibt annähernd konstant auf 242 °C.

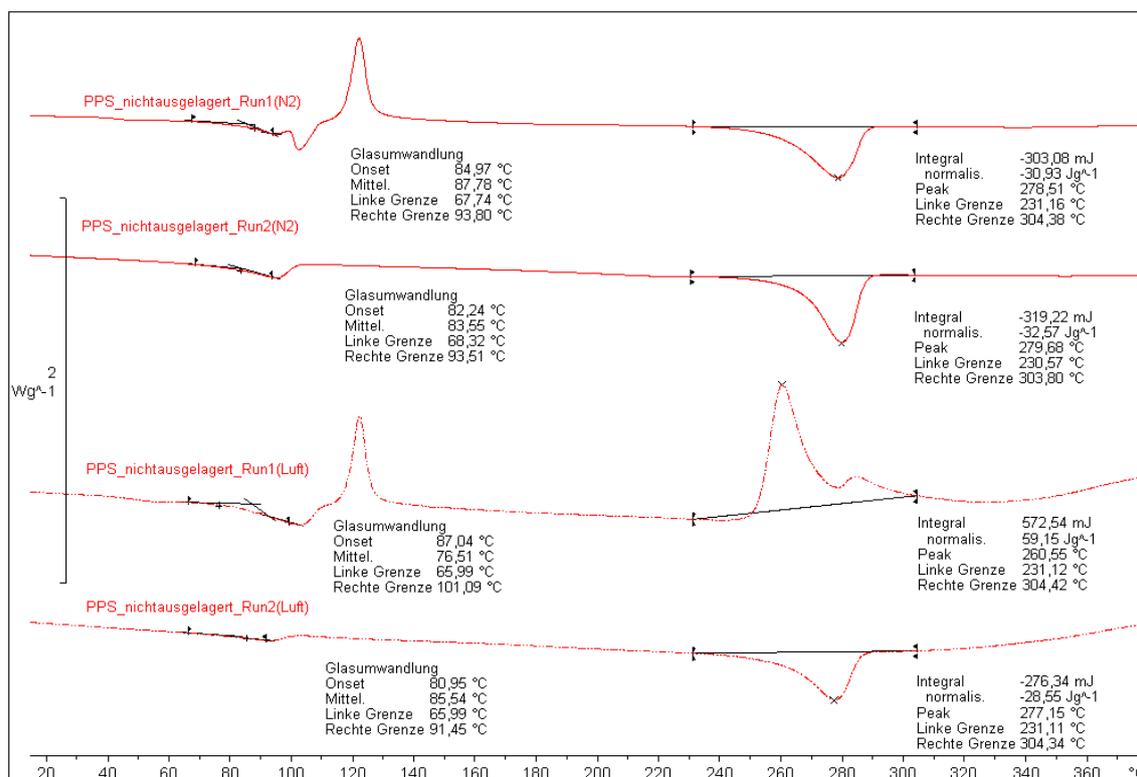


**Abb. 4.12:** 1. und 2. Aufheizen von ECTFE nicht ausgelagert bzw. ausgelagert; Heizrate 10 °C/min.

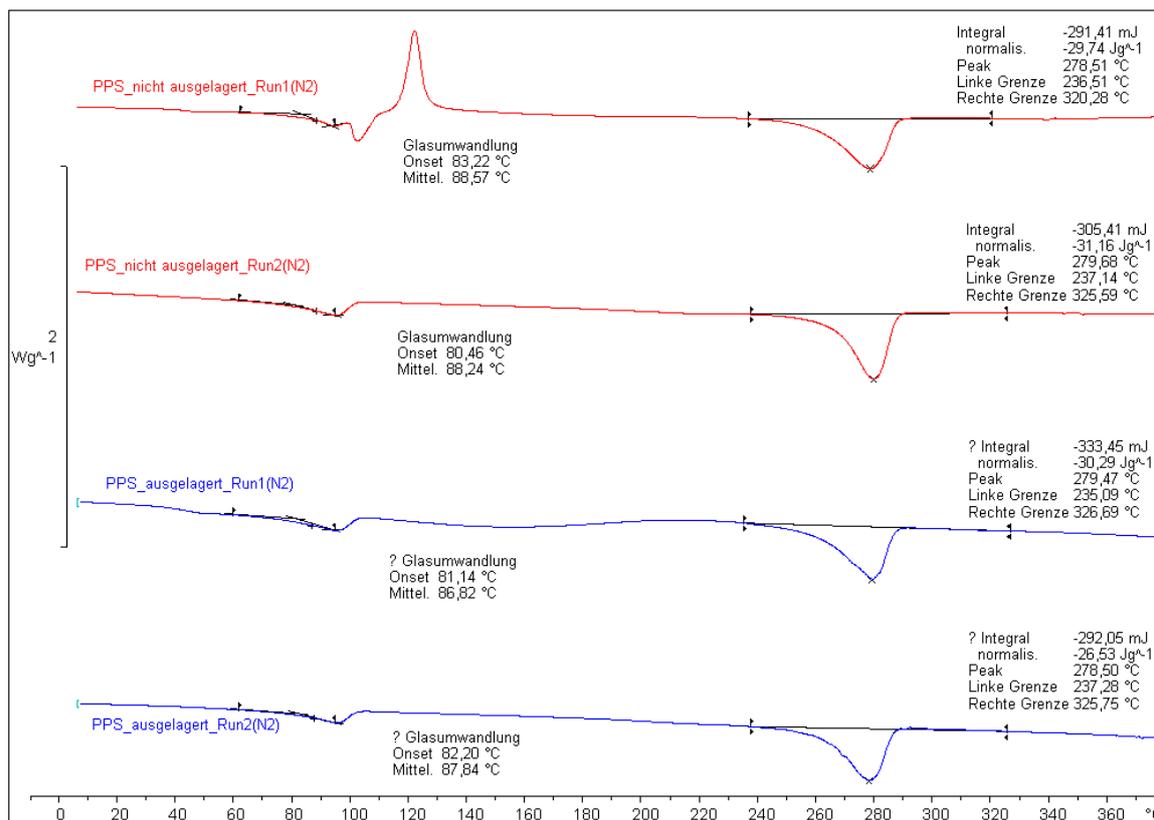
#### 4.2.3.5 Ergebnisse von PPS

Die Messungen an PPS wurden zuerst unter Luftatmosphäre durchgeführt. Diese Ergebnisse sind in Abb. 4.13 gezeigt. Es tritt dabei ab ca. 250 °C folgendes Phänomen auf. Der endotherme Schmelzprozess wird von einem exothermen Prozess überlagert. Bei Domininghaus (2008) wird beschrieben, dass bei rund 245 °C Rekristallisation einsetzt. Dieser Effekt wird jedoch dort nicht näher erläutert. Andere Literaturwerke, wie D'Ilario (2005), führen die Messungen unter Stickstoffatmosphäre durch. Daher wurden im Zuge dieser Arbeit weitere Untersuchungen unter N<sub>2</sub> durchgeführt, da dieser exotherme Prozess unter Stickstoffatmosphäre nicht beobachtet wurde. Es kann sich dabei jedoch nur um einen oxidativen Abbau von Verarbeitungshilfen handeln, da dieser Peak beim 2. Run nicht mehr zu beobachten ist. Dieses Phänomen wurde aber nicht weiter untersucht, soll dennoch hier der Vollständigkeit halber erwähnt werden. Die Ergebnisse der Auslagerung der DSC Messungen unter Stickstoffatmosphäre sind in Abb. 4.14 gezeigt und wurden zur Auswertung herangezogen. In Abb. 4.14

setzt bei den nicht ausgelagerten Proben bei ca. 110°C die Nach- bzw. Kaltkristallisation ein. Dieses steht im Einklang mit Dominghaus (2008) und D'Ilario (2005). Bei der 2. Aufheizkurve ist der Nachkristallisationspeak nicht mehr zu sehen, da dieser nur die materialspezifischen Eigenschaften – und nicht die verarbeitungsbedingten Materialeigenschaften zeigt. Die in Abb. 4.14 gezeigten Ergebnisse spiegeln dies wider. Bei den Kurven der ausgelagerten Proben ist dieser Prozess der Nachkristallisation ebenfalls nicht mehr zu sehen, was darauf zurückzuführen ist, dass die Auslagerung - ähnlich wie beim Tempern - zur Nachkristallisation führt. Das heißt, das aufgenommene Toluol hat einen weichmachenden Effekt auf das Material und die Kristalle können sich auch bei Raumtemperatur ordnen. Auf die Schmelzenthalpie hat das Auslagern keinen signifikanten Einfluss. Weder die Peaktemperatur (~ 279 °C), noch die normalisierte Schmelzenthalpie (~ 30 J · g<sup>-1</sup>) ändern sich gravierend. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass Toluol bei ca. 110 °C siedet und daher bei ca. 240 °C bereits vollständig verdampft ist.



**Abb. 4.13:** 1. und 2. Aufheizen von PPS in Luft- bzw. Stickstoffatmosphäre (dotted); Heizrate 10 °C/min; nicht ausgelagert.



**Abb. 4.14:** 1. und 2. Aufheizen von PPS nicht ausgelagert bzw. ausgelagert; Heizrate 10 °C/min.

Abschließend kann gesagt werden, dass die DSC-Methode wohl nicht die am besten geeignete ist, um die Masseaufnahme von Toluol nachzuweisen. Insbesondere bei Mehrschichtfolien, da die Aufnahme nur in den Rand-Schichten stattfindet und die Eigenschaften der inneren Folie(n) gering beeinflusst.

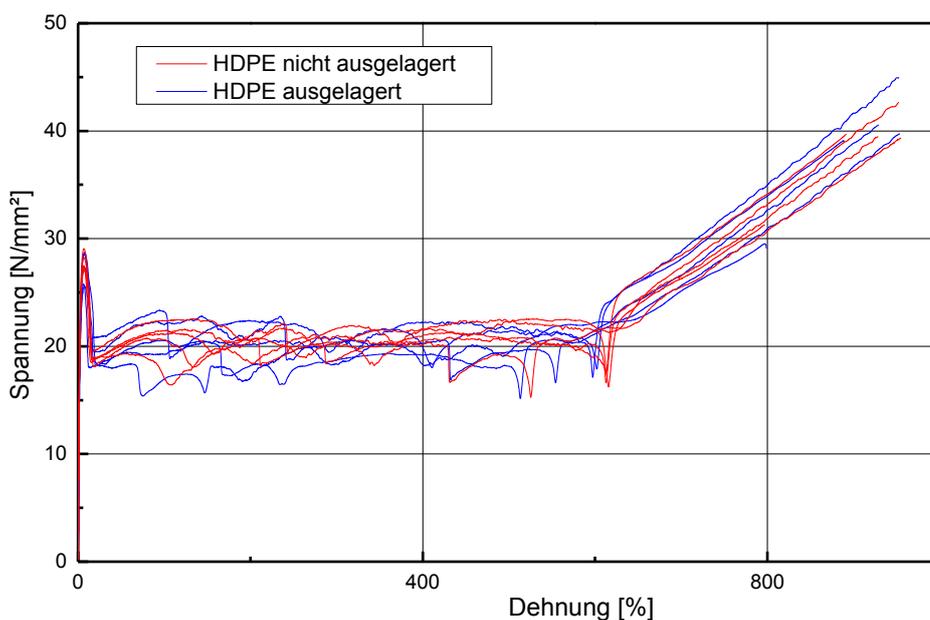
#### 4.2.4 Ergebnisse der Zugversuche

Mit Hilfe der Zugversuche wurde im Zuge dieser Arbeit der Einfluss der Toluol-Aufnahme auf die mechanischen Eigenschaften untersucht. In den folgenden Kapiteln sind diese Einflüsse dargestellt und beschrieben.

##### 4.2.4.1 Ergebnisse der Zugversuche von HDPE

In Abb. 4.15 sind diese Ergebnisse der HDPE-Messungen dargestellt. Alle Kurven, nicht ausgelagert, sowie ausgelagert, liegen innerhalb der typischen Streubreite für Folienzugversuche. So ist mit den Zugversuchen keine Veränderung in den mechanischen Eigenschaften für HDPE zu erkennen. Sowohl die Streckspannung

(~ 27 MPa), als auch der E-Modul (~ 1500 MPa), sowie die Reißdehnung (~ 900%) bleiben unverändert. Bei HDPE war zu erwarten, dass der Einfluss von Toluol gering ausfallen wird, da bei den Masseaufnahmeuntersuchungen sehr geringe Werte aufgenommenem Toluol gemessen wurden. Dennoch sinkt der Kristallisationsgrad von 60 % auf 51 %. Jedoch hat die Abnahme des Kristallisationsgrades hier wenig Einfluss. Ein niedrigerer Kristallisationsgrad bewirkt eine Verringerung der Zähigkeit. Dies wiederum wäre im Spannungs-/Dehnungsdiagramm im Bereich der Bruchdehnung zu sehen. Dem ist jedoch nicht so, da beim Folienzugversuch im Bereich der Bruchdehnung sehr hohe Streuung vorliegt, wie in Abb. 4.15 gezeigt wird. Dies beruht darauf, dass der letztendliche Bruch auf Kerben und Mikrorisse zurückzuführen ist und diese stark streuen können. Somit wird die geringere Zähigkeit infolge des niedrigeren Kristallisationsgrades von der hohen Streuung der Bruchdehnung überdeckt und findet sich im Spannungs-/Dehnungsdiagramm nicht wieder.

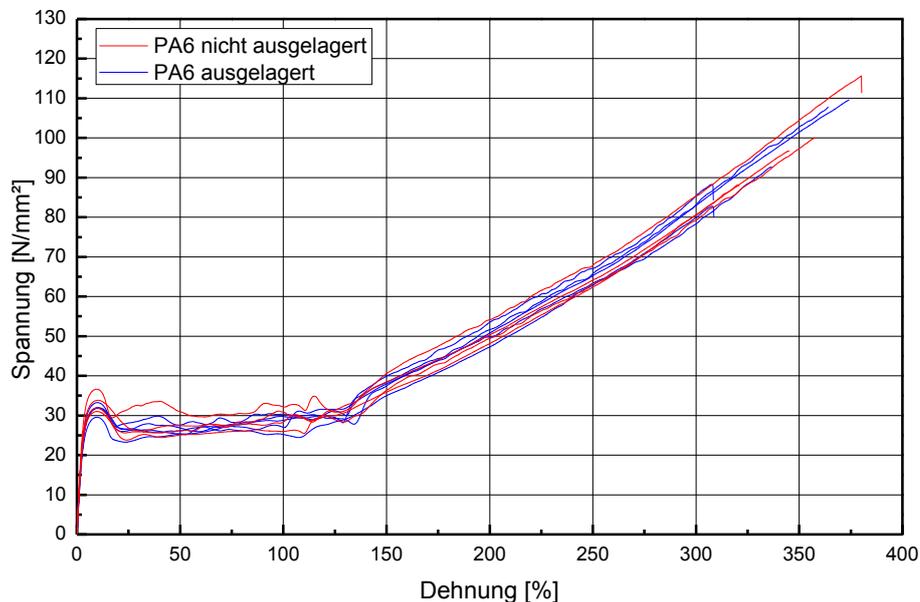


**Abb. 4.15:** Spannungs/Dehnungs-Diagramm für HDPE nicht ausgelagert (rot) bzw. ausgelagert (blau).

#### 4.2.4.2 Ergebnisse der Zugversuche von PA6

Diese sind in Abb. 4.16 dargestellt. Es ist kein signifikanter Unterschied zwischen den nicht ausgelagerten bzw. den ausgelagerten Messkurven erkennbar. Jedoch spiegeln auch die Ergebnisse jene der Auslagerungsversuche wider. Auch hier bleiben die mechanischen Eigenschaften unverändert bzw. sind mit den Zugversuchen nicht nachweisbar. Der E-Modul liegt in einem Bereich von 1150 MPa. Die Streckspannung bei  $32 \pm 5$  MPa und die Reißdehnung zwischen 350 % bis 380%. Diese Werte bleiben auch vergleichbar konstant.

Es ist festzustellen, dass die Spannungs/Dehnungs-Kurvenverläufe nach der Auslagerung näher beisammen liegen, als davor, das heißt die Auslagerung sorgt für eine Homogenisierung der Morphologie. Eine mögliche Ursache dafür kann sein, dass es zu einer Homogenisierung des Probenmaterials nach der Auslagerung kommt und die Kerbwirkung verringert wird. Allgemein kann gesagt werden, dass für die Folienzugversuche an den PA6 Proben ähnliche Ergebnisse, wie bei den HDPE Proben zu erwarten war, was hiermit gezeigt wurde.

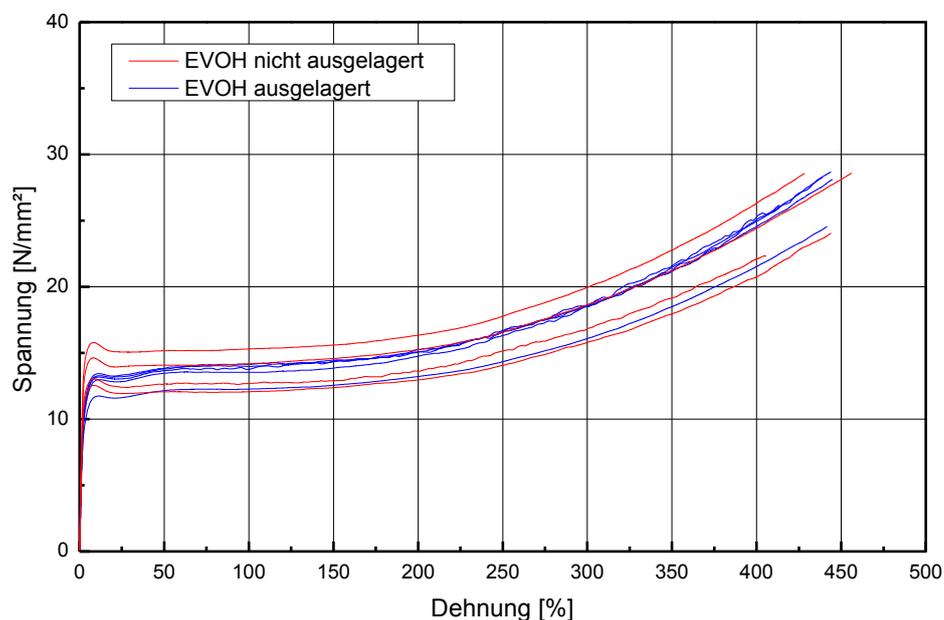


**Abb. 4.16:** Spannungs/Dehnungs-Diagramm für PA6 nicht ausgelagert (rot) bzw. ausgelagert (blau).

#### 4.2.4.3 Ergebnisse der Zugversuche von EVOH

Die Zugversuch-Ergebnisse der EVOH-Folien sind in Abb. 4.17 dargestellt. Auch hier sind keine signifikanten Änderungen der Kurven erkennbar. Jedoch ist derselbe Effekt, wie bei PA6 ersichtlich: Nach der Auslagerung kommt es zu einer Homogenisierung des Materials. Dies ist bei EVOH noch stärker zu beobachten.

Die mechanischen Kennwerte bleiben konstant auf 560 MPa für den E-Modul. Die Streckspannung bei 13 MPa und die Reißdehnung bei 400 % bis 450% bleiben auch vergleichbar konstant.



**Abb. 4.17:** Spannungs/Dehnungs-Diagramm für EVOH nicht ausgelagert (rot) bzw. ausgelagert (blau).

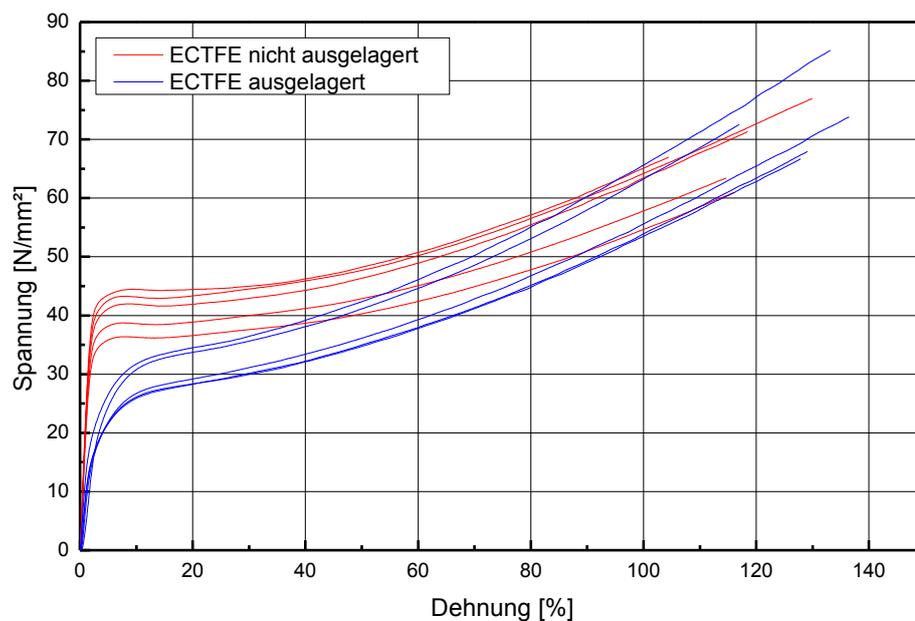
#### 4.2.4.4 Ergebnisse der Zugversuche für ECTFE

Bei den Ergebnissen aus den Zugversuchen für ECTFE sind eindeutige Veränderungen zwischen den nicht ausgelagerten und den ausgelagerten Proben zu erwarten. In Abb. 4.18 sind diese Ergebnisse gezeigt.

Diese Ergebnisse zeigen einen klaren Abfall der Spannungs/Dehnungs-Kurven durch die Auslagerung in Toluol – dies steht im Einklang mit der erhöhten

Massezunahme ( $\sim 3,5\%$ ). Dies spiegelt sich auch in den Materialkennwerten wider. Der E-Modul sinkt von 1350 MPa auf 500 MPa. Die Streckspannung von 40 MPa auf 30 MPa. Die Reißdehnung steigt von 110% auf 130%.

Dies sind klare Hinweise darauf, dass – neben den Permeationseigenschaften – die mechanischen Eigenschaften der Kunststoffrohre nicht vernachlässigbar sind. Dies gilt vor allem, wenn sich die Materialeigenschaften dermaßen stark verändern und unter gegebenen Umständen nicht mehr die erforderliche Sicherheit aufweisen. Daher ist es nicht sinnvoll nur Permeationswerte zu betrachten, sondern auch den Einfluss des Permeates auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen – ganz besonders bei so aggressiven Medien, wie sie in der Erdölförderung zum Einsatz kommen.



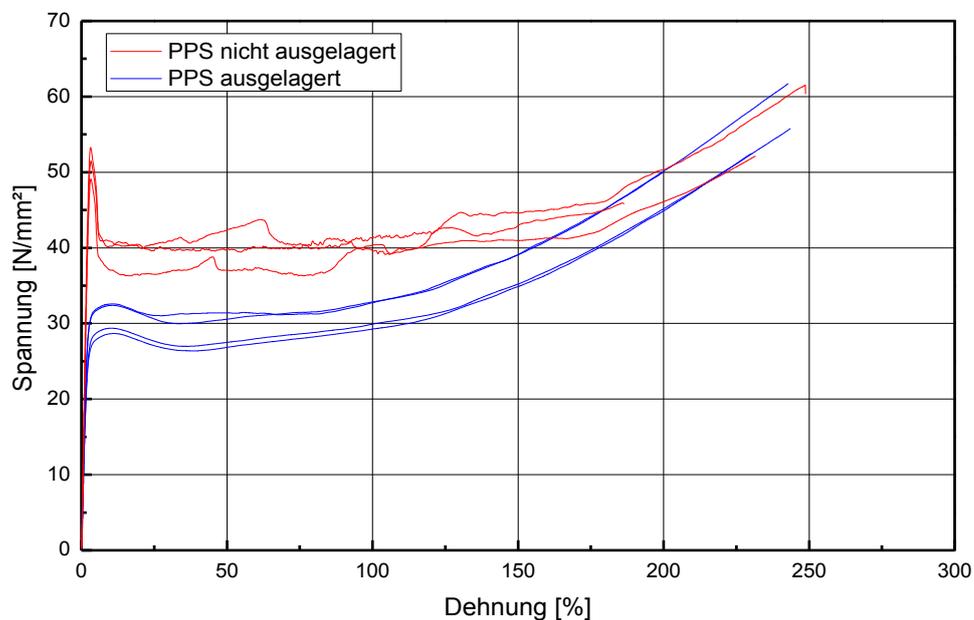
**Abb. 4.18:** Spannungs/Dehnungs-Diagramm für ECTFE nicht ausgelagert(rot) bzw. ausgelagert (blau).

#### 4.2.4.5 Ergebnisse der Zugversuche für PPS

Bei den Ergebnissen aus den Zugversuchen von PPS sind, ähnlich wie bei ECTFE, eindeutige Veränderungen zwischen den nicht ausgelagerten und

ausgelagerten Proben in Abb. 4.19 zu erkennen, da auch hier eine sehr hohe Massezunahme ( $\sim 10,5\%$ ) beobachtet wurde.

Man sieht bei der unten gezeigten Abbildung, dass ein niedrigeres Spannungsniveau der Spannungs/Dehnungs-Kurven durch die Auslagerung in Toluol klar nachweisbar ist. Die mechanischen Kennwerte sinken hier am stärksten von allen untersuchten Materialien. Die Auslagerung bewirkt einen Abfall des E-Moduls von 2400 MPa auf 1400 MPa. Die Streckspannung sinkt von rund 50 MPa auf 30 MPa und ihr Maximum ist weniger deutlich ausgebildet. Die Bruchdehnung bleibt zwischen 230% und 250% relativ konstant.



**Abb. 4.19:** Spannungs/Dehnungs-Diagramm für PPS nicht ausgelagert bzw. ausgelagert.

#### 4.2.5 Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)

Ähnlich wie bei den Folienzugversuchen wurde die Änderung der mechanischen Werte mittels auch Dynamisch Mechanischer Analyse detektiert, nämlich jene des komplexen Moduls und des Speicher- und Verlustmoduls ( $E^*$ ,  $E_{\prime\prime}$  bzw.  $E_{\prime\prime\prime}$ ), sowie des Verlustfaktors  $\tan \delta$  in Abhängigkeit der Temperatur.

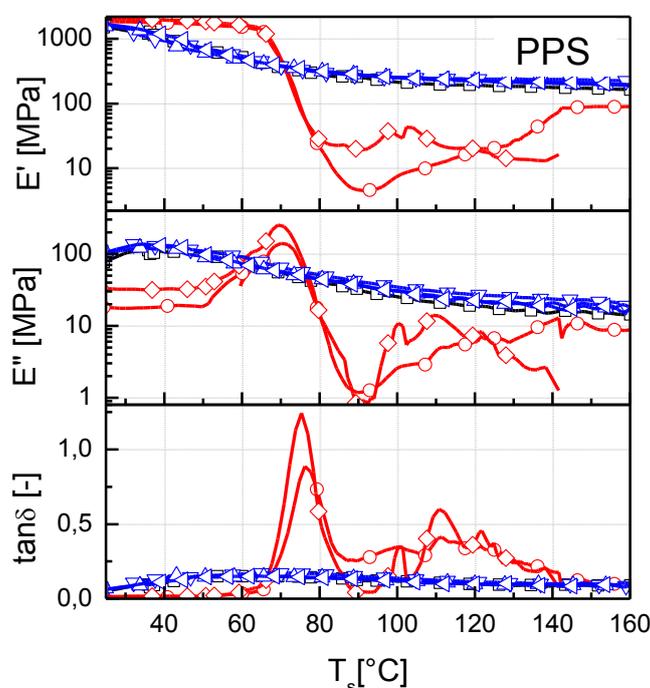
Für die zeit- und kostenintensive DMA-Untersuchungen wurde das Prüfprogramm anhand der bisherigen Ergebnisse definiert und folgende drei Werkstoffe ausgewählt.

- PPS zeigte die höchste Masseaufnahme und große Auslagerungsauswirkung im Zugversuch.
- ECTFE zeigte mittlere Masseaufnahme und demnach auch mittlere Auswirkungen auf die Toluol-Auslagerung.
- EVOH zeigte die niedrigste Masseaufnahme und geringe Auswirkungen im Zugversuch nach der Auslagerung.

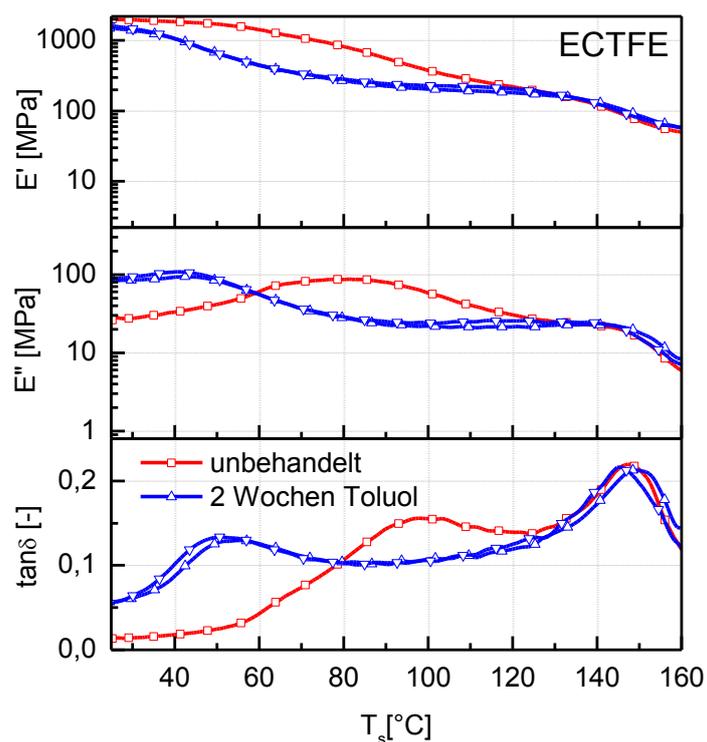
Nachstehende Abb. 4.20 zeigt den Temperaturverlauf von Modul und Dämpfung für PPS im Ausgangszustand (nicht ausgelagert) bzw. nach zweiwöchiger Auslagerung in Toluol. Die roten Kurven zeigen die Messungen an dem nicht ausgelagerten und die blauen an dem ausgelagerten Material. Die Kurven zeigen, dass die Materialeigenschaften nach der Auslagerung nicht mehr konkret auswertbar sind. Der Glasübergangspunkt (Maximum des Verlustmoduls  $E_{2,2}$ ) der nicht ausgelagerten Probe liegt bei ca. 70 °C und ist klar auswertbar. Nach der Auslagerung verschiebt sich dieser Wert auf ca. 35 °C und ist nicht mehr eindeutig zuordenbar. Noch eklatanter ist dieser Effekt beim Verlustfaktor  $\tan \delta$  zu beobachten. Auch hier liegt der Tg beim Maximum von  $\tan \delta$  und ergibt für die unbehandelte Probe rund 75 °C, was im Einklang mit obigem steht. Dieser Wert ist – wenn überhaupt – bei der ausgelagerten Probe bei ca. 60 °C zu finden. Ebenso verhält es sich mit dem Speichermodul bei einer Temperatur unter der Glasübergangstemperatur. Auch hier findet ein starker Abfall von über 2 GPa (nicht ausgelagert) auf unter 1 GPa (ausgelagert) statt. Wie jedoch Abb. 4.20 zeigt, ist bei der ausgelagerten Probe eine eindeutige Auswertung und somit die klare Zuordnung der mechanischen Eigenschaften zu tatsächlichen Werte nicht möglich.

Somit ist klar gezeigt, dass die Auslagerung in Toluol die Materialkennwerte bei PPS stark beeinflusst und daher unbedingt berücksichtigt werden muss. Bei ECTFE und EVOH wurden dieselben Messparameter gewählt. Der Einfluss der Auslagerung ist sowohl bei ECTFE, als auch bei EVOH wesentlich geringer, wie in

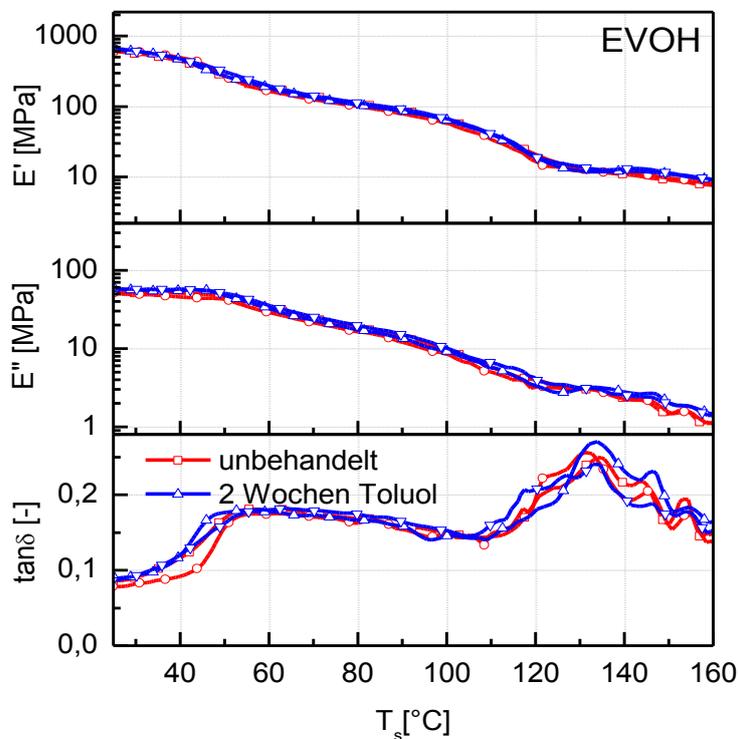
Abb. 4.21 und Abb. 4.22 gezeigt wird. Vor allem bei EVOH ist der Einfluss minimal, sprich er liegt innerhalb der Messgenauigkeit. Diese Ergebnisse korrelieren auch sehr gut mit jenen aus den Masseaufnahmeversuchen. Wie in Tabelle 4.7 dargestellt ist, weist PPS mit rund 10,5 % eine deutlich höhere Aufnahme als ECTFE (~ 3,5 %) und EVOH (< 1 %) auf. Diese Reihung spiegelt sich in den Kurven wieder. Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens kann sein, dass das Toluol eine weichmachende Wirkung auf die Materialien ausübt. PPS und Toluol besitzen beide einen Benzol Ring, wodurch sich das Toluol vermutlich besser einlagern und daher das PPS „aufweichen“ kann. Dies wird durch die hohe Masseaufnahme bestätigt und erklärt das Abfallen der Modulwerte. Dieser Effekt ist – wenn auch schwächer ausgeprägt – bei ECTFE zu beobachten. Hier ist es wahrscheinlich, dass sich das Toluol an der Chlortrifluorethylengruppe „anlagert“. Dieser Effekt tritt bei EVOH wohl gar nicht mehr auf, da dieses Molekül wenig Andockstellen (Platz) hierfür bietet. Dies wird wiederum durch die geringe Massezunahme unterstrichen. Abschließend sind in nächststehender Tabelle 4.8 die Werte von Modul und Dämpfung aller drei untersuchten Materialien zusammengefasst.



**Abb. 4.20:** Temperaturverlauf von Modul und Dämpfung für PPS nicht ausgelagert (rot) und zwei Wochen in Toluol ausgelagert (blau).



**Abb. 4.21:** Temperaturverlauf von Modul und Dämpfung für ECTFE nicht ausgelagert (rot) und zwei Wochen in Toluol ausgelagert (blau).



**Abb. 4.22:** Temperaturverlauf von Modul und Dämpfung für ECTFE nicht ausgelagert (rot) und zwei Wochen in Toluol ausgelagert (blau).

**Tabelle 4.8:** Modulwerte und Dämpfung unterschiedlicher Materialien; nicht ausgelagert bzw. nach zwei Wochen Auslagerung in Toluol.

	<b>PPS</b>		<b>ECTFE</b>		<b>EVOH</b>	
	n. ausg.	ausg.	n. ausg.	ausg.	n. ausg.	ausg.
<b>E'(T&lt;Tg)</b>	> 2 GPa	< 1 GPa	2 GPa	1,5 GPa	~ 0,7 GPa	
<b>E'(T&gt;Tg)</b>	< 100 MPa	~ 300 MPa	~ 180 MPa		~ 100 MPa	
			~ 50 MPa		~ 10 MPa	
<b>Tg(E''<sub>max</sub>)</b>	70 °C	~35 °C	80 °C	40 °C	70 °C	
<b>E''<sub>max</sub></b>	~ 200 MPa	~ 150 MPa	~ 100 MPa		~ 200 MPa	
<b>Tg(tanδ<sub>max</sub>)</b>	75 °C	60 °C	~ 147 °C		~ 135 °C	
			~ 95 °C	~ 50 °C	~ 50...90 °C	
<b>tanδ<sub>max</sub></b>	~ 1	~ 0,4	0,22		0,25	
			0,13	0,15	0,18	
<b>Tg-Breite</b>	~ 20 °C	~ 100 °C	~ 25 °C		~ 25 °C	
			~ 50 °C	~ 70 °C	~ 50 °C	

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Hintergrund der Überlegungen dieser Arbeit stand immer die praktische Anwendungsmöglichkeit von Kunststoffrohren als Barriererohre im Anwendungsbereich der Erdölförderung. Dabei liegt das Hauptaugenmerk der Permeationsmedien auf den aromatischen Kohlenwasserstoffen Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xyluol (kurz BTEX). Die Ziele dieser Arbeit waren, einerseits eine fundierte Literaturstudie über das Thema Permeation durch Kunststoffe zu geben. Dabei wurden die grundlegenden Zusammenhänge zwischen Permeation, Sorption und Diffusion detailliert erläutert und auf die Einflussfaktoren der Permeation detailliert eingegangen, wobei im Fokus der Untersuchungen immer das Lösungs-Diffusions-Modell stand. Für die Beschreibung der Permeationsvorgänge wurden das 1. und 2. Fick'sche Gesetz und das Henry Gesetz als Grundlage gefunden.

Schließlich wurde näher auf die unterschiedlichen Permeationsmessmethoden, eingegangen. Hier wurden zwei grundlegend verschiedene Methoden gefunden: Das quasiiso- und das isostatische (= Trägergasverfahren) Messverfahren. Andererseits wurden die verschiedenen Polymerklassen und einige Barrierekunststoffe in Bezug auf ihre Permeationseigenschaften miteinander verglichen. Bei den experimentellen Untersuchungen wurden einerseits Permeationsmessungen und andererseits Materialcharakterisierungen an unterschiedlichen Polymeren durchgeführt.

Die Permeationsmessungen erfolgten an einer in Zusammenarbeit mit dem österreichischen Forschungsinstitut (ofi) entwickelten Permeationskammer unter statischen Bedingungen. Getestet wurde an Folien unterschiedlicher Materialien. Diese Permeationsmessungen waren in zwei Phasen unterteilt, wobei sich als am besten geeignetes Testmedium unter den BTEX Toluol herausgestellt hat. Es wurde gezeigt, dass der Messaufbau und das Messkonzept für diese Untersuchungen prinzipiell geeignet ist. In weiterer Folge konnten die Messparameter (Menge an Toluol, Temperatur und Folienstärke) variiert und folgende Aussagen getroffen werden:

- Höhere Temperaturen führen nach dem Arrhenius Ansatz zu höheren Permeationskoeffizienten. Dies ermöglicht rasches Prüfen von Barrierefolien, sowie dickeren Folien.
- Eine höhere Messsubstanz-Menge führt ebenfalls zu höheren Permeationsraten, wenngleich das Henry Gesetz gültig bleibt.

Zusammenfassend konnten aus den Permeationsmessungen wichtige Erfahrungen für weitere Untersuchungen und Messaufbauten gewonnen werden. Parallel zu diesen Messungen wurden Materialuntersuchungen durchgeführt. Es wurde der Einfluss der Auslagerung im Testmedium untersucht. Auch hier war Toluol der ausgewählte Vertreter der BTEX. Die Dynamisch Mechanische Analyse (DMA) und Folienzugversuche haben gezeigt, dass die Auslagerung einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat. Polyphenylensulfid (PPS) hatte mit über 10 % die höchste Massenzunahme und auch den größten Abfall des E-Moduls nach der Auslagerung. Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie (IR) konnten qualitative Aussagen über die Toluol-Aufnahme getroffen werden und dieses in den unterschiedlichen Medien nachgewiesen werden. Mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) wurden Veränderungen der Schmelzenthalpie und der Kristallinität untersucht.

Die Hauptaussage der Ergebnisse dieser Arbeit ist, dass – neben den Permeationseigenschaften – die Materialeigenschaften, insbesondere deren mediuminduzierte Veränderung, nicht vernachlässigt werden dürfen. In weiteren Arbeiten können die Permeationsmessungen fortgeführt werden und um weitere Medien und andere Umgebungsparameter erweitert werden. Weiters liegt es nahe, diese Messungen auch an Rohren durchzuführen und Umrechnungsmodelle von der Folie zum Rohr zu erarbeiten.

## 6 LITERATUR

*Armstrong, R.B.* (2002): "Effects of polymer structure on gas barrier of ethylene vinyl alcohol (EVOH) and considerations for package development", in Proc. "TAPPI 2002 PLACE Conference", Boston, USA.

*Badjagbo, K. et al.* (2009): "Direct Atmospheric Pressure Chemical Ionization-Tandem Mass Spectrometry for the Continuous Real-Time Trace Analysis of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes in Ambient Air", *Journal of The American Society for Mass Spectrometry* **20**, 829.

*Barrer, R. M.* (1941): "Diffusion in and Through Solids", 2.Auflage, Cambridge University Press, Cambridge.

*Becker, G.W., Braun, D.* (1998): *Kunststoff-Handbuch: Band 3/4 Polyamide*, Hanser Verlag, München, Wien.

*Bottenbruch, L., Binsack, R.* (1998): *Kunststoff-Handbuch: Band 4 Polyamide*, Hanser Verlag, München, Wien.

*Binkowski, D.* (2006). In Proc. „IKV-Seminar Folienextrusion“, Permeationsbarrieren für Kunststofffolien, Aachen, D.

*Choudalakis, G.; Gotsis, A.D.* (2009): "Permeability of Polymer/Clay Nanocomposites: A Review", *Europ. Pol. J.* **45** 967.

*Crank, J.* (1968): "*Diffusion in Polymers*", Academic Press, London.

*Crank, J.* (1975): „The Mathematics of Diffusion“, 2. Auflage, Oxford University Press, Oxford.

*Comyn, J.* (1985): „Polymer Permeability“, Elsevier, Barking.

*D`llario L., Martinelli A.* (2005): "Glass transition and the origin of poly(p-phenylene sulfide) secondary crystallisation", *Eur. Phys. J. E.* **19**, 37-45.

*Domininghaus, H. et al.* (2008): "Kunststoffe – Eigenschaften und Anwendung", 7. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.

*Duncan, B.* (2005): "NLP Report – Review of Measurement and Modelling of Permeation and Diffusion in Polymers".

*Frick A., Stern C.* (2006): "DSC-Prüfung in der Anwendung", 1. Auflage, Carl Hanser Verlag, München.

*Frisch, H. L.* (1963), *Polymer Letters* **1**, 583.

*Gavara, R. et al.* (1996): „Evaluation of Permeability Through Permeation Experiments: Isostatic and Quasiisostatic Methods Compared“, *Packaging Technology and Science* **9**, 215.

*Huglin, M. B., Zakaria* (1983). *Angewandte Makromolekulare Chemie* **177**.

*Kniedl, M.* (2002): „Transparente Verpackungsfolien mit Gasbarriere-Eigenschaften“, Diplomarbeit, Institut für Chemische Technologie organischer Stoffe, Technische Universität Graz, A.

*König, U. H.* (1977), *Kunststoffe* **67**, 27

*Massey, Liesl K.* (2003): „Permeability Properties of Plastics and Elastomers“, 2. Auflage, Norwich (USA).

*Menges et al.* (2002): „Werkstoffkunde Kunststoffe“, 5. Auflage, Hanser, München / Wien.

*Michaeli, W. et al.* (2006): "Permeationsbarrieren für Kunststofffolien - Technologie u. Eigenschaft", Institut für Kunststoffverarbeitung, RWTH Aachen.

*Michaels, A. S. und Bixler, H. J.* (1961), *J. Polym. Sci.* **50**, 393.

*Müller, K.* (2003): „O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit von Kunststoffflaschen und Verschlüssen – Messung und Modellierung der Stofftransportvorgänge“, Lehrstuhl für Brauerreianlagen und Lebensmittel-Verpackungstechnik, Wissenschaftszentrum für Ernährung, Landnutzung und Umwelt, Deutschland.

*Naranjo Alberto C. et al.* (2007): "Plastics Testing and Characterization", Hanser.

*Ramathal, H; Lawal, A.* (200e): "Barrier Properties of a Thermotropic Liquid-Crystalline Polymer", *Journal Applied Science* **89**, 2457.

---

Retting, W.; Laun, H. M. (1991): "Kunststoff-Physik", Hanser, München / Wien.

Robertson, G. L. (1993): "Food Packaging . Principles and Practise", Marcel Dekter, New York.

Rogers, C.E. (1985): In „Polymer Permeability“, pp. 11-73, Elsevier, London.

Römer, M. (1993): "Thermotrope flüssigkristalline Polymere (LCP)", Kunststoffe **83**, 785.

Stannett, V. und Swarc, M. J. (1955), Polymer Science **16**, 89.

Stannett, V. (1985): "The Permeability of plastic films and coated papers to gases and vapours", Vierteljährige Beilage zu Tappi Journal **68** (2) 22.

Tsujita, Y. (2003). "Gas sorption and permeation of glassy polymers with microvoids", Progress in Polymer Science **28**, 1377.

Van Krevelen, D.W. (1990): „Properties of Polymers“, Elsevier Science Publisher, 3. Aufl., Amsterdam.

Van Willige, W.G. (2002): "Effects of flavor absorption on foods and their packaging materials", Dissertation, Universität Wageningen, NE.

Vieth, W. R. et al. (1975): "Dual Sorption Theory", Journal of Membrane Science **1**, (2) 177.

Yang, X et al. (2008): "Characterization of Permeability of Elastomers Part I HNBR", KGK **61**, 294.

Yassaa, N. et al. (2006): "Isomeric analysis of BTEXs in the atmosphere using  $\beta$ -cyclodextrin capillary chromatographie coupled with thermal desorption and mass spectrometry, Chemeosphere **63**, 502.