

Morphologische Charakterisierung an vorgeformten und rückdefinierten Polyethylen-Rohren für die grabenlose Rohrsanierung

Diplomarbeit

von

Gernot Mannsberger

erstellt am

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



Betreuung: Dipl.-Ing. Andreas Frank
Dipl.-Ing. Dr. mont. Gerald Pinter

Begutachtung: o. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Reinhold W. Lang

Leoben, November 2007

DANKSAGUNG

Die vorliegende Diplomarbeit wurde im K_{plus}-Projekt "Long term behavior of preformed PE-HD pipes" (Projekt Nr. II-3.6) an der Polymer Competence Center Leoben GmbH im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms K_{plus} des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie unter Beteiligung der Montanuniversität Leoben, der Firmen AGRU Kunststofftechnik GmbH (Bad Hall, A) und Rabmer Bautechnologie GmbH&CoKG (Altenberg, A) erstellt und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark und Oberösterreich gefördert.

Für die Ermöglichung und Begutachtung meiner Diplomarbeit möchte ich mich bei Herrn o.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Reinhold W. Lang, Vorstand des Instituts für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe der Montanuniversität Leoben bedanken.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer und persönlichen Freund Herrn Dipl.-Ing. Andreas Frank (PCCL), der mir während meiner gesamten Arbeitsdauer bei der Planung, der praktischen Durchführung und der Verfassung meiner Diplomarbeit stets zur Seite stand. Sein Fachwissen und sein stets offenes Ohr für meine Anliegen trugen maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Weiters möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Pinter bedanken, der mich, wie auch schon bei meiner Studienarbeit, mit seinem großen Fachwissen und seiner jahrelangen Erfahrung unterstützte. Auch seien seine konstruktiven Anregungen und seine kritische Durchsicht meiner Diplomarbeit hier erwähnt.

Auch möchte ich mich bei Herrn o.Univ.-Prof. Dr.phil Klaus Lederer (Institut für Kunststoffchemie), Frau Dr. Elisabeth Ingolic (FELMI, Graz) und Frau Sandra Fratte (PCCL) sowie meinen Kollegen Er Mai Wang und Robert Karpf für die mir bei meinen Versuchen und in Gesprächen entgegengebrachte Hilfe bedanken.

Abschließend gilt mein herzlicher Dank meinen Eltern Astrid und Helmut Mannsberger sowie meiner Schwester Lisa, die mir während meiner gesamten Studienzeit mit Vertrauen, Verständnis und Liebe besonders beistanden, und mich aber auch stets bekräftigten, meinen eingeschlagen Lebensweg konsequent zu gehen.

KURZFASSUNG

Die grabenlose Rohrsanierung mit Close-Fit-Reliner-Rohren stellt eine wirtschaftlich und technisch interessante Methode zur Sanierung von bestehenden Rohrsystemen dar. Es wird dabei ein konventionell extrudiertes Rohr U-förmig deformiert, und so der Querschnitt verringert. Dies ermöglicht das Einziehen in bereits bestehende Rohrsysteme. Im Anschluss erfolgt eine Rückdeformation der Rohre mit Dampf bei einem definierten Temperatur und Druckprogramm. Somit entsteht ein vollwertiges Rohr, das in der Lage ist, alle betrieblichen Lasten aufzunehmen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine morphologische Charakterisierung der Close Fit Relinerrohre durchzuführen, und mögliche Veränderungen der Rohre durch den Deformations- und Rückdeformationsprozess zu erfassen. Dazu sollte, um aussagekräftige Vergleichswerte zu erhalten, ein undeformiertes Rohr und ein rückdeformiertes Rohr untersucht werden. Um möglichst exakte Aussagen über den Umformprozess und über Veränderungen machen zu können, wurden am rückdeformierten Rohr an fünf Umfangspositionen jeweils an der Rohraußenseite, Rohrmitte und Rohrinneenseite Proben entnommen. Beim undeformierten Rohr, wo von symmetrischen Eigenschaften ausgegangen werden konnte, erfolgte die Probennahme an drei Umfangspositionen.

Zur morphologischen Charakterisierung wurde daher die Dynamisch Mechanische Analyse (DMA), die Thermisch Mechanische Analyse (TMA), die Differential Scanning Calorimetry (DSC) und die Rasterelektronenmikroskopie (REM) eingesetzt. Zusätzlich wurden noch Untersuchungen zur Oxidativen Induktions Zeit (OIT) und die IR-Spektroskopie zur Beurteilung möglicher Alterungsvorgänge eingesetzt.

Die Ergebnisse der DMA ergaben für das undeformierte und das rückdeformierte Rohr Unterschiede im mechanischen Verhalten über die Rohrwand. So wurde an der Rohrinneenseite der größte E-Modul festgestellt, der zur Rohraußenseite hin abnahm. Entlang des Umfangs konnten keine Unterschiede festgestellt werden, generell waren aber die jeweiligen Modulwerte des rückdeformierten Rohres etwas höher. Die Ergebnisse der DSC Messungen bestätigen diese Trends. Die

Auswertung der Kristallinität ergab, eine von der Rohrinneinnenseite hin zur Rohraußenseite abnehmende Kristallinität, wobei die Werte am rückdefinierten Rohr stets höher lagen. Im Wärmeausdehnverhalten wurden die größten Unterschiede bei der Wärmeausdehnung in Umfangsrichtung festgestellt. Bei der Untersuchung der Proben mittels OIT und IR-Spektroskopie konnten bei beiden Rohren keine Anzeichen für Alterungseffekte gefunden werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass mit den durchgeführten Charakterisierungsmethoden keinerlei negative Effekte auf das Materialverhalten feststellbar waren, welche auf den für Close-Fit-Reliner typischen Vorform- und Rückdeformationsprozess zurückzuführen sind. Es konnten aber deformationsbedingte Orientierungen gefunden werden die jedoch für die praktische Bedeutung nicht von ausschlaggebender Bedeutung sein dürften. Jedenfalls sollten die gefunden Ergebnisse durch Untersuchungen zum Langzeitverhalten abgesichert werden.

ABSTRACT

The aim of this diploma thesis was to investigate the morphological characteristics of a Close Fit Reliner Pipe. These pipes are used for the trenchless renovation of existing pipe systems. The Close Fit Reliner Pipe is a conventional extruded pipe, that is deformed after extrusion, so that the profile cross section is reduced. Hence it is possible to introduce the pipe into an existing pipe system. When the pipe is brought in, it is reformed with vapour by a special temperature and pressure programme. The reformed pipe has the same characteristics as a conventional pipe.

The main objective of this work was to characterize the morphology of a Close Fit Reliner Pipe and to detect possible changes in the pipe by the deformation and the reformation process. Therefore an undeformed and a reformed pipe were investigated. In order to get a systematic knowledge about the morphological state, the reformed pipe was analyzed at 5 circumferential positions and the undeformed pipe at 3. At each position samples were taken from the outer, middle and inner region of the pipe wall.

To characterise the morphological properties and features, dynamic mechanical analysis (DMA), thermomechanical analysis (TMA), differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM) were used. Additionally the aging behaviour was investigated by determining the oxidation induction time (OIT) and via IR-spectroscopy.

The results of the DMA showed a different mechanical behaviour for specimens from the inner, middle and outer position. So the moduli decreased from the outer position to the inner position. Between the different circumferential positions no differences were found. Generally the reformed pipe always, exhibited higher mechanical properties. The results from the DSC analysis proved the trends observed in the DMA. In the thermal expansion the greatest differences were found for the reformed pipe in circumferential direction. The analysis of the crystallinity showed an increase from the inner positions to the outer positions. The reformed pipe also showed a higher crystallinity compared to the undeformed

pipe. The results of the aging analysis (OIT an IR-spectroscopy) revealed no aging effects for both pipes.

In Summary it can be concluded that no negative effects of the deformation and reformation process on the properties of the Close Fit Reliner Pipes could be detected, with the investigations performed. To confirm these results, also long term tests should be done, in further investigations.

INHALTSVERZEICHNIS

DANKSAGUNG	II
KURZFASSUNG.....	III
ABSTRACT.....	V
INHALTSVERZEICHNIS.....	VI
1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNGEN	1
2 GRUNDLAGEN.....	3
2.1 Grabenlose Rohrsanierung mittels Close-Fit-Reliner	3
2.2 Rohrwerkstoff Polyethylen.....	6
2.3 Morphologische Charakterisierungsmethoden	8
2.3.1 Mikroskopie	8
2.3.2 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)	10
2.3.3 Thermomechanische Analyse (TMA)	12
2.3.4 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....	13
2.4 Charakterisierungsmethoden zur Beurteilung von Alterungsvorgängen.....	16
2.4.1 Oxidations-Induktionszeit (OIT).....	16
2.4.2 Infrarotspektroskopie (IR).....	17
3 EXPERIMENTELLES	19
3.1 Werkstoff	19
3.2 Probenentnahme.....	19
3.3 Methodenentwicklung.....	23
3.3.1 Mikroskopie	23
3.3.2 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)	25
3.3.3 Thermomechanische Analyse (TMA)	27
3.3.4 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....	28

3.3.5	Oxidation-Induktionszeit (OIT).....	29
3.3.6	Infrarotspektroskopie (IR).....	30
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	32
4.1	Undeformiertes Rohr	32
4.1.1	Morphologische Eigenschaften	33
4.1.2	Alterung	40
4.2	Rückdeformiertes Rohr	43
4.2.1	Morphologische Eigenschaften	43
4.2.2	Alterung	51
4.3	Gegenüberstellung der Ergebnisse	54
4.3.1	Alterung	60
5	ZUSAMMENFASSUNG	63
6	LITERATUR.....	65

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNGEN

In unserer modernen Gesellschaft leisten Rohre einen wichtigen Beitrag zur Aufrechterhaltung der Infrastruktur für den Transport verschiedenster Medien. Ihr Anwendungsspektrum gestaltet sich dabei ebenso vielfältig wie die Möglichkeiten der zu transportierenden Güter und Medien. Da gerade in urbanen Ballungsräumen eine Vielzahl von Rohrsystemen unterirdisch verlegt sind, stellt die Sanierung gerade dieser Systeme oft einen erheblichen logistischen, technischen, aber auch finanziellen Aufwand dar (ÖGL-Praxisbericht, 2006).

Die grabenlose Rohrsanierung mittels Close-Fit-Liner-Systemen ist dabei eine deutliche Erleichterung in der Instandsetzung von bestehenden Rohrleitungen. Ein nach dem Extrusionprozess U-förmig verformtes Rohr wird dabei in ein zu sanierendes Altrohr eingezogen und anschließend mit Wasserdampf durch ein definiertes Heiz- und Druckprogramm wieder rückverformt. Das so entstandene Rohr liegt nach der Rückverformung ohne Ringraum (Close-Fit) an der bestehenden Rohrwand an. Bei dem rückdeformierten Rohr handelt es sich um ein vollwertiges Rohr, das sämtliche Belastungen aus Betrieb und Wartung aufnehmen kann. Der Rohrquerschnitt wird gegenüber dem Altrohr nur um die Wanddicke des Close-Fit-Liners reduziert. Weitere wesentliche Vorteile des Systems liegen in der hohen Vielseitigkeit der eingesetzten Querschnitte, dem geringen Zeit- und Platzbedarf der Sanierung, der Verbesserung der Rohrhydraulik, sowie der Vermeidung von Inkrustierungen (Produktbeschreibungsblatt Rabmer 01.03.).

Die bei den Close-Fit-Linern verwendeten Kunststoffe sind moderne Polyethylentypen mit bimodalen Molmassenverteilungen. Durch ihre spezielle Stabilisierung hinsichtlich Alterung und ihre optimierten bruchmechanischen Eigenschaften weisen sie eine hohe Lebensdauer und Belastbarkeit auf. Bei einer abgesicherten Betriebszeit von zumindest 50 Jahren können somit Betriebsdrücke von bis zu 12,5 bar erzielt werden (Produktbeschreibungsblatt Rabmer 01.03.).

Im Rahmen eines K-Plus Forschungsprogrammes werden derzeit am Polymer Competence Center Leoben (PCCL; Leoben, A) in Kooperation mit dem Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe der Montanuniversität (Leoben, A), AGRU Kunststofftechnik (Bad Hall, A) und Rabmer Bautechnik GmbH&CoKG (Altenberg, A) die werkstofflichen Grundlagen und Material- und Produktprüfungen an den Close-Fit-Linern erarbeitet und durchgeführt, wobei ein vertieftes Verständnis für verschiedene Materialeigenschaften generiert werden soll, welche durch den Vorform- und Rückdeformationsprozess beeinflusst werden. Das Hauptziel dieses Forschungsprojekts ist die Charakterisierung der Close-Fit-Liner-Rohre hinsichtlich ihrer morphologischen und bruchmechanischen Eigenschaften.

Das Hauptziel der gegenständlichen Arbeit liegt im Vergleich morphologischer und die Alterung bestimmender Eigenschaften des rückdeformierten Rohres mit jenem eines „normalen“ undeformierten Rohres. Der Fokus der Untersuchungen lag dabei auf den nachfolgenden Fragestellungen:

- Gibt es messbare Unterschiede in der Morphologie, welche durch die Umformprozesse hervorgerufen werden?
- Beeinflussen die Umformprozesse die Stabilisatorwirkung im Material bzw. tritt durch diese Prozesse Alterung auf?

Zu diesem Zweck wurde ein Prüfprogramm erstellt, bei dem sowohl vom rückdeformierten als auch vom undeformierten Rohr an mehreren am Umfang verteilten Positionen und in mehreren Tiefen in der Rohrwand Proben entnommen und untersucht wurden. Da gerade Veränderungen in der Morphologie zu erwarten sind, wurden Analyseverfahren ausgewählt, die sensibel auf diese Veränderungen reagieren. Zum Prüfprogramm gehörten daher die Dynamisch Mechanische Analyse (DMA), die Thermomechanischen Analyse (TMA) und die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC). Der Einfluss auf die Alterungsstabilisierung sollte mit IR-Spektroskopie und Messungen zur Ermittlung der Oxidations-Induktionszeit abgeklärt werden.

2 GRUNDLAGEN

Die strukturelle Erneuerung von Rohrsystemen mittels Close-Fit-Relinern (CFL) stellt ein spezielles Verfahren der grabenlosen Rohrsanierung dar, dessen grundlegende Technologie im nachfolgenden Abschnitt dargestellt wird. Anschließend erfolgt eine Beschreibung des Werkstoffes Polyethylen (PE) sowie der Grundlagen der angewandten Charakterisierungsmethoden.

2.1 Grabenlose Rohrsanierung mittels Close-Fit-Reliner

Als Close-Fit-Reliner-Rohre werden nach dem Extrusionsprozess thermo-mechanisch U-förmig deformierte Rohre aus Polyethylen (PE) bezeichnet, die zur grabenlosen Rohrsanierung verwendet werden. Diese werden in den zu erneuernden Rohrleitungsabschnitt eingezogen und mittels Wasserdampf und Druck in eine kreisrunde Form rückverformt. Nach der Rückdeformation liegt die neue Rohrleitung ohne Ringraum (close fit) an der alten bestehenden Rohrleitung an, was bedeutet, dass sich der Querschnitt der vorhandenen Leitung dabei nur um die Wanddicke des Close Fit Reliners verringert. In Abb. 2.1 ist ein Close-Fit-Reliner in einer bestehenden Rohrleitung dargestellt. Bei dem rückverformten Close-Fit-Reliner handelt es sich um ein vollwertiges Rohr, das sämtliche Anforderungen hinsichtlich Tragfähigkeit und Lebensdauer erfüllen kann. Mit dem vorhandenen Verfahren können kreisförmige Rohrdimensionen von 100 bis 400 mm bewältigt werden. Die maximalen Installationslängen hängen von Gegebenheiten und der Leitungsführung ab, liegen jedoch bei maximal 900 m.

Klassische Anwendungsbereiche sind die unterirdische Neuverlegung eines Rohrstranges unter Ausnutzung eines vorgegebenen Hohlraumes, das vollwertige Ersetzen einer bestehenden durch Undichtheiten, Risse oder Korrosion geschädigten Rohrleitung und die Verbesserung der Hydraulik durch geringe Rohrrauigkeit. Die Anwendbarkeit ist unabhängig vom Material der zu erneuernden Rohrleitung. Um die Netzanbindung an bestehende Rohrsysteme sicherzustellen und Formteile einbringen zu können, sind gängige Verfahren wie Spiegelstumpfschweißung und Elektroschweißmuffen anwendbar. Die Close-Fit-Reliner-Rohre aus PE sind in den zwei Werkstoffqualitäten PE 80 und PE 100

verfügbar. In der vorliegenden Arbeit wurden nur Rohre der Qualität PE 100 untersucht (Produktbeschreibungsblatt Rabmer 01.03).

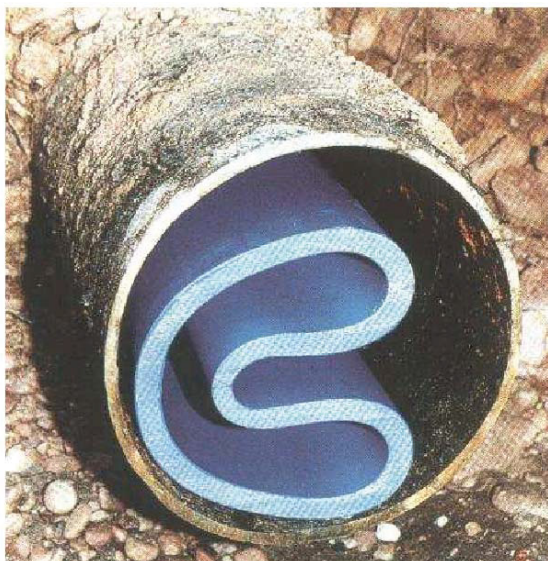


Abb. 2.1: Alrohr mit vorgeformtem Close-Fit-Reliner (Produktbeschreibungsblatt Rabmer 01.03).

Die Herstellung solcher Rohre erfolgt in zwei Schritten: Zuerst wird im klassischen Extrusionsprozess (Wendelverteiler) ein Rohr mit kreisrundem Querschnitt ausgeformt und unter die Kristallisationstemperatur abgekühlt. Dieses Rohr wird anschließend durch einen axial ausgerichteten und beheizbaren Dorn und mehreren axialen Rollensystemen sukzessive im Querschnitt so verkleinert, bzw. eingefaltet, dass sich ein U-förmiges Profil ausbildet. Die Querschnittsreduktion beträgt ca. 30 %, was auch zu einer höheren Flexibilität des Rohres führt. Das gefaltete Rohr wird anschließend weiter abgekühlt und so thermofixiert. Die so erzeugten Rohre werden zur Lagerung in Längen von bis zu 1600 m auf große Trommeln aufgewickelt.

Nachdem mittels Kamerabefahrung die Schäden an der bestehenden Rohrleitung gesichtet und das Alrohr gereinigt wurde, kann mit der Verlegung der neuen Rohrleitung begonnen werden. Besonderes Augenmerk ist dabei auf Einbrüche und Versetzungen der Rohrleitung zu legen, da in diesen Bereichen in jedem Fall eine Montagebaugrube zu errichten ist. Die vollständige Entfernung von Ablagerungen durch die Reinigung ist durch eine weitere Kamerabefahrung sicherzustellen. Bogenförmige Abschnitte stellen kein besonderes Problem dar,

sofern der Radius größer $10 D$ ist. Bei kleineren Radien muss der Bogen freigelegt werden. Am Anfang und Ende des zu sanierenden Abschnittes muss eine Baugrube eingerichtet werden um den Close-Fit-Reliner einbringen zu können. Die Größe der Baugruben richtet sich nach dem Leitungsdurchmesser und liegt meist bei $10 D$, jedoch nicht kleiner als 2 m .

Nach diesen Vorarbeiten kann mit der Einbringung des U-Liners begonnen werden. Dazu wird zuerst eine zugfeste Verbindung zwischen dem Einzugsseil und dem verformten Rohr sichergestellt. Um die Reibungskräfte in den Anfangs- und Endbereichen an den Schnittkanten der Baugruben zu reduzieren und den Reliner zu schützen, werden diese durch Gleitschuhe abgerundet. Die Gleitschuhe bestehen dabei aus stählernen Bögen, die in der Leitungsöffnung verspannt werden. Der eigentliche Einzugsvorgang erfolgt dann mittels Winde. Es ist dabei auf die vom Produkt maximal ertragbare Zugkraft zu achten, weshalb die Winde mit einer Zugkraftbegrenzung ausgestattet sein soll. In Abb. 2.2 ist die Einbringung eines Close-Fit-Reliners dargestellt.

Ist das deformierte Rohr vollständig in das Altrohr eingezogen, kann mit der Rückdeformation begonnen werden. Dazu wird das Rohr beidseitig verschlossen und mit Wasserdampf erwärmt. Durch diese Erwärmung werden im Rohr Relaxationseffekte induziert, welche die Rückverformung auf den ursprünglichen kreisrunden Querschnitt ermöglichen.

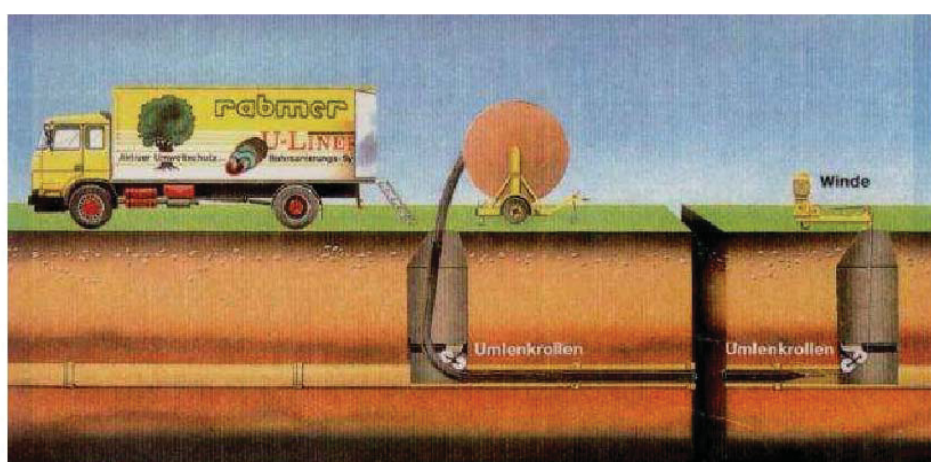


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Einbringung eines Close-Fit-Reliners (Produktbeschreibungsblatt Rabmer 01.03).

Zur zusätzlichen Unterstützung wird während des Rückdeformationsvorgangs noch ein leichter Überdruck von 0,2-0,5 bar aufgebaut. Dieser wird während des Kühlvorganges mit Luft je nach Dimension auf einen Maximaldruck von bis zu 3 bar erhöht, um die exakte ringraumlose Anlegung des Close-Fit-Reliners an das Altrohr sicherzustellen. Alle Temperaturen werden dabei stets an der Austrittsseite gemessen, um sicherzustellen, dass eine vollständige Temperierung der gesamten Rohrstrecke gegeben ist. In Abb. 2.3 ist der Rückdeformationsvorgang schematisch dargestellt.

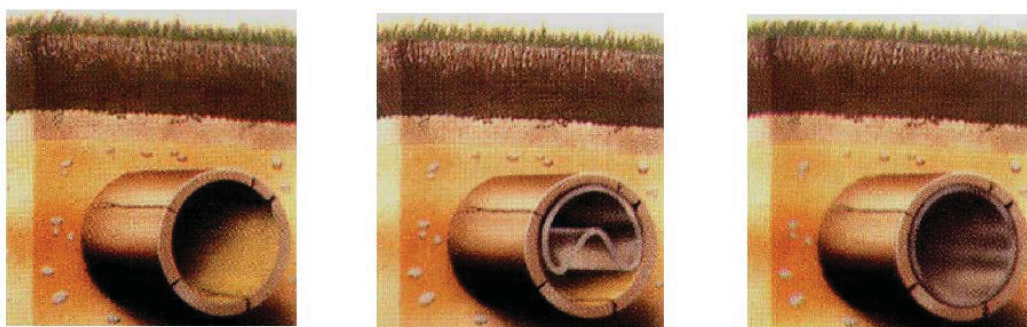


Abb. 2.3: Schematische Darstellung des Rückdeformationsvorganges:
a) Altrohr, b) Altrohr mit eingezogenem CFL c) Altrohr mit rückdeformiertem Close Fit Reliner (Produktbeschreibungsblatt Rabmer 01.03).

2.2 Rohrwerkstoff Polyethylen

Obwohl Polyethylen (PE) hinsichtlich seines chemischen und strukturellen Aufbaus ein einfaches Polymer darstellt, zählt es dennoch zu den wichtigsten und am weitesten verbreiteten Kunststoffen (Vieweg et al. 1969). Während in den 70er- Jahren noch immer davon ausgegangen wurde, dass „Hochleistungspolymere“ einen immer größeren Anteil am Polymermarkt ausmachen würden, hat sich die dominante Marktstellung der Standard-Thermoplaste weiter gefestigt. Dies ist auch auf die Weiterentwicklung und Verbesserung des Werkstoffes PE, hin zum Konstruktionswerkstoff gerade auch im Rohrbereich, zurückzuführen. Aufgrund dieser Verbesserungen sind bereits heute mehr als 50 % aller in Europa verlegten Rohre aus polymeren Werkstoffen. Im Jahr 2003 wurden ca. 1 Mio. Tonnen PE für Rohranwendungen verwendet (Haager, 2006).

Die Eigenschaften von PE werden dabei hauptsächlich von der Molekulargewichtsverteilung, dem Verzweigungsgrad, der Anzahl der Kettenverzweigungen, der Taktizität, und der Kristallinität bestimmt. Als besonders wichtig für die heute im Einsatz befindliche 3. Generation der PE-Rohrleitungswerkstoffe hat sich eine bimodale Molekulargewichtsverteilung erwiesen. Erst mit Hilfe der bimodalen Molmassenverteilung konnten sowohl mechanische Eigenschaften wie eine erhöhte Streckspannung als auch sehr hohe Risswachstumswiderstandswerte, bei gleichzeitig für die Verarbeitung guten rheologischen Eigenschaften, in einer Polymertypen erzielt werden (Gahleitner, 2006/07).

Wie aus Abb. 2.4 ersichtlich, befindet sich in diesen Typen ein besonders hoher Anteil von langkettigen Polymermolekülen und eine generell größere Verteilungsbreite. Dabei sorgen die niedermolekularen Anteile für eine Verringerung der Viskosität bei hohen Scherraten, wodurch die Verarbeitbarkeit des Materials positiv beeinflusst wird. Die Verbesserung der mechanischen und Langzeiteigenschaften, resultiert hauptsächlich aus den langkettigen Polymermolekülen. Diese beeinflussen aber auch die Schmelzesteifigkeit, was besonders bei Extrusionsprozessen von großer Bedeutung ist (Brömstrup, 2004).

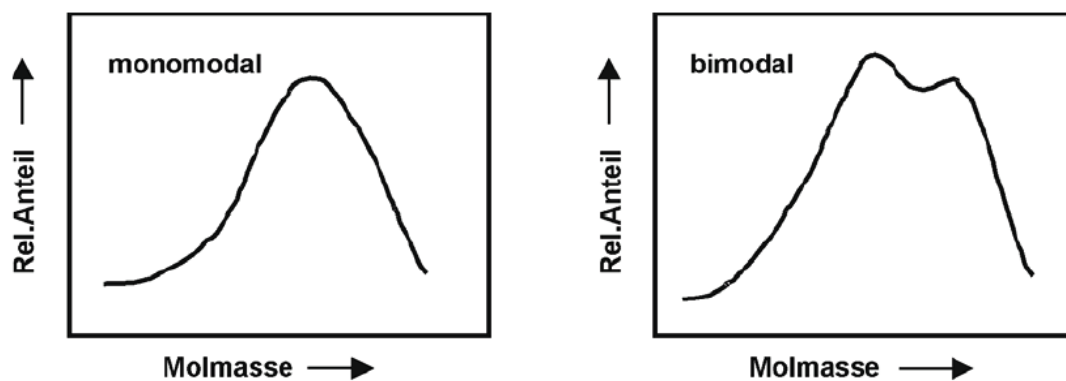


Abb. 2.4: Schematische Darstellung einer monomodalen und bimodalen Molekulargewichtsverteilung bei PE (Brömstrup, 2004).

Ebenso wichtig für die Eigenschaften ist der gezielte Comonomereinbau bei modernen PE-Typen. So sollten idealerweise nur die langkettigen Moleküle Kurzkettenverzweigungen haben und die kürzeren Moleküle linear sein. Durch diesen

Aufbau des Werkstoffs führen die linearen niedermolekularen Fraktionen zu einer hohen Kristallinität und damit verbunden zu einer hohen Dichte, die hochmolekularen verzweigten Fraktionen bilden vermehrt Verschlaufungen und Tie Moleküle aus. Die schematische Darstellung eines konventionellen monomodalen PE und eines bimodalen PE ist in Abb. 2.5 dargestellt.

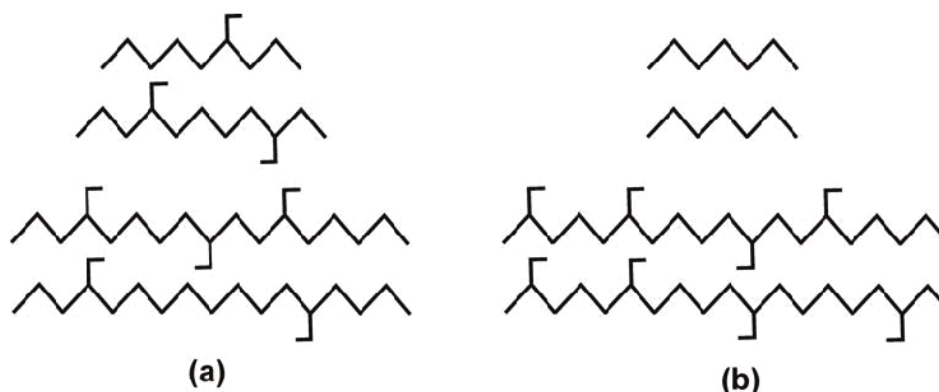


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der molekularen Struktur von (a) monomodal verteilten PE und (b) bimodal verteilten PE (Brömstrup, 2004).

Die industrielle Herstellung solcher Produkte erfolgt in mehreren Reaktoren, die seriell hintereinander geschaltet sind. In Zukunft könnte es auch möglich sein, bimodales Material durch spezielle Katalysatoren in einem einzelnen Reaktor herzustellen (Gahleitner, 2006/07).

2.3 Morphologische Charakterisierungsmethoden

Die zur morphologischen Charakterisierung verwendeten Methoden waren dabei die Mikroskopie, die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC), die Dynamisch Mechanische Analyse (DMA) und die Thermomechanische Analyse (TMA).

2.3.1 Mikroskopie

Mit Hilfe der Mikroskopie können in teilkristallinen Kunststoffen die kristallinen Bereiche genauer untersucht werden. Meist wird dazu entweder die Rasterelektronenmikroskopie (REM) oder die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eingesetzt. Beim Verfahren der REM wird die Oberfläche der zu untersuchenden Probe mit einem Elektronenstrahl abgetastet, und das

Oberflächenprofil dargestellt. Die Proben sind somit nicht durch die maximal zu durchstrahlenden Wanddicken limitiert. Bei der TEM hingegen wird die zu untersuchende Probe vom Elektronenstrahl durchstrahlt. Das Auflösungsvermögen der REM liegt bei ca. 10 nm, das der TEM bei ca. 0,2 nm (Pinter, 2005).

Um die kristallinen Strukturen in den Polymeren sichtbar zu machen bedarf es einer speziellen Vorbereitung. Die amorphen Bereiche des Kunststoffes müssen durch Ätzen entfernt werden, während die kristallinen Bereiche möglichst unbeeinflusst bleiben sollten. So können kristalline Ordnungs- bzw. Überstrukturen wie Lamellen und Sphärolite bei der mikroskopischen Betrachtung erkannt werden. In der Literatur werden verschiedene Ätzverfahren angeführt, bei denen meist starke Oxidationsmittel (Säuren) zum Einsatz kommen, die gezielt die amorphen Bereiche der Probe angreifen. Eine weitere Methode zur gezielten Oberflächenmodifikation stellt auch das Ätzen mit Plasma dar. Die am weitesten verbreitete und auch in dieser Arbeit angewandte Methode ist die Behandlung der Proben mit einer Lösung aus einer möglichst konzentrierten ca. 95–98 % Schwefelsäure in der 1,5–7 % Kaliumpermanganat gelöst sind. Diese Lösung kann auch mit Phosphorsäure weiter modifiziert werden. Der eigentliche Ätzvorgang erfolgt dann in mehreren Schritten. So wird die Probe, deren anzuätzende Oberfläche zuvor mittels Mikrotommesser, oder nass angeschliffen vorbereitet wurde, in die Säurelösung gelegt. Nach Ablauf der Ätzzeit wird die Probe zuerst in einem Bad aus reiner Schwefelsäure und im Anschluss in einem Bad aus einer ca. 30 % Wasserstoffperoxidlösung gespült. Wasserstoffperoxidreste werden in einem weiteren Bad mit entmineralisiertem Wasser entfernt. Sowohl der Ätzvorgang als auch der Spülvorgang können zur Erhöhung der Wirksamkeit in einem Ultraschallbad erfolgen. Auf den Spülvorgang mit Wasserstoffperoxid ist dabei besonders zu achten, da mögliche Ablagerungen von Braunstein auf der Probenoberfläche möglichst vermieden werden sollten. Die genauen Konzentrationen der verwendeten Reagenzien, sowie die Anwendungsdauer variieren in der Literatur sehr stark und müssen in Vorversuchen auf das zu untersuchende Polymer stets neu angepasst werden (Olley et Bassett, 1982; Shahin et al., 1999; Freedman et al., 1986).

2.3.2 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Mit Hilfe des Verfahrens der Dynamischen Mechanischen Analyse (DMA) können die dynamischen und mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen im viskoelastischen Bereich in Abhängigkeit der Temperatur und Frequenz bestimmt werden. Häufig angewandte Verfahren sind erzwungene Schwingung, Pendelschwingung und Resonanzschwingung. Die Prüfkörper sind dabei stab- oder streifenförmig, die Belastung erfolgt meist sinusförmig auf Torsion, axiale Dehnung oder Biegung. Der Frequenzbereich für die Messungen liegt zwischen 0,1 bis 100 Hz (Lang, 2003).

Wie in Abb. 2.6 schematisch dargestellt, erfolgt die Messung der Probe in einer temperaturkontrollierten Kammer.

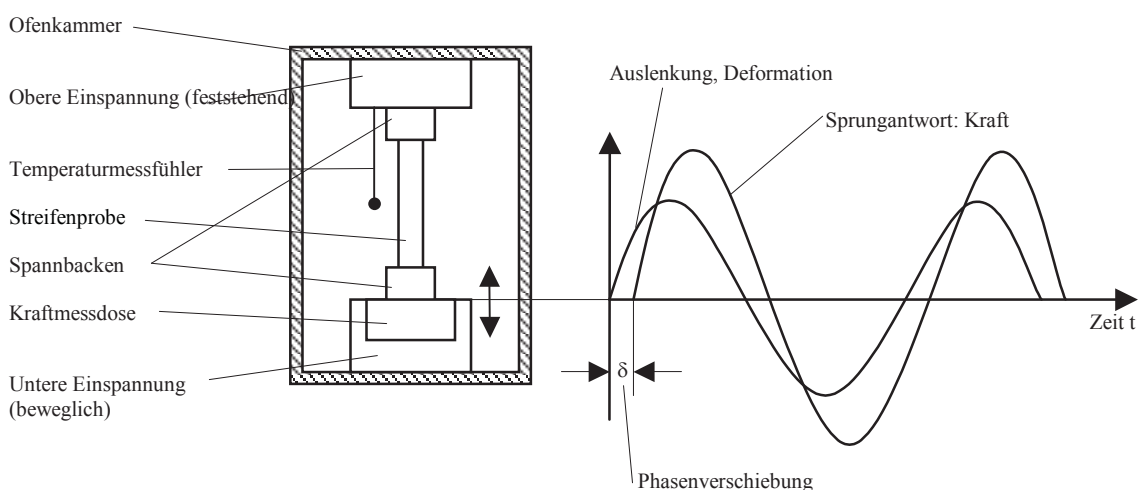


Abb. 2.6: Schematische Darstellung der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) mit Messvorrichtung für axiale Dehnung (Ehrenstein et al. 2003; Frank, 2006).

Wird die Probe mit einer Spannung oder Deformation sinusförmig beansprucht, so erfolgt aufgrund des viskoelastischen Verhaltens eine zeitversetzte Antwort der Deformation bzw. Spannung. Aus diesem Antwortsignal lässt sich der Komplexe

Modul E^* als Quotient der Spannungsamplitude und Verformungsamplitude wie in Gleichung 2.2 beschrieben berechnen.

$$|E^*| = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A} \quad (2.1)$$

$$|E^*| = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2} \quad (2.2)$$

$$E^* = E' + iE'' \quad \text{mit } i = \sqrt{-1} \text{ (imaginäre Einheit)} \quad (2.3)$$

Aus dem so berechneten Komplexen Modul lassen sich wie in Gleichung 2.3 bis 2.4 beschrieben, der Speichermodul E' und der Verlustmodul E'' berechnen. Der Speichermodul E' stellt dabei physikalisch die Steifigkeit des viskoelastischen Materials dar und ist proportional zur elastisch gespeicherten Arbeit. Der Verlustmodul E'' ist ein Maß für die bei einer Schwingung in Wärme umgewandelten Energie. Anders ausgedrückt stellt der Realteil des Moduls die elastischen Materialeigenschaften dar, während der Imaginärteil die viskosen Eigenschaften wiedergibt. Das Nacheilen des Antwortsignals auf das eingebrachte Signal, wird durch den Verlustfaktor $\tan \delta$ beschrieben, der sich aus Gleichung 2.5 beschreiben lässt. Da er die Energieverluste bezogen auf die wiedergewinnbare Energie bezeichnet, kann er auch als Maßgröße für die Dämpfung, bzw. die innere Reibung gesehen werden. (Ehrenstein et al. 2003; Murayama, 1978).

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2.4)$$

Mit der DMA ist es auch möglich morphologische Veränderungen im Werkstoff zu erkennen, da eine Veränderung der Morphologie die mechanischen Eigenschaften beeinflusst. So lassen sich verarbeitungsbedingte Veränderungen in der Kristallinität bzw. Nachkristallisationsvorgänge, ebenso wie eingebrachte Orientierungen, durch die veränderten mechanischen Eigenschaften erkennen. Weiters lassen sich auch polymer-mechanische Übergänge (Relaxationen), die durch die erhöhte Beweglichkeit der Moleküle ebenfalls zu geänderten mechanischen Eigenschaften führen, mit der DMA beschreiben.

2.3.3 Thermomechanische Analyse (TMA)

Bei der Thermomechanischen Analyse (TMA) wird die lineare thermische Längenausdehnung mit Hilfe eines Dilatometers in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Aus der erhaltenen Längenausdehnung kann der thermische Längenausdehnungskoeffizient $\alpha(T)$ berechnet werden.

Im Vergleich zu klassischen Messprinzipien wird auf die Probe hier eine geringe konstante oder zeitlich veränderliche Last aufgebracht. Die Einbringung dieser Belastung erfolgt über einen Penetrationsstempel, dessen Form an die Proben-geometrie und Fragestellung angepasst wird. Wie in Abb. 2.7 dargestellt erfolgt die Messung der Probe in einem Probenhalter aus Quarzglas. Die Aufbringung der Kraft erfolgt durch den Kontakt mit einem Stempel der ebenfalls aus Quarzglas ist. Zur gezielten Steuerung der Temperatur wird der Versuchsaufbau in einer Thermokammer eingebettet, die das Abfahren von Temperaturprofilen ermöglicht. Übliche Heizraten sind dabei 1-5 K/min.

Durch mehrmalige Aufheizvorgänge kann zwischen reversiblen und nicht-reversiblen Materialeigenschaften unterschieden werden. Zu den nicht reversiblen Eigenschaften zählen während der Verarbeitung entstandene Orientierungen und Eigenspannungen, die sich in einer Veränderung des Wärmeausdehnungsverhaltens zeigen. Durch die Temperaturerhöhung und damit verbundene Energiezufuhr kommt es dann zu einer Entorientierung, bei der das Molekül in einen energetisch günstigeren Zustand übergeht. Makroskopisch kann es dadurch zu Ausdehnungen, aber auch Kontraktionen der Probe kommen. Auch kann es durch die Energiezufuhr zu Nachkristallisationseffekten kommen. Dadurch verändert sich das Volumen der Probe, was wiederum den Wärmeausdehnungskoeffizienten beeinflusst.

Bei der Angabe des Längenausdehnungskoeffizienten muss zwischen dem mittleren thermischen Längenausdehnungskoeffizienten $\bar{\alpha}(\Delta T)$, der sich aus Gleichung 2.6 berechnet, und dem differentiellen thermischen Längenausdehnungskoeffizienten $\alpha(T)$, Gleichung, unterschieden werden. Da $\bar{\alpha}(\Delta T)$ vom Temperaturbereich der Messung abhängig ist, sollte er eher als allgemeiner Kennwert angesehen werden (Ehrenstein et al., 1995).

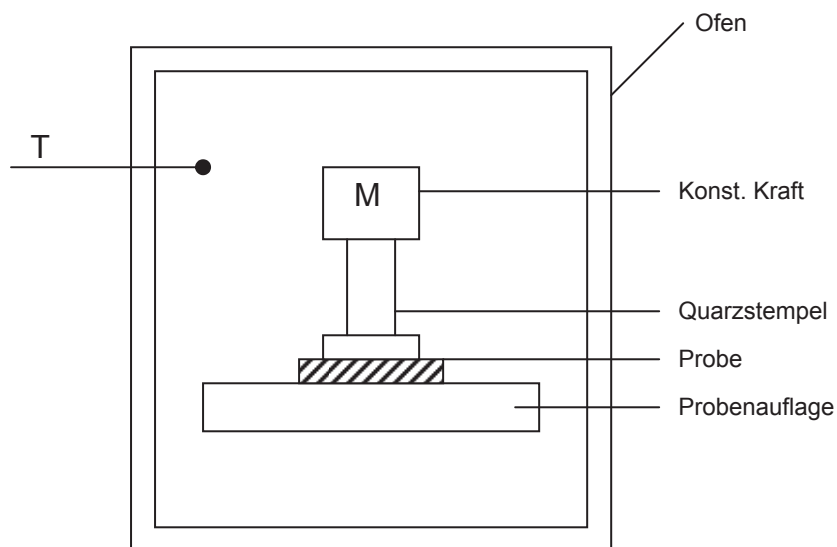


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der thermomechanischen Analyse (TMA).

$$\bar{\alpha}(\Delta T) = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{l_2 - l_1}{T_2 - T_1} = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{\Delta l_{th}}{\Delta T} \quad (2.5)$$

$$\alpha(T) = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{dl_{th}}{dT} \quad (2.6)$$

2.3.4 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Jeder physikalische oder chemische Umwandlungsprozess ist mit einer Änderung der inneren Energie des Stoffes, die bei konstantem Druck als Enthalpie bezeichnet wird, verbunden. Die Enthalpieänderung ΔH erhält man dabei aus

$$\Delta H = \int c_p \cdot dT \quad (2.7)$$

wobei c_p die spezifische Wärmekapazität ist und dT die Änderung der Temperatur beschreibt. Die dafür benötigte oder freigesetzte Wärmemenge kann mit Hilfe der Kalorimetrie bestimmt werden. Dementsprechend unterscheidet man zwischen Vorgängen, welche die Enthalpie erhöhen (z. B. Schmelzen, Verdampfen und Glasübergang) und als endotherm bezeichnet werden und Vorgängen, welche die Enthalpie erniedrigen (z. B. Kristallisation, Härtingsverlauf und Zersetzung) und als exotherm bezeichnet werden. Durch Messung der Änderung des Verlaufes des Wärmestromes von der Basislinie (ein Bereich ohne Reaktionen oder thermische

Umwandlungen) kann nun die Enthalpie bestimmt werden. In Abb. 2.8 ist schematisch eine DSC-Kurve dargestellt (Ehrenstein et al. 2003).

Für die praktische Anwendung kann nun zwischen zwei Verfahren unterschieden werden, die sich in ihrem messtechnischen Aufbau unterscheiden, aber vergleichbare Ergebnisse liefern. Beide Verfahren werden dabei gemeinhin als Differential Scanning Calorimetry (DSC) bezeichnet (Ehrenstein et al. 2003).

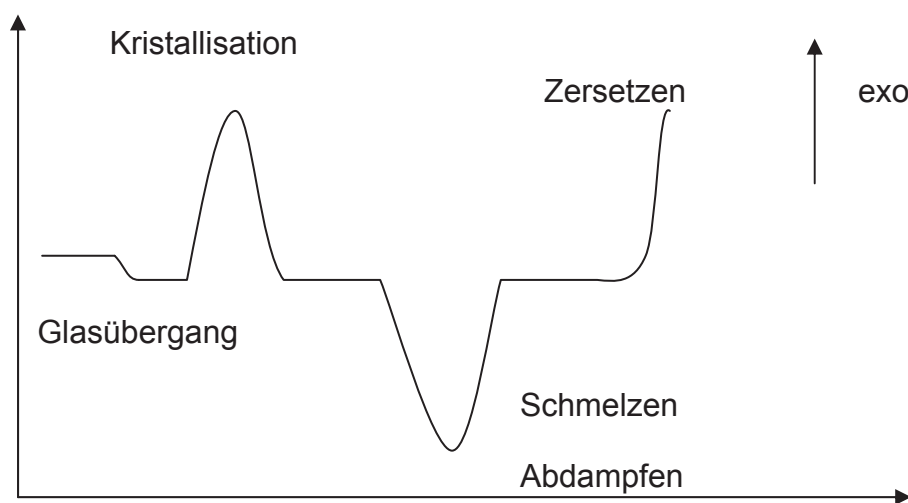


Abb. 2.8: Schematische Darstellung einer DSC-Kurve.

Bei der Dynamischen Wärmestrom Differenzkalorimetrie (DWDK) gibt es einen gemeinsamen Ofen für Probe- und Referenzigel, die nach einem Temperaturprogramm aufgeheizt und abgekühlt werden. Die Referenz ist bei beiden Verfahren ein leerer Tigel. Die Temperatur im Inneren des Ofens wird von einem Sensor möglichst probennahe kontinuierlich gemessen. Bei einer physikalischen oder chemischen Umwandlung kommt es dabei zu einer Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz, die sich in einer Änderung des Wärmestromes äußert und als Funktion der Temperatur oder Zeit aufgezeichnet wird.

Bei der Dynamischen Leistungs Differenzkalorimetrie (DLDK) hingegen werden Probe und Referenz in einem getrennten Ofen erhitzt oder abgekühlt. Eine auftretende Temperaturdifferenz wird durch angepasste Heizleistung sofort ausgeglichen und die Wärmestromänderung als Funktion der Temperatur oder Zeit aufgezeichnet.

Vor der eigentlichen Messung ist stets eine Kalibrierung der DSC durchzuführen, um eine genaue Zuordnung der gemessenen Temperaturen zu haben. Die Notwendigkeit der Kalibrierung ergibt sich aus der nicht direkt an der Probe durchführbaren Temperaturmessung und der dadurch verbundenen Differenz der tatsächlichen Probe- und Anzeigetemperatur. Als Kalibriersubstanzen dienen Indium und Zink.

Bei der Interpretation der Messergebnisse ist zu beachten, dass im ersten Aufheizvorgang die gesamte thermische und mechanische Vorgeschichte (Verarbeitungseinflüsse, Einsatztemperaturen, Aushärtzustand) der Probe ermittelt wird. So können verarbeitungsbedingte Effekte wie eine unterschiedliche Abkühlung der Probe, die durch eine unterschiedliche Kristallinität und Lamellendickenverteilung gekennzeichnet ist, oder Temperprozesse nach der Verarbeitung erkannt werden. Auch sind durch die Verarbeitung eingebrachte Orientierungen im ersten Aufheizvorgang ersichtlich. Der erste Aufheizvorgang ermöglicht somit genaue Aussagen über den Istzustand der Probe. Durch eine geregelte Abkühlung wird eine neue bekannte Probenvorgeschichte erzeugt. Bei einem erneuten zweiten Aufheizvorgang werden dann nur mehr materialspezifische Werte gemessen, die unabhängig von der Vorgeschichte der Probe sind (Ehrenstein et al. 2003; Lang, 2003).

Da die DSC eine sehr empfindliche Messmethode darstellt, ist die Probenvorbereitung möglichst schonend und ohne Einbringung von Wärme durchzuführen. Auch bei der Einwaage, der Wahl von Start- und Endtemperatur, der Heizrate und dem Spülgas ist mit Sorgfalt vorzugehen um Einflüsse auf die Ergebnisse zu vermeiden.

2.4 Charakterisierungsmethoden zur Beurteilung von Alterungsvorgängen

Unter Alterungsvorgängen versteht man den thermooxidativen Abbau von Polymeren bei erhöhter Temperatur und Einfluss eines oxidativen Mediums. Der Alterungsvorgang setzt sich dabei aus einer längeren Induktionsperiode, und einer darauffolgenden autokatalytischen Oxidation zusammen. Wird die Induktionszeit bis zum Einsetzen der Alterungsreaktion durch Stabilisatoren verlängert, wird von der inhibierten thermooxidativen Alterung gesprochen. Eine genaue Beschreibung der Alterungsvorgänge ist in (Gächter, 1990; Pinter, 2006) zu finden.

2.4.1 Oxidations-Induktionszeit (OIT)

Die Oxidations- Induktionszeit bzw. die Oxidationstemperatur (OIT) stellt ein Verfahren dar, das vergleichende Aussagen über die Stabilität von Kunststoffen gegen den thermisch-oxidativen Angriff liefert. Die Versuche werden dabei mit Hilfe der DSC durchgeführt. Da nahezu alle Kunststoffe eine Stabilisierung gegen den thermisch-oxidativen Angriff und den damit verbundenen Kettenabbau benötigen, muss deren Wirksamkeit beurteilt werden können. Die OIT stellt dabei ein einfaches und schnelles Verfahren zur vergleichenden qualitativen Prüfung der Stabilisatorwirksamkeit dar, ermöglicht aber keine quantitative Aussage über die Langzeitstabilisierung (Ehrenstein et al. 2003).

Bei der OIT kann zwischen der dynamischen und der statischen OIT unterschieden werden. Bei beiden Verfahren wird dabei mit Hilfe der DSC der Beginn der exothermen Oxidationsreaktion detektiert. Beim dynamischen Verfahren wird die Probe von Versuchbeginn an unter einer oxidativen Atmosphäre (Luft oder reiner Sauerstoff) erhitzt. Die Temperatur bei der es zu einer exothermen Reaktion kommt, wird dann als OI-Temperatur aufgezeichnet.

Im Gegensatz zur dynamischen OIT wird bei der statischen OIT die Probe unter Inertgasatmosphäre über die Schmelztemperatur erhitzt und bei einer bestimmten Temperatur isotherm gehalten. Nach dem Erreichen dieser Haltetemperatur wird die Inertgasatmosphäre durch eine oxidative Atmosphäre ersetzt und die Zeit bis zum Einsetzen einer exothermen Reaktion (Oxidation) gemessen. Diese so ermittelte Zeit wird als OI-Zeit bezeichnet. Grundsätzlich kann festgehalten

werden, dass das dynamische OIT Verfahren schneller Ergebnisse liefert, aber auch unempfindlicher und ungenauer im Vergleich zur statischen OIT ist (Ehrenstein et al 2003).

Da die Messung im schmelzflüssigen Zustand erfolgt, kann es gerade bei teilkristallinen Kunststoffen zur Änderung der Stabilisatorkonzentration kommen, da die in der amorphen Phase gesammelten Stabilisatoren im schmelzflüssigen Zustand sich über die gesamte Masse verteilen können. Es ist auch zu berücksichtigen, dass die Stabilisatorwirksamkeit abhängig von der Temperatur ist und daher nicht direkt von den bei hohen Temperaturen durchgeführten OIT Messungen auf die Wirksamkeit bei Raumtemperatur geschlossen werden kann. Die genaue und sorgfältige Entnahme der Proben spielt ebenfalls eine große Rolle, da gerade die Stabilisatorkonzentrationen im Bauteil sehr unterschiedlich sein können. Daher sollten stets Proben möglichst gleicher Geometrie und Masse, bzw. auch gleich beschaffener Oberfläche verwendet werden.

2.4.2 Infrarotspektroskopie (IR)

Die Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) nutzt das Prinzip der Anregung von Molekülen und Molekülteilen durch IR Strahlung. Zu einer Anregung kommt es, wenn sich während der Molekülschwingung durch Änderung der elektrischen Ladungsverteilung das elektrische Dipolmoment ändert. Es kommt dabei zu einer Wechselwirkung des schwingenden Dipols mit dem elektromagnetischen Feld, bei der es zu einer Energieaufnahme (Absorption) kommt. Stark polare Moleküle und Molekülgruppen (Dipole) zeigen eine stark ausgeprägte Absorption im IR-Bereich. Im Gegensatz dazu können Moleküle, sofern sie einen symmetrischen Aufbau haben, auch im IR-Bereich inaktiv sein. Diese Inaktivität resultiert aus der fehlenden Dipolmomentänderung (Kämpf, 1982).

Aufgrund des unterschiedlichen Aufbaus der Moleküle kann zwischen verschiedenen Schwingungsformen unterschieden werden. Man unterscheidet daher zwischen den Valenz- oder Streckschwingungen, die zu einer Änderung der Bindungslänge führen, den ebenen Deformationsschwingungen, die den Bindungswinkel verändern, und den nicht-ebenen Deformationsschwingungen, die durch komplizierte Bewegungen verbunden mit Änderungen in der Bindungslänge und im Bindungswinkel gekennzeichnet sind. Eine weitere Möglichkeit der

Klassifizierung stellt das Symmetrieverhalten dar. So unterscheidet man zwischen der vollsymmetrischen Schwingung, bei der die Molekülsymmetrie erhalten bleibt, der antisymmetrischen Schwingung, die zum Wegfall eines oder mehrerer Symmetrieelemente des Molekül führt, und der entarteten Schwingung, die eine Schwingung mit gleichem Energieinhalt darstellt. Es kann auch zu Skelett- oder Gerüstschwingungen des Kettenmoleküls kommen.

Im apparativen Aufbau unterscheidet man zwischen der Dispersiv Technik mit Prismen-Gitter-Monochromator und der wesentlich verbreiteteren Technik der Fouriertransformations IR-Spektrometer, die wesentlich schnellere Messungen ermöglichen. Abhängig von der Art und Beschaffenheit der zu untersuchenden Probe unterscheidet sich auch die Art der Messung. So werden Lösungen, Suspensionen und Kaliumbromid-Presslinge niedermolekularer Stoffe meist mit Transmissionsmessungen charakterisiert, während an massiven Festkörpern oder Bauteilen die Oberfläche über Reflexionsmessungen geprüft wird. Bei den Reflexionsmessungen wird dabei das Prinzip der Totalreflexion eingesetzt und als ATR (attenuated total reflection) Technik bezeichnet. Um eine bessere Nachweisempfindlichkeit zu erhalten, kann das ATR-Verfahren mittels Vielfachreflexion verbessert werden und als FMIR (frustrated multiple internal reflectance) Verfahren bezeichnet werden (Kämpf, 1982).

Der für die Polymeranalytik interessante Bereich ist der mittlere IR-Bereich, mit Wellenzahlen zwischen 4000 bis 200 cm^{-1} . In diesem Spektrum erfolgt auch die Auswertung, die durch die qualitative Zuordnung von „Gruppenfrequenzen“ erleichtert wird. Dabei können bestimmte Absorptionsbanden gewissen Atomgruppen in Abhängigkeit der Atommasse und der Bindungsstärke zugeordnet werden. Zur Beurteilung der thermooxidativen Alterung ist dabei der Bereich von $1740 - 1700\text{ cm}^{-1}$ interessant, weil in diesem Bereich die Carbonylgruppen, ein Endprodukt des thermooxidativen Abbaus, auftreten (Günzler et al., 1996).

Die Einsatzbereiche der IR-Spektroskopie liegen in der Identifizierung der Struktur und des chemischen Aufbaus, der Konformationsbestimmung, der Taktizitätsbestimmung, der Untersuchung von Oxidations- und Abbaureaktionen und der Untersuchung des Ordnungszustands.

3 EXPERIMENTELLES

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Prüfprogramm zur morphologischen Charakterisierung und Beurteilung von Alterungsvorgängen an Close Fit Reliner Rohren entwickelt. Es wurden dabei stets alle Prüfungen am konventionell extrudierten undeformierten Rohr und am rückdeformierten Rohr durchgeführt, um mögliche Veränderungen der Eigenschaften des Rohres durch den Deformations- und anschließenden Rückdeformationsprozess zu erkennen. Es wird daher stets zwischen undeformiertem und rückdeformiertem Rohr unterschieden. In den nachfolgenden Kapiteln werden die untersuchten Werkstoffe, die Probenkörperentnahme und Herstellung beschrieben. Weiters wird besonders auf die Entwicklung der Charakterisierungsmethoden eingegangen und die relevanten Einstellparameter erläutert.

3.1 Werkstoff

Die untersuchten Rohre wurden alle aus demselben PE 100 Material der Type BASELL HOSTALEN CRP 100 (Hoofddorp, NL) gefertigt. Die Extrusion und Deformation der Rohre, aus denen die Proben entnommen wurden, erfolgte bei der Fa. AGRU Kunststofftechnik GmbH (Bad Hall, A). Die anschließende Rückdeformierung wurde von der Fa. RABMER Bautechnologie GmbH & Co.KG (Altenberg, A) durchgeführt. Alle Rohre waren Einschichtrohre mit einer Wandstärke von 11 mm, und einem Durchmesser von 160 mm. Das Probenmaterial wurde in Form von ca. 1 m langen Rohrstücken zur Verfügung gestellt.

3.2 Probenentnahme

Um möglichst umfassende Aussagen über die Rohre zu erhalten, wurden sowohl am undeformierten Rohr, als auch am rückdeformierten Rohr an verschiedenen Positionen am Umfang und in verschiedenen Tiefen Proben entnommen. Beim rückdeformierten Rohr waren es 5 Positionen. Hierfür wurden wie in Abb. 3.1 dargestellt, insgesamt fünf Positionen entlang des Umfangs definiert.

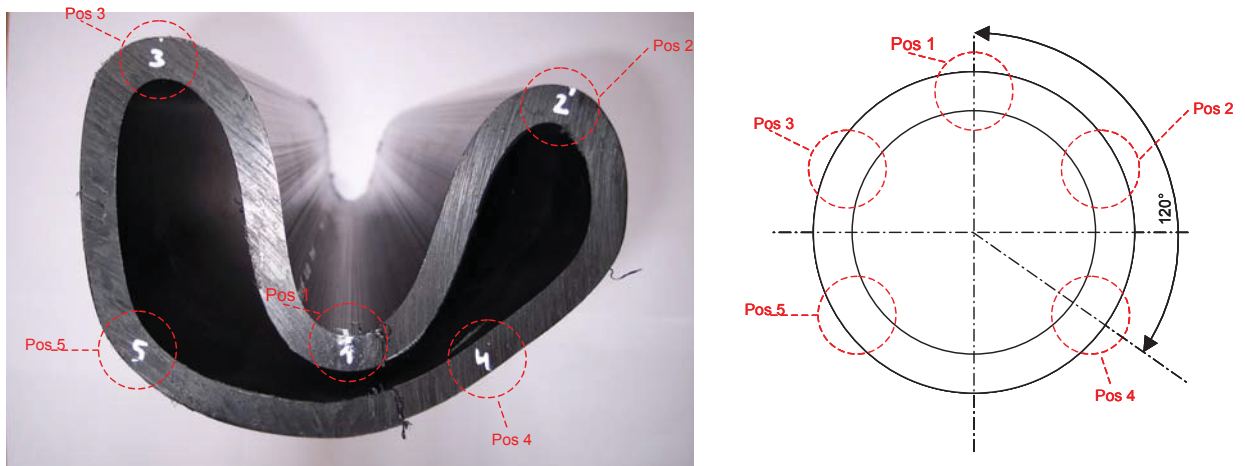


Abb. 3.1: Entnahmepositionen am deformierten und rückdeformierten Rohr.

Als Position 1 wurde die Stelle der größten Umformung der Rohrwand durch den Dorn definiert. Die Positionen 2 und 3 liegen rechts und links versetzt zur Position 1 und wurden bewusst in den Bereich der Faltungsscheitel gelegt. Die Positionen 4 und 5 wurden um 120° versetzt in den unteren Bereich gelegt, wo nur geringe Belastungen durch die Umformungen auftraten.

Am undeformierten Rohr wurden, wie aus Abb. 3.2 ersichtlich, 3 Positionen zur Probenentnahme definiert. Da am undeformierten Rohr von symmetrischen Eigenschaften ausgegangen werden kann, wurden nur an diesen Stellen Proben entnommen. Um eine einheitliche Probenbezeichnung zu gewährleisten, wurden die Positionen wie beim rückdeformierten Rohr bezeichnet und daher Proben an den Position 1, 3 und 5 entnommen.

Weiters wurde bei allen Positionen am un- und am rückdeformierten Rohr zwischen 3 Tiefenpositionen in der Rohrwand unterschieden. So wurde wie in Abb. 3.3 dargestellt, eine Probe knapp unter der Rohraußenoberfläche entnommen, eine Probe in der Mitte der Rohrwand, und eine weitere Probe knapp unter der Rohrinnenoberfläche. Die Bezeichnung der Tiefenpositionen erfolgte mit Außen, Mitte und Innen.

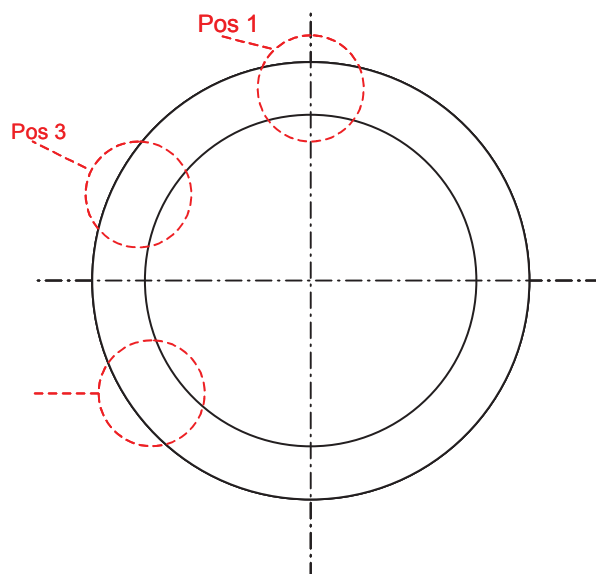


Abb. 3.2: Entnahmepositionen am undeformierten Rohr.

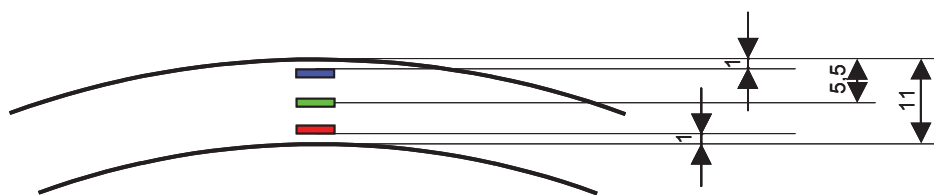


Abb. 3.3: Entnahmepositionen in der Rohrwand.

Zur leichteren Handhabung der Proben und zur Herstellung der für die Prüfung ganz unterschiedlichen Probengeometrien wurden zuerst an jeder Position ein quaderförmiger Streifen in axialer Richtung aus dem Rohr entnommen. Die Breite dieser Streifen wurde dabei bereits an die für die Prüfung benötigte Probengeometrie angepasst. Die Entnahme wurde in der Werkstätte des IWPK mit einer handelsüblichen Kreissäge und Fräse durchgeführt. Die weitere Anfertigung der Proben erfolgte dann am Mikrotom des IWPK. So konnte auch durch schichtweises Abtragen stets die zuvor beschriebene Tiefenzuordnung realisiert werden.

Für die DMA Versuche wurden streifenförmige Proben mit ca. 5 mm Breite, einer Länge von 19,5 mm und einer Dicke von 0,5 mm entnommen. Abb. 3.4 zeigt die

Probengeometrie. Aus den, auf der gleichen Weise hergestellten Streifen, wurden auch die DSC Proben mit einem Stanzeisen herausgestanzt. Auch für die Untersuchungen mit dem IR-Spektrometer erwiesen sich die streifenförmigen Proben als zweckmäßig. Ebenso wurden aus den Rohren Biegeproben mit den Maßen von $10 * 80 * 4$ mm gefräst, die zur Methodenentwicklung eingesetzt wurden.

Die Herstellung der TMA Proben gestaltete sich durch die zusätzliche Unterscheidung der Proben in axialer Richtung und in Umfangsrichtung schwieriger. Aufgrund der Probenabmessungen konnten nicht alle Proben in einem Schritt entnommen werden, sondern mussten einzeln aus dem Rohr gefräst werden. In Abb. 3.5 ist die Probeentnahme und die Probengeometrie für die Wärmeausdehnung in axialer und Umfangsrichtung dargestellt.

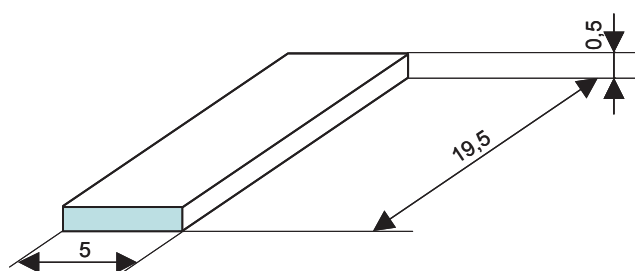


Abb. 3.4: Probengeometrie der DMA Proben.

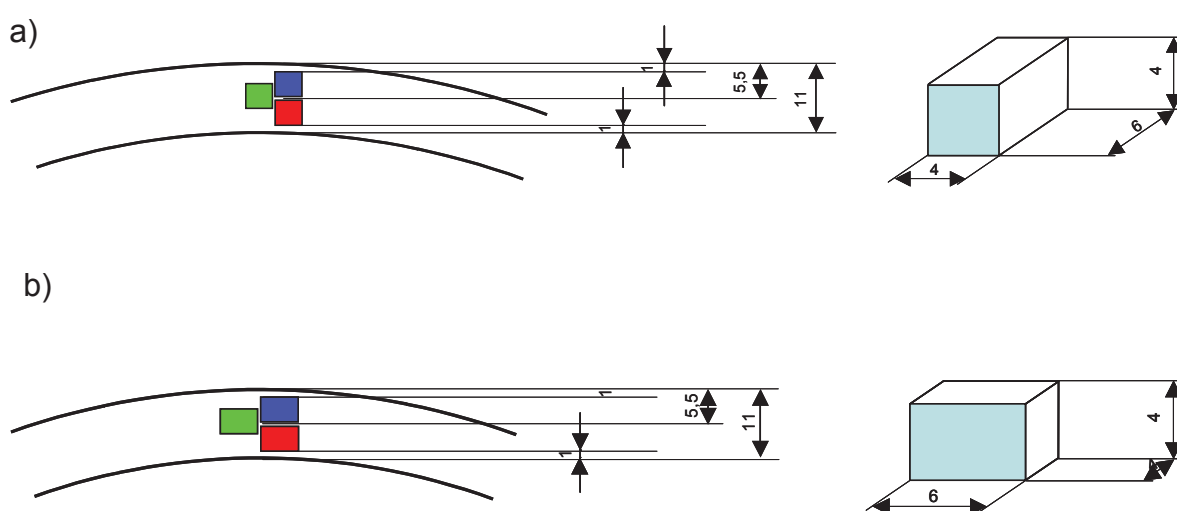


Abb. 3.5: Probeentnahmeposition und Geometrie der TMA-Proben für die a) Axial- und b) Umfangsrichtung.

3.3 Methodenentwicklung

3.3.1 Mikroskopie

Da die in der Literatur zu findenden Angaben in Bezug auf die Probenvorbereitung für die mikroskopische Untersuchung der kristallinen Bereiche stark variieren, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Reihe von Vorversuchen durchgeführt, um eine optimale Probenvorbereitung zu finden. Die Probenpräparation erfolgte dabei am Mikrotomschneidegerät (R. JUNG, Heidelberg, D). Das Ansetzen des Ätzmittels sowie der Ätzzvorgang wurden am Institut für Kunststoffchemie der Montanuniversität Leoben durchgeführt. Als Ätzmittel wurden Lösungen von Kaliumpermanganat in Schwefelsäure verschiedener Konzentration verwendet. Der Spülprozess mit Wasserstoffperoxid wurde ebenfalls in der Spüldauer und dem Einsatz eines Ultraschallbades variiert. Anschließend erfolgte die Oberflächenanalyse mittels REM.

Primäres Ziel war die Entwicklung eines geeigneten Verfahrens zur Visualisierung der kristallinen Strukturen in einem PE-HD. In weiterer Folge lag der Fokus in der Beurteilung von Unterschieden in der kristallinen Struktur über den Rohrumfang und die Rohrwand. Dazu wurde die Konzentration des Kaliumpermanganat, die Ätzzeit, die Spülzeiten, und die Vorbehandlung der Probenoberfläche systematisch verändert, um auf ein optimales Ätzverfahren zu kommen.

Leider führten alle Vorversuche zu stark unterschiedlichen Ergebnissen und zeigten wie in Abb. 3.6 dargestellt, nur geringe Reproduzierbarkeit. Mit den erhaltenen Ergebnissen war es nicht möglich, Unterschiede in den kristallinen Strukturen zu erkennen. Wie in Abb. 3.7 dargestellt, waren die Proben teilweise auch von Braunsteinablagerungen betroffen, die auf eine unzureichende Spülung nach dem Ätzen zurückzuführen sind (Naylor, 1983). Da im Rahmen dieser Arbeit keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielbar waren, wurde auf eine weitere Untersuchung verzichtet.

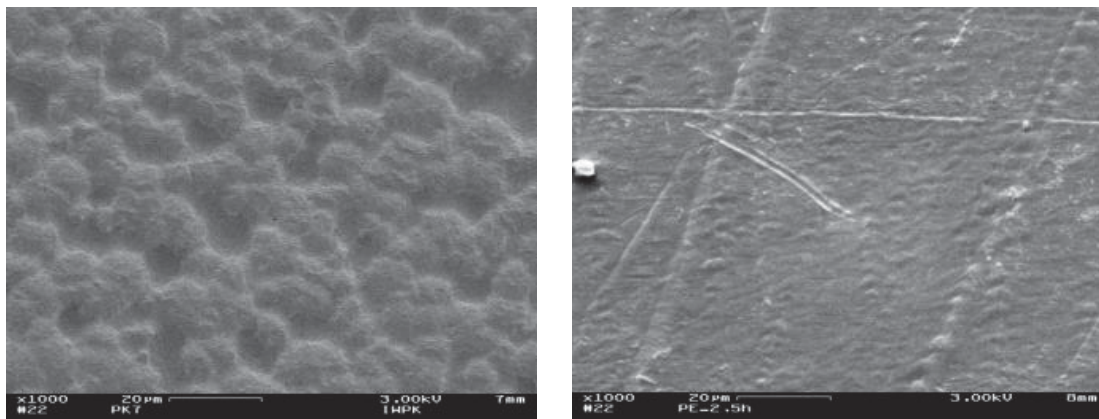


Abb. 3.6: Unterschiedliche Erscheinungsbilder bei gleicher Probenvorbereitung.

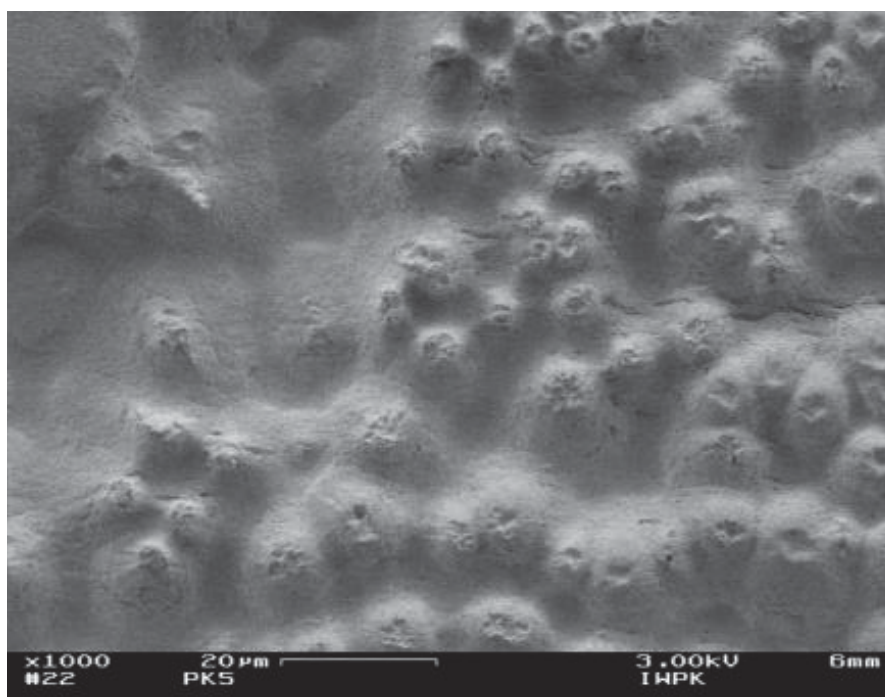


Abb. 3.7: Darstellung von Ablagerungen auf der Probenoberfläche, nach dem Ätzen mit Schwefelsäure und Kaliumpermanganat.

Ergänzend zu den Ätzversuchen wurden noch von einer Probe am Forschungszentrum für Elektronenmikroskopie (FELMI) Graz Ultradünnschnitte mit einem speziellen Mikrotom mit Glasklinge erstellt. Diese wurden mit Rubidiumtetroxid kontrastiert und im Anschluss mittels TEM betrachtet. In Abb. 3.8 sind TEM Bilder dieser Probe für zwei unterschiedliche Vergrößerungen dargestellt. Es sind dabei deutlich Kristalllamellen zu erkennen.

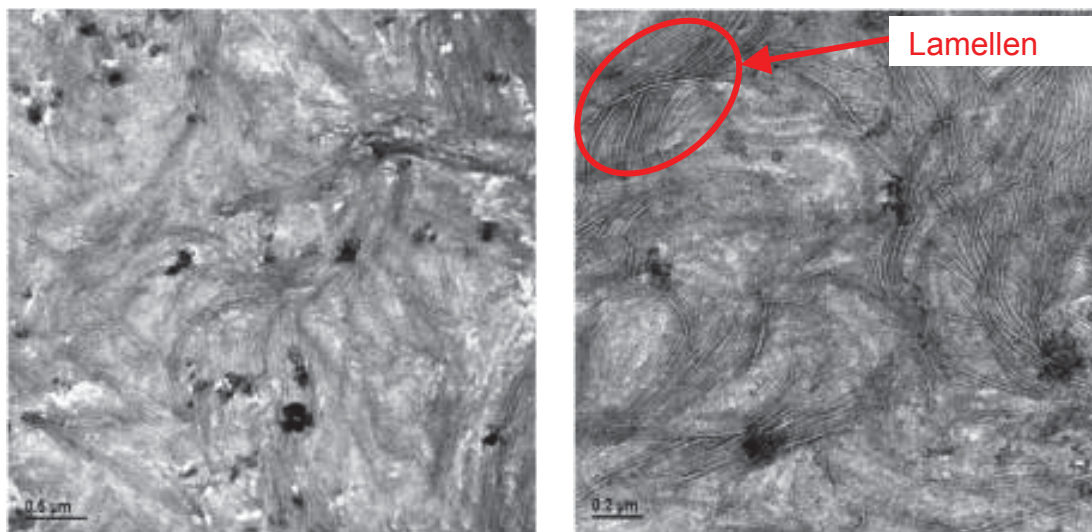


Abb. 3.8: TEM Aufnahmen einer ultradünngeschnittenen und mit Rubiumtetroxid kontrastierten Probe (FELMI, 2007).

3.3.2 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Alle dynamisch mechanischen Analyse-Versuche wurden mit dem Messgerät des Typs DMA/SDTA861e (Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach, CH) durchgeführt. Die Auswertung des Speichermoduls, des Verlustmoduls und des Verlustfaktors erfolgten mit der zugehörigen STARe Software, Version 8.10.

Sämtliche Versuche wurden mit der Methode der erzwungen Schwingung in Festfrequenz durchgeführt. Die Belastung der Probe erfolgte mit einer dynamischen Kraft im Zug-Schwellbereich. Um die Prüfungen nur im linear-viskoelastischen Bereich durchzuführen, wurden zuvor die Grenzen des Bereichs experimentell bestimmt.

Da zu Beginn der Arbeit für die vorliegenden Problemstellungen nicht klar war, welche Belastungsform (Zugbelastung oder 3-Punkt-Biegung) geeigneter ist, wurden mit beiden Methoden Vorversuche durchgeführt. Die beiden Methoden unterscheiden sich dabei hauptsächlich in der Größe der verwendeten Proben und in der Aufbringung der Kraft. Bei der 3-Punkt-Biegung liegt die Probe auf zwei Lagern am Probenende auf und wird in der Mitte durch einen Stempel belastet. Bei der Zugbelastung wird die Probe zwischen einer stationären und einer beweglichen Einspannung belastet. In Abb. 3.9 ist schematisch für beide Methoden die Belastungssituation dargestellt.

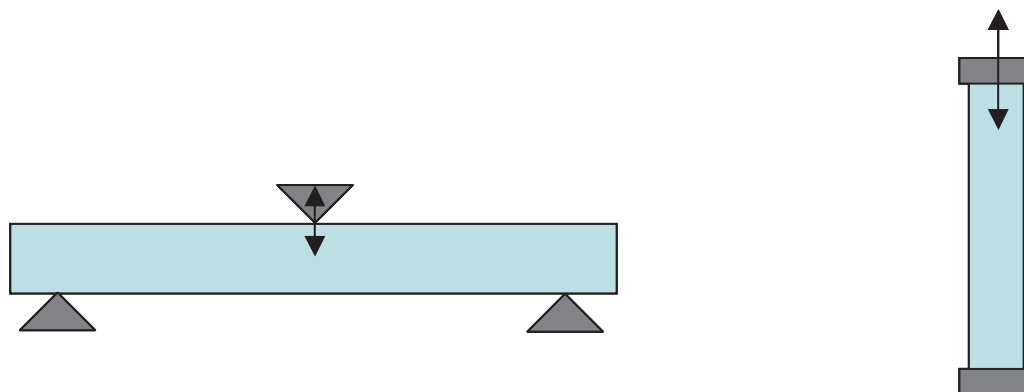


Abb. 3.9: Schematischer Vergleich der Kraftaufbringung und Einspannung bei 3-Punkt-Biegung und Zug.

Die Probe für die 3-Punkt-Biegung ist mit den Abmessungen 80 x 10 x 4 mm deutlich größer als die Zug-Probe mit den Abmessungen von 19,5 x 5 x 0,5 mm. Aufgrund der größeren Probenabmessungen der 3-Punkt-Biegung gestaltete sich die differenzierte Probenherstellung als schwieriger. Eine Unterscheidung in der Wandtiefe der Rohre war daher kaum machbar. Es zeigte sich auch ein deutlicher Einfluss der Rohrkrümmung in den 3-Punkt-Biegeproben, die sich aufgrund der freigeschnittenen Eigenspannungen ergab. So war es nicht möglich aus den Rohren wirklich plane Proben herzustellen. Generell wird die Methode der 3-Punkt-Biegung meist für verstärkte und hochgefüllte Kunst- und Verbundwerkstoffe mit hohen Steifigkeiten eingesetzt (Ehrenstein et al., 1995; Deng et al., 2007).

Bei der Betrachtung der Ergebnisse aus den Vorversuchen zeigten sich einige Unterschiede zwischen den beiden Methoden. Wie bereits in Karpf, 2007 und Deng et al., 2007 festgestellt, lag der Speichermodul bei gleicher Probenentnahmeposition bei 3-Punkt-Biegung stets höher, als jener der Zugproben (Abb. 3.10). Wesentlich für die weitere Vorgangsweise war auch die bessere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der zugbelasteten Proben. Weitere Vorteile der Zugmethode liegen in der feineren und genaueren Probenherstellung und der schnelleren Temperierung der Proben, weshalb alle nachfolgenden Versuche im Zugmodus durchgeführt wurden.

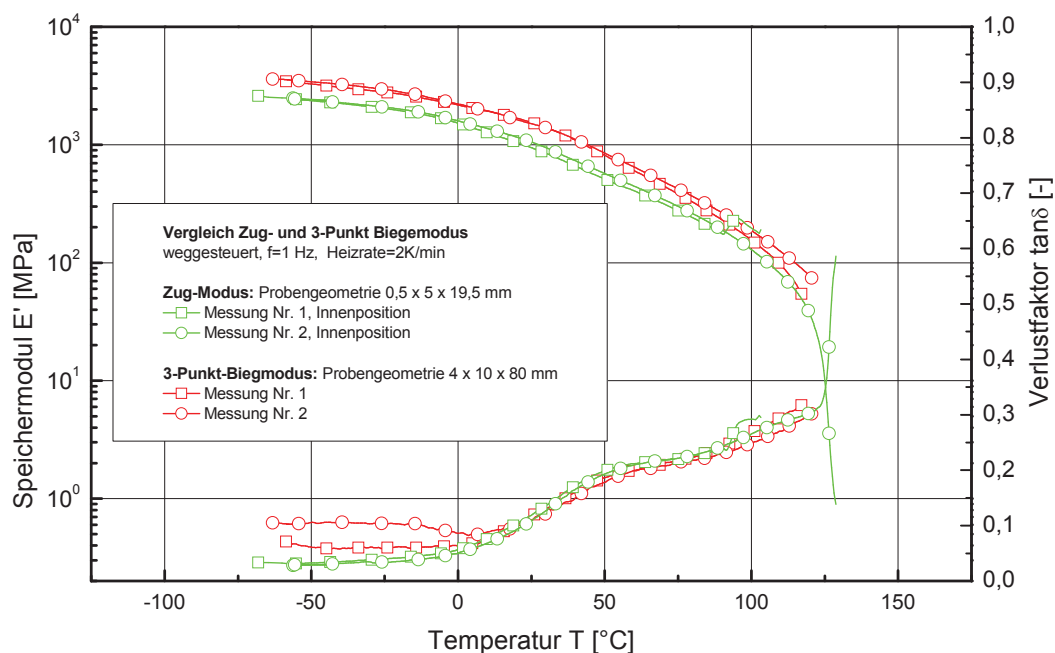


Abb. 3.10: Vergleich der DMA zwischen 3-Pkt-Biegung und Zugversuch.

Nach der Auswahl der Prüfmethode wurde die Heizrate bestimmt und für alle Versuche mit 3 K/min festgesetzt. Ein weiterer Einflussfaktor auf die Messergebnisse war die Belastungsfrequenz, die für sämtliche Messungen mit 1 Hz festgelegt wurde. Als Temperaturbereich für die Messungen wurden -100 °C bis 125 °C ausgewählt. Mit diesem Temperaturfenster konnte ein ausreichender Abstand zu den polymer-physikalisch interessanten Übergängen erreicht werden.

3.3.3 Thermomechanische Analyse (TMA)

Die thermomechanische Analyse wurde mit dem Messgerät des Typs TMA/SDTA840 (Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach, CH) durchgeführt. Zur Datenauswertung wurde das Softwareprogramm STARE Software 8.10 verwendet. Der Temperaturbereich für die Messungen wurde zwischen 25 °C und 120 °C festgesetzt und mit einer Aufheizrate von 3 K/min durchfahren. Die Messung der linearen Wärmeausdehnung erfolgte über einen aufgesetzten Quarzstempel. Zur Reproduktion der Messergebnisse wurden fünf Proben pro Messpunkt geprüft.

Um das Eindringen des Quarzstempels in die Probe zu verhindern, wurde zwischen der Probe und dem Stempel ein Glasplättchen gelegt, dessen Dicke bei der Ergebnissauswertung berücksichtigt wurde. Bei den gefrästen quaderförmigen Proben wurde auf eine möglichst plane Oberfläche geachtet und eventuelle Grate mit feinem Schleifpapier entfernt.

3.3.4 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Differential Scanning Calorimetry wurde auf dem Messgerät des Typs DSC822 (Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach, CH) durchgeführt. Die Datenauswertung erfolgte mit Hilfe des Softwareprogramms STARe Software 8.10. Alle Messungen wurden mit verschlossenen Aluminiumtiegeln ohne Pin des Typs Me-26763 40 μ l durchgeführt. Um mit den Messungen sowohl Verarbeitungseinflüsse als auch Materialdaten zu erhalten, wurde ein zweistufiges Heizprogramm gewählt. Die Probe wurde im ersten Schritt von Raumtemperatur auf 180 °C erhitzt. Um die thermo-mechanische Vorgeschichte zu löschen wurde die Probe im Anschluss auf dieser Temperatur für 10 min gehalten. Danach wurde die Probe innerhalb der DSC mit einer Abkühlrate von 10 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Nun erfolgte der zweite Aufheizvorgang auf 180 °C mit einer Heizrate von 10 K/min. Von allen Proben wurde bei beiden Aufheizvorgängen die Schmelzenthalpie bestimmt und daraus die Kristallinität berechnet (Sajwan et al., 2007). Eine DCS-Kurve ist in Abb. 3.11 exemplarisch dargestellt. Es ist dabei der erste Aufheizvorgang, die Abkühlung, und der zweite Aufheizvorgang deutlich zu erkennen.

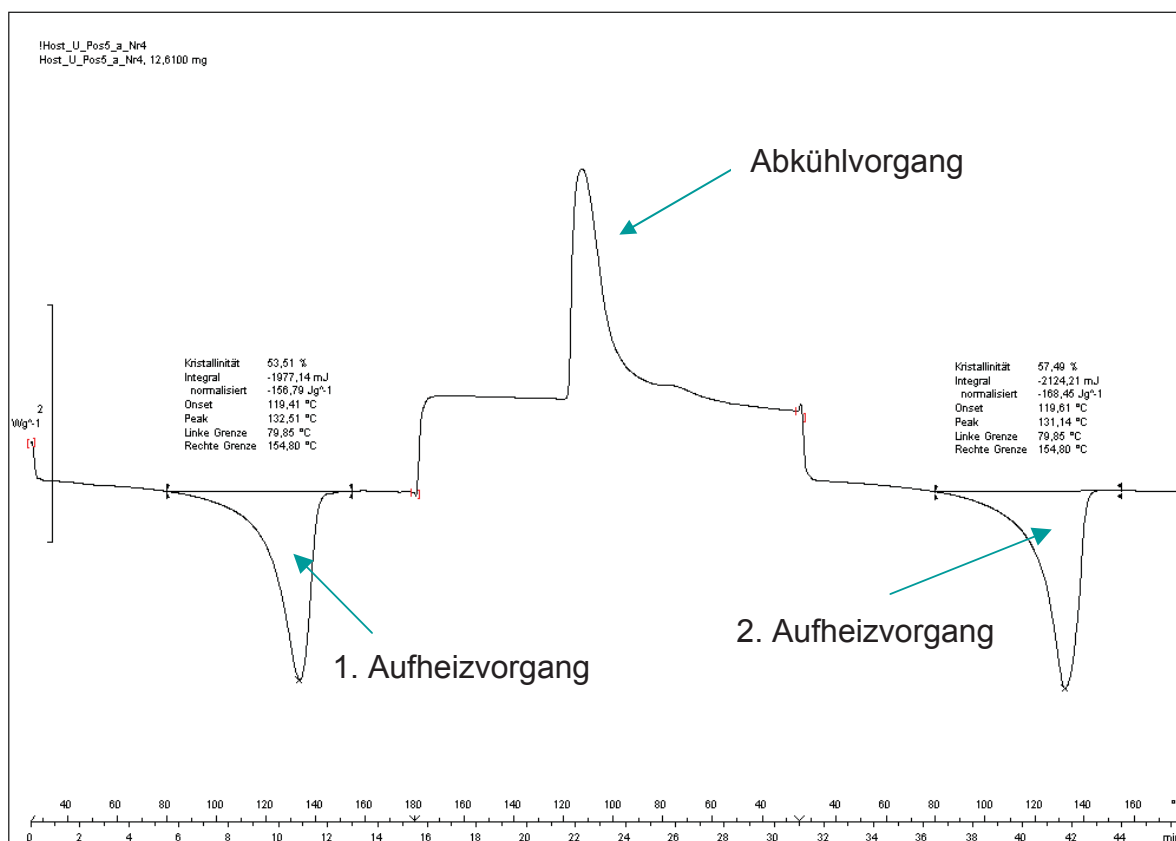


Abb. 3.11: Exemplarische DSC-Kurve eines PE-HD mit zwei Aufheizvorgängen.

3.3.5 Oxidations-Induktionszeit (OIT)

Die OIT-Messungen wurden auf dem Messgerät der Type DSC822 (Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach, CH) durchgeführt. Die Datenauswertung erfolgte mit dem Softwareprogramm STARe Software 8.10. Die Prüfungen wurden dabei in Anlehnung an die Norm ISO 11247-6:2002(E) durchgeführt. Als Probengefäße wurden Aluminiumtigel der Type Me-26763 mit durchlöchernten Deckeln und einem Volumen von 40 μl verwendet.

Die Proben wurden von Raumtemperatur mit einer Heizrate von 20 K/min auf 200 °C unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Nach einer Haltezeit von 5 min wurde die Stickstoffatmosphäre durch Umgebungsluft ersetzt. Ab dem Zeitpunkt vom Umschalten auf Luft, wurde die Zeit bis zum Einsetzen der exothermen Oxidationsreaktion gemessen und als OIT-Wert angegeben. In Abb. 3.12 ist der Verlauf einer OIT-Messung dargestellt.

Um aussagekräftige OIT-Werte zu erhalten, empfiehlt die Norm beim Unterschreiten einer minimalen OIT von 10 min eine Absenkung der Prüftemperatur, und beim Überschreiten einer maximalen OIT von 60 min eine Prüftemperaturerhöhung, weshalb die Prüftemperatur bei den durchgeführten Versuchen entsprechend angepasst wurde. Da die Proben bei 200 °C Prüftemperatur eine OIT von über 60 min zeigten, wurde die Prüftemperatur auf 220 °C erhöht. Bei dieser Temperatur wurden aussagekräftige OIT-Werte gemessen.

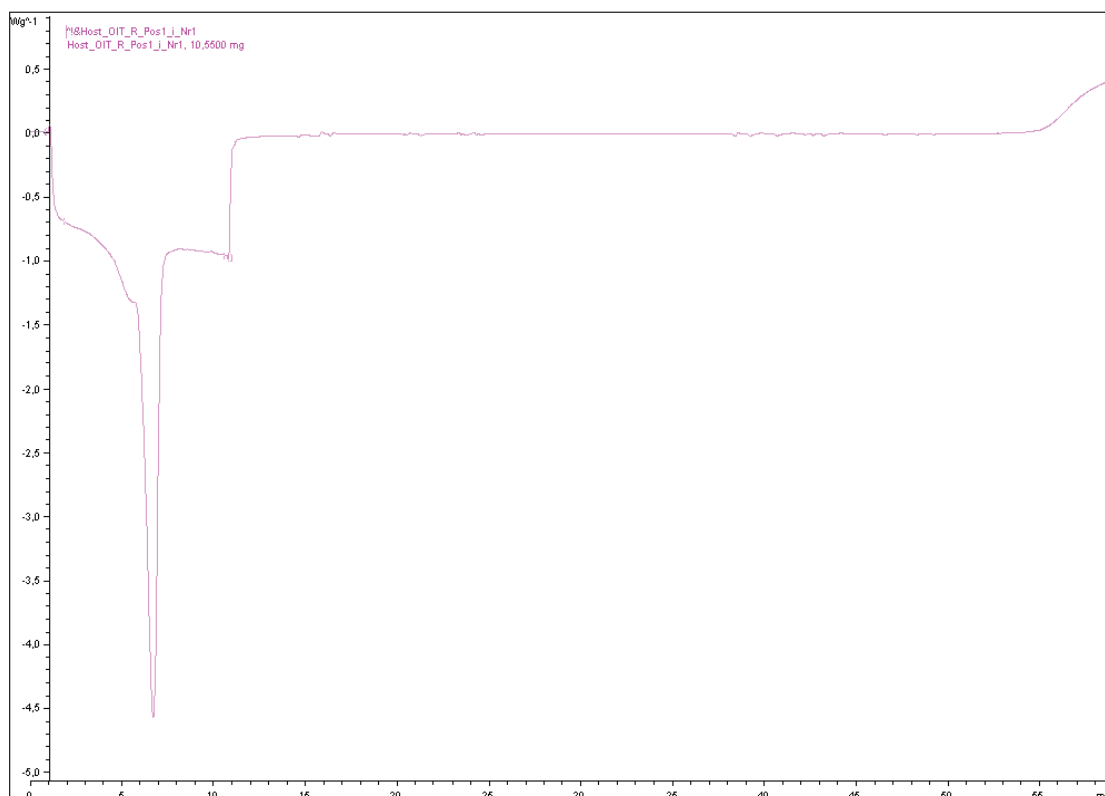


Abb. 3.12: Exemplarische OIT-Messung an einem PE-HD.

3.3.6 Infrarotspektroskopie (IR)

Die Infrarot Spektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Messgerät der Type Spektrum GX (Perkin Elmer, Überlingen, D) durchgeführt. Als Messprinzip wurde das Verfahren der „Attenuated Total Reflection“ (ATR) angewandt. Die verwendete ATR-Einheit war von der Type Pike MIRacle Diamond/ZnSe (Madison, USA). Die Datenauswertung erfolgte mit dem Softwareprogramm Spectrum.

Die Untersuchung erfolgte an streifenförmigen Proben der Rohrinnenseite, da hier durch den Rückdeformationsvorgang mit Dampf am ehesten mit Alterungseffekten zu rechnen ist. Um mögliche Oberflächeneinflüsse auszuschließen, wurde die Rohrinnenoberfläche der Proben mittels Microtom um ca. 0,5 mm abgetragen. Besonderes Augenmerk wurde auf die Bereiche 1700 – 1740 cm^{-1} gelegt, da in diesem Bereich die für Alterungsvorgänge typischen Carbonylgruppen auftreten.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei der Beschreibung der Ergebnisse wird zuerst auf die Resultate der Versuche am undeformierten Rohr eingegangen. Es wird dabei weiters zwischen den Prüfungen der morphologischen Eigenschaften und den Untersuchungen zur Alterung unterschieden. Dieselbe Einteilung der Ergebnisse wurde auch für die Versuche am rückdeformierten Rohr gemacht. Im Anschluss folgt eine Gegenüberstellung der Ergebnisse des undeformierten mit dem rückdeformierten Rohr.

Während in der Literatur eine Vielzahl von Anwendungsberichten existieren, war es jedoch schwierig, geeignete Referenzen hinsichtlich werkstoffkundlicher Untersuchungen zu finden. Primäres Ziel der gegenständlichen Arbeit war der Vergleich der morphologischen Eigenschaften und des Alterungsverhaltens eines rückdeformierten Close-Fit-Liners und seines undeformierten Ausgangszustandes. Soweit möglich, wurden die Einzelergebnisse mit Werten aus der Literatur gegenübergestellt.

4.1 Undeformiertes Rohr

Grundsätzlich dienen die Ergebnisse vom undeformierten Rohr als Vergleichswerte für die Proben des rückdeformierten Rohres. Da es sich beim undeformierten Rohr um ein konventionelles, nach dem aktuellen Stand der Technik hergestelltes Produkt handelt, aus welchen in weiterer Folge die Close-Fit Halbzeuge und später die rückdeformierten Rohre gefertigt wurden, stellt es einen guten Bezugswert für die Versuche am rückdeformierten Rohr dar.

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Prüfungen am undeformierten Rohr dargestellt. Dabei wird zuerst auf die Ergebnisse der DMA und TMA eingegangen, und die Einflüsse der Probenentnahmepositionen am Umfang und in der Rohrwand, auf den Speichermodul E' , den Verlustfaktor $\tan \delta$, und den thermischen Längenausdehnungskoeffizienten $\alpha(T)$ dargestellt. Im Anschluss erfolgt die Darstellung der Ergebnisse der DSC hinsichtlich Kristallinität.

4.1.1 Morphologische Eigenschaften

Die Ergebnisse der DMA mit dem Verlauf des Speichermoduls E' , sowie dem Verlustfaktor $\tan \delta$, sind für unterschiedliche Umfangspositionen an der Rohraußenwand in Abb. 4.1 dargestellt. In Abb. 4.2 sind die Ergebnisse für die Rohrmitte und in Abb. 4.3 die Ergebnisse für die Rohrinneenseite abgebildet.

Wie aus den Abbildungen ersichtlich ist, sind bei allen Messungen keine Unterschiede im Modul und der Dämpfung zwischen den Umfangsposition zu erkennen. Dieses Ergebnis war durch die Symmetrie des Bauteils und die annähernd gleichen Prozessbedingungen über den Umfang zu erwarten. Bei ca. 50 °C tritt bei allen Positionen eine α -Relaxation verbunden mit einer erhöhten Kettenbeweglichkeit der kristallinen Phase auf, die durch einen leichten Knick im Verlauf des Verlustfaktors gekennzeichnet ist.

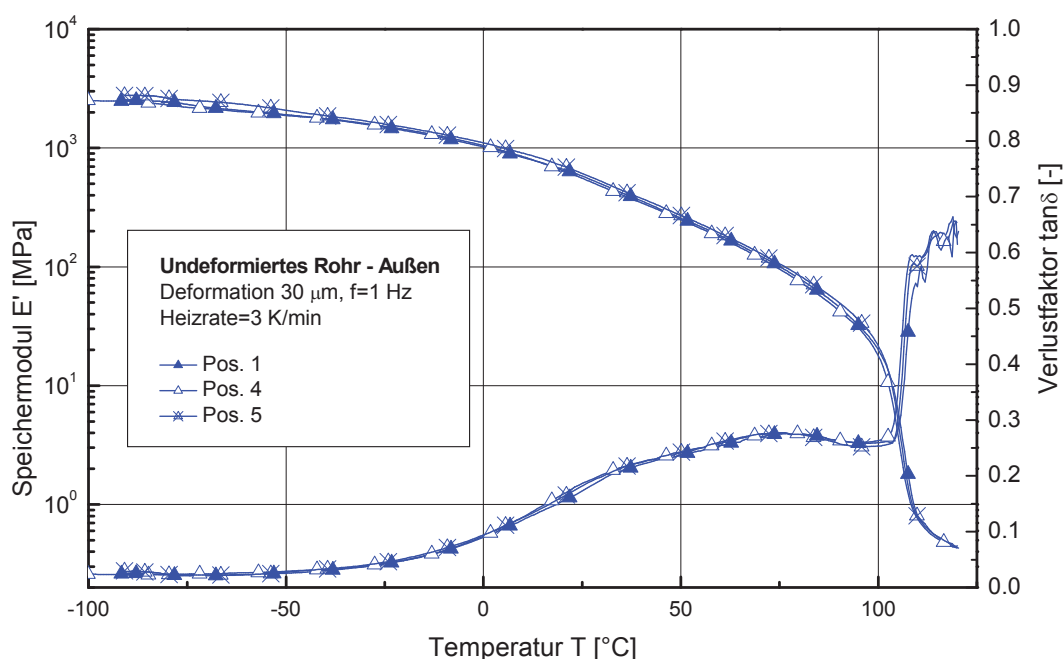


Abb. 4.1: Verlauf des Speichermoduls E' und des Verlustfaktors $\tan \delta$ im undeformierten Rohr, Außen.

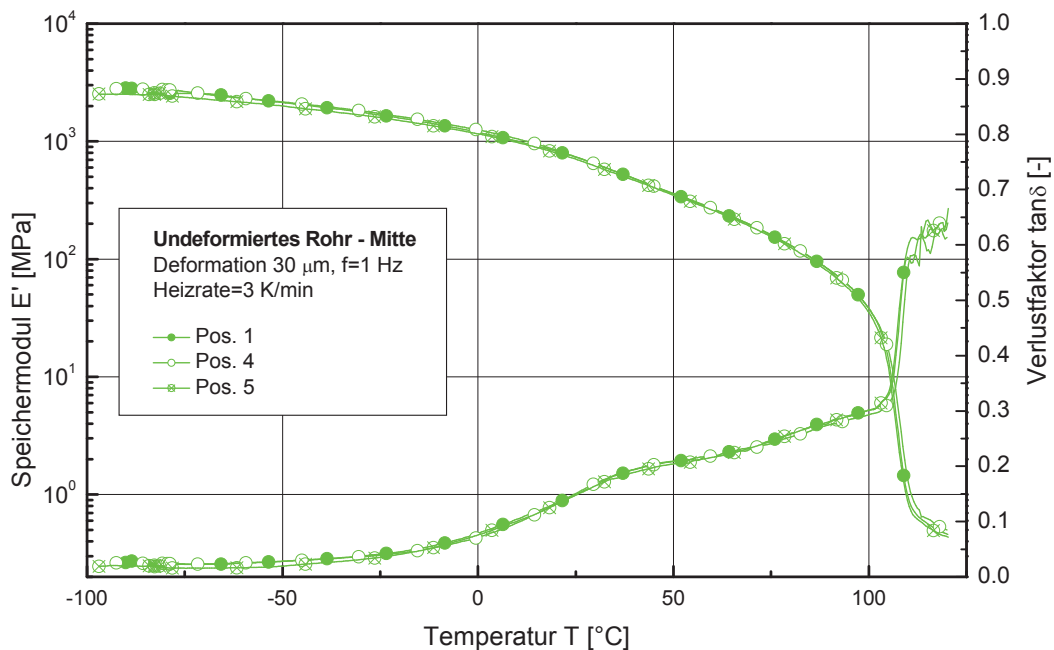


Abb. 4.2: Verlauf des Speichermoduls E' und des Verlustfaktors $\tan \delta$ im undeformierten Rohr, Mitte.

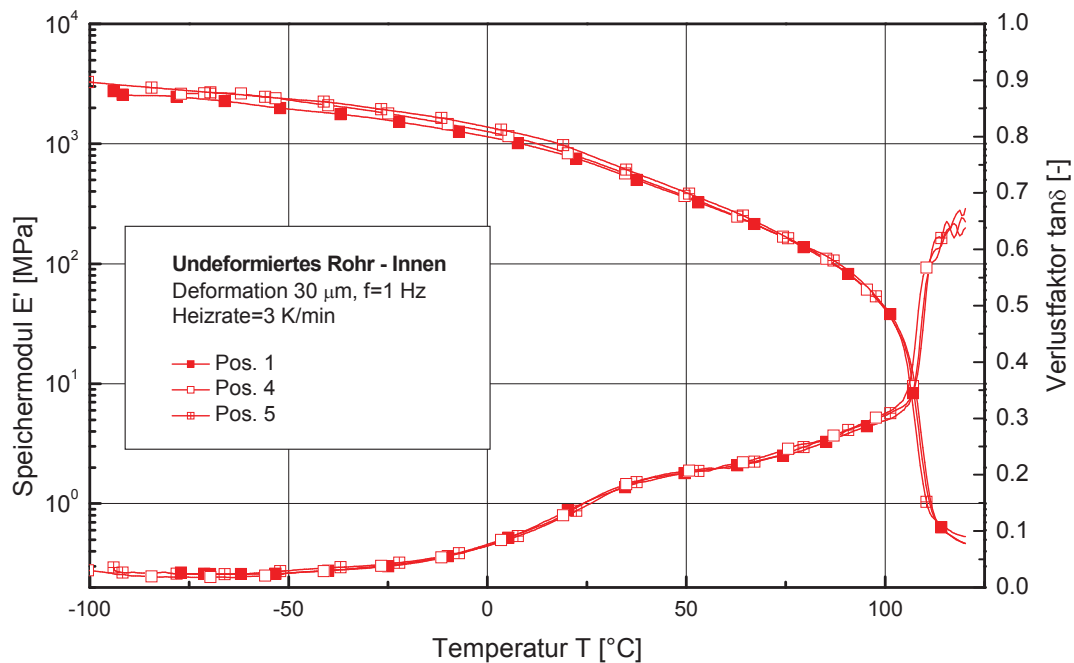


Abb. 4.3: Verlauf des Speichermoduls E' und des Verlustfaktors $\tan \delta$ im undeformierten Rohr, Innen.

Bei der gemeinsamen Darstellung der Verläufe des Speichermoduls und des Verlustfaktors für die Außenseite, Mitte und Rohrinneuseite in Abb. 4.4 zeigt sich ein tendenzieller Unterschied im Steifigkeitsverhalten. An der Rohrinneuseite und Rohrmittle treten übereinstimmende Verläufe der Kurven auf, während an der Rohraußenseite deutlich niedrigere Modulwerte und eine etwas höhere Dämpfung zu erkennen sind. Da die Werte der Proben aus der Rohrwandmitte tendenziell zwischen den Maximal- und Minimalwerten lagen, kann grundsätzlich von einem Anstieg der Steifigkeit von der Rohraußenseite hin zur Rohrinneuseite ausgegangen werden. In Zahlen ausgedrückt unterscheiden sich die Modulwerte dabei um ca. 50 MPa. Dieser Unterschied im Steifigkeitsverhalten kann aus der Verarbeitungsvorgeschichte der Proben erklärt werden. Da bei der Rohrextrusion prozesstechnisch bedingt eine unterschiedliche Kühlung (Rohraußenkühlung) an der Außen- und Innenseite vorliegt, liegt auch eine unterschiedliche Abkühlgeschichte über die Rohrwand vor. Bedingt durch die Außenkühlung kühlt die Außenseite wesentlich rascher ab als die Innenseite, was zu Unterschieden in den kristallinen Bereichen und der Kristallinität führt. Da die kristalline Phase maßgeblich das Steifigkeitsverhalten des Kunststoffes bestimmt, äußert sich dieser Einfluss in den Ergebnissen der DMA.

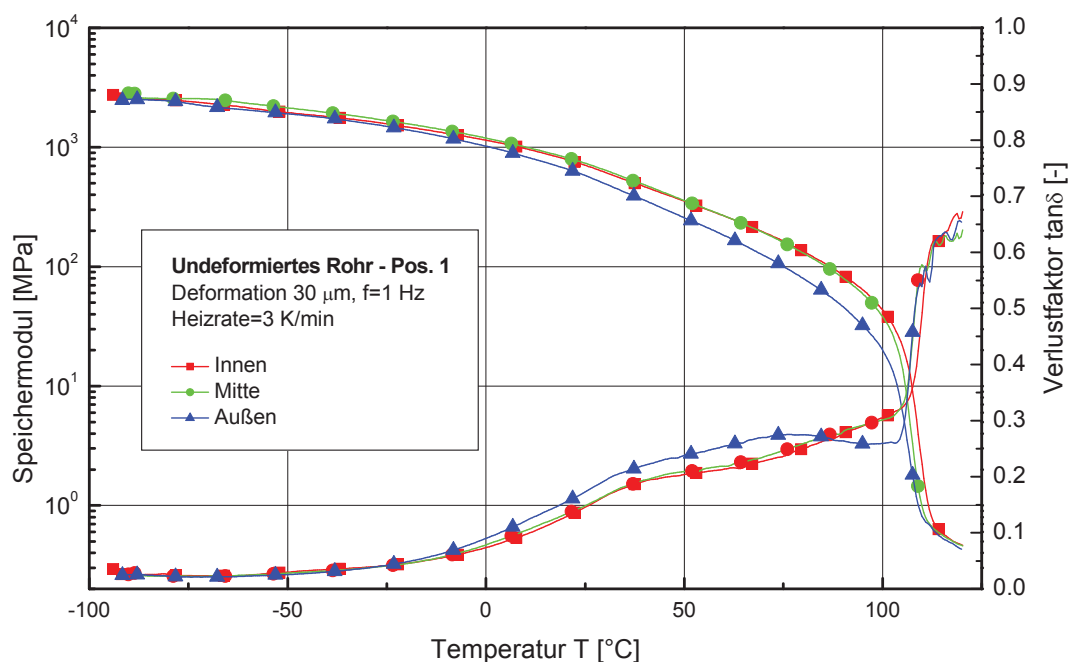


Abb. 4.4: Vergleich des Speichermoduls E' und des Verlustfaktors $\tan \delta$ am undeformierten Rohr für verschiedene Tiefenpositionen.

Die zuvor beschriebenen Effekte wurden auch durch die Ergebnisse des Verlustfaktors bestätigt. So zeigt die Probe der Rohraußenseite die höchsten Dämpfungswerte. Dieses Ergebnis resultiert aus der geringeren Steifigkeit, und dem damit verbundenen Anstieg der Dämpfung. Die Unterschiede im Steifigkeits- und Dämpfungsverhalten nehmen mit höherer Temperatur zu. Dies ist durch den zunehmenden Einfluss der kristallinen Bereiche bei höheren Temperaturen für die mechanischen Eigenschaften zu erklären.

Die Ergebnisse der TMA für das undeformierte Rohr sind für Position 1 in Abb. 4.5 dargestellt. Da auch bei diesen Versuchen keine Positionsabhängigkeit festgestellt wurde, werden die Ergebnisse der Position 1 stellvertretend für alle Positionen dargestellt.

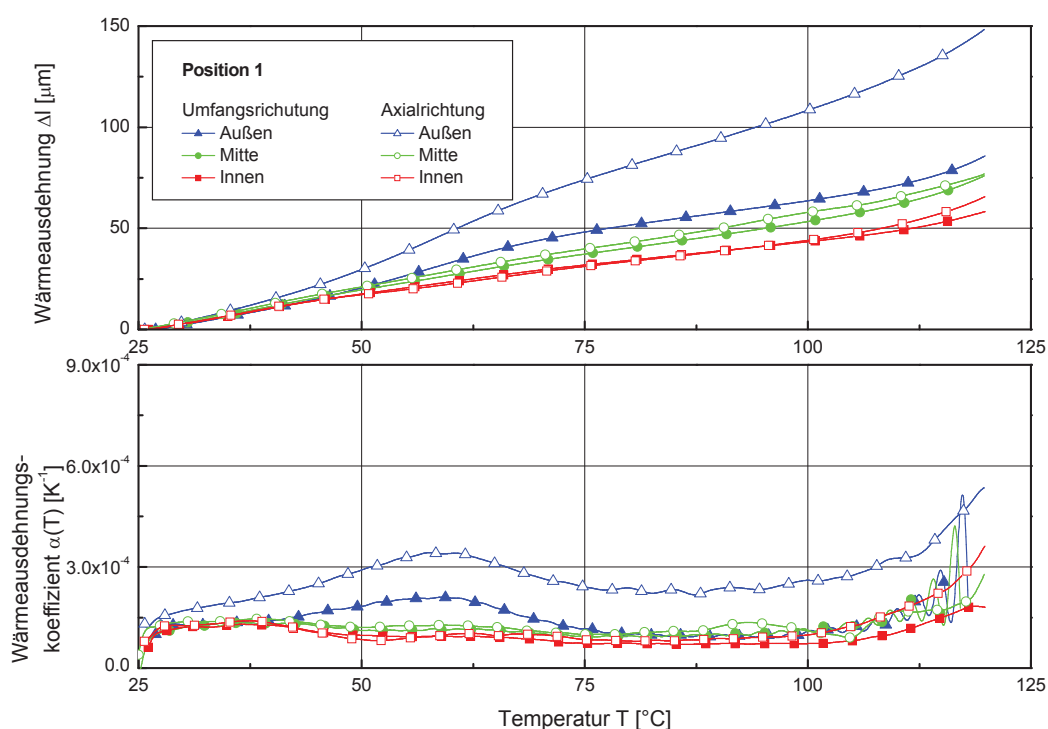


Abb. 4.5: Wärmeausdehnung und Wärmeausdehnungskoeffizient in Axial- und Umfangsrichtung am undeformierten Rohr, Pos 1.

Bei der Betrachtung des Verlaufes der thermischen Wärmeausdehnung und des Wärmeausdehnungskoeffizienten kann sowohl für die Axial- als auch für die Umfangsrichtung ein deutlicher Einfluss der Entnahmeposition in der Rohrwand

festgestellt werden. Die größte Wärmeausdehnung wurde an der Rohraußenseite gefunden, wobei hier auch ein deutlicher Unterschied zwischen der Axial- und der Umfangsrichtung vorliegt. Bei den Proben aus der Rohrmittle und der Rohrinneenseite ist kein signifikanter Unterschied zwischen der Axial- und der Umfangsrichtung erkennbar, wobei die Wärmeausdehnung von der Rohraußenseite hin zur Rohrinneenseite abnimmt. Diese Abnahme ist wieder durch die unterschiedliche Abkühlgeschichte während der Verarbeitung erklärbar. Da amorphe Bereiche generell größere Wärmeausdehnungen zeigen als Bereiche höherer Ordnung und bei dem Rohr außen von einer geringeren Kristallinität ausgegangen werden kann, erklärt sich auch die Abnahme der Wärmeausdehnung hin zur Rohrinneenseite. Der Wert Wärmeausdehnungskoeffizient liegt mit Werten von $1\text{--}3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ in den für PE-HD typischen Bereichen.

In Abb. 4.6 ist die absolute thermische Längenänderung in Axialrichtung für eine Umfangsposition für die Rohraußenseite, Mitte und Rohrinneenseite dargestellt. Es sind dabei deutlich der erste Aufheizvorgang, der Abkühlvorgang und der zweite Aufheizvorgang zu erkennen. Die Darstellung der Längenänderung wurde für den zweiten Aufheizvorgang so normiert, dass durch den ersten Aufheizvorgang bedingte Veränderungen in der Kristallinität und damit verbundene Änderungen in den Probenabmessungen kompensiert wurden. Im ersten Aufheizvorgang zeigt die Rohraußenseite die größte thermische Längenänderung, bedingt durch die niedrigere Kristallinität, und den somit größeren Einfluss der amorphen Bereiche. Verarbeitungsbedingte Einflüsse wie Orientierungen beeinflussen im ersten Aufheizvorgang die Ergebnisse zusätzlich. Im zweiten Aufheizvorgang weist die Rohraußenseite ebenfalls die größten Werte in der Längenänderung auf, jedoch zeigen alle Positionen einen ähnlichen Verlauf. Hier werden die Materialeigenschaften ohne Orientierungen der Proben deutlich: so zeigen die Innenseite und Mitte einen nahezu identischen Verlauf, die Rohraußenseite weist ein geringfügig größeres Wärmeausdehnverhalten auf. Dieser Unterschied ist dabei auch wieder auf die geringere Kristallinität an der Außenseite zurückzuführen.

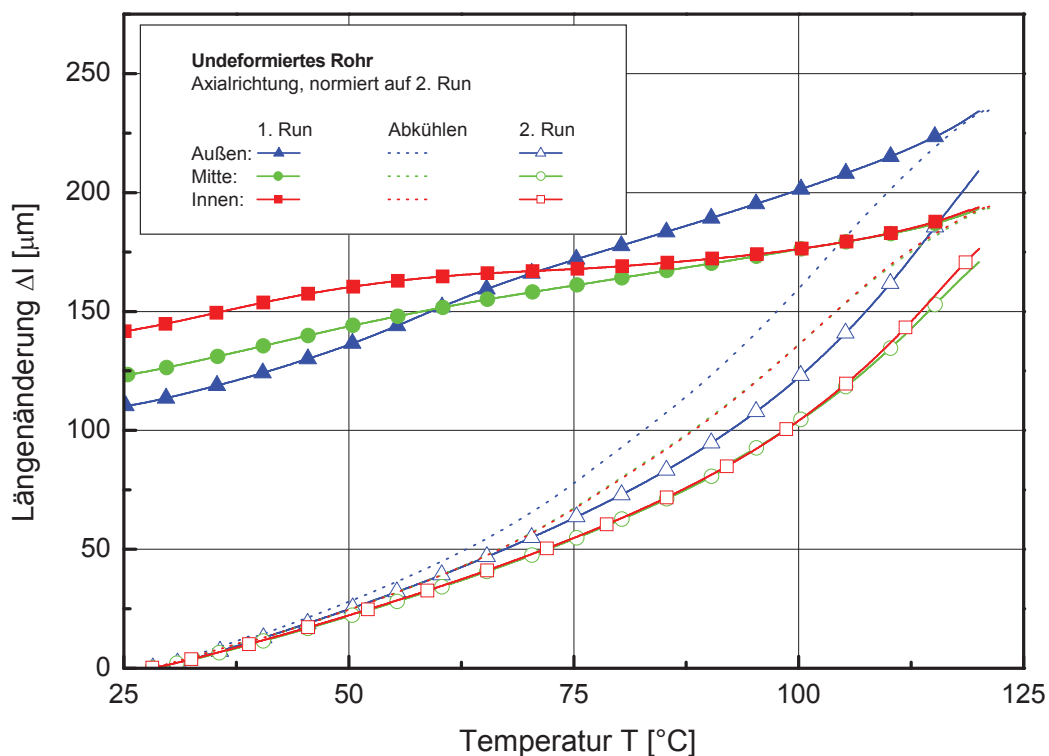


Abb. 4.6: Absolute thermische Wärmeausdehnung in Axialrichtung: 1. Aufheizvorgang – Abkühlung in der TMA – 2. Aufheizvorgang.

Die Ergebnisse der DSC Versuche wurden, wie bereits erwähnt, hinsichtlich der Kristallinität ausgewertet. Die Auswertung erfolgte dabei wieder für alle drei Umfangspositionen und Tiefenpositionen. In Abb. 3.11 ist dabei exemplarisch eine DSC Kurve dargestellt. Es sind dabei deutlich der erste Schmelzpeak, der Kristallisationspeak der kontrollierten Abkühlung und der erneute Aufheizvorgang mit dem zweiten Schmelzpeak erkennbar. Für die Interpretation der Ergebnisse ist der erste Aufheizvorgang von großer Bedeutung, da er deutlich die Verarbeitungseinflüsse (unterschiedliche Abkühlgeschichte) beinhaltet, während der zweite Aufheizvorgang zur Materialdatenermittlung und der Kontrolle dient. Die Ergebnisse der Kristallinität sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Tabelle 4.1: Übersicht der Kristallinität und Peaktemperatur für den ersten und zweiten Aufheizvorgang am undeformierten Rohr.

Position		1. Aufheizvorgang		2. Aufheizvorgang	
		Kristallinität	Peak-Temperatur	Kristallinität	Peak-Temperatur
		[%]	[°C]	[%]	[°C]
Pos. 1	Außen	52,4	129,6	55,8	130,8
	Mitte	56,9	132,8	57,4	132,5
	Innen	57,9	132,1	57,0	131,5
Pos. 4	Außen	53,3	131,1	56,7	131,4
	Mitte	57,0	131,7	56,8	131,6
	Innen	56,9	132,1	56,1	131,3
Pos. 5	Außen	53,1	131,8	56,9	131,6
	Mitte	57,3	132,5	57,4	132,4
	Innen	57,2	133,1	56,8	134,7

Wie schon bei den vorangegangenen Untersuchungen konnte auch hier kein Einfluss der Umfangsposition auf die Kristallinität beobachtet werden. Jedoch konnte, wie in Abb. 4.7 dargestellt, eine deutliche Veränderung der Kristallinität über die Rohrwand festgestellt werden. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da die bei der Verarbeitung unterschiedliche Abkühlung über die Rohrwandtiefe die Kristallinität maßgeblich beeinflusst. Durch die prozesstechnische schnelle Abkühlung an der Rohraußenseite blieb dem Material an der Rohraußenseite nicht genügend Zeit, eine im thermodynamisch stabilen Gleichgewicht stehende kristalline Phase auszubilden. Bedingt durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Kunststoffes verlief die Abkühlung an Rohrinneenseite wesentlich langsamer. Hier hatte das Material mehr Zeit eine kristalline Phase auszubilden, was sich im höheren Kristallisationsgrad widerspiegelt. So war die Kristallinität an der Rohraußenwand um bis zu 5 % kleiner als an der Rohrinne wand. Auch bei der Betrachtung der Peaktemperatur ist dieser Unterschied zu erkennen. So liegt sie an der Innenseite um ca. 2 °C höher als an der Außenseite, was durch die unterschiedliche kristalline Struktur bedingt ist. Die beim zweiten Aufheizvorgang gemessene Kristallinität, sowie die Peaktemperatur unterscheiden sich nicht mehr so deutlich wie im ersten Aufheizvorgang, da hier die Vorgeschichte der Proben keinen Einfluss mehr hat. Somit sind die Ergebnisse der DMA hinsichtlich der größeren Steifigkeit und geringeren Dämpfung der Proben aus der Rohrinne wand vollkommen im Einklang mit der Auswertung der Kristallinität (Schwarzl, 1990).

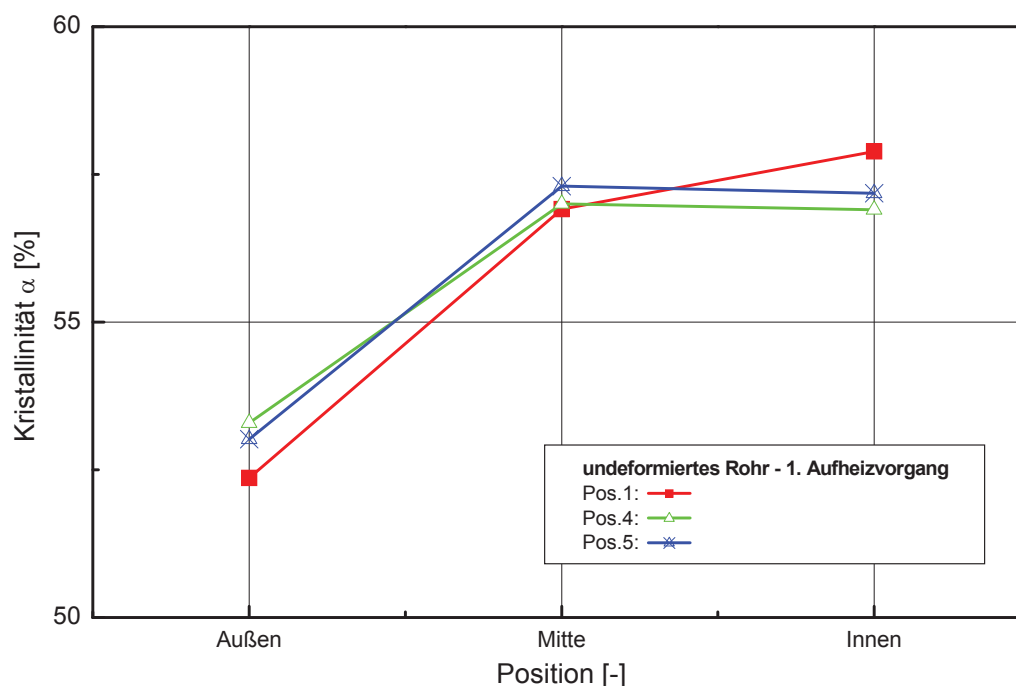


Abb. 4.7: Verlauf der Kristallinität über die Tiefenposition für Pos 1, Pos 4 und Pos 5.

4.1.2 Alterung

Die Beurteilung der Alterung im Sinne einer oxidativen Abbaureaktion erfolgte mittels OIT Bestimmung in der DSC und IR-Spektroskopie. Da es sich bei den Proben aus dem undeformierten Rohr um ein fabrikneues Produkt handelt, kann davon ausgegangen werden, dass keine Alterung vorliegt. Somit stellen diese Proben eine gute Referenz dar, um Aussagen über eine mögliche Alterung der Proben während der Umformprozesse zu machen.

Eine Auflistung der OIT-Zeiten ist in Tabelle 4.2 ersichtlich. Bei den Messungen ist eine relativ hohe Streuung der Zeiten zu beobachten, die aus der Empfindlichkeit der Methode und der Schwankung der lokalen Stabilisatorverteilung innerhalb der Probe resultiert. Über den Umfang konnte keine signifikante Änderung in den OIT-Zeiten festgestellt werden. Bei der Betrachtung der Rohrwandpositionen konnten kleine Unterschiede in den OIT-Zeiten gefunden werden, die jedoch auf die Streuung der Ergebnisse zurückzuführen sind und den lokalen Charakter dieser

Messmethode widerspiegeln. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass die OIT-Zeiten keine direkte Aussage über eine Langzeitstabilisierung und Rohrlebensdauer unter Einsatzbedingungen ermöglichen (Dörner und Lang, 1998).

Tabelle 4.2: OIT-Zeiten des undeformierten Rohres für unterschiedliche Tiefenpositionen.

Position		OIT-Zeit [min]
Pos. 1	Außen	34,7
	Mitte	37,3
	Innen	25,9

In Abb. 4.8 ist das IR-Spektrum einer Probe exemplarisch dargestellt. Zur Beurteilung einer möglichen Alterung sind dabei vor allem die Bereiche mit einer Wellenzahl von $1700 - 1740 \text{ cm}^{-1}$ relevant, da in diesem Bereich die Carbonyl-Gruppen eine Absorptionsbande zeigen. Das Vorhandensein einer solchen Bande bzw. Gruppe ist ein Anzeichen für eine Alterungsreaktion im Kunststoff. Weiters kann mit Hilfe der IR-Spektroskopie das Vorhandensein von Stabilisatoren beurteilt werden. Hierzu sind die Bereiche mit Wellenzahlen von $1500 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ und $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ relevant. Stabilisatorsysteme mit phenolischen Gruppen sprechen dabei im Bereich von $1500 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ an, während Stabilisatorsysteme mit OH Gruppen bei ca. $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ ansprechen. Die Peak Ausprägung ist für die Beurteilung der Stabilisierung nicht besonders aussagekräftig, da sie zwar ein Maß für die Konzentration ist, aber verfahrensbedingt nur punktuell in einem sehr kleinen Bereich ermittelt werden kann.

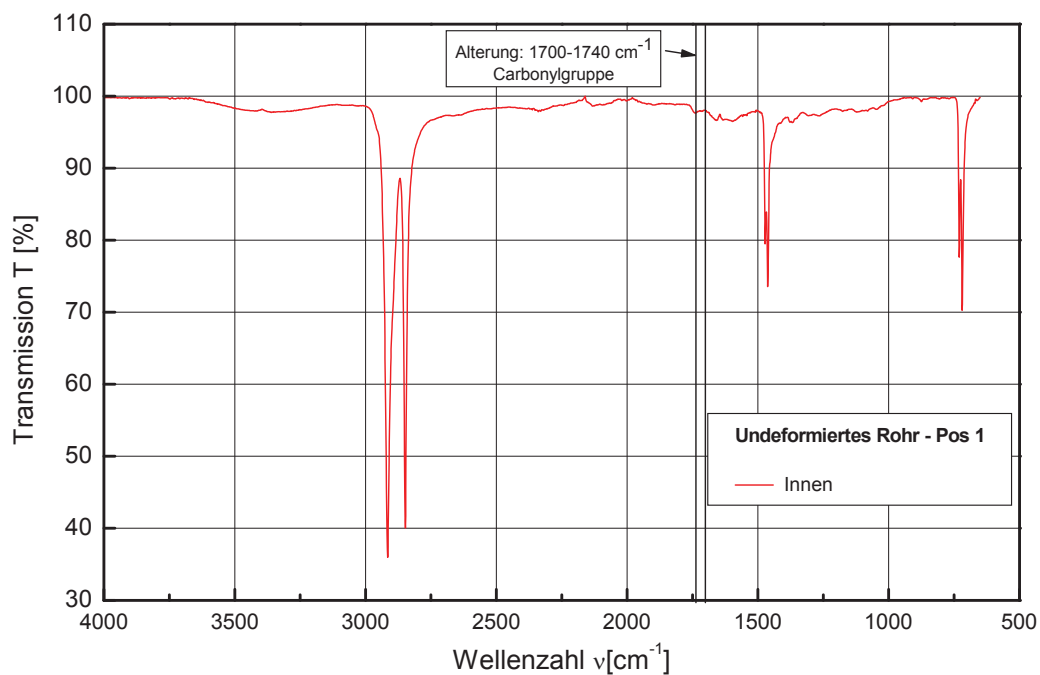


Abb. 4.8: IR-Spektrogramm – Undeformiertes Rohr, Position 1, Innen.

Bei den vorliegenden Proben konnte keine Alterung erkannt werden. Weder konnte das Auftreten der Carbonyl-Gruppen vorgefunden werden, noch war das Fehlen von Stabilisatoren in den entsprechenden Wellenlängenbereichen ersichtlich (Allen et al., 2001; Gulmine et al., 2003; Mendes et al., 2002).

4.2 Rückdeformiertes Rohr

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen am rückdeformierten Rohr behandelt. Es wird wie in Kapitel 4.1 zuerst auf die Ergebnisse der DMA und TMA eingegangen, wobei mögliche Positionseinflüsse durch die unsymmetrische Umformung auf den Speichermodul E' , den Verlustfaktor $\tan \delta$, und den thermischen Längenausdehnungskoeffizienten $\alpha(T)$ untersucht wurden. Anschließend werden die Ergebnisse der DSC hinsichtlich der Kristallinität analysiert. Die Auswertung der OIT und der IR-Spektroskopie bezüglich Alterung runden das Prüfprogramm am rückdeformierten Rohr ab.

4.2.1 Morphologische Eigenschaften

Für das rückdeformierte Rohr sind die Ergebnisse der DMA mit dem Verlauf des Speichermoduls E' sowie dem Verlustfaktor $\tan \delta$ sind für unterschiedliche Umfangspositionen an der Rohraußenwand in Abb. 4.9 dargestellt. In der Abb. 4.10 sind die Ergebnisse für die Rohrmitte und in Abb. 4.11 die Ergebnisse für die Rohrinnenseite abgebildet.

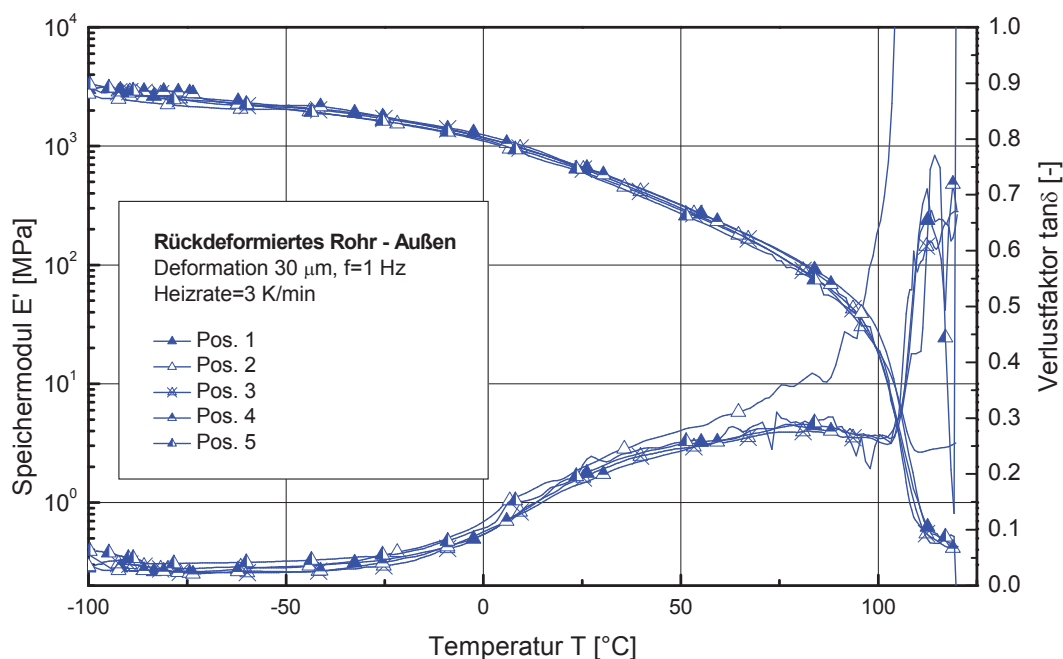


Abb. 4.9: Verlauf des Speichermoduls E' und des Verlustfaktors $\tan \delta$ im rückdeformierten Rohr, Außen.

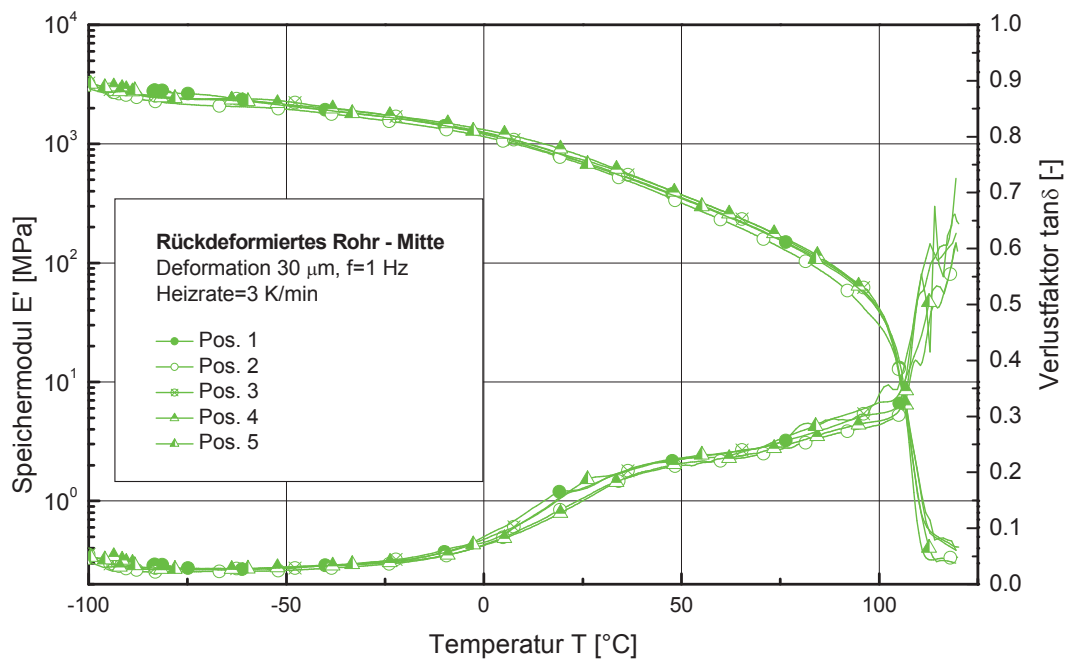


Abb. 4.10: Verlauf des Speichermoduls E' und des Verlustfaktors $\tan \delta$ im rückdeformierten Rohr, Mitte.

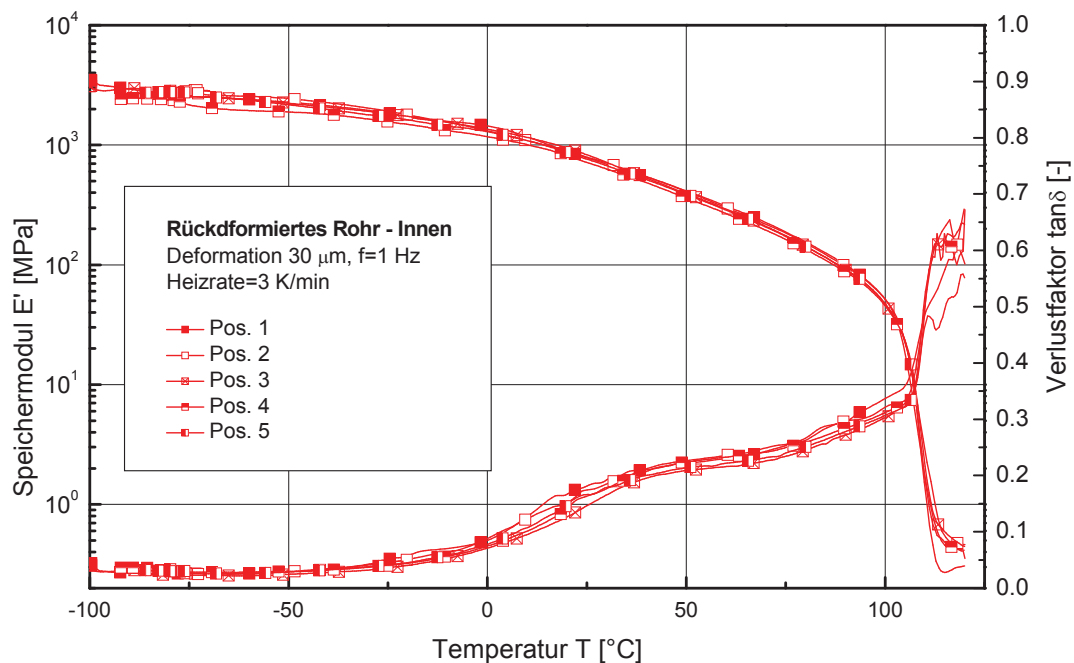


Abb. 4.11: Verlauf des Speichermoduls E' und des Verlustfaktors $\tan \delta$ im rückdeformierten Rohr, Innen.

Wie beim undeformierten Rohr wurde auch beim rückdeformierten Rohr ein tendenziell ähnlicher Verlauf des Speichermoduls E' für alle Umfangspositionen gefunden. Ebenso zeigt der Verlustfaktor $\tan \delta$ ähnliche Verläufe über die Umfangspositionen. Die Kurvenverläufe des rückdeformierten Rohres zeigten jedoch eine breitere Streuung, die auf die Umformung und Rückdeformation mit Dampf zurückzuführen ist. Obwohl die Deformation des Rohres zu beträchtlichen Dehnungen und Stauchungen führt, die sich unsymmetrisch über den Umfang verteilen, tritt trotzdem keine Veränderung im Verlauf des Speichermoduls zwischen den Umfangspositionen auf. Bei ca. 50 °C tritt wie beim undeformierten Rohr wieder die α -Relaxation der kristallinen Phase auf, die durch einen Knick im Verlauf des Verlustfaktors gekennzeichnet ist.

Bei der gemeinsamen Darstellung der Verläufe des Speichermoduls und des Verlustfaktors für die Rohraußenseite, Mitte und Rohrinneenseite in Abb. 4.12 zeigt sich wieder ein tendenzieller Unterschied im Steifigkeitsverhalten. So weist die Rohrinneenseite wieder die höchsten Steifigkeitswerte und damit verbunden die geringste Dämpfung auf. Ein Abfall der Steifigkeitswerte über die Rohrmitte hin zur Rohraußenseite ist tendenziell auch hier erkennbar. Der Unterschied der Modulwerte lag beim rückdeformierten Rohr bei ca. 30 MPa. Auch beim rückdeformierten Rohr resultiert der Unterschied in der Steifigkeit wieder aus der Abkühlgeschichte während der Verarbeitung. In diesem Fall kann an der Rohraußenseite, bedingt durch die Rohraußenkühlung und die damit verbundene rasche Abkühlung, keine so ausgeprägte kristalline Phase entstehen wie an der langsamer abkühlenden Rohrinneenseite. Auch der Rückdeformationsprozess, der als Tempervorgang angesehen werden kann, beeinflusst die Kristallinität. Da die Wärmeeinbringung hierbei ebenfalls von Innen erfolgt, wird die Ausbildung der kristallinen Strukturen an der Innenseite begünstigt. Da die kristalline Phase die mechanischen maßgeblich beeinflusst, äußert sich dieser Einfluss wieder in den DMA Resultaten.

Die zuvor beschriebenen Effekte sind auch im Dämpfungsverhalten der Proben festzustellen. So zeigt die Rohrinneenseite die geringsten Dämpfungswerte, während das Dämpfungsverhalten hin zur Außenseite wieder ansteigt.

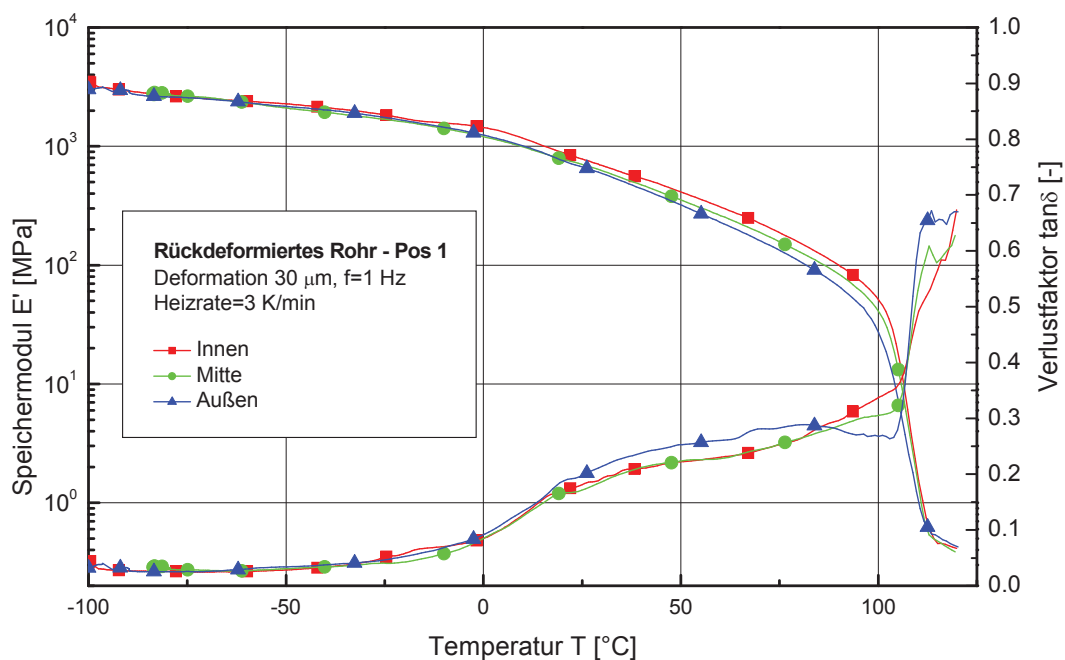


Abb. 4.12: Vergleich des Speichermoduls E' und des Verlustfaktors $\tan \delta$ am rückdeformierten Rohr für verschiedene Tiefenpositionen.

In den Abb. 4.13 und Abb. 4.14 sind die Ergebnisse der TMA dargestellt, wobei Abb. 4.13 die Ergebnisse der Wärmeausdehnung in axialer Richtung an der Rohraußenseite für alle Umfangspositionen, und Abb. 4.14 die Ergebnisse der Wärmeausdehnung in Umfangsrichtung an der Rohraußenseite für alle Umfangspositionen zeigt.

Die Ergebnisse für die Axialrichtung zeigen dabei einen einheitlichen Verlauf der Längenausdehnung und damit verbunden einen einheitlichen Verlauf des Wärmeausdehnungskoeffizienten für alle Umfangspositionen. Der Wärmeausdehnungskoeffizient in axialer Richtung ist somit unabhängig von der Probenentnahmeposition am Rohrumfang.

Deutliche Unterschiede im Wärmeausdehnverhalten sind hingegen in Umfangsrichtung erkennbar. So zeigt die Position 1 teilweise sogar ein negatives Wärmeausdehnverhalten, während die Positionen 4 und 5 ein erhöhtes Wärmeausdehnverhalten zeigen. Die Positionen 2 und 3 liegen mit ihren Werten für die Wärmeausdehnung unter denen der Positionen 4 und 5. Eine Erklärung für dieses

stark unterschiedliche Verhalten der Umfangsposition ist im Herstell- und Umformprozess des Rohres zu finden. Bei der Faltung des Rohres findet an der Position 1 die größte Verschiebung der Rohrwand verbunden mit einer Dehnung während des Deformationsprozesses durch den Dorn statt. Auch in den Bereichen der Positionen 2 und 3 kommt es bei der Umformung zu größeren Dehnungen. Die durch diese Dehnungen verbundenen Materialorientierungen können während des Rückformprozesses nicht ausreichend relaxieren und bleiben somit teilweise auch im rückdeformierten Rohr erhalten. Diese Vorgeschichte kann dann im Wärmeausdehnverhalten beobachtet werden. Da es bei der Deformation, besonders an der Position 1, zu einer Orientierung der Moleküle in Umfangsrichtung kommt, dehnen sich die ausgerichteten Molekülketten nicht mehr weiter aus, sondern versuchen wieder den energieärmsten Zustand des Knäuels anzunehmen. Damit verbunden kann es, wie in Position 1, zu einer negativen Wärmeausdehnung kommen. Wenn die Dehnung und die damit verbundene Orientierung nicht so stark ausgeprägt sind, werden die Effekte teilweise vom normalen Wärmeausdehnverhalten überlagert, wie es bei den Positionen 2 und 3 beobachtbar ist.

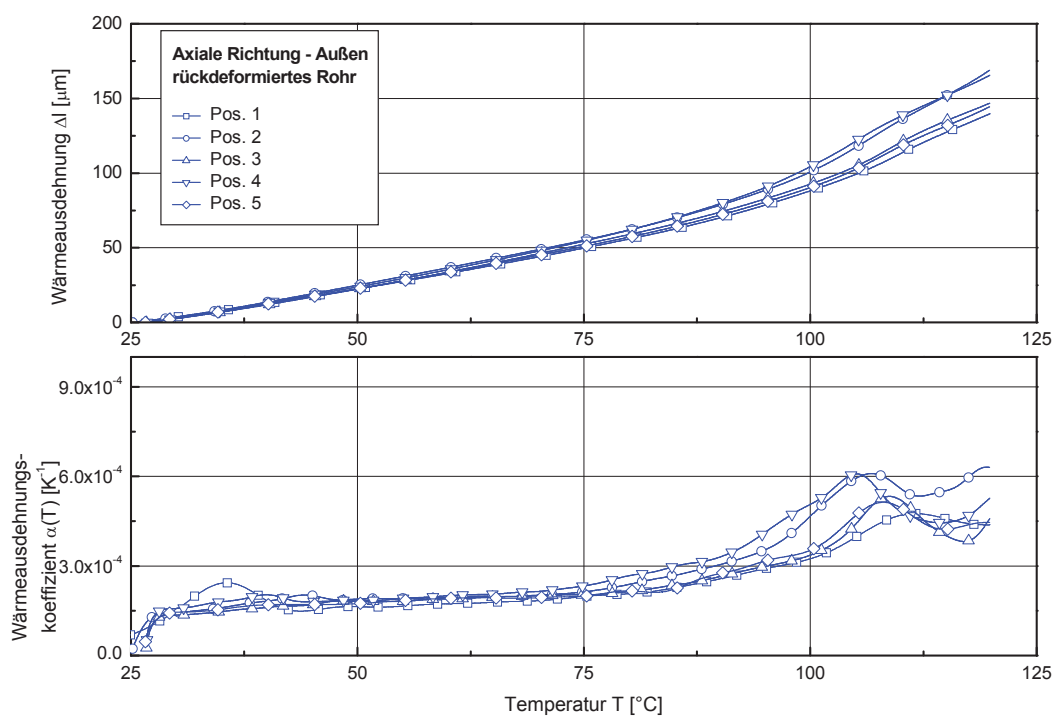


Abb. 4.13: Wärmeausdehnung und Wärmeausdehnungskoeffizient in Axialrichtung am rückdeformierten Rohr.

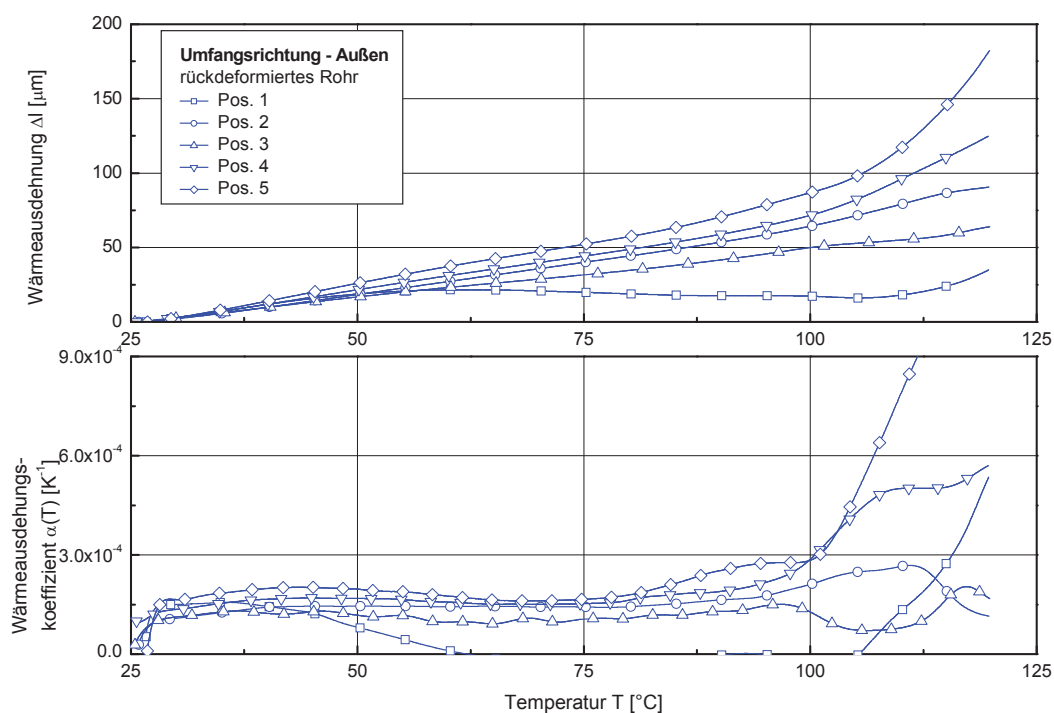


Abb. 4.14: Wärmeausdehnung und Wärmeausdehnungskoeffizient in Umfangsrichtung am rückdeformierten Rohr.

Beim rückdeformierten Rohr wurde ein Einfluss der Entnahmeposition in Tiefenrichtung für die axiale Wärmeausdehnung festgestellt. In Abb. 4.15 sind dabei die axiale Wärmeausdehnung für die Rohraußenseite, Mitte und Innenseite dargestellt.

So zeigt die Probe der Rohraußenseite eine verhältnismäßig große Wärmeausdehnung, während die Proben der Mitte und Innenseite deutlich darunter liegen. Auch hier liegt die Erklärung in der höheren Kristallinität an der Rohrinnaenseite, die zur Rohraußenseite hin abnimmt. Da amorphe Bereiche ein generell größeres Wärmeausdehnverhalten zeigen, nimmt somit die Wärmeausdehnung zur Rohraußenseite zu.

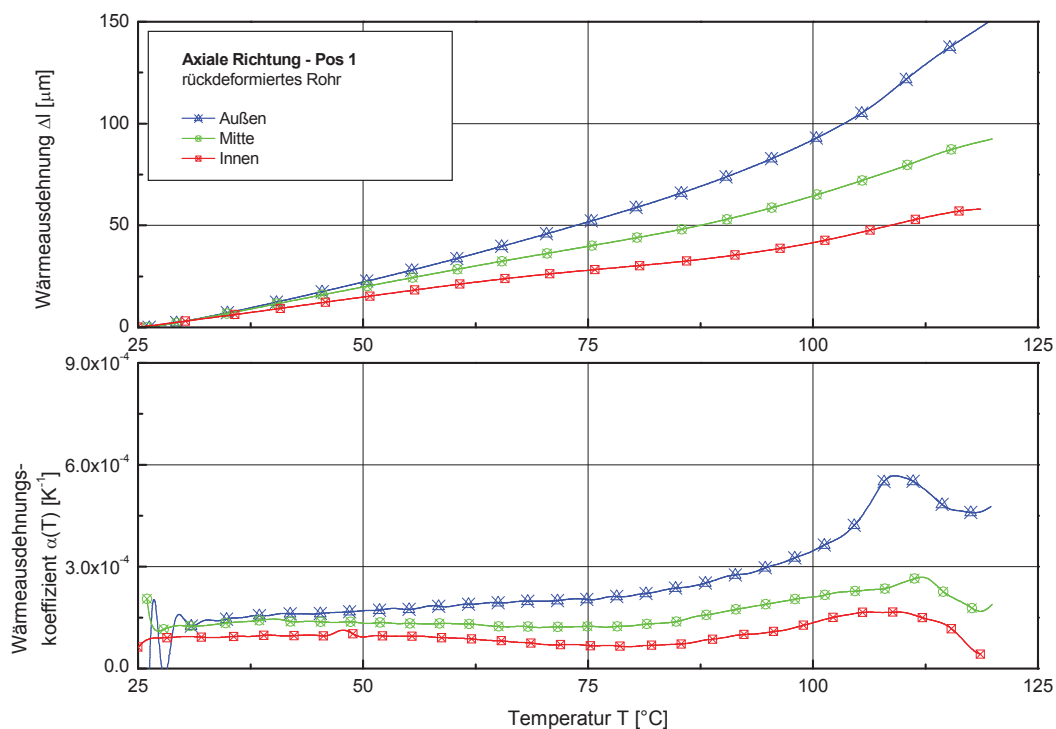


Abb. 4.15: Wärmeausdehnung und Wärmeausdehnungskoeffizient in Axialrichtung am rückdeformierten Rohr für verschiedene Tiefenpositionen.

Die Bestimmung der Kristallinität erfolgte mit der DSC, wobei für alle fünf Umfangsposition jeweils drei Tiefenpositionen entlang der Rohrwand ausgewertet wurden. Wie am undeformierten Rohr wurde für jede Probe ein Aufheizvorgang mit anschließender Abkühlung und erneutem Aufheizen durchgeführt. Für die Beurteilung der Ergebnisse ist dabei der erste Aufheizvorgang von zentraler Bedeutung, da er den Ist-Zustand und die Verarbeitungseinflüsse des Rohres zeigt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Tabelle 4.3: Übersicht der Kristallinität und Peaktemperatur für den ersten und zweiten Aufheizvorgang am rückdeformierten Rohr.

Position		1. Aufheizvorgang		2. Aufheizvorgang	
		Kristallinität	Peak-Temperatur	Kristallinität	Peak-Temperatur
		[%]	[°C]	[%]	[°C]
Pos. 1	Außen	57,9	130,4	58,6	130,8
	Mitte	60,4	133,6	59,0	133,6
	Innen	61,6	133,4	59,7	133,2
Pos. 2	Außen	58,6	130,2	59,3	130,9
	Mitte	61,1	132,3	59,8	132,5
	Innen	62,2	132,8	59,6	131,8
Pos. 3	Außen	57,4	131,2	59,1	131,6
	Mitte	61,5	131,9	60,1	131,5
	Innen	61,9	132,9	59,4	132,2
Pos. 4	Außen	58,2	131,8	59,3	132,1
	Mitte	61,6	132,7	60,2	131,7
	Innen	61,6	132,8	59,4	131,5
Pos. 5	Außen	58,3	131,5	59,6	131,6
	Mitte	60,9	131,8	59,7	132,3
	Innen	63,8	133,2	60,4	132,4

Wie die Auflistung der Ergebnisse zeigt, wurden keine Unterschiede in der Kristallinität über die Messpositionen am Umfang gefunden. Wohl aber konnten deutliche Unterschiede über den Rohrquerschnitt beobachtet werden. In Abb. 4.16 ist die Kristallinität für alle Umfangspositionen über die Rohrtiefe dargestellt. Auch beim rückdeformierten Rohr stieg die Kristallinität von der Rohraußenseite über die Mitte hin zur Rohrinenseite an. Die Ursache ist wiederum in der Herstellung zu finden. Da die Kühlung nach der Extrusion von Außen erfolgt, kühlen die äußeren Bereiche schneller ab und haben nicht genügend Zeit ein höher kristallines Gefüge auszubilden. Auch beim rückdeformierten Rohr steigt beim ersten Aufheizvorgang die Peaktemperatur zur Innenseite an, was wiederum eine Folge der höheren Kristallinität ist. Im zweiten Aufheizvorgang wurde die Vorgeschichte durch das Aufheizprogramm in der DSC gelöscht, was zu einer nahezu gleichen Kristallinität über alle Positionen führt. Die Peak Temperatur ist im zweiten Aufheizvorgang aufgrund der ähnlichen Kristallinität für alle Positionen gleich. Grundsätzlich bestätigen die Ergebnisse der DSC die vorangegangenen Ergebnisse von DMA und TMA.

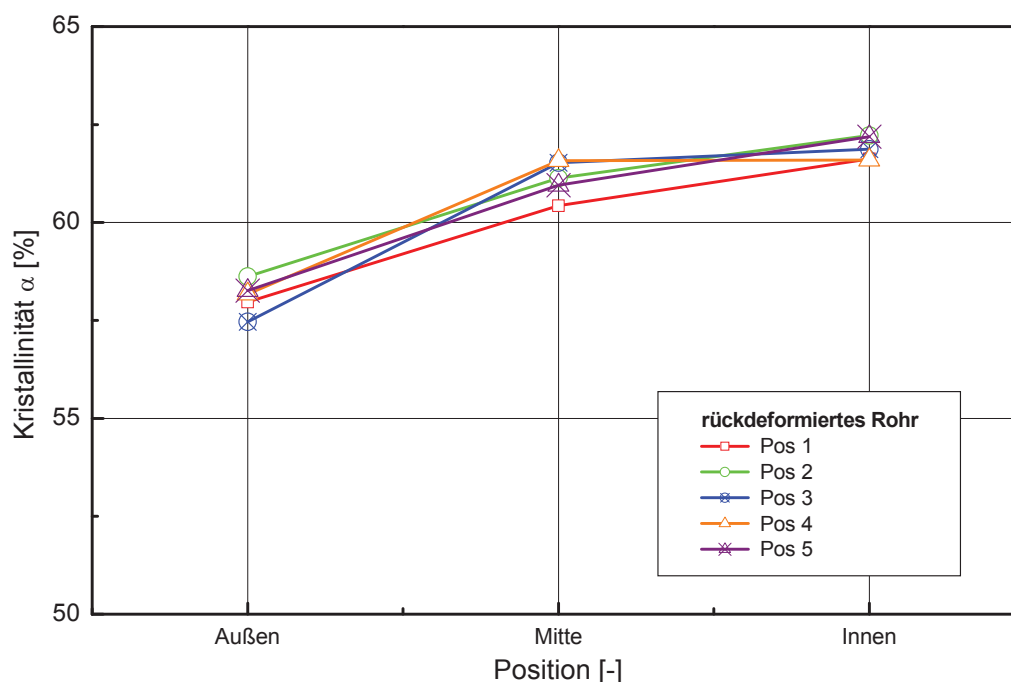


Abb. 4.16: Verlauf der Kristallinität über die Tiefenposition für Pos 1, Pos 2, Pos 3, Pos 4 und Pos 5.

4.2.2 Alterung

Auch beim rückdeformierten Rohr erfolgte eine Untersuchung auf oxidative Alterung. Dazu wurden OIT-Zeiten in der DSC bestimmt und eine Untersuchung mittels IR-Spektroskopie durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen war es zu klären, ob der Rückformprozess, der mit einer längeren thermischen Belastung durch Dampf verbunden war, zu Alterungsvorgängen im Rohr führt.

Eine Auflistung der OIT-Ergebnisse für alle Prüfpositionen ist in Tabelle 4.4 dargestellt. Als Prüftemperatur wurde wie beim undeforinierten Rohr 220°C gewählt. Es wurden auch beim rückdeformierten Rohr keine Einflüsse der Umfangsposition und auch der Position in der Rohrwand festgestellt. Da sich die Ergebnisse der Rohrinnenwandposition nicht signifikant von denen der Außenwand unterscheiden, kann davon ausgegangen werden, dass keine Position am Rohr besonders durch die Rückdeformation hinsichtlich Alterung belastet wird. Die Streuung der Ergebnisse dürften dabei hauptsächlich auf die unterschiedliche Kristallinität und die damit unterschiedliche Stabilisatormobilität zurückzuführen sein.

Tabelle 4.4: OIT-Zeiten des rückdeformierten Rohres für unterschiedliche Tiefenpositionen

Position		OIT-Zeit [min]
Pos. 1	Außen	41,2
	Mitte	56,7
	Innen	36,3
Pos. 2	Außen	31,8
	Mitte	53,2
	Innen	43,5
Pos. 3	Außen	39,6
	Mitte	52,3
	Innen	41,9
Pos. 4	Außen	38,6
	Mitte	49,7
	Innen	46,7
Pos. 5	Außen	43,2
	Mitte	53,3
	Innen	nicht gemessen

Bei der Betrachtung der Ergebnisse ist wiederum zu beachten, dass anhand der OIT keine Aussagen über die quantitative Langzeitstabilisierung, sowie die Lebensdauer bei Einsatzbedingungen möglich sind (Dörner und Lang, 1998).

In Abb. 4.17 ist das IR-Spektrum einer Probe des rückdeformierten Rohres exemplarisch dargestellt. Zur Alterungsuntersuchung wurden Proben aus der Rohrrinnenseite verwendet, da hier der zu erwartende Alterungseffekt durch die Rückdeformation mit Dampf am größten ist. Bei der Interpretation der Ergebnisse wurden die Bereiche mit Wellenzahlen von $1700 - 1740 \text{ cm}^{-1}$ besonders beobachtet, da sich eine Alterungsreaktion durch ein Vorhandensein der Carbonylgruppen mit einer Absorptionsbande äußert. Auch wurde auf das Vorhandensein der phenolischen Stabilisatoren mit Absorptionsbanden im Bereich von $1500 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ und auf Stabilisatoren mit OH-Gruppen im Bereich von $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ geachtet. Die Ausprägung der Peaks ist für die Ergebnisse nicht besonders aussagekräftig, da sie die Konzentration des Stabilisators in einem räumlichen sehr kleinen Messbereich darstellt.

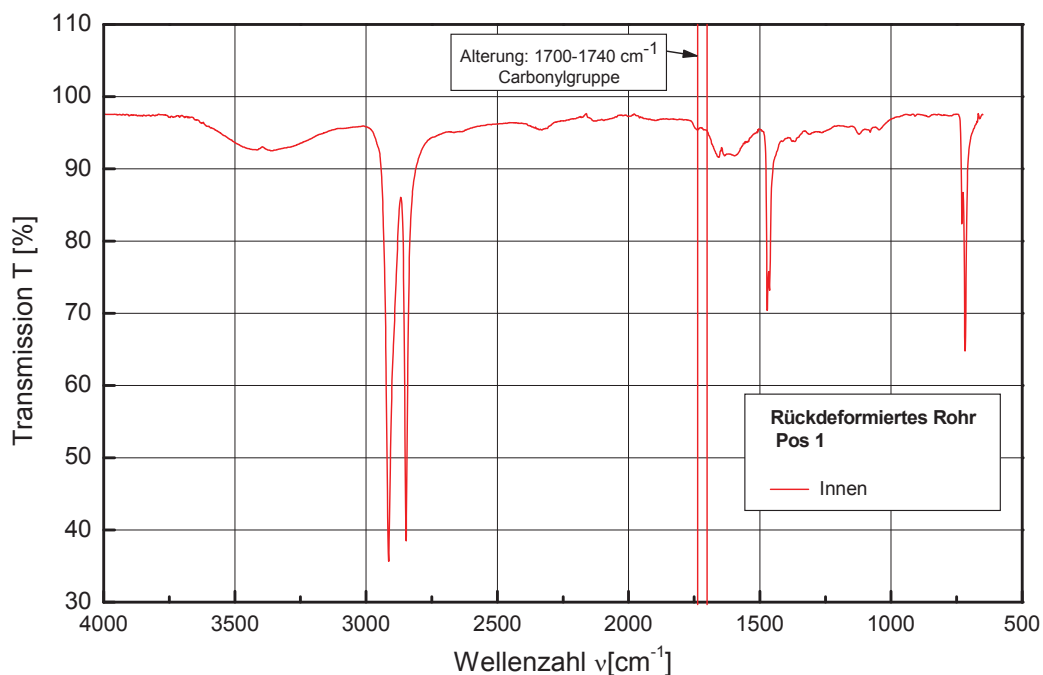


Abb. 4.17: IR-Spektrogramm – Rückdeformiertes Rohr, Position 1, Innen.

Bei den Proben des rückdeformierten Rohrs wurden keine Indizien für mögliche Abbaureaktionen gefunden. Da eine Bande zwischen 1700 – 1740 cm⁻¹ im Bereich der Carbonylgruppe nicht auftritt, die Anwesenheit der Stabilisatorssysteme durch Peaks zwischen 1500 – 1700 cm⁻¹ und 3000 – 3500 cm⁻¹ jedoch eindeutig nachgewiesen messbar ist, kann eine Alterung auch beim rückdeformierten Rohr ausgeschlossen werden (Allen et al., 2001; Gulmine et al., 2003; Mendes et al., 2002).

4.3 Gegenüberstellung der Ergebnisse

Die primäre Fragestellung der vorliegenden Arbeit ist die, ob durch die Deformation des konventionell gefertigten Rohres zu Close-Fit-Reliner Halbzeugen und die anschließende Rückdeformation zum Rohr messbare bzw. nachteilige Effekte in der Morphologie und im Verhalten gegenüber Alterung auftreten. Im nachfolgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Prüfungen am undeformierten und rückdeformierten Rohr gegenübergestellt. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt dabei wieder in der gewohnten Reihenfolge. Zuerst werden die morphologischen Prüfungen der DMA, TMA und DSC vergleichend behandelt, im Anschluss folgt ein Vergleich der Ergebnisse aus OIT und IR-Spektroskopie.

In den Abb. 4.18 bis Abb. 4.20 sind die Verläufe des Speichermoduls E' und des Verlustfaktors $\tan \delta$ für die Position 1 jeweils für die Rohrinneenseite, Rohrmitte und Rohraußenseite des undeformierten und des rückdeformierten Rohrs dargestellt. Dabei zeigt sich für alle drei Tiefenpositionen ein identisches Bild. Bei allen Tiefenpositionen weist das rückdeformierte Rohr eine etwas größere Steifigkeit und größere Dämpfungswerte auf. Am tendenziellen Verlauf sowie an den polymerspezifischen Übergangsbereichen sind aber keine Unterschiede feststellbar. So war sowohl beim undeformierten als auch beim rückdeformierten Rohr die α -Relaxtion der kristallinen Phase stets bei ca. 50 °C zu beobachten. Somit kann von einer geringen Eigenschaftsbeeinflussung der mechanischen Eigenschaften des Rohres durch die Rückdeformation ausgegangen werden.

Die geringen Unterschiede des mechanischen Verhaltens zwischen dem undeformierten und rückdeformierten Rohr erklären sich dabei aus dem Rückformprozess mit Dampf, der als ein Tempervorgang gesehen werden kann. Durch diese Behandlung steigt die Kristallinität im rückdeformierten Rohr, was mit einer Steigerung der Steifigkeit und einem Abfall der Dämpfung verbunden ist.

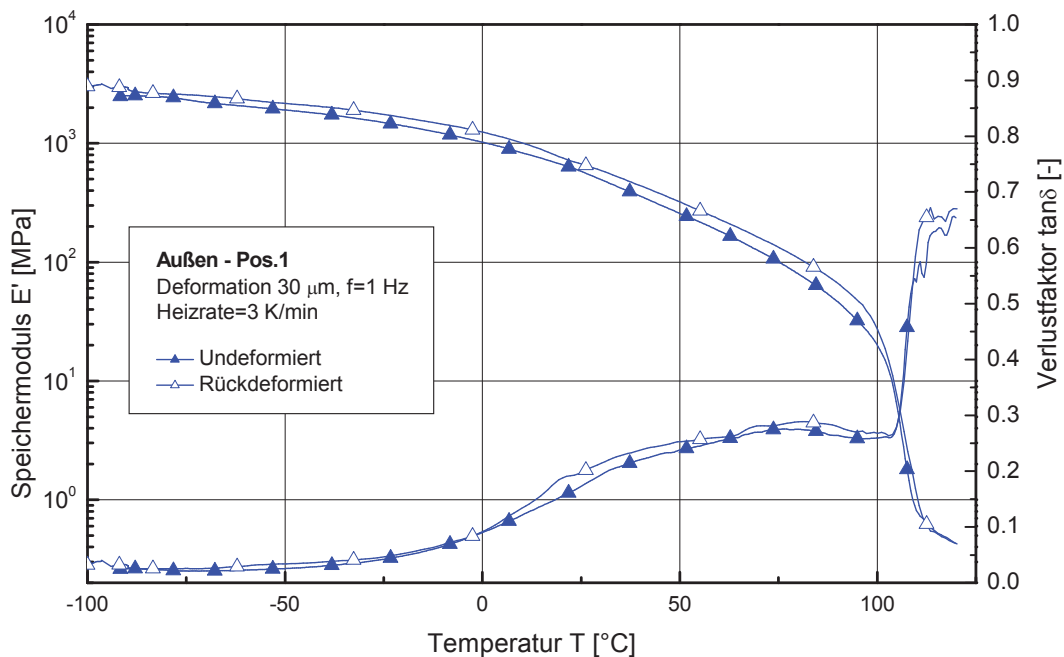


Abb. 4.18: Verlauf des Speichermoduls und des Verlustfaktors – Vergleich undeformiertes Rohr vs. rückdeformiertes Rohr – Außen.

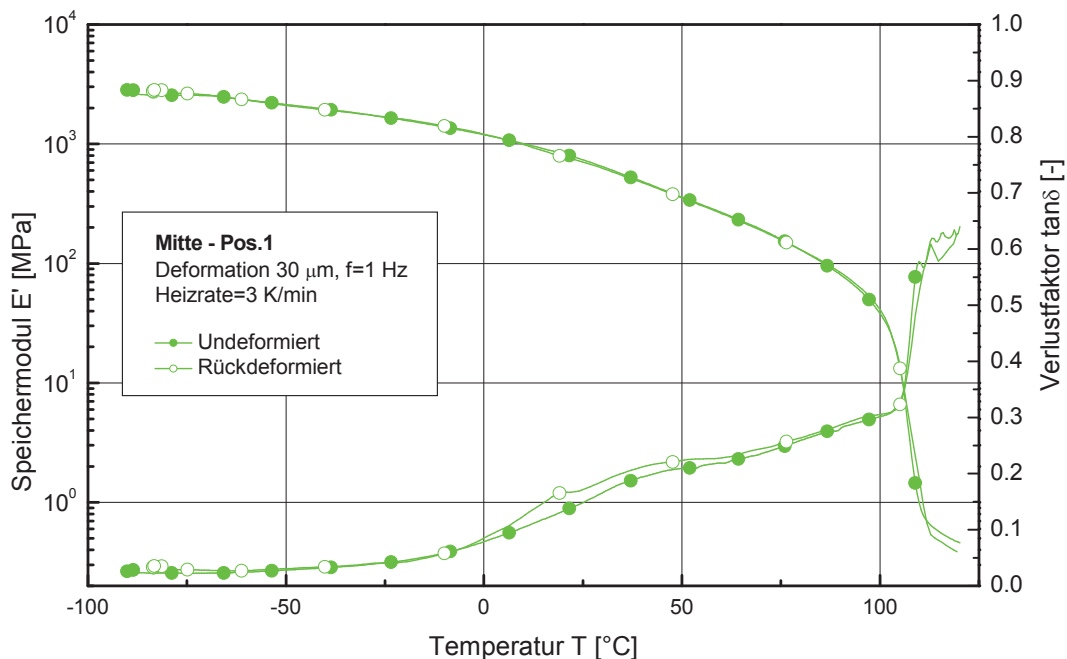


Abb. 4.19: Verlauf des Speichermoduls und des Verlustfaktors – Vergleich undeformiertes Rohr vs. rückdeformiertes Rohr – Mitte.

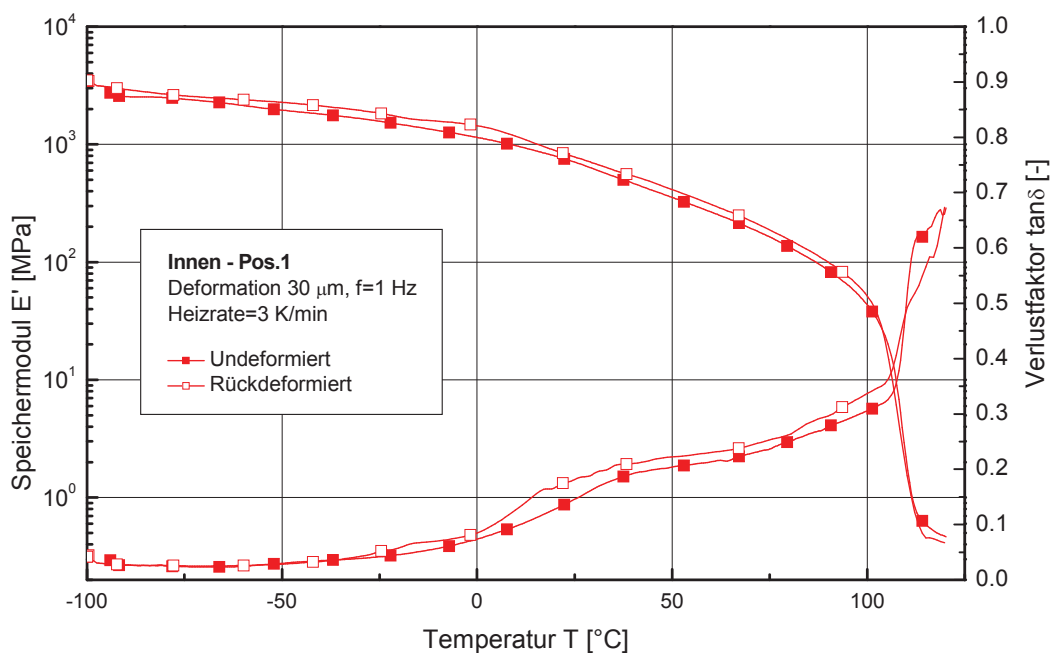


Abb. 4.20: Verlauf des Speichermoduls und des Verlustfaktors – Vergleich undeformiertes Rohr vs. rückdeformiertes Rohr – Innen.

In Abb. 4.21 ist eine gemeinsame Darstellung aller drei Tiefenpositionen des undeformierten und des rückdeformierten Rohrs zu sehen. Auch hier können die zuvor gefundenen Charakteristika wiedererkannt werden. So zeigt die Innenposition wieder die höchsten mechanischen Werte, die zur Rohraußenseite hin abnehmen.

Aus dem Vergleich des undeformierten und des rückdeformierten Rohrs können nun zwei Aussagen gemacht werden. Zum einem steigen die mechanischen Eigenschaften beim rückdeformierten Rohr, zum anderen bleibt die unterschiedliche Morphologie über dem Rohrquerschnitt erhalten. Somit steigt zwar im ganzen Rohr durch die Rückverformung die Kristallinität, die durch die Verarbeitung eingebrachten Unterschiede zwischen der Innen- und Außenseite werden davon aber nicht beeinflusst.

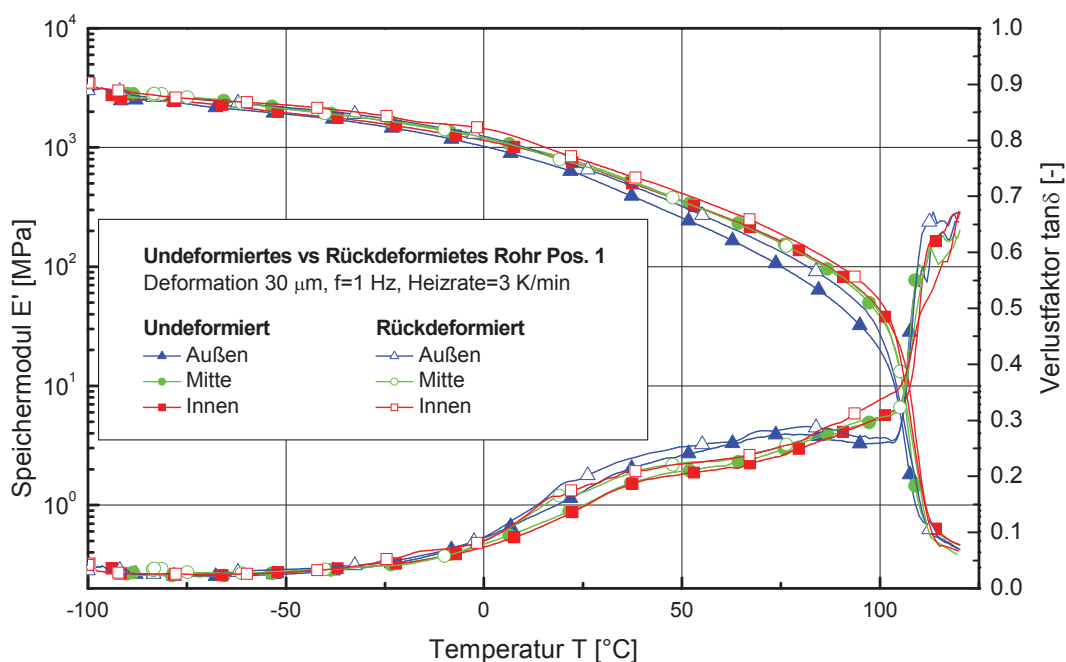


Abb. 4.21: Verlauf des Speichermoduls und des Verlustfaktors – Vergleich undeformiertes Rohr vs rückdeformiertes Rohr – Außen Mitte Innen.

In den Abb. 4.22 und Abb. 4.23 sind die Ergebnisse der TMA für das undeformierte und das rückdeformierte Rohr dargestellt, wobei Abb. 4.22 die Ergebnisse der Wärmeausdehnung und des Wärmeausdehnungskoeffizienten in axialer Richtung und Abb. 4.23 die Ergebnisse in Umfangsrichtung zeigt. Bei der Betrachtung der Ergebnisse der axialen Richtung ist ersichtlich, dass der Verlauf der Wärmeausdehnung und des Wärmeausdehnungskoeffizienten für die verschiedenen Entnahmepositionen am Rohrumfang des rückdeformierten Rohrs über den untersuchten Temperaturbereich nahezu ident sind. Auch zeigen die Proben des rückdeformierten Rohres im Temperaturbereich bis ca. 100 °C eine konstante thermische Ausdehnung, während beim undeformierten Rohr bis ca. 60 °C ein leichter Anstieg zu erkennen ist. Im Temperaturbereich über 100 °C ist die Wärmeausdehnung für beide Rohre fast gleich. Die Unterschiede der axialen Wärmeausdehnung zwischen den beiden Rohren lassen sich aus der Verarbeitungsgeschichte und der damit verbunden Morphologie erklären. Durch die höhere Kristallinität im rückdeformierten Rohr sinkt die Wärmeausdehnung. Bei höheren Temperaturen wird der Einfluss der kristallinen Phasen aber immer geringer weshalb beide Rohre wieder ein sehr ähnliches Verhalten zeigen.

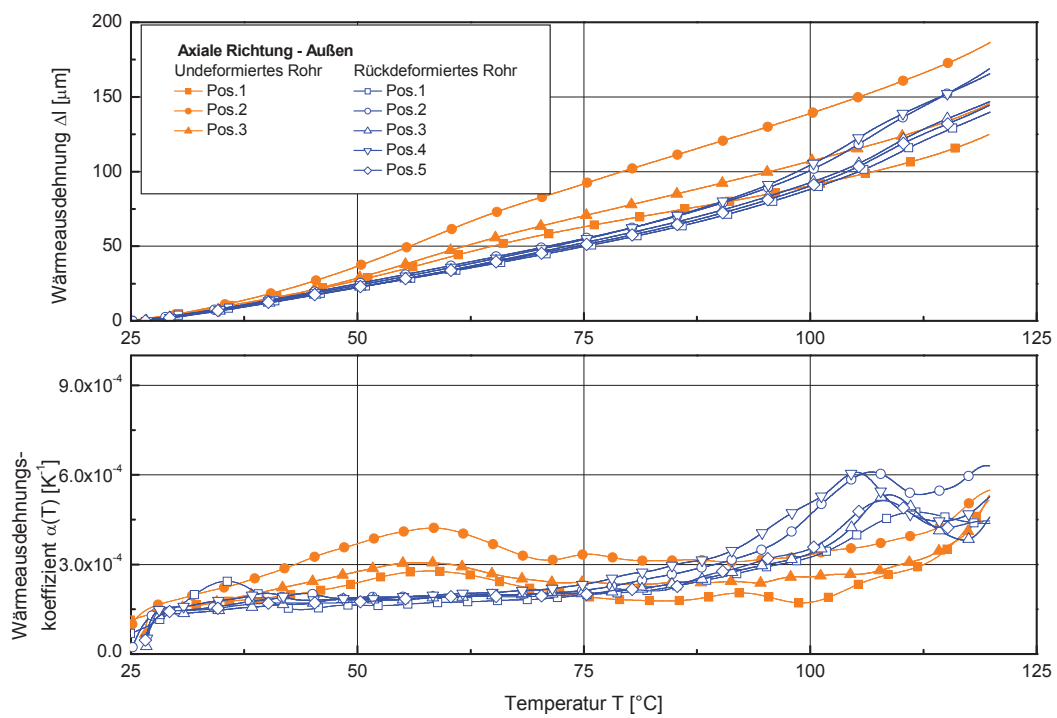


Abb. 4.22: Wärmeausdehnung und Wärmeausdehnungskoeffizient in Axialrichtung am undeformierten Rohr und rückdeformierten Rohr.

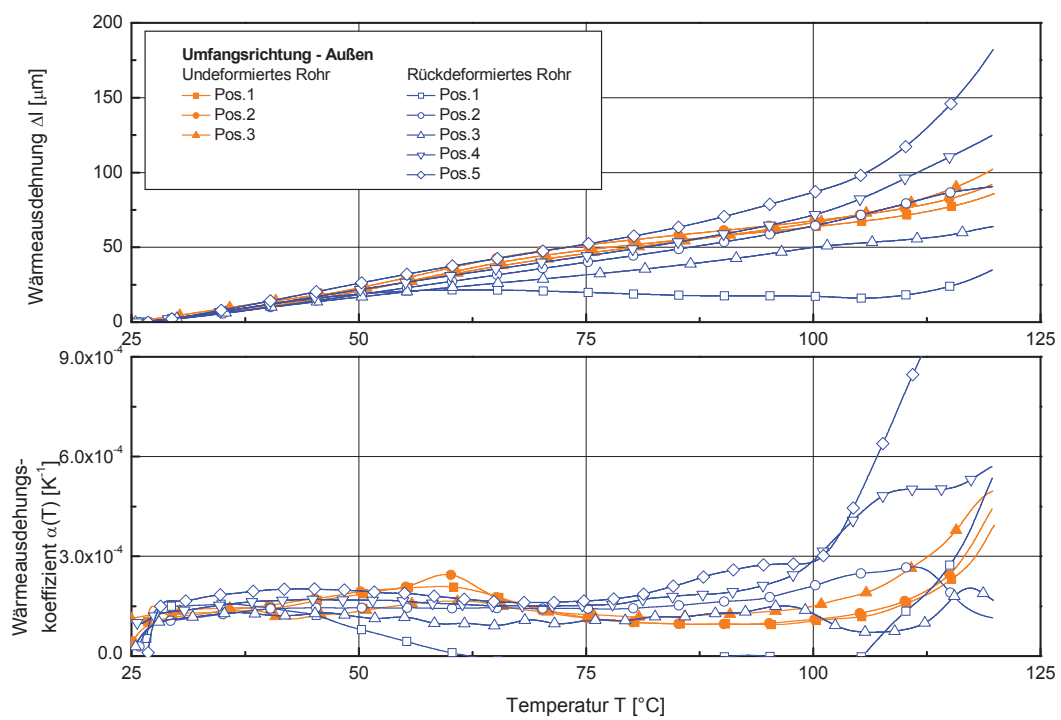


Abb. 4.23: Wärmeausdehnung und Wärmeausdehnungskoeffizient in Umfangsrichtung am undeformierten Rohr und rückdeformierten Rohr.

Bei den Ergebnissen der Wärmeausdehnung in Umfangsrichtung ergibt sich ein deutlich anderes Bild. Hier zeigen die drei Umfangsposition des undeformierten Rohrs einen fast identischen Verlauf der Wärmeausdehnung über den gesamten Messbereich, während sie sich im rückdeformierten Rohr deutlich unterscheiden. Somit ist die Wärmeausdehnung in Umfangsrichtung beim rückdeformierten Rohr deutlich von der Umfangsposition abhängig. Dies ist, wie bereits bei der Ergebnisbetrachtung des rückdeformierten Rohrs ausführlich beschrieben, auf die Umformvorgänge des rückdeformierten Rohrs zurückzuführen, wobei hier die unsymmetrische Dehnung sowie Orientierungseffekte einen wesentlich Einfluss haben.

Bei der vergleichenden Betrachtung der aus der DSC ermittelten Kristallinität, bestätigen sich die bereits zuvor gefundenen Ergebnisse und Zusammenhänge der DMA und TMA. In Abb. 4.24 ist die Kristallinität für die Rohraußenseite, Mitte, und Innenseite aller Umfangsposition des undeformierten und des rückdeformierten Rohres dargestellt. Dabei ist deutlich die höhere Kristallinität des rückdeformierten Rohrs in allen drei Tiefenpositionen zu sehen. Sie ist durch die Rückverformung des Rohrs mit Dampf und der damit verbundenen Nachkristallisation im Material zu erklären. Interessant ist auch, dass sowohl am undeformierten Rohr, als auch am rückdeformierten Rohr, das eine durchwegs um 4-5 % höhere Kristallinität an allen Tiefenposition aufweist, ein Anstieg der Kristallinität von Rohraußenseite hin zur Rohrinnaenseite zu finden ist. Diese unterschiedliche Ausprägung der Kristallinität ergibt sich wie in den Kapiteln zuvor bereits beschrieben, aus der verarbeitungstechnischen Charakteristik der Rohrextrusion. Die so in der Rohrwand geschaffene Morphologie wird durch die Rückdeformation des Rohrs zwar beeinflusst, was sich in dem Anstieg der Kristallinität in allen Positionen zeigt, jedoch ist dieser Anstieg für alle Positionen konstant und somit bleibt auch im rückdeformierten Rohr die Tendenz der von Außen nach Innen zunehmenden Kristallinität erhalten.

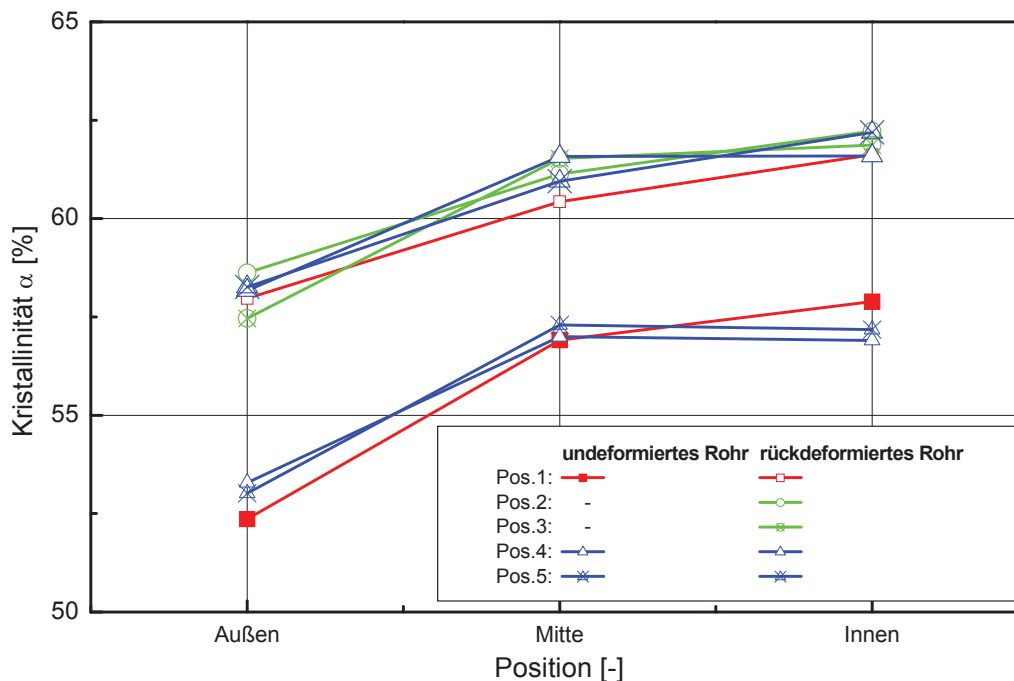


Abb. 4.24: Vergleich der Kristallinität am undeformierten und rückdeformierten Rohr.

Die Ergebnisse der DSC ergänzen auch die Erkenntnis der mittels DMA gefundenen Unterschiede im mechanischen Verhalten sowie die Ergebnisse der TMA hinsichtlich der Wärmeausdehnung. Es zeigt sich, dass die Rückdeformation die morphologischen Eigenschaften sehr wohl beeinflusst, aber keinesfalls die gesamte Vorgeschichte des Rohres löscht. Die um ca. 5 % höhere Kristallinität im rückdeformierten Rohr lässt die Steifigkeit deutlich steigen, wobei aber in weiteren Untersuchungen abgeklärt werden sollte, ob die Zähigkeit der Rohre dadurch abnimmt. Auch sollte in weiteren Untersuchungen der Einfluss der gestiegenen Kristallinität auf die Rissbeständigkeit der Rohre untersucht werden (Dörner und Lang, 1998).

4.3.1 Alterung

Zur gegenüberstellenden Betrachtung der OIT Ergebnisse des undeformierten und des rückdeformierten Rohres sind in Abb. 4.25 die Ergebnisse für die Rohraußenseite, Mitte und Innenseite dargestellt. Aus dem direkten Vergleich der

Rohre ist kein Unterschied in der Wirksamkeit der Stabilisatoren hinsichtlich einer möglichen Alterung zu erkennen. Es ist lediglich ein leichter Unterschied der Zeiten zwischen den Positionen in der Rohrwandtiefe zu sehen, der aber auf die unterschiedliche Kristallinität und die damit verbundene unterschiedliche Stabilisatormobilität und Verteilung zurückzuführen ist (Dörner und Lang, 1998).

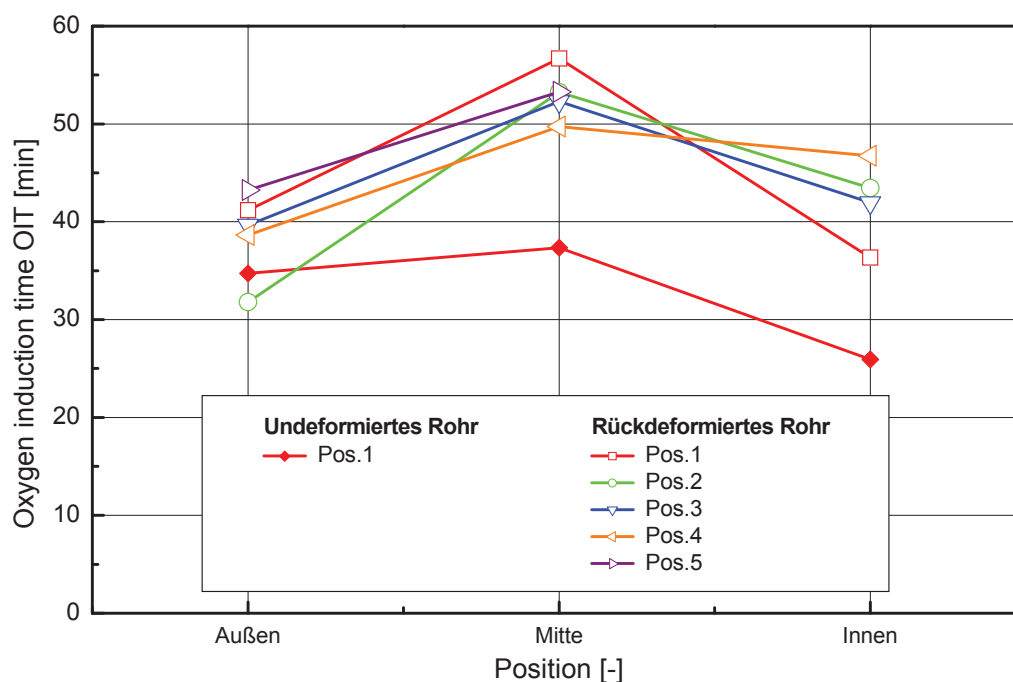


Abb. 4.25: Vergleich der OIT-Zeiten am undeformierten und rückdeformierten Rohr.

In Abb. 4.26 ist das IR-Spektrum jeweils einer Probe des un- und rückdeformierten Rohres an der Rohrinneenseite dargestellt. Bei der Betrachtung der beiden Spektrogramme ergibt sich über den gesamten Wellenzahlbereich ein nahezu einheitlicher Verlauf. Beide Proben zeigen dabei bei Wellenzahlen von $1500 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ und bei $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ Peaks, die auf das Vorhandensein von Stabilisatorsystemen hinweisen. Die unterschiedliche Ausprägung der Peaks ist durch die lokalen Konzentrationsunterschiede der Stabilisatorsysteme zu erklären. Der bei einer Alterung typisch auftretende Peak der Carbonylgruppen im Bereich von $1700 - 1740 \text{ cm}^{-1}$ fehlt bei beiden Proben. Somit ist bei beiden Proben von

keiner Alterung auszugehen (Allen et al., 2001; Gulmine et al., 2003; Mendes et al., 2002).

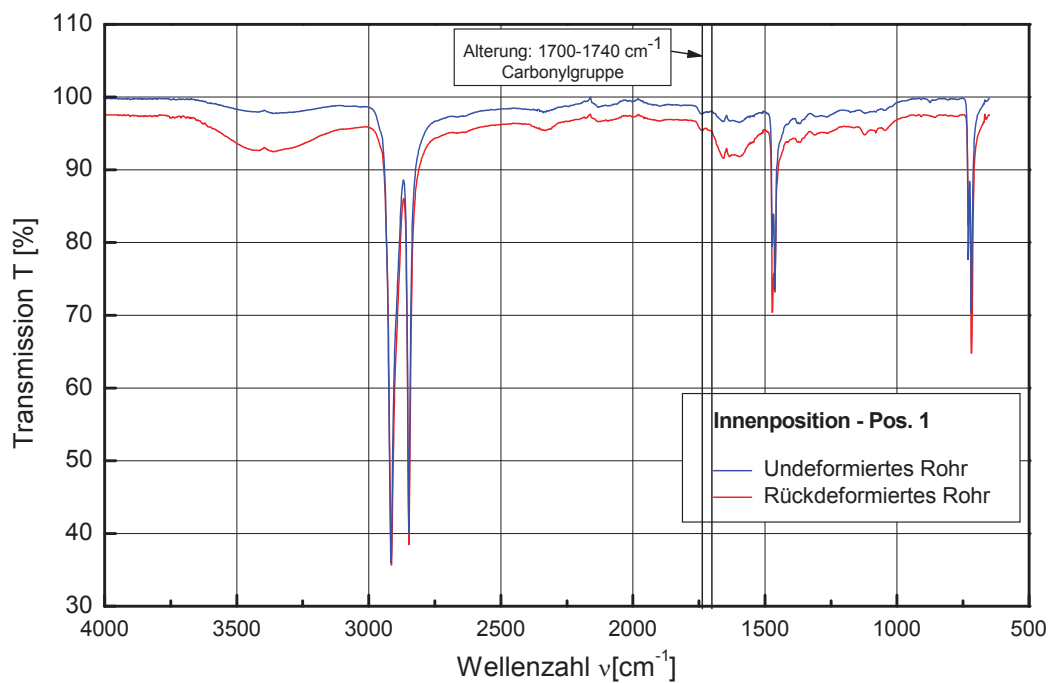


Abb. 4.26: Vergleich der IR-Spektrogramme undeformiertes und rückdeformiertes Rohr.

5 ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Diplomarbeit wurde die Morphologie und das Alterungsverhalten von Close-Fit-Reliner-Rohren aus Polyethylen für die grabenlose Rohrsanierung untersucht. Bei den Close-Fit-Reliner-Rohren handelt es sich um konventionell extrudierte Rohre, die nach der Extrusion U-förmig deformiert und später durch Druck- und Temperaturbeaufschlagung in der zu sanierenden Rohrleitung rückverformt werden. Hauptaugenmerk der Untersuchungen lag in der Ermittlung von Unterschieden in der Morphologie bzw. der Materialalterung zwischen dem deformierten und dem rückdeformierten Rohr.

Für die Bestimmung thermo-mechanischer Eigenschaften wurden Messungen mit der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) und mit der thermomechanischen Analyse (TMA) durchgeführt. Die Kristallinität wurde mit der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) gemessen. Eventuelle Alterungserscheinungen wurden über die Oxidations-Induktionszeit (OIT) und die Infrarot (IR)-Spektroskopie charakterisiert. Die Probenentnahme erfolgte an unterschiedlichen Wandtiefenpositionen, wodurch eine Differenzierung der Resultate in Rohraußenseite, Rohrmitte und Rohrinneenseite möglich wurde. Entlang des Umfanges wurden am rückdeformierten Rohr fünf charakteristische Positionen definiert, die mit den Umfaltungen des Rohres übereinstimmen, wobei der Punkt mit der maximalen Deformation (Position 1) besondere Aufmerksamkeit erhielt.

Für das undeformierte Rohr zeigte die DMA typische Kennwerte mit einem Speichermodul bei Raumtemperatur von ca. 950 MPa. Bei ca. 50 °C zeigte sich ein leichter Knick im Kurvenverlauf, der auf die α -Relaxation der kristallinen Phase hinweist. Die Modulwerte der Proben aus der Rohraußenseite lagen geringfügig tiefer als im Rohrinneinneren. Für die mit der TMA gemessenen Wärmeausdehnungen wurden sowohl in Umfangs- als auch in Axialrichtung an der Rohrinneenseite und -mitte kaum Unterschiede festgestellt. An der Rohraußenseite hingegen zeigte sich ein deutlicher Unterschied der Wärmeausdehnung in Axial- und Umfangsrichtung. Die mit der DSC bestimmten Kristallinitäten ergeben einen deutlichen Anstieg von ca. 53 % an der Rohraußenseite hin zu ca. 57 % an der Rohrinne-

seite. In Kombination mit den geringeren Modulwerten erklären sich diese Unterschiede aus der prozessbedingten Außenkühlung während der Extrusion.

Im rückdeformierten Rohr zeigten die Ergebnisse der DMA für alle fünf Umfangspositionen keine signifikanten Unterschiede zum undeformierten Rohr. Die α -Relaxation lag wiederum bei ca. 50 °C und auch die geringeren Modulwerte an der Rohraußenseite konnte gemessen werden. Tendenziell liegen die Werte für den Speichermodul beim rückdeformierten Rohr geringfügig höher. Die mit der TMA ermittelten Wärmeausdehnungen zeigten, dass sowohl in Axial- als auch in Umfangsrichtung für die Rohrinne- und die Rohrmitte keine Unterschiede zwischen dem undeformierten und dem rückdeformierten Rohr bestehen. An der Rohraußenseite zeigte sich jedoch, dass die Wärmeausdehnung in Umfangsrichtung umso größer wurde, je stärker das Material während des Faltvorganges deformiert wurde. Die Erklärung hierfür dürften Orientierungen sein, die sich während des Deformations- und Rückformprozesses im Material einstellen. Die mit der DSC bestimmten Kristallinitäten zeigten im rückdeformierten Rohr an allen Positionen gleichmäßigen Anstieg um ca. 5 % von der Rohrinne- zur Rohraußenseite. Dies ist auf den Rückdeformationsvorgang mit Dampf zurückzuführen, der als ein Tempervorgang angesehen werden kann.

Bei der Untersuchung des Alterungsverhaltens wurden mit der OIT keine Unterschiede zwischen undeformiertem und rückdeformiertem Rohr beobachtet. Bei der IR-Spektroskopie waren die Banden der Stabilisatorsysteme voll ausgeprägt und keine Abbauprodukte ersichtlich.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass aus den Ergebnissen der durchgeführten Charakterisierungsmethoden keinerlei negative Effekte auf das Materialverhalten geschlossen werden kann, welche auf den für Close-Fit-Reliner typischen Vorform- und Rückdeformationsprozess zurückzuführen sind. Mit dem bei der Rückdeformation durchgeführten Tempervorgang ergibt sich eine etwas höhere Kristallinität und damit verbunden etwas höhere Steifigkeit. Mit der TMA wurden sehr sensibel die deformationsbedingten Orientierungen an der Rohraußenwand dargestellt, die jedoch für die praktische Anwendung des Rohres nicht von ausschlaggebender Bedeutung sein dürften. Diese Aussage muss jedoch noch durch die Untersuchung des Langzeitverhaltens abgesichert werden.

6 LITERATUR

Allen, N. S., Hoang, E., Liauw, C. M., Edge, M., Fontan, E. (2001). „Influence of processing aids on the thermal and photostabilisation of HDPE with antioxidant blends”, *Polymer Degradation and Stability* **72**, 367.

Brömstrup, H. (2004). „PE 100 Pipe Systems“, Vulkan, Essen, D.

Ehrenstein G. W., Riedel G., Trawiel P. (1995). „Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen“, Hanser, München, D.

Deng, S., Hou, M., Ye, L. (2007). “Temperature-dependent elastic moduli of epoxies measured by DMA and their correlations to mechanical testing data”, *Polymer Testing* **26**, 803.

Dörner, G., Lang, R. W. (1998). „Influence of various stabilizer systems on the ageing behaviour of PE-MD-I. Hot-water ageing of compression molded plaques”, *Polymer Degradation and Stability* **62**, 421.

Dörner, G., Lang, R. W. (1998). „Influence of various stabilizer systems on the ageing behaviour of PE-MD-II. Ageing of pipe specimens in air and water at elevated temperatures”, *Polymer Degradation and Stability* **62**, 431.

Frank, A (2006). „Mechanische und thermomechanische Charakterisierung unterschiedlich pigmentierter Coil-Coating-Lackfilme“, Diplomarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Freedman, A. M., Bassett, D. C., Vaughan, A. S., Olley, R. H. (1986). “On quantitative permanganic etching”, *Polymer* **27**, 1163.

Gächter, R., Müller, H. (1990). „Kunststoffadditive“, Hanser, München, D.

Gahleitner, M. (2003/04). "Technologie der Polyolefine", Institut für Chemie der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Gulmine, J. V., Janissek, P. R., Heise, H. M., Akcelrud, L. (2003). „Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering”, *Polymer Degradation and Stability* **79**, 385.

Günzler H., Bahadir A. M., Borsdorf R., Danzer K., Fresenius W., Galensa R., Huber W., Lüderwald I., Schwendt G., Tölg G., Wisser H. (1996). „Infrarotspektroskopie – Highlights aus dem Analytiker Taschenbuch“, Springer Verlag, Berlin, D.

Haager, M. (2006). „Bruchmechanische Methoden zur beschleunigten Charakterisierung des langsamen Risswachstums von Polyethylen-Rohrwerkstoffen“, Dissertation, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Karpf, R. (2007). „Optimierung dynamisch-mechanischer Analysemethoden (DMA) für ungesättigte Polyesterharze“, Studienarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Kämpf G. (1982). „Charakterisierung von Kunststoffen mit physikalischen Methoden – Verfahren und praktische Anwendung“, Hanser, München, D, Wien, A.

Lang R. W. (2003). „Werkstoffprüfung der Kunststoffe“, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A

Mendes, L. C., Rufino, E. S., de Paula, F. O. C., Torres Jr, A. C. (2002). „Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City“, *Polymer Degradation and Stability* **79**, 371.

Murayama, T. (1978). „Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material“, Elsevier, NL.

Naylor, K. L., Phillips, P. J. (1983). „Optimization of permanganic etching of Polyethylenes for scanning electron microscopy“, *Journal of Polymer Science* **21**, 2011.

Olley, R. H., Bassett, D. C. (1982). „An improved permanganic etchant for polyolefines“, *Polymer* **23**, 1707.

ÖGL-Praxisbericht (2006). „Sanierung von 9 km Rohrleitung der Agrana Zuckerfabrik in nur 2 Monaten“, Informationen der ÖGL-Oktober 2006, www.oegl.at (23.10.2007)

Pinter, G. (1999). „Risswachstumsverhalten von PE-HD unter statischer Belastung“, Dissertation, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Pinter G. (2006). „Spezielle Charakterisierungsmethoden in der Kunststofftechnik – Methoden der Thermischen Analyse“, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Produktbeschreibungsblatt Rabmer 01.03.

Sajwan, M., Aggarwal, S., Singh, R. B. (2007). “Forensic characterization of HDPE pipes by DSC”, Forensic Science.

Schwarzl, F. R. (1990). „Polymermechanik – Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren“, Springer Verlag, Berlin, D.

Shahin, M. M., Olley, R. H., Blissett, M. J. (1999). “Refinement of Etching Techniques to Reveal Lamellar Profiles in Polyethylene Banded Spherulites”, Journal of Polymer Science **37**, 2279.