



Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe

Masterarbeit



Umgebungsbedingte Spannungsrisssbildung  
in Polyethylen: Analyse verschiedener Test-  
methoden.

Alexander Johannes Ladinig, BSc

Februar 2024



**MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN**  
www.unileoben.ac.at

**EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, den Einsatz von generativen Methoden und Modellen der künstlichen Intelligenz vollständig und wahrheitsgetreu ausgewiesen habe, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich den Satzungsteil „Gute wissenschaftliche Praxis“ der Montanuniversität Leoben gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 08.02.2024

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Alexander Johannes Ladinig'.

---

Unterschrift Vefasser/in  
Alexander Johannes Ladinig

---

## DANKSAGUNG

Zuallererst gilt mein Dank Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gerald Pinter, Leiter des Lehrstuhls für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, für die Ermöglichung dieser Arbeit. Darüber hinaus bin ich dankbar, für die Bereitstellung des uneingeschränkten Zugangs zu den Prüfgeräten am Lehrstuhl.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. mont. Florian Arbeiter (Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben) für die fachliche Unterstützung im Rahmen dieser Arbeit durch Beiträge und Diskussionen zum besseren Verständnis komplexer Fragestellungen speziell im Bereich der Bruchmechanik.

Einen ganz großen Dank möchte ich auch meinem Betreuer und Projektleiter Dipl.-Ing. Dr. mont. Mario Messiha (Polymer Competence Center Leoben GmbH) aussprechen. Er ist mir während dieser Arbeit bei allen Dingen zur Seite gestanden und hat mich bestens betreut. Nicht nur für sein stets offenes Ohr, sondern auch für seine aufschlussreiche Anleitung zur Verbesserung der Ergebnisse dieser Arbeit und für seine Hilfe beim Verständnis schwieriger Themen.

Darüber hinaus danke ich all meinen Kollegen am PCCL und am Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, die mir stets ihre Hilfe und Unterstützung angeboten haben und mir viele Dinge erleichtert haben.

Die vorliegende Masterarbeit wurde im Rahmen des strategischen Projektes „StratRec“ (Projekt-Nr.: VII-3.S5) am Polymer Competence Center Leoben GmbH im Rahmen des Kompetenzzentren COMET Programms erstellt, welches vom Bundesministeriums für Digitalisierung und dem Bundesministeriums für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie unter Beteiligung der Montanuniversität Leoben und dem Transfercenter für Kunststofftechnik GmbH sowie mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark, Niederösterreich und Oberösterreich gefördert wird.

Zuletzt gilt mein Dank natürlich meiner Familie, welche mir mein Studium zu einem großen Teil ermöglicht hat und meiner langjährigen Partnerin, die mir immer moralisch zur Seite steht.

## KURZFASSUNG

Durch den weltweiten Anstieg von Kunststoffprodukten und -anwendungen und den damit einhergehenden zunehmenden Kunststoffabfällen verschärfte sich die globale Sichtweise in Bezug auf das Thema Nachhaltigkeit verstärkt im letzten Jahrzehnt. Ein Paradebeispiel hierfür ist der Europäische „Green Deal“, welcher die Kreislaufwirtschaft zu einer seiner Hauptprioritäten macht. Der Übergang zu einer Kreislaufwirtschaft hat jedoch erhebliche Auswirkungen auf die Abfallwirtschaft und die Wiederverwendung von Materialien. Neue verbindliche Recyclingziele für Kunststoffe – zum Beispiel die Sicherstellung, dass alle Verpackungen auf dem EU-Markt bis 2030 auf wirtschaftlich tragfähige Weise wiederverwendbar oder recycelbar sind – werden zukünftig also zu einer hohen Verfügbarkeit von Rezyklaten führen. Für diese Rezyklate müssen geeignete Anwendungen gefunden werden. Eine Möglichkeit dafür ist etwa die Blasformung von Flaschen und Behältern zur Lagerung und/oder zum Transport von „Non-Food“ Inhalten, wie etwa Kosmetika, Haushaltsmittel oder Chemikalien. Allerdings kommt es vor allem durch den Medieneinfluss in solchen Anwendungen oftmals zum vorzeitigen Versagen durch die sogenannte „umgebungsbedingte Spannungsrissbildung“ (Environmental Stress Cracking, ESC).

Aus diesem Grund wurde der Fokus dieser Arbeit auf das Verhalten von verschiedenen Polyethylen (PE)-Typen gegenüber ESC gelegt. Zu diesem Zweck wurden acht verschiedene PE-Typen, darunter vier High-Density Polyethylene (HDPE), zwei Low-Density Polyethylene (LDPE) und zwei PE Rezyklate auf die ESC-Beständigkeit anhand unterschiedlicher Prüfmethoden und -bedingungen getestet. Hierzu wurde ein in der Industrie weitverbreiteter Standardtest für die Ermittlung von ESC von PE ausgewählt – der sogenannte Bell-Test (BT, ASTM D1693). Weiteres wurde ein weniger verbreiteter ESC-Test, der sogenannte Buckled Plate Test (BPT) nach Chang und Donovan 1989 verwendet. Beide Tests wurden bei unterschiedlichen Temperaturen (50 °C und 80 °C) und Medieneinflüssen (Luft vs. 2 % haltige Lauramin-Oxid Lösung) durchgeführt. Als ergänzender bruchmechanischer Test wurde ein statischer Kompakt-Zugversuch (Compact Tension, CT), zur Ermittlung der Rissausbreitungsgeschwindigkeit angewendet.

---

Aus der Basischarakterisierung (z.B. Dichte, Schmelzfließrate MFR, mechanische Kennwerte, etc.) ging hervor, dass die beiden Rezyklate im Vergleich zu den anderen HDPEs anorganische Verschmutzungen in Form von Füllstoffen, oder Fremdpartikeln besitzen. Bei den Fließeigenschaften bestätigten sich, die laut Hersteller angegebenen Verarbeitungstypen der einzelnen Materialien. Die mechanischen Eigenschaften haben gezeigt, dass sowohl das Biegemodul, als auch die Biegespannung stark von der Temperatur abhängten. Die Werte der HDPEs lagen jedoch generell höher als jene der LDPEs. Auch die Rezyklate lagen auf dem Niveau der HDPEs.

Bei der Ermittlung der ESC-Beständigkeit ging aus dem BT und BPT hervor, dass die HDPEs die beständigeren Materialien gegenüber den anderen Materialien sind. Die Rezyklate weisen die geringste ESC-Beständigkeit in beiden Tests auf. Die ESC-Beständigkeit verschlechterte sich bei Erhöhung der Prüftemperatur mit der Ausnahme von den LDPEs, welche so weit erweichen, dass ein duktileres Versagensbild, anstelle von Spannungsrissen entsteht.

Der bruchmechanische CT-Versuch unterstreicht ebenfalls große Differenzen zwischen den getesteten Materialien und gibt ähnliche Tendenzen im Risswachstumsverhalten wie die ESC-Tests wieder. Rezyklate wiesen die höchste Rissausbreitungsgeschwindigkeit auf, während neuwertige HDPEs am resistantesten gegenüber Rissausbreitung waren. Für die LDPEs wurden keine CT-Versuche durchgeführt, da diese bei 80 °C zu stark erweichen und keine Messungen im Rahmen der linear elastischen Bruchmechanik möglich sind.

Die in dieser Masterarbeit erzeugten Ergebnisse zeigen, dass der in der Ausführung wenig aufwendige BT einen guten Überblick auf die ESC-Beständigkeit geben kann. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, dass die Versagenszeit der einzelnen Prüfkörper stark streuten, was die Beurteilung erschwerte. Der Buckled Plate Test ist im Vergleich aufwendiger, bringt jedoch ähnliche Ergebnisse in der ESC-Beständigkeit wie der BT. Es wurde bei diesem Test eine unterschiedliche Risskinetik im Vergleich zum CT-Test festgestellt, welche den Einfluss des Spannungs- und Dehnungszustand gut widerspiegelt. Weiteres geht aus dieser Arbeit hervor, dass die getesteten Rezyklate, im Vergleich zu Neuware eine wesentlich schlechtere ESC-Beständigkeit aufwiesen. Somit sollte für gewünschte Produkte und Anwendungen der Rezyklatanteil so geregelt werden, dass ein vorzeitiges Versagen, auch durch die verminderten Eigenschaften des gegebenen Rezyklates, ausgeschlossen werden kann.

## ABSTRACT

Due to the worldwide increase in plastic products and applications and the associated rise in plastic waste, the global perspective on sustainability has intensified over the last decade. A prime example of this is the European Green Deal, which has made the circular economy one of its main priorities. However, the transition to a circular economy has significant implications for waste management and the reuse of materials. New mandatory recycling targets for plastics - for example, ensuring that all packaging on the EU market is reusable or recyclable in an economically viable way by 2030 - will therefore lead to a high availability of recyclates in the future. Thus, useful applications must be found for these recyclates. One possibility is the blow molding of bottles and containers for the storage and/or transport of non-food contents, such as cosmetics, household products or chemicals. However, the influence of media in such applications often leads to premature failure due to environmental stress cracking (ESC).

For this reason, the focus of this work was placed on the resistance of different polyethylene (PE) types towards ESC. Eight different PE types, including four high-density polyethylene (HDPE), two low-density polyethylene (LDPE) and two PE recyclates were tested for ESC resistance using different test methods and conditions. A standard test widely used in the industry to determine the ESC of PE was selected for this purpose - the so-called Bell Test (BT, ASTM D1693). In addition, a less common ESC test, the so-called Buckled Plate Test (BPT) according to Chang und Donovan 1989 was used. Both tests were carried out at different temperatures (50 °C and 80 °C) and media influences (air vs. 2 % lauramine oxide solution). As a supplementary fracture mechanics test, a static compact tension (CT) test was carried out to determine the crack propagation speed.

The basic characterization (e.g. density, melt flow rate (MFR), mechanical parameters, etc.) showed that the two recyclates have inorganic impurities in the form of fillers or foreign particles. The flow properties confirmed the processing types of the individual materials specified by the manufacturer. The mechanical properties showed that both the flexural modulus and the flexural stress were strongly dependent on the temperature. However,

the values of the HDPEs were generally higher than those of the LDPEs. The recyclates were also at the same level as the HDPEs.

When determining the ESC resistance, the BT and BPT showed that the HDPEs are the more resistant materials compared to the other materials. The recyclates exhibited the lowest ESC resistance in both tests. The ESC resistance deteriorated when the test temperature was increased, with the exception of the LDPEs, which softened to such an extent that a ductile failure pattern developed instead of stress cracking.

The compact tension test also highlights large differences between the materials tested and shows similar trends in crack growth behavior as the ESC tests. Recyclates exhibited the highest crack propagation rate, while HDPEs were the most resistant against crack propagation. No CT tests were carried out for the LDPEs, as they soften too much at 80 °C and measurements as part of linear elastic fracture mechanics are not possible.

The results generated in this master's thesis show that the less complex BT can provide a good overview of the ESC resistance. The disadvantages of this method are that the failure time of the individual test specimens varies greatly, which makes the assessment more difficult. The buckled plate test is considerably more complex in comparison, but produces similar results in terms of ESC resistance as the BT. Different crack kinetics were found in this test compared to the CT test. Furthermore, this work shows that the tested recyclates exhibited significantly poorer ESC resistance compared to virgin material. The proportion of recycle should therefore be regulated for the desired products and applications so that premature failure, also due to the reduced properties of the given recycle, can be ruled out.

# INHALTSVERZEICHNIS

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG.....	I
DANKSAGUNG.....	II
KURZFASSUNG.....	III
ABSTRACT.....	IV
BILDERVERZEICHNIS .....	3
<b>1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG.....</b>	<b>7</b>
<b>2 GRUNDLAGEN.....</b>	<b>9</b>
2.1 Bruchmechanik.....	9
2.1.1 Linear elastische Bruchmechanik .....	9
2.1.2 K-Konzept.....	10
2.1.3 Energiefreisetzungsrates.....	12
2.1.4 Risswachstum unter statischer Belastung.....	12
2.1.5 Relevante versagensarten für Polyethylen Anwendungen.....	14
2.2 Umgebungsbedingte Spannungsrissbildung – ESC .....	16
2.2.1 Versagensmechanismus bei ESC .....	18
2.2.2 Einflussgrößen auf ESC .....	19
2.2.3 Prüfmethode zur Ermittlung von ESC.....	22
<b>3 EXPERIMENTELLES .....</b>	<b>24</b>
3.1 Werkstoff.....	24
3.2 Basischarakterisierung.....	25
3.2.1 Dichte.....	25
3.2.2 Schmelzflussrate .....	26
3.2.3 Dynamische Differenzkalorimetrie.....	26
3.2.4 Drei-Punkt Biegeversuch .....	27



3.3	Charakterisierung von langsamen Risswachstum und umgebungsbedingter Spannungsrisssbildung.....	29
3.3.1	Statischer Kompakt- Zugversuch.....	29
3.3.2	Bell-Test.....	31
3.3.3	Buckled Plate Test.....	32
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE.....</b>	<b>35</b>
4.1	Basischarakterisierung.....	35
4.1.1	Dichte.....	35
4.1.2	Schmelzfließrate.....	36
4.1.3	Dynamische Differenzkalorimetrie.....	37
4.1.4	Drei-Punkt Biegung.....	40
4.2	Charakterisierung von langsamen Risswachstum und umgebungsbedingte Spannungsrisssbildung.....	43
4.2.1	Statischer Kompakt-Zugversuch.....	43
4.2.2	Bell-Test.....	49
4.2.3	Buckled Plate Test.....	53
4.3	Vergleich von langsamen Risswachstum mit umgebungsbedingter Spannungsrisssbildung.....	62
4.3.1	Vergleichbarkeit der verschiedenen Testmethoden.....	62
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG, SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK.....</b>	<b>66</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURLITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>69</b>

**BILDERVERZEICHNIS**

Abb. 2.1: Unterschiedliche Rissöffnungsarten (Gross und Seelig 2007). .....	10
Abb. 2.2: Spannungsverteilungen an der Risspitze eines linear-elastischen und eines linear-elastisch-plastischen Materials in Abhängigkeit vom Abstand $r$ zur Risspitze (Pinter 1999). .....	11
Abb. 2.3: Abhängigkeit der Rissausbreitungsgeschwindigkeit $da/dt$ vom Spannungsintensitätsfaktor $K_I$ bei statischer Belastung (Pinter 1999). .....	13
Abb. 2.4: Schematisches Zeitstanddiagramm für Polyethylen (Baur et al. 2013). .....	15
Abb. 2.5: Darstellung der Stadien des Sprödbruches. a) Lamellen beginnen sich zu lösen, (b) Tie-Moleküle werden gedehnt, und (c) glatter Bruch zwischen den Lamellen (Cheng et al. 2011). .....	15
Abb. 2.6: Schematische Darstellung von Sphärolit, Lammellenpakete und den Tie-Molekülen (Cheng et al. 2011). .....	16
Abb. 2.7: Auftreten von umgebungsbedingter Spannungsrissbildung bei einer PE-Flasche nach Gebrauch (Grellmann und Seidler 2011). .....	17
Abb. 2.8: Versagen durch umgebungsbedingte Spannungsrissbildung bei Polymethylmethacrylat (Neogi und Zahedi 2013). .....	17
Abb. 2.9: Darstellung der progressiven Stufen des Versagens, das durch umgebungsgebundene Spannungsrissbildung verursacht wird (Jansen 2004). .....	19
Abb. 2.10: Abhängigkeit der Risswachstumsgeschwindigkeit in HDPE in einer 5 % Dispergatorlösung bei zwei unterschiedlichen Temperaturen vom Spannungsintensitätsfaktor (Schmiedel 1992). .....	21
Abb. 2.11: Versagenszeiten im Full Notched Creep Test von verschiedenen HDPE-Typen, welche in Luft, Wasser und Akropal getestet wurden (Schilling 2019). .....	21
Abb. 2.12: Schematischer Prüfaufbau zur brechmechanischen Prüfung der umgebungsgebundenen Spannungsrissbildung (Grellmann und Seidler 2011). .....	23

Abb. 3.1: CT- Prüfkörper und Prüfkörperabmessungen in mm für den statischen Kompakt-Zugversuch (Pinter 1999). .....	30
Abb. 3.2: Darstellung von Prüfkörper, Prüfkörperhalter und Prüfaufbau inklusive Dimensionen in mm für den Bell-Test (ASTM D 1693-01). .....	31
Abb. 3.3: Darstellung der Prüfkörpergeometrie und des Prüfaufbaues. Links ist der Prüfkörper mit mittiger Kerbe abgebildet. Rechte Darstellung zeigt den eingespannten gebogenen Prüfkörper (Andena et al. 2013).....	32
Abb. 3.4: Darstellung des Prüfaufbaues für den Buckled Plate Test.....	33
Abb. 4.1: Dichte der untersuchten Materialien. ....	36
Abb. 4.2: Schmelzflussrate der untersuchten Materialien.....	37
Abb. 4.3: Normalisierter Wärmefluss über der Temperatur des zweiten Aufheizvorganges der untersuchten Materialien. ....	38
Abb. 4.4: Schmelzpunkte der untersuchten Materialien. Bestimmt mittels DSC beim zweiten Aufheizen. ....	39
Abb. 4.5: Kristallinitätsgrad der untersuchten Materialien. Bestimmt mittels DSC beim zweiten Aufheizen. ....	40
Abb. 4.6: Biegeverläufe der untersuchten Materialien bei den drei unterschiedlichen Prüftemperaturen 23 °C, 50 °C und 80 °C. ....	41
Abb. 4.7: Biegespannung in Abhängigkeit der Temperaturen 23°C, 50°C und 80°C der getesteten Materialien.....	42
Abb. 4.8: Biegemodul in Abhängigkeit der Temperaturen 23°C, 50°C und 80°C der getesteten Materialien.....	43
Abb. 4.9: Risswachstumsverhalten der getesteten Materialien bei statischer Belastung und 80 °C Prüftemperatur. Paris-Erdogan Geraden der getesteten Materialien. ....	45
Abb. 4.10: Spannungsintensitätsfaktor $K_I$ in Abhängigkeit der Rissinitierungszeit $t_{ini}$ und der Versagenszeit $t_f$ der untersuchten Materialien.....	46

Abb. 4.11: Vergleich der Bruchflächenoberflächen der untersuchten Materialien nach dem statischen Kompakt-Zugversuch bei 80 °C und ähnlich großen Spannungsintensitätsfaktor; a) HDv2\_BM, b) HDv3\_IM, c) HDv4\_IM, d) PEr1\_HQ, e) PEr2\_LQ. .... 47

Abb. 4.12: Vergleich der Rissausbreitung im statischen Kompakt-Zugversuch bei 80 °C und ähnlich großen Spannungsintensitätsfaktor; a) HDv2\_BM, b) HDv3\_IM, c) HDv4\_IM, d) PEr1\_HQ, e) PEr2\_LQ. .... 48

Abb. 4.13: Ergebnisse des Bell-Tests bei 50 °C ausgewertet laut ASTM D1693. .... 50

Abb. 4.14: Ergebnisse des Bell-Tests bei 80 °C ausgewertet laut ASTM D1693. .... 51

Abb. 4.15: Vergleich der Bruchflächenoberflächen der untersuchten Materialien nach dem Bell-Test bei 80 °C; a) HDv1\_BM, b) HDv2\_BM, c) HDv3\_IM, d) HDv4\_IM, e) LDv1\_IM, f)LDv2\_EC, g) PEr1\_HQ, h) PEr2\_LQ. .... 52

Abb. 4.16: Ergebnisse des Buckled Plate Test bei 50 °C Prüftemperatur im Medium 2% RC-Tens Lao. Dargestellt sind die Materialien, die unter 2000 h ein Risswachstum aufwiesen. .... 54

Abb. 4.17: Vergleich der Bruchoberflächen im Buckled Plate Test bei 50°C Prüftemperatur; a) LDv1\_IM  $G=910 \text{ J/m}^2$ , b) PEr1\_HQ,  $G=1260 \text{ J/m}^2$ . .... 55

Abb. 4.18: Ergebnisse des Buckled Plate Test bei 80 °C Prüftemperatur im Medium 2% RC-Tens Lao. Dargestellt sind die Materialien, die unter 2000 h ein Risswachstum aufwiesen. .... 56

Abb. 4.19: Rissausbreitung nach unterschiedlich langer Testdauer, beim Buckled Plate Test in Luft bei 80°C vom Material PEr1\_HQ,  $G=2056 \text{ J/m}^2$ . .... 57

Abb. 4.20: Einfluss von Medium 2% Rc-Tens Lao im Vergleich zu Luft beim Buckled Plate Test. .... 58

Abb. 4.21: Einfluss der Prüftemperatur beim Buckled Plate Test im Medium 2%-RcTens Lao. .... 59

Abb. 4.22:Gegenüberstellung der Einflüsse Temperatur und Medium im Buckled Plate Test. .... 59

Abb. 4.23: Vergleich der Bruchoberflächen vom Material PEr1\_HQ bei den unterschiedlichen Bedingungen im Buckled Plate Test; a) 80 °C, Rc-Tens Lao,  $G=1260 \text{ J/m}^2$ , b) 80 °C, Rc-Tens Lao,  $G=2010 \text{ J/m}^2$ , c) 80 °C, Rc-Tens Lao,  $G=2669 \text{ J/m}^2$ , d) 80 °C, Luft,  $G=1356 \text{ J/m}^2$ , e) 80 °C, Luft,  $G=1974 \text{ J/m}^2$ , f) 80 °C, Luft,  $G=2642 \text{ J/m}^2$ , g) 50 °C, Rc-Tens Lao,  $G=1422 \text{ J/m}^2$ , h) 50 °C, Rc-Tens Lao,  $G=2055 \text{ J/m}^2$ , i) 50 °C, Rc-Tens Lao,  $G=2539 \text{ J/m}^2$ . ... 61

Abb. 4.24: Vergleich der Risskinetik zwischen dem statischen Kompakt-Zugversuch und dem Buckled Plate Test. Paris-Erdogan Geraden der getesteten Materialien. .... 63

Abb. 4.25: Vergleich der Ergebnisse aus dem Bell-Test, dem Buckled Plate Test und dem statischen Kompakt-Zugversuch. Linke y-Achse Versagenszeit beim Bell-Test, rechte y-Achse Rissgeschwindigkeit für Buckled Plate Test und statischen Kompakt-Zugversuch. .... 64

## 1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Weltweit gesehen ist Polyethylen (PE), mit einem Anteil von 26 % an der Kunststoff Produktion, der am häufigsten verwendete Kunststoff. Polyethylen findet dabei vorwiegend in der Verpackungsindustrie seine Anwendung (PlasticsEurope 2023). Aufgrund einer Produktionsmenge von rund 105 Mio. Tonnen pro Jahr, ist das Thema Recycling besonders von Bedeutung, da mit einer erhöhten Recyclingquote die Nachhaltigkeit gesteigert werden kann. Aktuell liegt die Recyclingquote, auf die gesamte Produktionsmenge bezogen, bei 18,7 %, was für eine nachhaltigere Zukunft viel zu wenig ist (PlasticsEurope 2023).

Weil die Verpackungsindustrie die größte Masse am Kunststoffspektrum abdeckt, ist vor allem hier das Thema Recycling von enormen Interesse. Produkte wie Folien, Flaschen, Behälter und Container, welche in ihrem ersten Lebenszyklus Anwendung in der Nahrungsmittel- oder Pharmaindustrie hatten, können nach dem mechanischen Recycling nur mehr für „Non-Food“ Anwendungen in Frage kommen. Aufgrund der möglichen Kontamination von z.B. Waschmitteln oder anderen Chemikalien, kann daraus kein Behälter für Lebensmittel hergestellt werden. Somit ergibt sich ein großes Potential von Blasformprodukten zur Lagerung und zum Transport von Kosmetika, Haushaltsmitteln oder anderer Chemikalien. Allerdings sind jene Produkte kritischen Umgebungsbedingungen ausgesetzt, die zur sogenannten umgebungsbedingten Spannungsrissbildung (Environmental Stress Cracking, ESC) führen können. Diese Versagensart ist für etwa 25 % aller Versagen bei Kunststoffen verantwortlich (Jansen 2004). Die umgebungsbedingte Spannungsrissbildung wird als durch Medien beschleunigtes langsames Risswachstum (Slow Crack Growth, SCG) angesehen. Aufgrund des ähnlichen Versagensmechanismus zwischen SCG und ESC, kann ESC mittels Bruchmechanik beschrieben werden.

Die transportierten Medien verringern die Lebensdauer von Kunststoffen, wodurch es zu einem vorzeitigen Versagen der Produkte kommt. Nicht nur das Medium, sondern auch der interne (z.B. bei gashaltigen Inhalten), sowie der externe Druck auf die Behälter (z.B. während der Lagerung), als auch erhöhte Temperaturen (z.B. Lagerung/Transport in den Sommermonaten) können die Lebensdauer maßgeblich verringern. Diese Phänomene stellen eine Herausforderung für die Zuverlässigkeit und Haltbarkeit von PE-Materialien in der Praxis dar, insbesondere mit steigendem Rezyklatanteil.

Ziel dieser Masterarbeit ist daher die Untersuchung und der Vergleich der ESC-Beständigkeit verschiedener PE-Neuware und zweier PE-Rezyklate. Als Quelle für die PE-Rezyklate dienten gebrauchte PE-Trinkflaschen aus einer Recycling-Großanlage in Österreich. Schwerpunkt dieser Studie liegt dabei auf dem Verständnis von ESC-Versagen unter verschiedenen Bedingungen (z. B. physikalisch aktives Medium, anliegende Spannung und Prüftemperatur) und der Untersuchung möglicher Korrelationen zu etwaigen Methoden ohne Medienumgebung. Zum einen wurden die Materialien durch eine grundlegende Basischarakterisierung (Dichte, Schmelzfließrate (MFR), thermomechanische und mechanische Kennwerte) begutachtet. Zum anderen wurden ESC-Versuche mittels Bell-Test (BT) im Medium realisiert. Als bruchmechanischer Test zur Charakterisierung von SCG wurde der in Luft ablaufende statische Kompakt-Zugversuch (Compact Tension, CT) Test durchgeführt. Eine Mischform aus ESC und SCG Versuche ist der Buckled Plate Test (BPT). Dieser wurde in Luft und Medium realisiert, wodurch ein direkter Vergleich der rein mechanischen Belastung mit ESC möglich ist.

Das übergeordnete Ziel ist es festzustellen, wie weit sich die Risskinetik in unterschiedlichen Umgebungen (z.B. Luft vs. Medien) bei ähnlichen Spannungen und Temperaturen ändert. Diese Forschung soll dadurch wertvolle Erkenntnisse über das ESC-Verhalten von PE-Materialien liefern, um zukünftig die Qualität von Rezyklaten besser beurteilen zu können und im Idealfall durch vereinfachtere Methoden den maximalen Rezyklatanteil für gegebene Anwendungen vorhersagen zu können. In weiterer Folge kann dadurch der durchschnittliche Rezyklatgehalt in Gebrauchsgegenständen des täglichen Lebens angehoben und ein wichtiger Beitrag zur Schonung von Ressourcen, Erhöhung der Nachhaltigkeit und Verminderung des CO<sub>2</sub>- Fußabdruckes geleistet werden.

## 2 GRUNDLAGEN

In diesem Kapitel werden zuerst die Grundlagen der Bruchmechanik erklärt, mit denen SCG beschrieben wird. Dabei wird genauer auf die linear-elastische Bruchmechanik (LEBM) und die einzelnen Konzepte eingegangen. Mit der Bruchmechanik können grundlegende Versagensmechanismen von Werkstoffen analysiert werden, wobei der Fokus dieser Arbeit im Bereich der Polymere liegt. Umgebungsbedingte Spannungsrissbildung, wird in dieser Arbeit als Ergänzung zur Bruchmechanik angesehen, daher folgt dieses Kapitel zum Schluss. Zuerst werden Beispiele genannt um die Wichtigkeit dieses Versagensmechanismus in der heutigen Zeit, im Hinblick auf Rezyklate, zu zeigen. Anschließend wird auf den Versagensmechanismus und auf die Parallelen zu SCG in medienfreier Umgebung eingegangen und wie bzw. warum es überhaupt zu ESC kommt. Zum Schluss werden verschiedenste Prüfmethoden für ESC erläutert.

### 2.1 Bruchmechanik

Die Bruchmechanik befasst sich mit sämtlichen Vorgängen, die in einem Material bei einem Bruch auftreten. Unter einem Bruch versteht man die physikalische Trennung eines Materials, welche durch die Ausbreitung von Rissen im Bauteil generiert wird. Die Bildung von Rissen wird durch anfängliche Defekte, wie Inhomogenitäten, Einschlüssen oder Mikrorissen begünstigt. Durch eingeleitete Spannungen beginnen diese Risse zu wachsen und es kommt zum Versagen des Bauteils (Gross und Seelig 2007).

#### 2.1.1 Linear elastische Bruchmechanik

Große Bereiche der Bruchmechanik basieren auf den Theorien und Konzepten der LEBM. Dabei wird das Verhalten eines Risses während seiner Ausbreitung im Material betrachtet. Ein Riss wird so definiert, dass im Werkstoff stets eine neue Rissoberfläche, die sogenannte Bruchfläche, entsteht. Bei der LEBM wird der gesamte Körper als linear elastisch betrachtet, in der Prozesszone hingegen laufen unelastische Vorgänge ab. Nur wenn diese Prozesszone klein genug ist, können LEBM-Konzepte angewendet werden. Die LEBM ist daher nur bei Sprödbrüchen und kleinen Verformungen gültig (Bargel und Schulze 2012).



Man unterscheidet grundsätzlich zwischen drei unterschiedlichen Rissöffnungsarten, die in Abb. 2.1 gezeigt werden. Modus I kennzeichnet, dass sich der Riss durch eine Zugbeanspruchung ausweitet. Bei Modus II und III liegt ein sogenannter gemischter Modus vor, der durch Schubspannungen dominiert ist. Diese verschiedenen Rissöffnungsarten beziehen sich lokal auf die Rissspitze. Eine sogenannte Prozesszone umgibt dabei die Rissspitze. In ihr laufen mikroskopische Prozesse ab, welche die Rissausbreitung fördern oder auch behindern können. In diesem Zusammenhang gibt es zwei Kriterien, unter denen ein Riss zum Wachsen beginnen kann (Gross und Seelig 2007). Das erste Kriterium ist das Griffith- Energiekriterium, welches besagt, dass genügend Energie vorhanden sein muss, um eine neue Rissoberfläche zu erzeugen (sog. „G-Konzept“). Beim zweiten Risswachstumskriterium wird der Spannungszustand an der Rissspitze begutachtet (sog. „K-Konzept“). Das Spannungsfeld an der Rissspitze kann analytisch bestimmt und durch den Spannungsintensitätsfaktor ( $K$ ) bestimmt werden (Anderson 2005).

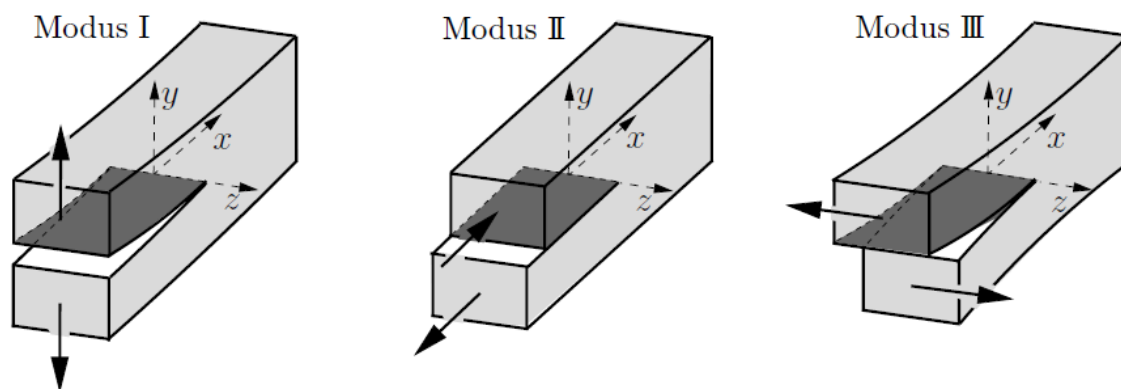


Abb. 2.1: Unterschiedliche Rissöffnungsarten (Gross und Seelig 2007).

### 2.1.2 K-Konzept

Falls die zuvor beschriebenen Bedingungen der LEBM erfüllt sind, kann für viskoelastische Polymere das  $K$ -Konzept angewendet werden. Dieses Konzept wurde von Irwin im Jahr 1957 entwickelt und ist ein Maß für die Spannungsintensität an der Rissspitze (Irwin 1957). Für den Modus I kann der Faktor  $K_I$  mit folgender Gleichung (2.1) berechnet werden.

$$K_I = \sigma_1 \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \cdot f\left(\frac{a}{w}\right) \quad (2.1)$$

Dabei ist  $a$  die Risslänge,  $w$  die Probenbreite und  $\sigma$  die Spannung vor der Rissspitze. Der dimensionslose Faktor  $f(a/w)$ , wird als Geometriefaktor bezeichnet und unterscheidet sich

je nach Probengeometrie. Der Spannungsintensitätsfaktor dient zur Erzeugung eines Bruchkriteriums, das erfüllt wird, wenn die risstreibende Kraft  $K_I$  eine kritische materialspezifische Größe  $K_{IC}$  die sogenannte Bruchzähigkeit oder Risszähigkeit, erreicht. Unter diesen Umständen beginnt der Riss zu wachsen (Gross und Seelig 2007).

Das Bruchverhalten wird durch Spannungsfelder an der Rissspitze dominiert. Diese Spannungsfelder, haben wie in Abb. 2.2 dargestellt, für linear-elastische Materialien immer die gleiche Form. Das Spannungsniveau würde bei diesen Materialien in die Unendlichkeit gehen. Bei einem realen elastisch-plastischen Material treten endliche Spannungen an der Rissspitze auf. Der Grund dafür ist, dass es zu einem Übersteigen der Fließspannung kommt und durch das Ausbilden einer plastischen Zone wird der Radius an der Rissspitze endlich. Wenn ein Grenzspannungsniveau (Fließspannung  $\sigma_y$ ) überschritten wird, treten irreversible plastische Verformungen an der Rissspitze auf, wodurch die plastische Zone grundsätzlich entsteht. Überschreitet diese plastische Zone nicht eine kritische Größe, kann die Gültigkeit des  $K$ -Konzepts angenommen werden (Pinter 1999).

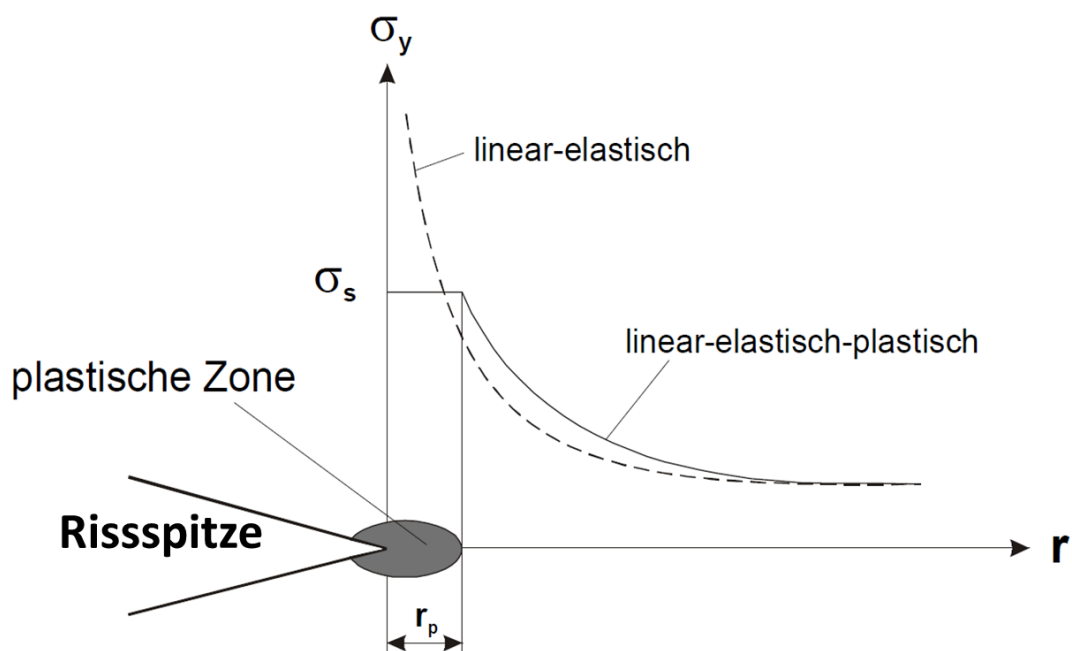


Abb. 2.2: Spannungsverteilungen an der Rissspitze eines linear-elastischen und eines linear-elastisch-plastischen Materials in Abhängigkeit vom Abstand  $r$  zur Rissspitze (Pinter 1999).

### 2.1.3 Energiefreisetzungsrate

Ein weiteres Konzept zur Ermittlung der Bruchzähigkeit ist die Berechnung der Energiefreisetzungsrate ( $G$ ) in N/mm oder J/m<sup>2</sup>. Es basiert auf den Grundlagen des Energiekriteriums nach Griffith im Jahr 1921, welches besagt, dass genügend Energie vorhanden sein muss, um eine neue Rissoberfläche zu erzeugen. Die Energiefreisetzungsrate ist die Energie, die freigesetzt wird, wenn ein infinitesimal kleiner Riss wächst. Anhand folgender Gleichung (2.2) wird das Prinzip mathematisch dargestellt (Gross 1992).

$$G = - \frac{d\mathcal{I}}{da} \quad (2.2)$$

Dabei ist  $d\mathcal{I}$  die freigesetzte potentielle Energie, die bei einer infinitesimalen Rissverlängerung  $da$  im ebenen Spannungszustand freigesetzt wird. Aufgrund ihrer Dimension (Kraft pro Einheitsdicke) wird die Energiefreisetzungsrate häufig als Rissausbreitungskraft bezeichnet (Gross 1992). Der Zusammenhang zwischen Energiefreisetzungsrate und Spannungsintensitätsfaktor für den ebenen Spannungszustand wird in Gleichung (2.3) dargestellt. Die Herleitung wird hier nicht näher erläutert, diese wird jedoch in Gross 1992 näher beschrieben.

$$G_I = - \frac{d\mathcal{I}}{dA} = \frac{K_I^2}{E} \quad (2.3)$$

Dabei ist  $K_I$  proportional über dem Elastizitätsmodul  $E$ . Für den ebenen Dehnungszustand ist der Zusammenhang in Gleichung (2.4) beschrieben.

$$G_I = - \frac{d\mathcal{I}}{dA} = \frac{K_I^2}{E} \cdot (1-\nu^2) \quad (2.4)$$

Dabei ist  $\nu$  die Querkontraktionszahl. Die materialspezifische, kritische Risswiderstandskraft  $G_{Ic}$  lässt sich mittels  $K_{Ic}$  für beide Zustände berechnen.

### 2.1.4 Risswachstum unter statischer Belastung

Das Risswachstum unter statischer Belastung folgt für viele Materialien den Konzepten der LEBM und kann durch diese auch beschrieben werden. Bei einer statischen Beanspruchung handelt es sich zumeist um SCG, bei dem das Versagen durch das Spannungsfeld an der Risspitze bestimmt wird. Das langsame Risswachstum kann von vielen Kunststoffen durch

die Beziehung zwischen Spannungsintensitätsfaktor und der Rissausbreitungsgeschwindigkeit ( $da/dt$ ) beschrieben werden (Paris und Erdogan 1963), wie in Abb. 2.3 dargestellt wird (Kausch 1987; Kinloch und Young 1983).

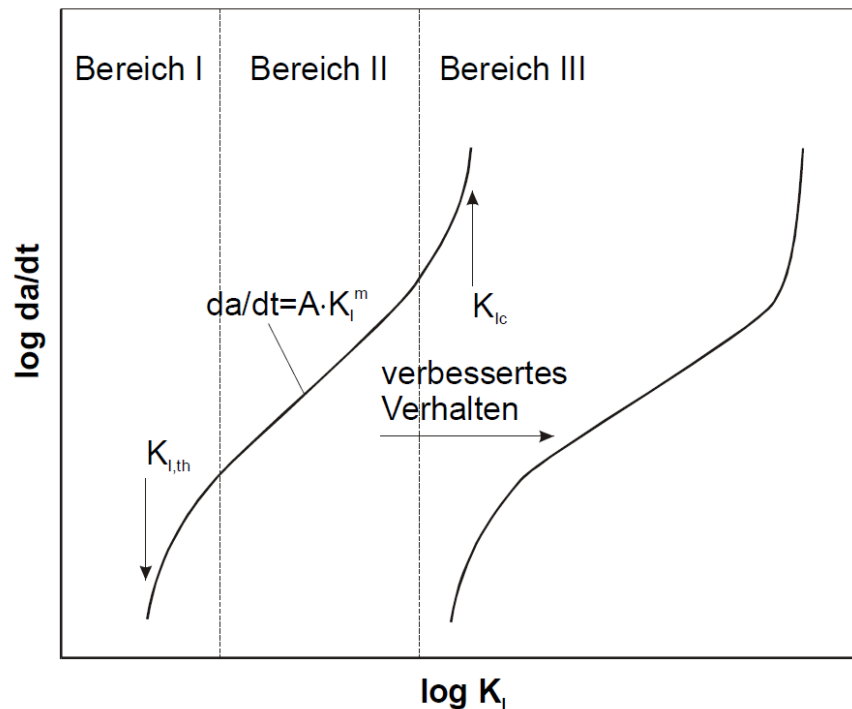


Abb. 2.3: Abhängigkeit der Rissausbreitungsgeschwindigkeit  $da/dt$  vom Spannungsintensitätsfaktor  $K_I$  bei statischer Belastung (Pinter 1999).

Das doppelt-logarithmische Diagramm wird in drei Bereiche unterteilt: Im Bereich I breitet sich der Riss ab dem Überschreiten des Schwellwertes  $K_{I,th}$  langsam aus und unterhalb dieses Schwellwertes gibt es kein Risswachstum (Pinter 1999). Im Bereich II erfolgt ein stabiles lineares Risswachstum, welches durch die sogenannte Paris-Erdogan Beziehung mit der exponentiellen Gleichung (2.5) beschrieben werden kann (Paris und Erdogan 1963):

$$\frac{da}{dt} = A \cdot K_I^m \quad (2.5)$$

Dabei ist  $da$  die Risslängenänderung,  $dt$  das Zeitinkrement und  $A$  und  $m$  sind material- bzw. umgebungsspezifische Konstanten. Mit Hilfe der Konstanten  $A$  und  $m$ , kann bei gegebenen  $K_I$  eine Abschätzung der Lebensdauer von Bauteilen gemacht werden (Arbeiter et al. 2018). In den Bereichen I und II herrscht ein unterkritisches Risswachstum. Im Bereich III kommt es schließlich zu einem schlagartigen Anstieg der Rissausbreitungsgeschwindigkeit (kritisches Risswachstum), was ein Versagen des Materials zur Folge hat. Dabei wird  $K_{Ic}$  als die

Risszähigkeit eines Materials bezeichnet, die den Widerstand gegen Risswachstum darstellt. Ein verbessertes Materialverhalten kann durch eine Verschiebung der Kurve nach rechts und eine geringere Steigung erzielt werden (Pinter 1999).

### 2.1.5 Relevante versagensarten für Polyethylen Anwendungen

Polymere weisen unterschiedlichste Versagensarten auf, z.B. kann PE unter Zug- oder Druckbelastung durch einen duktilen oder spröden Bruch versagen. Ein spröder Bruch tritt einerseits auf, wenn die Last in einer sehr kurzen Zeit mit einer hohen Geschwindigkeit auf das Material einwirkt, andererseits kommt es bei niedrigeren Temperaturen aufgrund der langsameren Kettenbeweglichkeit zu Sprödbrüchen. Bei einer geringen aufgebrachtten Last über einen langen Zeitraum spricht man von einem quasi-spröden Schädigungsmechanismus (Frick und Stern 2011). Das in Abb. 2.4 dargestellte Diagramm zeigt grundsätzliche Versagensverhalten von Polymeren auf. Im Bereich A weisen Kunststoffe ein duktilen Bruchverhalten auf. Durch Spannungen die über der Fließgrenze liegen, kommt es zur Ausbildung großer plastischer Zonen. Das Versagen tritt in der Regel an der Stelle mit der dünnsten Wanddicke auf. Wird die Belastungsspannung gesenkt, sodass sie deutlich unter der Fließgrenze des Materials liegt, kann es zu einem quasi-spröden Versagen (Bereich B) kommen. Dieses Versagen ist an dem Knick und dem steileren Abfall in Abb. 2.4 zu erkennen. In diesem Versagensbereich wird SCG eingeordnet. Dabei wird das Versagen durch Rissinitiation und -wachstum gesteuert, bei gleichzeitigem Auftreten von kleinen plastischen Deformationen (Pinter 1999). Die Rissinitiation geht dabei von anfänglichen Defekten oder Mikrorissen aus. Dort treten erhöhte lokale Spannungskonzentrationen auf, wodurch die Rissinitiation beschleunigt wird (Trávníček et al. 2023). Gegen Ende tritt im Bereich C ein fast senkrechter Abfall der Kurve auf. Dies wird nach sehr langen Prüf- oder Betriebszeiten erreicht, da Polymere massiven thermo-oxidativen Alterungsprozessen ausgesetzt sind. In diesem Fall tritt das Versagen fast unabhängig von den angewandten Spannungen auf, ist aber sicherlich von der Qualität der integrierten Stabilisatorsysteme abhängig. Je besser die Wirksamkeit des Stabilisators gegen thermo-oxidative Alterung ist, desto länger ist die erreichbare Lebensdauer. Der Effekt der globalen Alterung des Werkstoffs führt zur Bildung einer Vielzahl von Rissen und kleinen Defekten (Arbeiter et al. 2017).

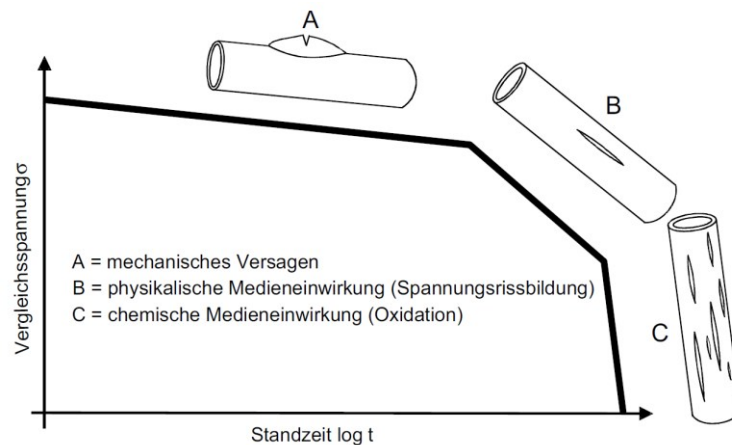


Abb. 2.4: Schematisches Zeitstanddiagramm für Polyethylen (Baur et al. 2013).

Im Fall von PE kommt es häufig zu quasi-spröden Versagen, weshalb auf diese Versagensart näher eingegangen wird. Im Gegensatz zum Duktilbruch weist ein Spröbruch keine bzw. nur sehr geringe Materialverformung auf – der Bruch wirkt mit bloßem Auge ganz glatt (Lustiger und Markham 1983). Wie in Abb. 2.5 dargestellt, beginnen die amorphen Bereiche des Polymers sich unter Spannung zu dehnen.

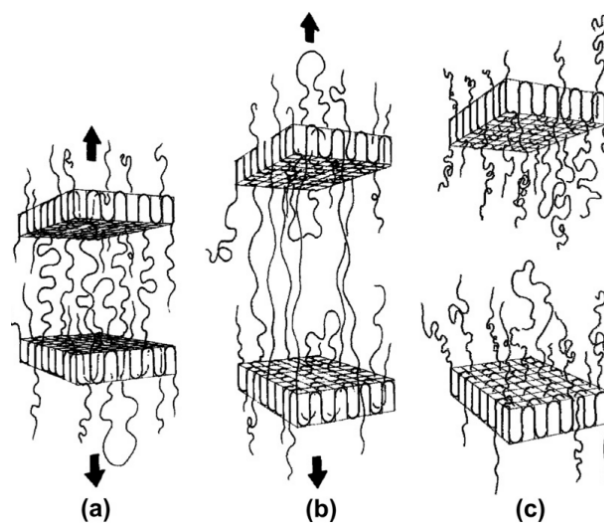


Abb. 2.5: Darstellung der Stadien des Spröbruches. a) Lamellen beginnen sich zu lösen, (b) Tie-Moleküle werden gedehnt, und (c) glatter Bruch zwischen den Lamellen (Cheng et al. 2011).

Über einen längeren Zeitraum beginnen sich die Bindemoleküle zwischen den Lamellen, die sogenannten Tie-Moleküle, umzulagern. Nach und nach lösen sich diese Verbindungen und gleiten voneinander ab und Entschlaufen. Kurz vor dem Bruch gibt es nur mehr wenige, gänzlich verstreckte Tie-Moleküle, die aufgrund der zu hohen lokalen Spannung gleichzeitig

reißen und den glatten Sprödbuch kennzeichnen (Cheng et al. 2011). In Abb. 2.6 sind schematisch die für die Morphologie verantwortlichen Sphärolite, Lamellenpakete und Tie-Moleküle dargestellt.

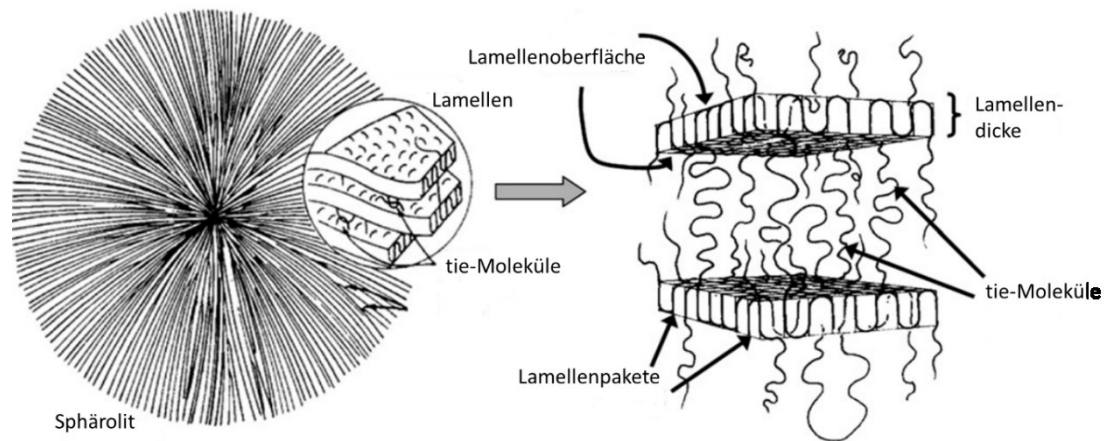


Abb. 2.6: Schematische Darstellung von Sphärolit, Lamellenpakete und den Tie-Molekülen (Cheng et al. 2011).

## 2.2 Umgebungsbedingte Spannungsrisbildung – ESC

Für den Einsatz von thermoplastischen Kunststoffen in mittel bzw. langfristigen Anwendungen (z.B. Flaschen, Behälter und Rohre), speziell unter Berücksichtigung einer Kreislaufwirtschaft und der Integration von Rezyklaten, ist ein ausreichender Widerstand gegenüber Rissinitiierung und -wachstum unerlässlich. Vor allem unter rissfördernden Umgebungen, wie etwa aggressive Medien, oder erhöhte Temperaturen, neigt eine Vielzahl von Kunststoffprodukten zum vorzeitigen Versagen. Beispielsweise in der Medizintechnik, Verpackungsindustrie, Bauwesen oder im chemischen Apparatebau (Schaumann 2011) kann es zu solch kritischen Randbedingungen kommen. Rissfördernde Medien können dabei in Kombination mit Spannungen, die auf das Produkt wirken (z.B. der Innendruck einer Flasche) und/oder gleichzeitiger thermischer Belastung (z.B. Lagerung/ Transport in den Sommermonaten), zu einem frühzeitigen ungewollten Versagen führen (Jansen 2015). Das Versagen aufgrund dieser Kriterien wird allgemein als ESC bezeichnet, welches im Grunde genommen einen beschleunigten Spezialfall des SCG, darstellt. In Abb. 2.7 sind in der Mitte der Flasche kleine weiße Risse zu erkennen, welche das Auftreten von ESC verdeutlichen.

Diese Flasche diente als Aufbewahrungsbehälter für Aceton, welches ein starkes Lösungsmittel ist. Die Risse treten genau an jener Stelle auf, bei der die Flasche zusammengedrückt wird, da dort die höchsten Spannungen auftreten (Grellmann und Seidler 2011).



Abb. 2.7: Auftreten von umgebungsbedingter Spannungsrisssbildung bei einer PE-Flasche nach Gebrauch (Grellmann und Seidler 2011).

Umgebungsbedingte Spannungsrisssbildung wird auch sehr häufig bei durchsichtigen amorphen Kunststoffen wie bei Polymethylmethacrylat (PMMA) bemerkt (Neogi und Zahedi 2013). Kunststoffprodukte werden oft über längere Zeitperioden unter einer mechanischen Spannung in Kombination mit anderen rissfördernden Umgebungseinflüssen belastet. In Abb. 2.8 ist ein Versagen durch ESC bei PMMA-Produkten dargestellt.



Abb. 2.8: Versagen durch umgebungsbedingte Spannungsrisssbildung bei Polymethylmethacrylat (Neogi und Zahedi 2013).

Im linken Bild ist erkennbar, dass durch die Schraube eine lokale Spannungskonzentration vorherrscht, welche das Versagen durch ESC beschleunigt. Bei glasartigen Kunststoffen wie Polycarbonat, Polystyrol und PMMA reicht oft schon die verarbeitungsbedingten Eigenspannungen aus um ein Versagen durch ESC hervorzurufen. Das Versagen tritt bei diesen



Materialien oft spontan auf, ohne dass eine Vorschädigung besteht (Neogi und Zahedi 2013).

### 2.2.1 Versagensmechanismus bei ESC

Ein weit verbreitetes Missverständnis über ESC ist, dass es sich um einen molekularen Abbau oder einen chemischen Angriff auf das Kunststoffmaterial handelt. Dies ist nicht der Fall. Es besteht kein notwendiger Zusammenhang zwischen chemischer Beständigkeit und ESC. Ein Material kann chemisch beständig sein, jedoch nicht beständig gegenüber ESC und natürlich auch umgekehrt. Grund dafür ist, dass für ein durch ESC herbeigeführtes Versagen eine Spannung, z.B. Eigenspannungen, oder eine äußere Belastung vorhanden sein muss, wohingegen chemische Alterung ganz ohne Einwirken von Spannungen auftritt (Baur et al. 2013). Es muss auch ein physikalisch aktives und nicht chemisch aktives Medium umgebend sein. Somit darf es nur zu reversiblen physikalischen Veränderungen des Materials kommen, nicht aber zu chemischen Reaktionen, die das Material irreversibel schädigen (Jansen 2015). In Abwesenheit eines aktiven Mediums würde der Kunststoff an der Luft Spannungsrisse erleiden, die auch als Kriechbruch oder SCG bezeichnet werden, wenn genügend Zeit zur Verfügung steht. Das Medium (ESC) beschleunigt lediglich das Risswachstum. Aus diesem Grund treten bei SCG und ESC parallele Versagensmechanismen auf. Wie bereits beschrieben tritt beim SCG bei Belastung eine Entschlaufung der Polymerketten auf, die aus der Überwindung zwischenmolekularer Kräfte folgen. Mehrere Faktoren können den Versagensmechanismus der mit SCG verbunden ist beschleunigen wie z.B. Temperaturanstieg, Spannungskonzentration innerhalb des Bauteils, zyklische Belastung und Ermüdung, sowie der Kontakt mit bestimmten chemischen Stoffen (Jansen 2015). Bei umgebungsbedingter Spannungsrissbildung dringt das aktive Medium in die Molekularstruktur des Kunststoffs ein und beeinträchtigt die zwischenmolekularen Kräfte, die die Polymerketten verbinden. Dies reduziert die Energie, die für die Entschlaufung erforderlich ist. Das aktive Medium kann entweder in das Kunststoffmaterial hinein diffundieren oder nur an der Kontaktfläche wirken (Contino et al. 2021). Risse, die mit ESC-Versagen verbunden sind, entstehen im Allgemeinen in Bereichen von erhöhten Spannungskonzentration, wie z.B. Defekte, Lunker, Kerben oder Risse an der Oberfläche (Messiha et al. 2023). In diesen

Bereichen tritt das niedermolekulare Medium in die Hohlräume zwischen den hochmolekularen Polymerketten ein. Es kommt zu einer lokalen Erweichung bzw. Plastifizierung des Materials. Als Reaktion auf die Spannung und begünstigt durch die plastifizierende Wirkung des Mediums, richten sich die Kettensegmente parallel zur Richtung der maximalen Dehnung aus. Dadurch kommt es zur Bildung von Crazes. Der Craze an sich ist ein flaches, linsenförmiges Gebilde, welches sich normal zur Hauptspannungsrichtung ausbreitet (Retting und Laun 1991). Risse wachsen innerhalb der Crazes bis zum Versagen des Bauteiles (Janzen 2015). Wie in Abb. 2.9 dargestellt, wächst der Riss durch die Bildung von Crazes weiter.

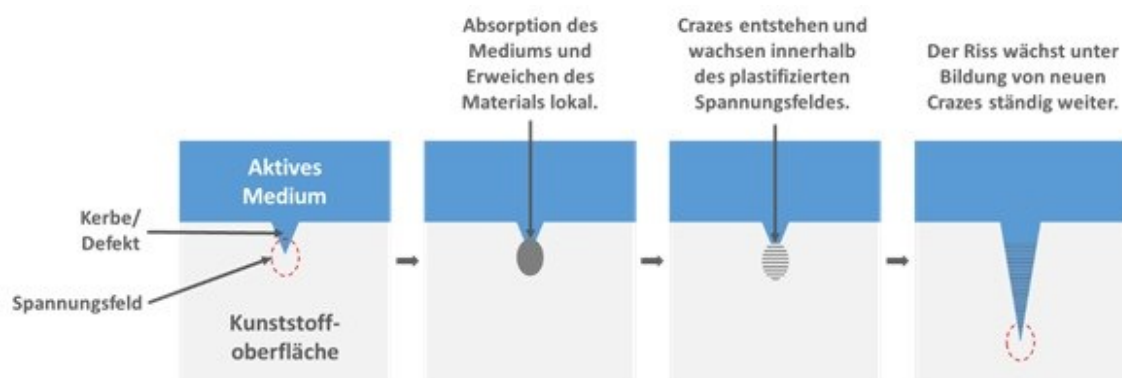


Abb. 2.9: Darstellung der progressiven Stufen des Versagens, das durch umgebungsgebundene Spannungsrissbildung verursacht wird (Janzen 2004).

Es entsteht wieder und wieder durch den Rissfortschritt, ein lokales Spannungsfeld, welches das aktive Medium erneut absorbiert und der Prozess beginnt von vorne. Die Rissbildung ist daher maßgeblich von der molekularen Struktur des Kunststoffs, der Zusammensetzung des aktiven Mediums, der Höhe der Belastung und anderen Umweltbedingungen abhängig.

### 2.2.2 Einflussgrößen auf ESC

Wie zuvor erläutert, kann sich ein aktives Medium in einem Kunststoff einlagern und eine physikalische Veränderung herbeiführen. Die wichtigsten Eigenschaften von einem Kunststoff sind die Molmasse und Molmassenverteilung, Verzweigungen der Hauptketten, bei teilkristallinen Kunststoffen wie PE und Polypropylen (PP) die kristallinen Bereiche und die Molekülorientierung. Die soeben genannten Eigenschaften sind die wichtigsten Einflussfaktoren, die die Beständigkeit gegenüber ESC bewirken (Baur et al. 2013). Mit zunehmender

der Molmasse und einer engeren Verteilung erhöht sich die ESC-Beständigkeit. Eine breitere Molmassenverteilung wirkt sich ungünstig auf die ESC-Beständigkeit aus, da durch die niedermolekularen Anteile, Schwachstellen entstehen, welche die höhermolekularen Anteile nicht ausgleichen können (Fiedler et al. 1988). Auch die Länge der Verzweigungen an der Hauptkette spielen für die ESC-Beständigkeit eine große Rolle. Es wurde in Studien nachgewiesen, dass durch kürzere Seitenketten von Low-Density Polyethylen (LDPE) eine höhere ESC-Beständigkeit vorliegt. Langkettenverzweigungen, bilden kein größeres Hindernis für die Entschlafung wie dies bei Kurzkettenverzweigungen der Fall ist (Bubeck und Baker 1982). Bei der Morphologie von teilkristallinen Kunststoffen haben die Anordnung und Größe der kristallinen Bereiche einen Einfluss auf die ESC-Beständigkeit. An den Kontaktflächen zwischen den Sphäroliten und Lamellen bilden sich Grenzflächen aus. Durch eine hohe Tie-Moleküldichte wird die ESC-Beständigkeit erhöht und bei einer Erniedrigung, bilden sich Mikrorisse an den Grenzflächen aus, was zu schnelleren Versagenszeiten führt (Grellmann und Seidler 2011). Auch die Orientierung der Molekülketten spielt eine Rolle, da sie sich durch verschiedene Verarbeitungsverfahren ändern kann. Beim Spritzgießen werden die Molekülketten sehr hoch orientiert, im Gegensatz zum Formpressen (Baur et al. 2013). Es wurde festgestellt, dass die Spannungsrissbeständigkeit bei spritzgegossenen Zugprüfkörpern höher ist, als bei formgepressten Zugprüfkörpern. Die Risse wuchsen bei den formgepressten Probekörpern diffuser, was zu einem schnelleren Versagen führte. Aufgrund der durch das Spritzgussverfahren verursachten höheren Orientierung, musste die Oberfläche dieser Proben zunächst unter dem Einfluss des Mediums erweichen, bevor die Risse entstehen konnten (Grellmann und Seidler 2011).

Aus thermodynamischer Sicht gesehen, ist die Temperatur ein weiterer wichtiger Faktor, der die ESC-Beständigkeit beeinflusst. Von der Temperatur hängt die Beweglichkeit der Molekülketten ab. Aufgrund der höheren aufgenommenen thermischen Energie der Moleküle, bewegen sich diese schneller. Dadurch beschleunigt sich die Entschlafung der einzelnen Ketten (Schmiedel 1992). Die Abhängigkeit der Risswachstumsgeschwindigkeit in einem High-Density Polyethylen (HDPE) mit Erhöhung der Temperatur wird in Abb. 2.10 dargestellt. Dort ist die Risswachstumsgeschwindigkeit gegenüber dem Spannungsintensi-

tätsfaktor zweier Zeitstandzugversuche mit unterschiedlicher Prüftemperatur aufgezeichnet. In dieser Abbildung wird veranschaulicht, dass sich der  $K_I$  von  $7 \text{ MPamm}^{0,5}$  auf  $2,57 \text{ MPamm}^{0,5}$  bei  $60 \text{ °C}$  Prüftemperatur verringert.

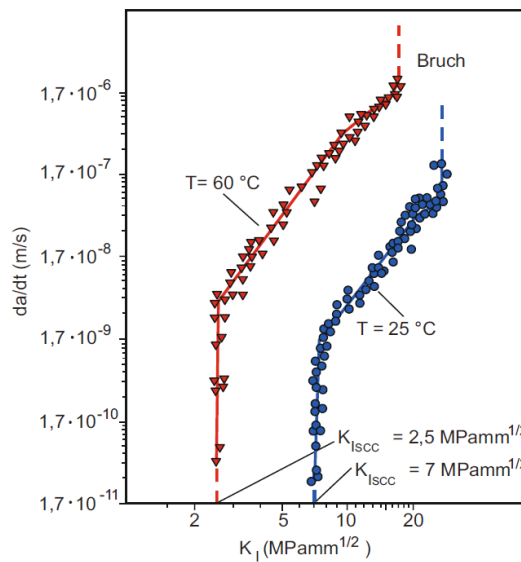


Abb. 2.10: Abhängigkeit der Risswachstumsgeschwindigkeit in HDPE in einer 5 % Dispergatorlösung bei zwei unterschiedlichen Temperaturen vom Spannungsintensitätsfaktor (Schmiedel 1992).

Ein weiterer großer Einfluss auf das Versagen durch ESC ist das aktive Medium an sich. Als Veranschaulichung werden in Abb. 2.11 die Versagenszeiten im Full Notched Creep Test (FNCT, ISO 16770) von unterschiedlichen HDPE-Typen dargestellt.

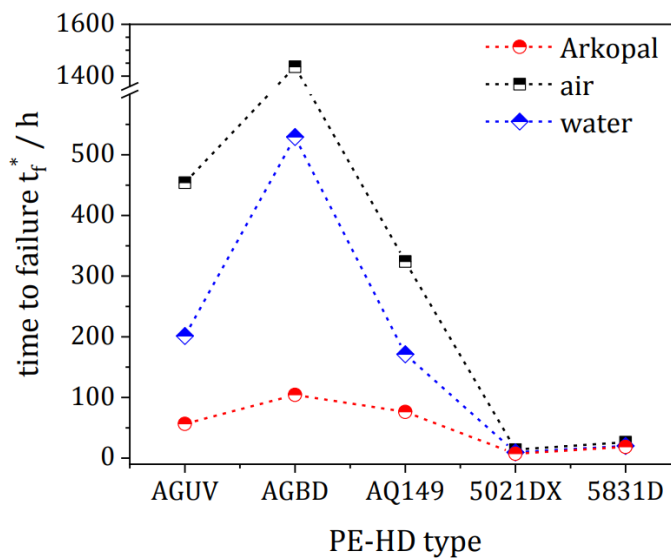


Abb. 2.11: Versagenszeiten im Full Notched Creep Test von verschiedenen HDPE-Typen, welche in Luft, Wasser und Akropal getestet wurden (Schilling 2019).

Der Test wurde dabei in Luft, Wasser und Akropal (ein aktives Medium, welches früher als Standard Medium für ESC-Tests verwendet wurde) durchgeführt. Dabei ist zu erkennen, dass Akropal die Versagenszeit von vier Materialien erheblich beschleunigt hat. Auch Wasser kann die Versagenszeit im Vergleich zu Luft vieler Materialien verkürzen. Die Beschleunigung des SCG durch eine Flüssigkeit beruht auf einer Verringerung der Grenzflächenspannung, die die Bildung zusätzlicher innerer Oberflächen während des Craze-Crack-Übergangs erheblich erleichtert (Schilling 2019).

Neben den bisher genannten Einflüssen, ist die Wechselwirkung zwischen Kunststoff und dem aktiven Medium ein weiterer Faktor der das Versagen durch ESC beschleunigen kann. Als Maß für die Neigung zum Versagen durch ESC, wird die Löslichkeit betrachtet. Unter der Löslichkeit versteht man, dass das physikalisch aktive Medium die Festkörpereigenschaften des Materials verändert. Dabei werden die zwischenmolekularen Bindungskräfte, entweder teilweise oder völlig überwunden. Die vollständige Überwindung dieser Kräfte führt zur Auflösung des Kunststoffes, einhergeht der Verlust der Festkörper Eigenschaften. Die Löslichkeit wird von der Struktur und chemischen Zusammensetzung des Kunststoffes, Einwirkungsbedingungen, Art des Mediums und die Größe und Art der wirkenden zwischenmolekularen Kräfte bestimmt. Bei einer steigenden Ähnlichkeit der Grundstruktur von Medium und Kunststoff, erhöht sich die Löslichkeit (Grellmann und Seidler 2011).

### **2.2.3 Prüfmethoden zur Ermittlung von ESC**

Typischerweise werden ESC-Mechanismen in unterschiedlichsten Zeitstandversuchen untersucht. Die wichtigsten und am häufigsten vorkommenden Vertreter sind der Zeitstandzugversuch nach DIN EN ISO 22088-2, das Biegestreifenverfahren nach DIN EN ISO 22088-3 und das Kugel- oder Stifteindruckverfahren nach DIN EN ISO 22088-4. Es wurde auch speziell für PE der BT nach ASTM-D 1693 entwickelt.

Allen Zeitstandversuchen ist gemein, dass ein Prüfkörper in einem aktiven Medium ausgelagert und über einer dafür vorgesehenen Apparatur mechanisch belastet wird. Dabei werden der Spannungs-/Dehnungsverlauf und die Zeit bis zum finalen Versagen ermittelt. Während beim Zeitstandzugversuch, wie in ÖNORM EN ISO 22088-2 beschrieben, die mechanische Belastung in Form einer Zugspannung angebracht wird, wird im Zuge des Biege-

streifenverfahrens, wie in ÖNORM EN ISO 22088-3 beschrieben, eine dünne Kunststoffplatte nach einem gegebenen Krümmungsradius gekrümmt, wobei häufig die Restfestigkeit oder die Restdehnung des Prüfkörpers bestimmt wird. Beim Kugel- oder Stifteindrückverfahren wie in ÖNORM EN ISO 22088-4 beschrieben, wird eine Kugel oder ein runder Stift in ein in den Prüfkörper eingebohrtes Loch hineingedrückt. Dadurch entsteht ein mehrachsiger Spannungszustand im Bereich der Bohrung. Der Prüfkörper wird wiederum in einem aktiven Medium ausgelagert und der Einfluss des eingedrückten Körpers wird durch Ermittlung der Restdehnung oder Restfestigkeit charakterisiert.

Ein weiterer Ansatz für das Testen von ESC ist das Verwenden von adaptierten bruchmechanischen Methoden, wobei noch zusätzlich die Rissausbreitung während des Versuchs ermittelt wird. Ziel ist es, bereits bekannte bruchmechanische Versuche mit einer Medienzelle zu kombinieren, um dadurch den Widerstand gegenüber Rissausbreitung unter Medieneinfluss zu ermitteln. Der in Abb. 2.12 dargestellte Prüfaufbau zeigt, wie dies in der Praxis verwirklicht wird. Für die Versuche werden häufig CT-Prüfkörper nach ASTM E399-17 verwendet, da dort die Rissausbreitung relativ einfach bestimmt werden kann. Bei diesem Versuch wird ein gekerbter CT-Prüfkörper in den Prüfaufbau eingespannt und mit einer gewissen Spannung, die abhängig vom Material unterschiedlich groß sein kann, belastet. Das Risswachstum kann mit verschiedenen Messsystemen (Infrarot, Wegmessung) oder mittels Kamerasystemen detektiert werden.

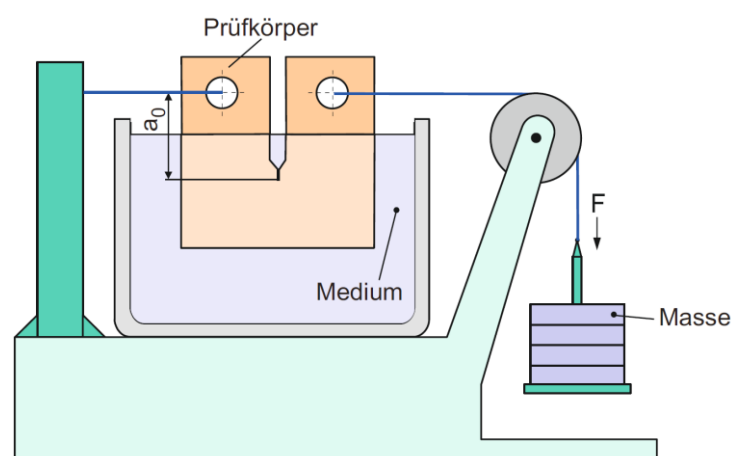


Abb. 2.12: Schematischer Prüfaufbau zur bruchmechanischen Prüfung der umgebungsgebundenen Spannungsrissbildung (Grellmann und Seidler 2011).

### **3 EXPERIMENTELLES**

In dieser Masterarbeit ist das experimentelle Kapitel in drei Teile gegliedert. Zu Beginn wird ein Überblick der verwendeten Werkstoffe gegeben. Danach folgt die Basischarakterisierung der Werkstoffe und am Schluss werden die bruchmechanischen Versuche und die ESC-Versuche beschrieben.

#### **3.1 Werkstoff**

Im Zuge dieser Arbeit wurden insgesamt acht verschiedene PE-Materialien untersucht. Diese unterscheiden sich in ihrer Dichte (HD und LD), den Neuwaren- bzw. Rezyklatgehalt, sowie der geeigneten Verarbeitungsart. Die dabei ausgewählten Verfahren sind das Blasformen (BM), das Spritzgießen (IM) und das Extrusionsbeschichten (EC). Beispielsweise sind IM Typen für gewöhnlich fließfähiger aufgrund kürzerer Ketten als BM Typen, welche eine deutlich höhere Viskosität des Schmelzestranges benötigen, damit ein Blasformen überhaupt möglich ist. Beim Extrusionsbeschichten werden dünne Kunststofffilme erzeugt, daher sind auch fließfähige Materialien mit sehr kurzen Ketten gefordert. Für die beiden Rezyklate gibt es keine genauere Angabe zur Verarbeitungstypen. Da diese allerdings aus Ballen von PE Flaschen aufbereitet wurden, kann man annehmen, dass es sich um BM Typen handelt. Mit Gewissheit kann man allerdings einen Unterschied in der erreichten Rezyklat Reinheit feststellen, denn das höher qualitative Rezyklat (gekennzeichnet mit HQ) wurde im Recycling-Prozess mit heißem Wasser und Lauge behandelt, während das Rezyklat mit geringerer Qualität (gekennzeichnet mit LQ) nur mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Zusätzlich wurde für das HQ Material ein weiterer Sortierprozess unternommen, bei dem die Kappen, welche oftmals aus PP bestehen, von den Flaschen getrennt wurden. Dadurch sollte der Einfluss polymerer Verunreinigungen auf das HQ Rezyklat deutlich gesenkt werden. In der folgenden Tabelle 3.1 ist ein Überblick der geprüften Materialien gegeben.

Tabelle 3.1: Übersicht der verwendeten Materialien.

Materialname	Kunststoff	Neuware	Rezyklat	Verarbeitungstyp
HDv1_BM	HDPE	100 %	0 %	Blasformen (BM)
HDv2_BM	HDPE	100 %	0 %	Blasformen (BM)
HDv3_IM	HDPE	100 %	0 %	Spritzgießen (IM)
HDv4_IM	HDPE	100 %	0 %	Spritzgießen (IM)
LDv1_IM	LDPE	100 %	0 %	Spritzgießen (IM)
LDv2_EC	LDPE	100 %	0 %	Extrusionsbeschichten (EC)
PEr1_HQ	HDPE	0 %	100 %	keine Angabe
PEr2_LQ	HDPE	0 %	100 %	keine Angabe

## 3.2 Basischarakterisierung

Dieser Abschnitt gibt eine kurze Einführung in die angewandten Prüfmethode, um einen Gesamteindruck vom allgemeinen Materialverhalten der verschiedenen Typen zu gewinnen. Im Einzelnen wurden vier Standardprüfmethode durchgeführt – Messungen der Dichte, der Schmelzflussrate (*MFR*), der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) und Drei-Punkt Biegeversuche.

### 3.2.1 Dichte

Die Dichte ( $\rho_i$ ) wurde mittels Eintauchverfahren nach ÖNORM EN ISO 1183-1 mit einer Mettler Toledo XS205 DualRange Waage (Mettler-Toledo GmbH, Greifensee, Schweiz) bestimmt. Die Messungen wurden an fünf verschiedenen Probekörpern mit einer Masse von 1-2 g, welche von Zugprüfstäben entnommen wurden, bei 23 °C durchgeführt. Die Dichte wurde mit Gleichung (3.1) berechnet und der Index  $i$  steht für eine beliebige Probe (ÖNORM EN ISO 1183-1):

$$\rho_i = \frac{m_{\text{Luft}, i} \cdot \rho_{\text{Wasser}(T)}}{m_{\text{Luft}, i} - m_{\text{Wasser}, i}} \quad (3.1)$$



Dabei ist

$\rho_i$	Dichte der Probe in $\text{kg}/\text{m}^3$ ;
$m_{\text{Luft}, i}$	Masse der Probe $i$ gemessen an der Luft in kg;
$\rho_{\text{Wasser}(T)}$	Dichte von destilliertem Wasser bei Raumtemperatur $997 \text{ kg}/\text{m}^3$ ;
$m_{\text{Wasser}, i}$	Masse der Probe $i$ in destilliertem Wasser in kg.

### 3.2.2 Schmelzfließrate

Im Zuge dieser Arbeit wurden die *MFR*-Messungen nach ÖNORM EN ISO 1133-1 mit einer MFI ITW (Instron CEAST, Pianezza, Italien) bestimmt. Die Messungen wurden bei  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $2,16 \text{ kg}$  durchgeführt und als Proben diente das Granulat der Materialien. Es wurde eine Düse mit einem Durchmesser von  $2,095 \text{ mm}$  und Länge  $8,00 \text{ mm}$  verwendet. Insgesamt wurden zehn Schmelzestränge abgeschlagen und anschließend mit einer Mettler Toledo XS205 DualRange Waage (Mettler-Toledo GmbH, Greifensee, Schweiz) gewogen. Der *MFR*, angegeben in  $\text{g}/10\text{min}$  wird nach Gleichung (3.2) berechnet (ÖNORM EN ISO 1133-1):

$$MFR(T, m_{\text{nom}}) = \frac{600 \cdot m}{t} \quad (3.2)$$

Dabei ist

$T$	Prüftemperatur in $^\circ\text{C}$ ;
$m_{\text{nom}}$	Masse der Nennlast in kg;
$m$	Masse der Schmelzestränge in g;
$t$	Zeitintervall für das Abschneiden in s.

### 3.2.3 Dynamische Differenzkalorimetrie

Um Materialien zu charakterisieren und zu vergleichen und um Vorhersagen über thermische Eigenschaften zu treffen, wurden DSC-Messungen auf einer DSC 4000 (Perkin Elmer, Rodgau, Deutschland) durchgeführt. Es wurden  $10 \pm 0,5 \text{ mg}$  Probenmenge von Zugprüfstäben angussnah entnommen und mit Hilfe einer Mettler Toledo XS205 DualRange Waage (Mettler-Toledo GmbH, Greifensee, Schweiz) gewogen. Die Maschine wurde auf  $10 \text{ K}/\text{min}$

Wärmestrommenge mit Indium kalibriert, da dieses Element einen klar definierten Schmelzpeak besitzt. Es wurden zwei Aufheizvorgänge bei einer Aufheizrate von 10 K/min durchgeführt. Der erste Aufheizvorgang diente zur Eliminierung der thermischen Vorgeschichte des Materials und der Zweite wurde für die Auswertung der Daten herangezogen. Insgesamt wurden je Material drei Messungen mit Stickstoff als Spülgas und einer Durchflussmenge von 50 ml/min durchgeführt. Die Auswertung für die Enthalpie  $\Delta H$  in J/g und die Schmelztemperatur  $T_m$  in °C wurde wie in Ehrenstein et al. 2003 beschrieben, angewendet. Für die Ermittlung der Kristallinität  $X_c$  wurde Gleichung (3.3) verwendet.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (3.3)$$

Dabei ist

$X_c$	Kristallinität des Materials in Prozent;
$\Delta H_m$	Schmelzenthalpie des gemessenen Materials in J/g;
$\Delta H_m^0$	Schmelzenthalpie eines theoretisch zu 100 % kristallinen PE ergibt 293 J/g (Ehrenstein et al. 2003).

### 3.2.4 Drei-Punkt Biegeversuch

Die Drei-Punkt Biegeversuche dienen zur Ermittlung der Biegeeigenschaften wie Biegemodul und Biegefestigkeit. Der Biegemodul gibt an, wie gut ein Material gegen Biegebelastungen widerstehen kann und die Biegefestigkeit gibt die maximale Belastung an, bevor das Material bricht (Grellmann und Seidler 2011). Die Versuche wurden laut ÖNORM EN ISO 178 auf einer Zwick Z010 (ZwickRoell GmbH & Co. KG, Ulm, Deutschland) mit Drei-Punkt Biegeaufbau durchgeführt. Als Prüfkörper wurden spritzgegossene Vielzweckprüfkörper vom Typ 1A verwendet. Es wurden insgesamt bei 23 °C, 50 °C und 80 °C jeweils fünf Prüfkörper getestet und ausgewertet. Die Auswertung des Biegemoduls erfolgte laut Norm mittels dazugehöriger Software Testexpert III (ZwickRoell GmbH & Co. KG, Ulm, Deutschland). Zur Berechnung der Biegespannung wurde die Gleichung (3.4) angewendet (ÖNORM EN ISO 178):

$$\sigma_{fc} = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (3.4)$$

Dabei ist

$\sigma_{fc}$	Biegespannung bei konventioneller Durchbiegung in MPa;
$F$	Aufgebrachte Last in N;
$L$	Auflagerabstand in mm;
$b$	Breite des Probekörpers in mm;
$h$	Dicke des Probekörpers in mm.

Die Biegedehnung wurde nach Gleichung (3.5) bestimmt:

$$\varepsilon_f = \frac{6 \cdot s \cdot h}{L^2} \quad (3.5)$$

Dabei ist

$\varepsilon_f$	Biegedehnung in dimensionslos;
$s$	Durchbiegung in mm;
$L$	Auflagerabstand in mm;
$h$	Dicke des Probekörpers in mm.

Für die Bestimmung des Biegemoduls wurden die Durchbiegungen  $s_1$  und  $s_2$ , die den Vorgabewerten der Biegedehnung  $\varepsilon_{f1}=0,0005$  und  $\varepsilon_{f2}=0,0025$  entsprechen, mittels Gleichung (3.6) bestimmt:

$$s_i = \frac{\varepsilon_f \cdot L^2}{6 \cdot h} \quad (3.6)$$

Dabei ist

$s_i$	Durchbiegung in mm;
$\varepsilon_f$	oben dargestellte Biegedehnung $\varepsilon_{f1}$ und $\varepsilon_{f2}$ als dimensionslos;
$L$	Auflagerabstand in mm;
$h$	Dicke des Probekörpers in mm.

Der Biegemodul wurde schlussendlich mittels Gleichung (3.7) berechnet:

$$E_f = \frac{\sigma_{fc2} - \sigma_{fc1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \quad (3.7)$$

Dabei ist

- $E_f$             Biegemodul in MPa;  
 $\sigma_{fc1}$         Biegespannung in MPa, gemessen bei der Durchbiegung  $s_1$ ;  
 $\sigma_{fc2}$         Biegespannung in MPa, gemessen bei der Durchbiegung  $s_2$ .

### 3.3 Charakterisierung von langsamen Risswachstum und umgebungsbedingter Spannungsrisbildung

Im zweiten Experimentellen Teil, wird zuerst der Versuch zur Ermittlung der Risskinetik mittels LEBM vorgestellt – CT-Test. Anschließend werden die Versuche zur Ermittlung der ESC-Beständigkeit erläutert – der BT und BPT.

#### 3.3.1 Statischer Kompakt- Zugversuch

Zur Ermittlung der Risskinetik eines Materials wurden statische CT-Versuche auf einem Kriechprüfstand (Mechatronikwerkstätte Peter Moharitsch, Leoben, Österreich) mit integrierter Temperierkammer Mytron (Mytron Bio- und Solartechnik GmbH, Heilbad Heiligenstadt, Deutschland) durchgeführt. Es wurden CT-Prüfkörper, wie in Abb. 3.1 dargestellt, verwendet. Die Prüfkörper wurden aus gepressten Platten gefertigt und der Anfangsris wurde mit einer Industrieklinge in das Material gekerbt. Um die Prüfzeiten zu verringern wurden die Versuche bei 80 °C und verschiedenen Lasten durchgeführt. Zur Ermittlung der Risslänge wurden fotografische Aufnahmen des Rissfortschrittes gemacht, welche mit Hilfe des Bildbearbeitungs- und Bildverarbeitungsprogramms ImageJ (nationales Gesundheitsinstitut, Maryland, USA) ausgewertet wurden. Für die Auswertung der Daten, wurden Ausreißer anhand subjektiver Beurteilung ausgeblendet. Zumeist kam es im Übergang von Bereich I (Rissinitiation) auf Bereich II (stabiles Risswachstum) zu einem Überschwingen der Kurve, wodurch eine saubere Auswertung der linearen Paris-Erdogan Regression erschwert wurde. Des Weiteren wurden Punkte am Ende des stabilen Risswachstums (Übergang Bereich II auf III) ausgegrenzt, wo anhand der Bruchfläche (deutliche Änderung des

Bruchbildes in einen duktilen Restbruch) erkennbar wird, dass Konzepte der LEBM an Gültigkeit verlieren.

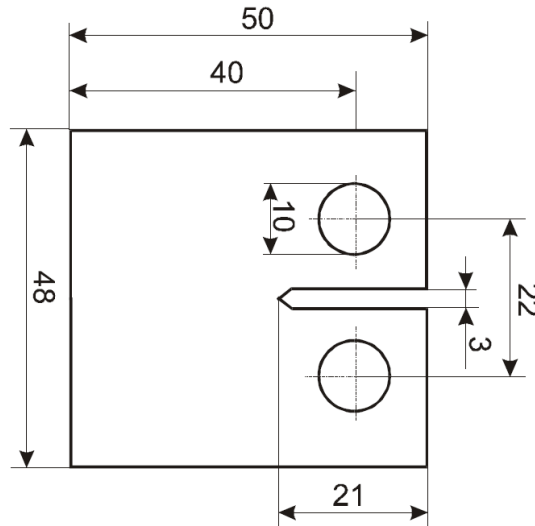


Abb. 3.1: CT- Prüfkörper und Prüfkörperabmessungen in mm für den statischen Kompakt-Zugversuch (Pinter 1999).

Der Spannungsintensitätsfaktors wurde nach Gleichung (3.8) berechnet (Anderson 2005).

$$K_I = \frac{F}{B \cdot \sqrt{W}} \cdot f\left(\frac{a}{W}\right) \quad (3.8)$$

Dabei ist

$K_I$	Spannungsintensitätsfaktor in $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ;
$F$	Angelegte Kraft in N;
$B$	Breite der Probe in mm;
$W$	Länge der Probe in mm;
$a$	Risslänge in mm;
$f\left(\frac{a}{W}\right)$	Geometriefaktor.

Der Geometriefaktor wurde aus Gleichung (3.9) bestimmt (Frick und Stern 2011).

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{2 + \frac{a}{W}}{\left(1 - \frac{a}{W}\right)^{\frac{3}{2}}} \cdot \left[ \begin{array}{l} 0,886 + 4,64 \cdot \frac{a}{W} - 13,32 \cdot \left(\frac{a}{W}\right)^2 + \\ 14,72 \cdot \left(\frac{a}{W}\right)^3 - 5,6 \cdot \left(\frac{a}{W}\right)^4 \end{array} \right] \quad (3.9)$$

### 3.3.2 Bell-Test

Der Bell-Test etablierte sich als Standardprüfverfahren für die Ermittlung von ESC bei PE und wird von der Industrie häufig zur ESC-Klassifizierung verwendet. Bei diesem Test wird von einer Anfangsdehnung ausgegangen, jedoch verringert sich die anfängliche Spannung durch Relaxation (Grellmann und Seidler 2011). Bei dem in der Norm ASTM D 1693-01 standardisierten Test werden zehn mittig längs gekerbte Prüfkörper in einer U-Schiene um 180° gebogen und eingespannt. Wie in Abb. 3.2 dargestellt, werden die gebogenen Prüfkörper samt Schiene in ein Reagenzglas, gefüllt mit dem Prüfmedium, eingetaucht. Die Prüfkörper wurden aus gepressten 2 mm Platten hergestellt.

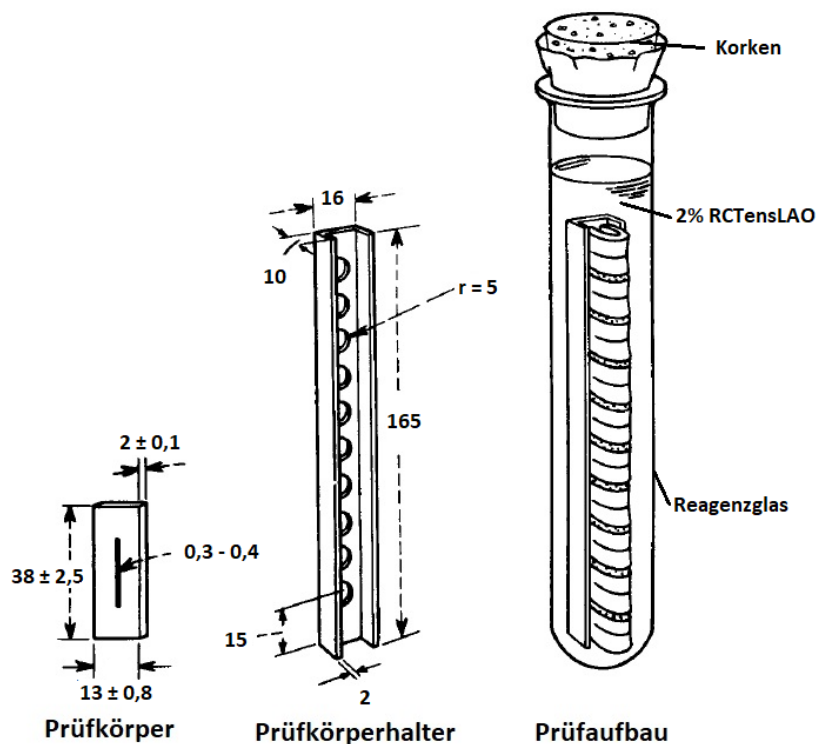


Abb. 3.2: Darstellung von Prüfkörper, Prüfkörperhalter und Prüfaufbau inklusive Dimensionen in mm für den Bell-Test (ASTM D 1693-01).

Als Prüfmedium wurde eine Lauramin-Oxid Lösung aus destilliertem Wasser und 2 % Lauramin-Oxid (Handelsname RC-Tens LAO) verwendet. Gemessen wird die Versagenszeit, bei der die einzelnen Prüfkörper Risse aufweisen. Der Wert  $F_0$  kennzeichnet die Zeit, bei der der erste Prüfkörper versagt,  $F_{50}$  bei der 50 % versagen und  $F_{100}$  bei der alle Prüfkörper im Reagenzglas versagen. Insgesamt wurde pro Reagenzglas zehn Prüfkörper ausgelagert. Der

Versuch wurde für alle acht Materialien bei den Temperaturen 50°C und 80°C durchgeführt. Die Temperierung der Prüfaufbauten erfolgte in einem Heißluftofen Memmert SF110 (Memmert GmbH & Co. KG., Schwabach, Deutschland).

### 3.3.3 Buckled Plate Test

Der Buckled Plate Test wurde vor über 30 Jahren vom Mechanik Institut der Universität Massachusetts entwickelt und in der Studie von Chang und Donovan 1989 veröffentlicht. Dieser Test ist ein bruchmechanischer Test, bei dem durch zusätzliche Medien- und Temperatureinflüsse beschleunigtes ESC an PE charakterisiert werden kann. Die Besonderheit dieses Tests ergibt sich durch die gleichbleibende risstreibende Kraft  $G$ , welche unabhängig von der Risslänge  $a$  ist. Bei diesem Test werden rechteckige Prüfkörper, in der Mitte mit einer Industrieklinge gekerbt und in eine Vorrichtung eingespannt. Die eingespannten Prüfkörper werden anschließend in ein temperiertes Prüfmedium ausgelagert und der Rissfortschritt wird dabei dokumentiert. Die Größe der Prüfkörper, die Kerbtiefe sowie die Einspannweite können dabei variiert werden, um verschieden große risstreibende Kräfte zu generieren. Für die durchgeführten Versuche wurden die Prüfkörpergeometrie mit 80x40 mm und die Kerbtiefe mit 5 mm konstant gehalten. Hingegen wurden die Einspannweite von 60-70 mm und die Dicke der Prüfkörper von 2-3 mm variiert. In folgender Abb. 3.3 werden Prüfkörper und Einspannsituation dargestellt. Die in Abb. 3.3 vorkommenden Variablen werden in Tabelle 3.2 genauer beschrieben.

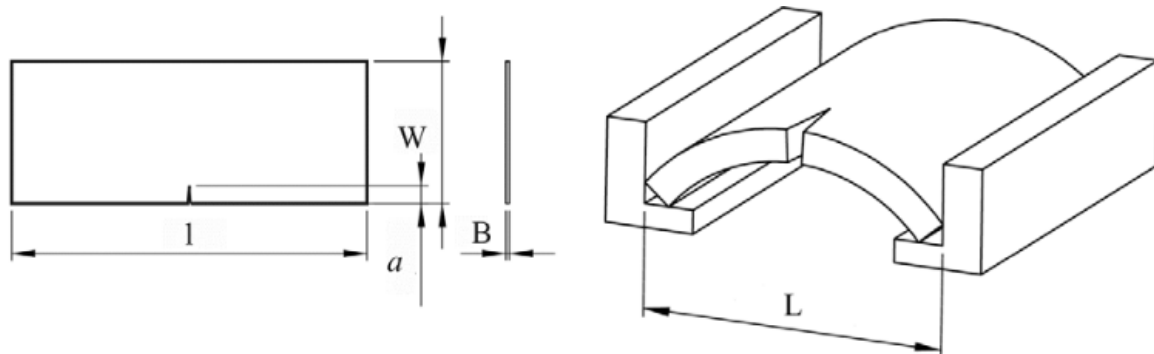


Abb. 3.3: Darstellung der Prüfkörpergeometrie und des Prüfaufbaues. Links ist der Prüfkörper mit mittiger Kerbe abgebildet. Rechte Darstellung zeigt den eingespannten gebogenen Prüfkörper (Andena et al. 2013).

Tabelle 3.2: Größen für die in Abb. 3.3 gezeigten Variablen in mm.

BPT	$l$ (mm)	$W$ (mm)	$B$ (mm)	$a$ (mm)	$L$ (mm)
Dimensionen	80	40	2-3	5	60-70

Für die Durchführung der Versuche wurde eigens eine Prüfvorrichtung samt Prüfbecken gefertigt (siehe Abb. 3.4). Die Einspannungen wurden aus Aluminiumprofilen hergestellt. Für das Prüfbecken wurde ein 60 l fassendes Aquarium mit einer medienbeständigen PE-Platte als Deckel verwendet. Die Temperierung erfolgte mit einem Temperiergerät Lauda C6 CS (LAUDA DR. R. WOBSE GMBH & CO. KG, Lauda-Königshofen, Deutschland) und die Wärmeübertragung erfolgte im Prüfbecken über eine Kupferspirale. So konnte ein Austausch zwischen Medium und Wasser bei der Temperierung vermieden werden. Die Versuche wurden für alle acht Materialien bei 50 °C und 80 °C im Prüfmedium 2 % RC-Tens LAO durchgeführt.



Abb. 3.4: Darstellung des Prüfaufbaues für den Buckled Plate Test.

Der Rissfortschritt wurde mit Hilfe einer Canon Spiegelreflexkamera (Canon, Tokio, Japan) dokumentiert und die Risslänge wurde mit dem Bildbearbeitungs- und Bildverarbeitungsprogramm ImageJ (nationales Gesundheitsinstitut, Maryland, USA) vermessen. Die Energiefreisetzungsrates wurde, wie in Chang und Donovan 1989 beschrieben, mit Gleichung (3.10) berechnet:

$$G = \frac{\pi^2 \cdot E \cdot B^2}{12 \cdot l^2} \cdot (l - L) \quad (3.10)$$



Dabei ist

- G*           Energiefreisetzungsrate in  $\text{J}/\text{m}^2$ ;
- E*           E-Modul aus Drei-Punkt Biegeversuch in  $\text{N}/\text{mm}^2$ ;
- B*           Dicke des Prüfkörpers in m;
- l*           Länge des Prüfkörpers in m;
- L*           Einspannlänge in m.

## 4 ERGEBNISSE

Dieses Kapitel ist in drei Teile aufgeteilt. Zuerst werden die Ergebnisse der Basischarakterisierung dargestellt und ein Überblick über grundlegende mechanische und thermische Eigenschaften gegeben. Im zweiten Kapitel werden Resultate der SCG und ESC Messungen diskutiert. Dabei wird gezeigt, wie stark sich die getesteten Materialien in Bezug auf Medienempfindlichkeit und Risskinetik in den ausgewählten Prüfmethoden unterscheiden. Im dritten Kapitel erfolgt der Vergleich der Risskinetik zwischen SCG und ESC anhand des CT-Versuches und des BPT.

### 4.1 Basischarakterisierung

Die Durchführung der Basischarakterisierung erfolgte, um eine detaillierte Charakterisierung der einzelnen Materialien zu ermöglichen. Diese Versuche bilden die Grundlage für die anschließende Charakterisierung von SCG und ESC. Sie tragen dazu bei, ein besseres Verständnis der bruchmechanischen und ESC-Eigenschaften zu entwickeln.

#### 4.1.1 Dichte

In nachfolgender Abb. 4.1 wird die Dichte  $\rho$  in  $\text{kg/m}^3$  der acht Materialien dargestellt. Die vier HDPE-Typen besitzen eine ähnliche  $\rho$  mit rund  $952 \text{ kg/m}^3$ . Bei den LDPE-Typen liegt  $\rho$  mit rund  $915 \text{ kg/m}^3$  deutlich darunter und bei den Rezyklaten mit rund  $964 \text{ kg/m}^3$  etwas über den HDPEs. Die niedrigere Dichte von LDPE ist auf stärker verzweigte Molekülketten zurückzuführen. Die Ketten können sich aufgrund dieser Verzweigungen weniger eng aneinanderlegen als bei unverzweigten Molekülketten, wodurch es zu Beeinträchtigungen im Kristallisationsverhalten und dadurch zu einer Dichteabnahme und geringerem Kristallinitätsgrad kommt (Domininghaus und Elsner 2012). Bei den Rezyklaten hingegen kann die Zunahme der Dichte auf darin enthaltene Füllstoffe mit einer höheren Dichte als PE zurückzuführen sein (Kutz 2017). Um dies genauer quantifizieren zu können, könnte eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt werden, mit der der Anteil an anorganischen Füllstoffen zusätzlich bestimmt werden kann.

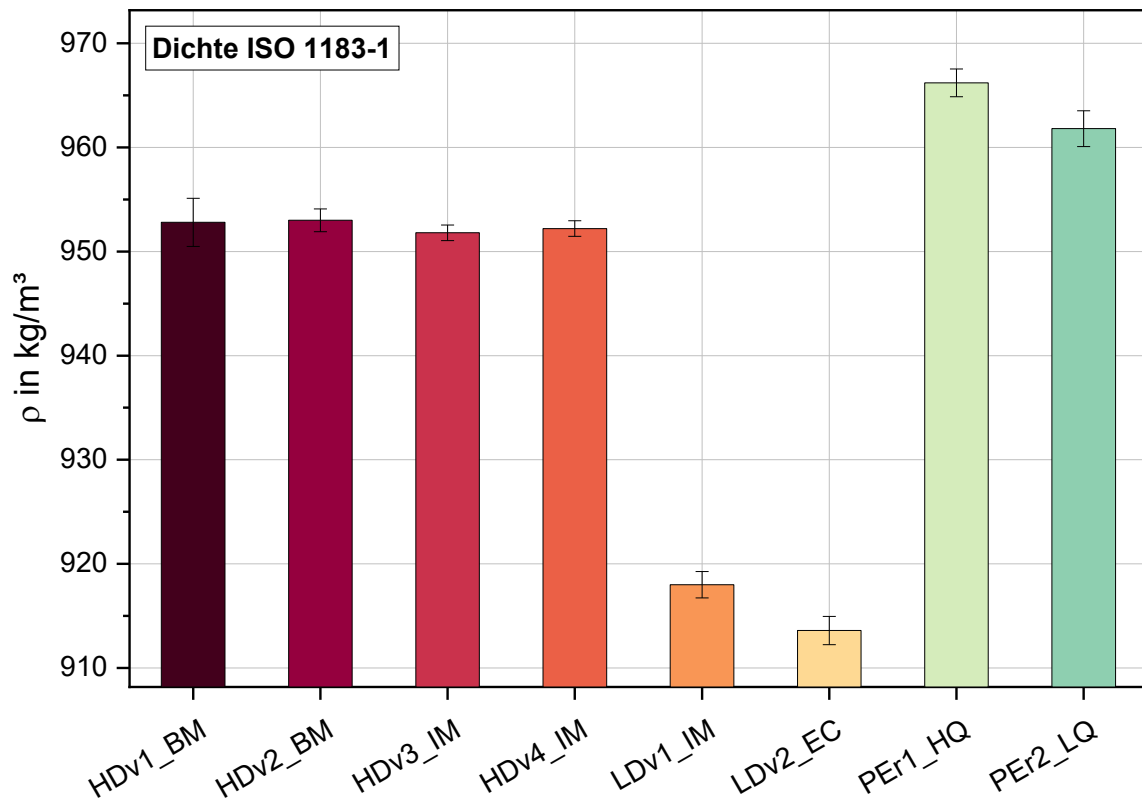


Abb. 4.1: Dichte der untersuchten Materialien.

#### 4.1.2 Schmelzfließrate

Die Schmelzfließrate stellt nur einen Punkt der Viskositätskurve eines Materials dar und kann nicht die gesamte Rheologie abbilden. Sie eignet sich jedoch für die schnelle Klassifizierung der einzelnen PE-Typen in Hinblick auf deren Fließverhalten. In Abb. 4.2 sind die einzelnen *MFR* der verschiedenen Materialien dargestellt. Die beiden Blasform-Typen HDv1\_BM und HDv2\_BM weisen gemeinsam mit den beiden Rezyklaten PER1\_HQ und PER2\_LQ mit 0,3 g/10min den niedrigsten *MFR* auf. Dies bestätigt die Auskunft des Rezyklatlieferanten über die Abfallquelle (sog. „Feedstock“), nämlich „post-consumer“ Trinkflaschen. Der niedrige *MFR* deutet auf ein höher viskoses Fließverhalten hin, dass vor allem bei PE mit längeren Kettenlängen auftritt (Domininghaus und Elsner 2012). Die höhere Viskosität wird vor allem beim BM gewollt, da es ansonsten zu einem Abriss der Schmelzstränge kommt (Baur et al. 2013). Bei den Spritzguss-Typen ist der *MFR* von HDv3\_IM mit 1,6 g/10min mehr als doppelt so hoch wie der *MFR* von HDv4\_IM mit 0,7 g/10min. Spritzguss-Typen besitzen generell niedrigere Viskositäten, da es bei der Verarbeitung sonst zu

kritischen Drücken für Werkzeug und Maschine kommen würde (Kutz 2017). Den höchsten MFR weist das LDv2\_EC mit 14,2 g/10min auf.

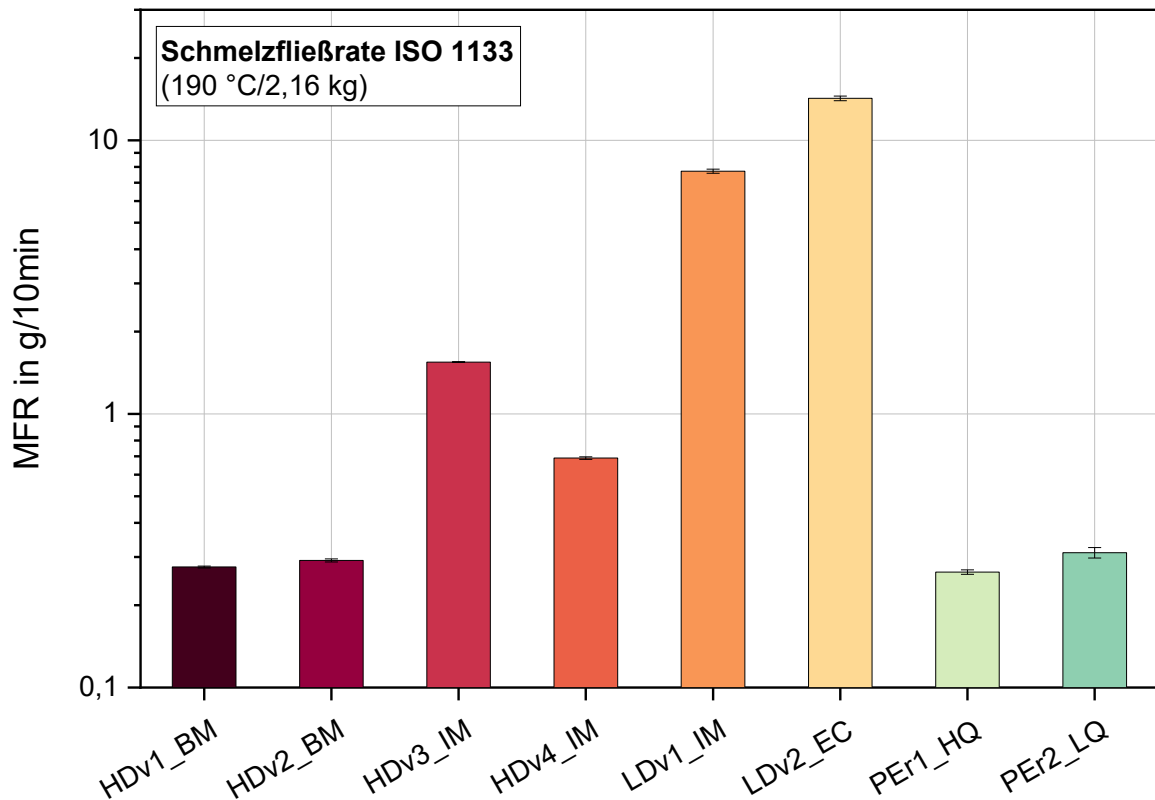


Abb. 4.2: Schmelzfließrate der untersuchten Materialien.

#### 4.1.3 Dynamische Differenzkalorimetrie

Mit Hilfe der DSC wurden die Schmelzpunkte  $T_m$  und die Kristallinitäten  $X_c$  der einzelnen Materialien anhand der zweiten Aufheizkurve bestimmt. Zuerst werden die Aufheizkurven des zweiten Aufheizens der untersuchten Materialien in Abb. 4.3 dargestellt. Die einzelnen Peaks in den Kurven, kennzeichnen die Schmelzpunkte der verschiedenen Materialien. Bei der Aufheizkurve des Rezyklates PER2\_LQ ist neben dem üblichen Schmelzpeak von PE bei 134 °C ein weiterer kleiner Peak bei 165 °C zu erkennen. Dieser deutet auf das Vorkommen von PP-Verunreinigungen im Rezyklat hin. Dies bestätigt die Aussage des Herstellers, dass bei der Sortierung die PP Kappen der Flaschen nicht extra aussortiert wurden. Dieser Peak ist bei PER1\_HQ nicht zu erkennen, was auf eine sehr gute Aussortierung der PP Kappen hinweist.

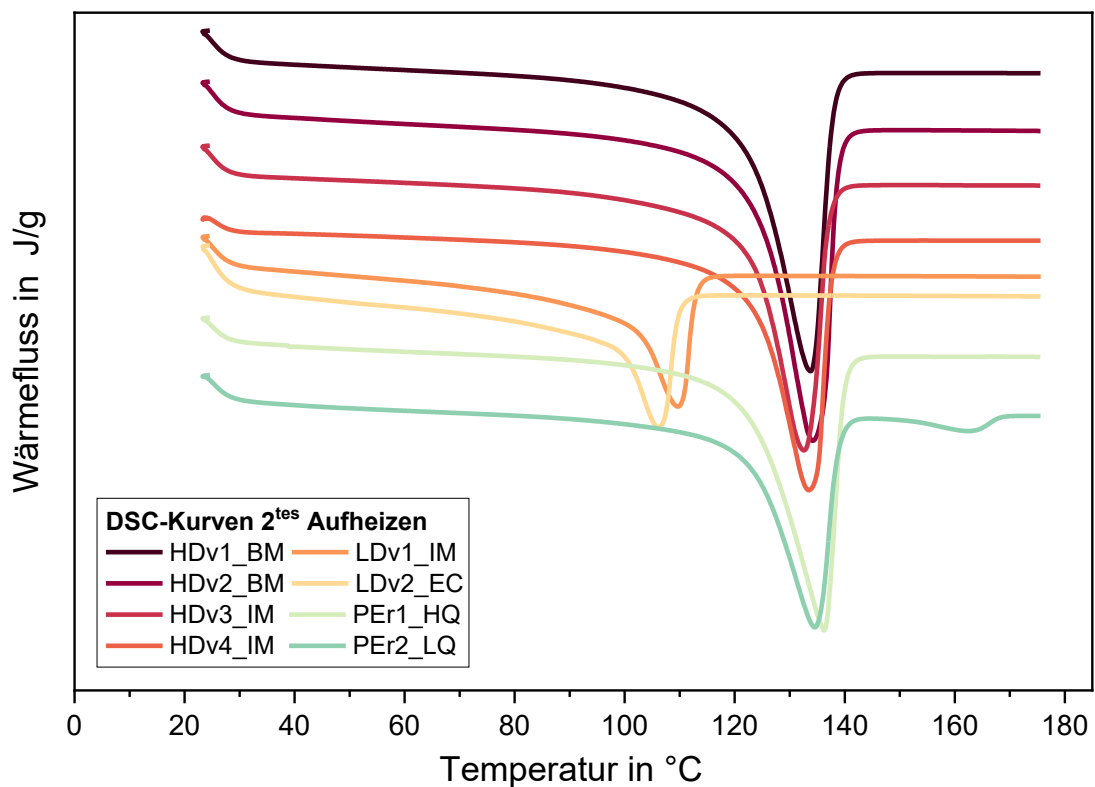


Abb. 4.3: Normalisierter Wärmefluss über der Temperatur des zweiten Aufheizvorganges der untersuchten Materialien.

Wie in Abb. 4.4 dargestellt, liegen die Schmelztemperaturen der HDPEs und der Rezyklate bei rund 134 °C. Die gemessenen Werte für HDPE liegen im Bereich zwischen 120-135 °C und stimmen mit der Literatur Ehrenstein et al. 2003 überein. Bei den beiden Rezyklaten ist aufgrund der gleichen Schmelztemperatur im Vergleich zu den HDPEs davon auszugehen, dass diese aus vorwiegend HDPE recycelt wurden, womit auch eine Übereinstimmung mit Dichte und *MFR* Resultate vorherrscht. Die Schmelztemperaturen der LDPEs liegen mit 106 °C und 109 °C weit unter jenen der HDPEs, stimmen jedoch mit der Literatur Ehrenstein et al. 2003 überein. Diese gibt eine Schmelztemperatur zwischen 105-120 °C für LDPEs vor.

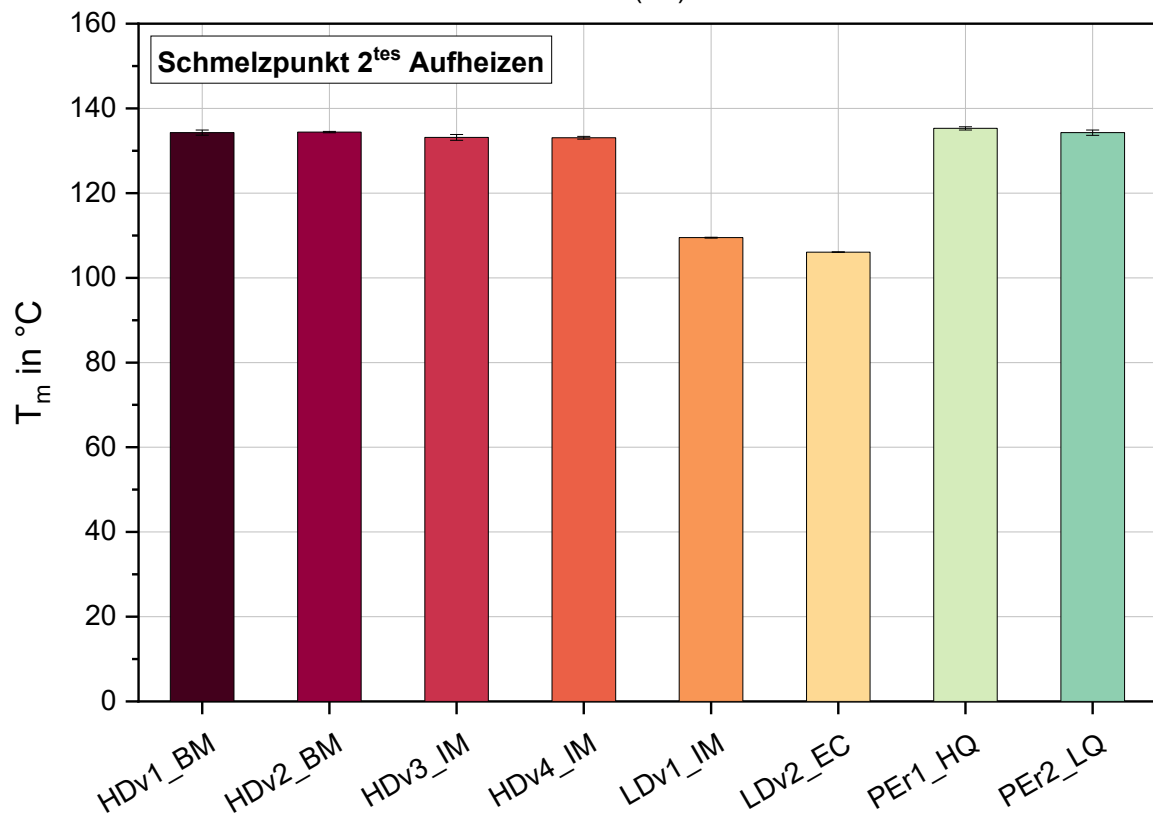


Abb. 4.4: Schmelzpunkte der untersuchten Materialien. Bestimmt mittels DSC beim zweiten Aufheizen.

Bei den Kristallinitätsgraden, wie in Abb. 4.5 dargestellt, sind deutliche Unterschiede zwischen den Materialien erkennbar. Die höchste Kristallinität besitzen die beiden Blasform-Typen mit über 70 %. Darunter liegen die beiden HDPE-Spritzguss-Typen und das Rezyklat PEr1\_HQ mit rund 65 %. PEr2\_LQ besitzt eine Kristallinität von 49 %, liegt rund 20 % unter PEr1\_HQ und kristallisiert somit schlechter. Der Hersteller gibt an, dass PEr2\_LQ eine niedrigere Qualität bei Sortierung und Aufbereitung besitzt. Es beinhaltet somit mehr Fremdbestandteile in Form von Polymeren (z.B. PP Anteile durch Flaschenkappen) und diversen nicht-polymeren Verunreinigungen (Messiha et al. 2023), welche die Kristallisation hemmen können (Kaiser 2011). Den niedrigsten Kristallinitätsgrad besitzen die beiden LDPE-Typen mit jeweils 35 %. Wie schon bei den Ergebnissen der Dichte ersichtlich, haben LDPEs stärker verzweigte Hauptketten. Diese Verzweigungen verhindern ein enges Aneinanderlegen der Hauptketten des Polymers signifikant (Domininghaus und Elsner 2012).

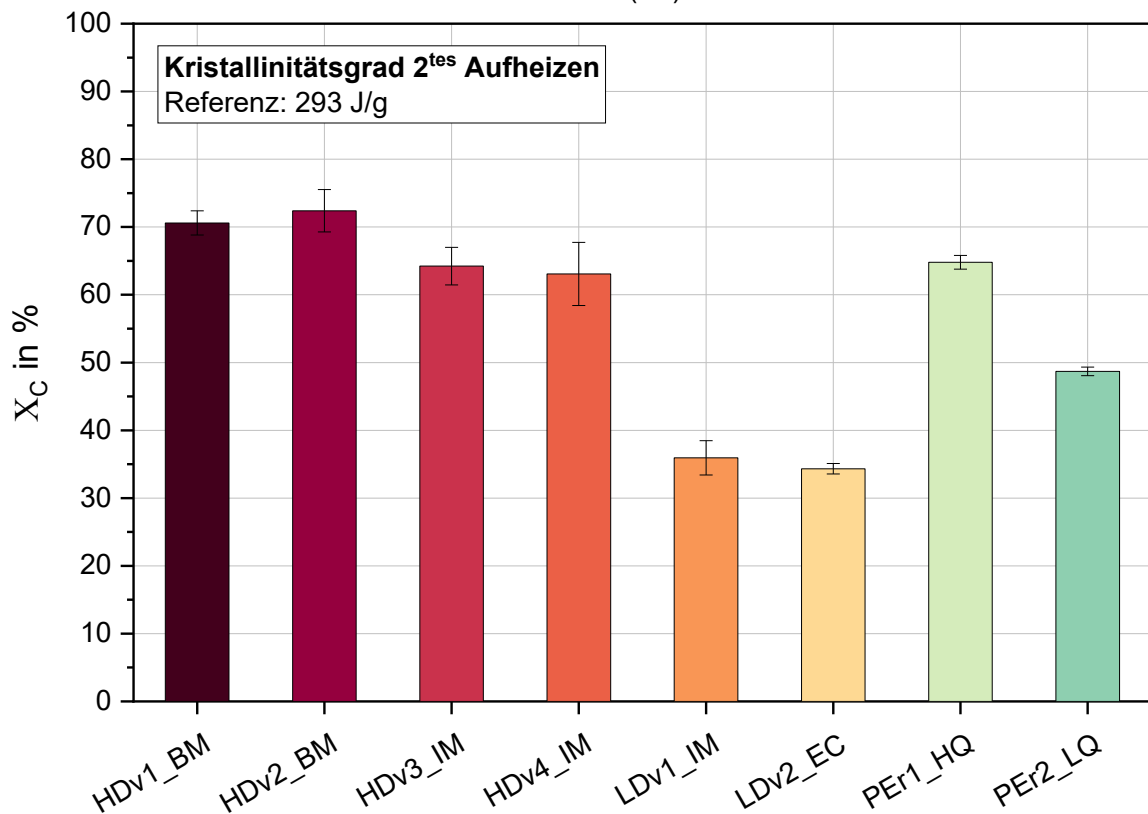


Abb. 4.5: Kristallinitätsgrad der untersuchten Materialien. Bestimmt mittels DSC beim zweiten Aufheizen.

#### 4.1.4 Drei-Punkt Biegung

Anhand der Drei-Punkt Biegeversuche wurden die Biegespannung  $\sigma_{fc}$  und das Biegemodul  $E_f$  bei drei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt. In Abb. 4.6 werden die Biegeverläufe der untersuchten Materialien bei den drei unterschiedlichen Prüftemperaturen 23 °C, 50 °C und 80 °C gezeigt. Anhand der Biegelinie ist festzustellen, dass die Biegeeigenschaften mit einer Erhöhung der Prüftemperatur stark sinken. Zur besseren Veranschaulichung ist in Abb. 4.7 der Verlauf der Biegespannung dargestellt. Dabei ist eine enorme Abnahme der Biegespannung mit erhöhter Prüftemperatur bei allen Materialien zu erkennen. Bei Raumtemperatur weist HDv2\_BM mit 26 MPa die höchste Biegefestigkeit auf, knapp darunter liegt HDv1\_BM mit 25 MPa. Beide Rezyklate liegen mit rund 23 MPa Biegespannung sogar über den beiden Spritzguss-Typen HDv3\_IM mit 21 MPa und HDv4\_IM mit 20 MPa. Die niedrigste Biegespannung weisen die beiden LDPE mit rund 5 MPa auf. Diese Trends setzen sich bei den Temperaturen 50 °C und 80 °C fort.

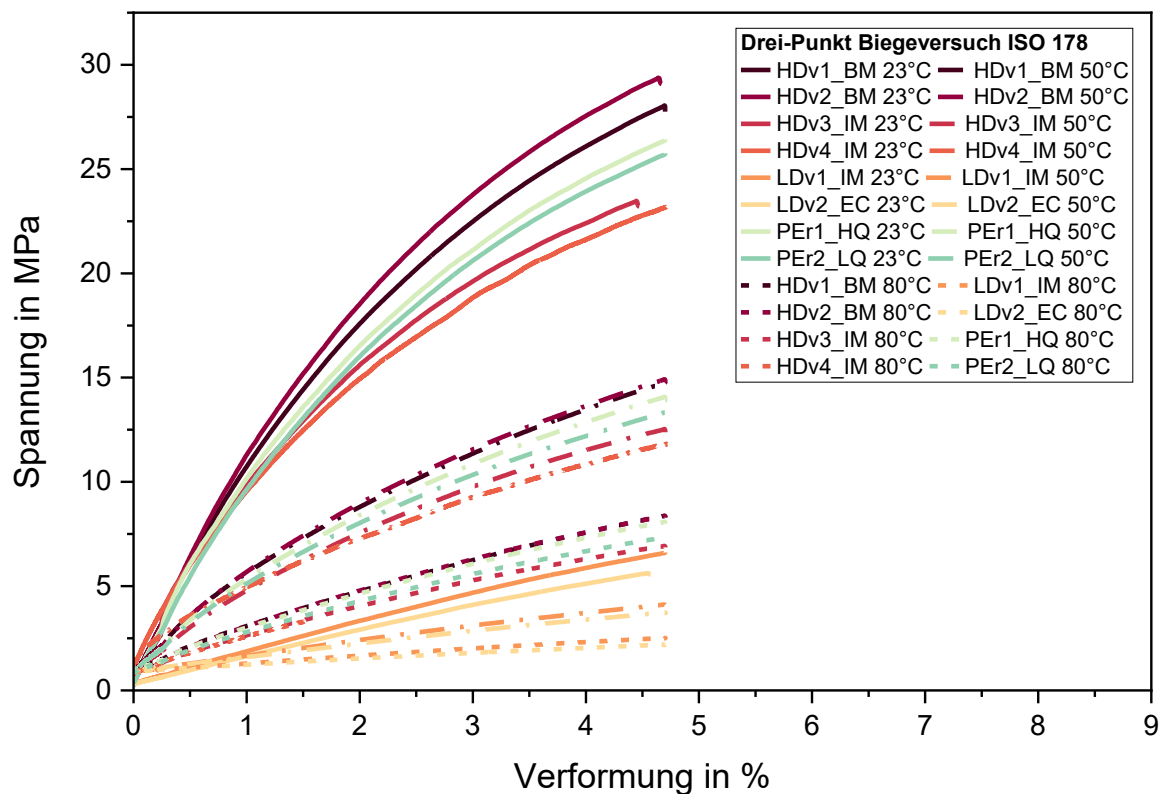


Abb. 4.6: Biegeverläufe der untersuchten Materialien bei den drei unterschiedlichen Prüftemperaturen 23 °C, 50 °C und 80 °C.

Generell reduziert sich die Biegespannung etwa um die Hälfte beim Anstieg der Prüftemperatur von 23 °C auf 50 °C und von 50 °C auf 80 °C. In der nächsten Abb. 4.8 werden die Ergebnisse für die Biegemodule dargestellt. Der Verlauf des Biegemoduls folgt demselben Trend, wie schon zuvor bei der Biegespannung. Das Material HDv2\_BM weist mit 1120 MPa das höchste Biegemodul auf. Mit 1097 MPa liegt HDv1\_BM nur knapp darunter. Zu bemerken ist das die Biegespannung von HDv3\_IM höher als jene von HDv4\_IM ist, jedoch ist das Biegemodul von HDv4\_IM wesentlich höher mit 1050 MPa. Bei den Rezyklaten liegen PEr1\_HQ und PEr2\_LQ mit 1016 MPa und 978 MPa nur knapp unter dem Niveau der beiden Blasform-Typen und sogar über HDv3\_IM mit 900 MPa. Weit unter den Werten der HDPEs liegen die beiden LDPEs, mit einem Biegemodul von 160 MPa für LDv1\_IM und 124 MPa für LDv2\_EC. Mit steigender Temperatur fällt das Biegemodul für alle Materialien stark ab. Das lässt sich vor allem durch das viskoelastische Materialverhalten von Kunststoffen erklären: Höhere Temperaturen erlauben höhere Kettenbeweglichkeit, wodurch das Material mechanisch „erweicht“.



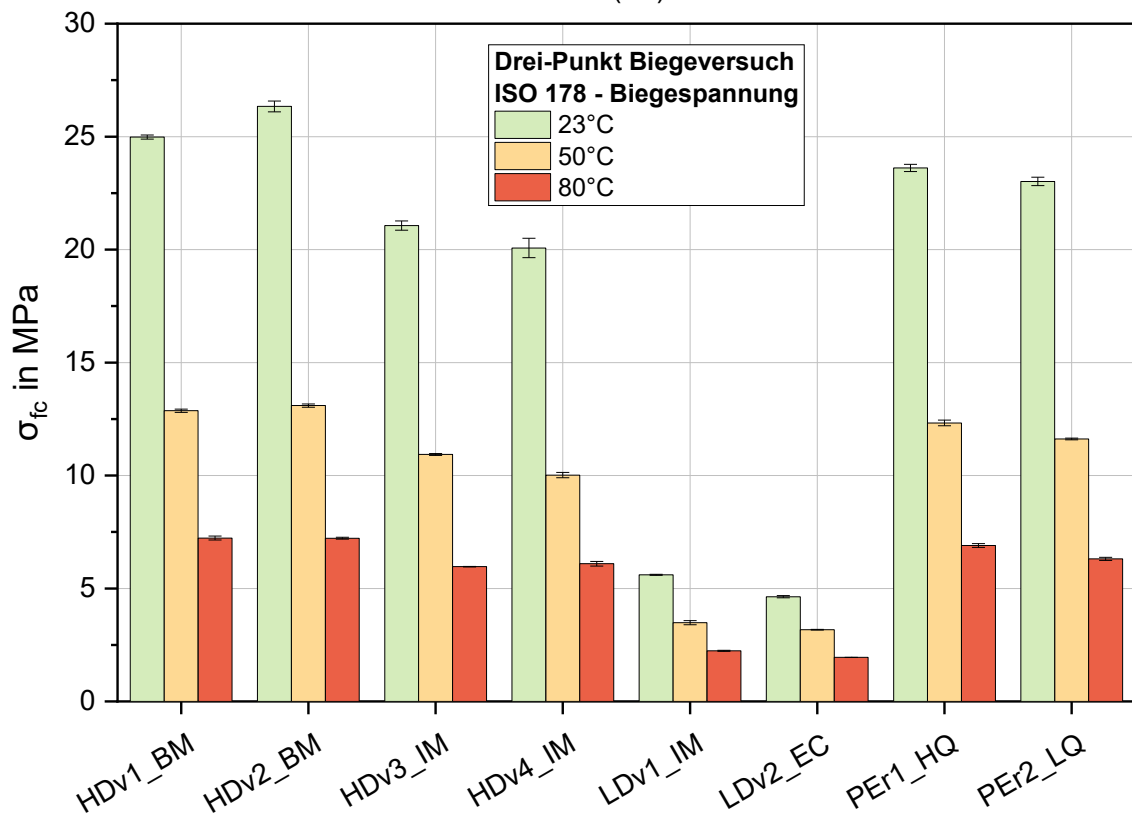


Abb. 4.7: Biegespannung in Abhängigkeit der Temperaturen 23°C, 50°C und 80°C der getesteten Materialien.

Bei den LDPEs sind die kurzen Hauptketten aufgrund ihrer vielen Verzweigungen wesentlich flexibler als bei den stark kristallinen langkettigen HDPEs, daher liegt generell eine geringere mechanische Festigkeit vor. Die Hauptketten werden durch die Seitenketten auf einen größeren Abstand gehalten und können leichter voneinander abgleiten. Bei den HDPEs liegen die verstreckten Hauptketten in kristallinen Bereichen nebeneinander, was ein abgleiten mindert und die mechanischen Eigenschaften signifikant erhöht (Ehrenstein 2011). Die starken Abnahmen der Biegeeigenschaften bei höheren Temperaturen der beiden LDPEs sind schon anhand der DSC Kurve ersichtlich (siehe Kapitel 4.1.3). Dort ist zu erkennen, dass bereits ab ca. 60 °C die kristallinen Bereiche zum Schmelzen beginnen und dadurch werden mechanische Eigenschaften gesenkt. Bei den HDPEs ist bei 80 °C noch kein Schmelzen der kristallinen Bereiche zu erkennen. Da die bereits in Kapitel 3.3.1 beschriebenen CT-Versuche und die in Kapitel 3.3.3 beschriebenen BPT bei 50 °C und 80 °C durchgeführt wurden, wurden die Biegemodule bei diesen Temperaturen sowie bei 23 °C ausgewertet.

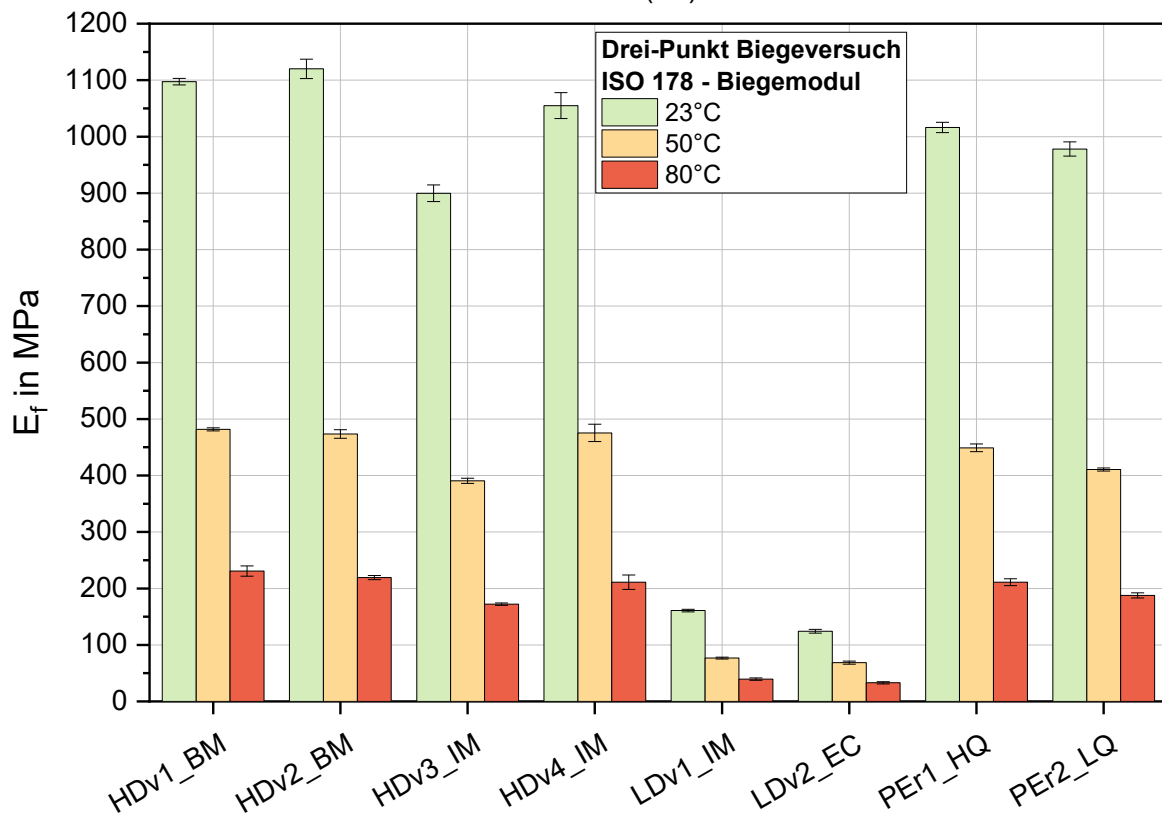


Abb. 4.8: Biegemodul in Abhängigkeit der Temperaturen 23°C, 50°C und 80°C der getesteten Materialien.

## 4.2 Charakterisierung von langsamen Risswachstum und umgebungsbedingte Spannungsrisbildung

Die häufigsten Versagensarten von mittel- und langfristigen Kunststoffanwendungen sind, wie bereits erläutert, SCG und ESC. Zur Erfassung von SCG wurde der bruchmechanische CT-Versuch durchgeführt, während der BT für die Bestimmung von ESC verwendet wurde. Der BPT repräsentiert eine Kombination aus einem bruchmechanischen Versuch unter Medieneinfluss um die Risskinetik im ESC Versagensbereich zu bestimmen.

### 4.2.1 Statischer Kompakt-Zugversuch

Mit Hilfe der CT-Versuche wurde die Risskinetik im doppel-logarithmischen  $da/dt$  über  $K$  Diagramm der einzelnen PE-Typen ermittelt (Abb. 4.9). Dabei wurden Versuche mit unterschiedlichen Anfangsspannungsintensitätsfaktoren  $K_{I, IN}$  durchgeführt und das langsame Risswachstumsverhalten in Form einer Paris-Erdogan Gerade zusammengefasst. Aufgrund

des hohen Widerstandes gegenüber SCG, konnte aus zeitlichen Gründen konnte das Material HDv1\_BM nicht untersucht werden. Die CT-Versuche wurden bei 80 °C durchgeführt und da die LDPEs schon ab einer Temperatur von 60 °C erweichen und die Konzepte der LEBM an Gültigkeit verlieren, wurden diese Materialien nicht getestet (vgl. Kapitel 3.2.3). Die Punktwolken in Abb. 4.9 ergeben sich aus den einzelnen CT-Prüfkörpern, die mit unterschiedlichen  $K_{I, IN}$  getestet wurden. Vergleicht man alle Rissskinetikkurven in Abb. 4.9 untereinander, so ist deutlich zu erkennen, dass bei den HDPEs etwas flachere Kurven abgebildet sind, was auf ein etwas langsames Risswachstum hindeutet. Bei einem  $K_I$  von 0,25 MPa·m<sup>1/2</sup> ist  $da/dt$  von HDv4\_IM mit 3·10<sup>-5</sup> mm/s etwas geringer, als bei den beiden anderen HDPEs mit rund 9·10<sup>-5</sup> mm/s. Dadurch ergeben sich bei gleicher Last ein höherer Risswachstumswiderstand bei HDv4\_IM. Wie bereits in Kapitel 2.1.4 beschrieben, wird das Risswachstumsverhalten von HDPE hauptsächlich durch molekulare und morphologische Zusammenhänge gesteuert. Bei HDPEs liege größere kristalline Lammellenpakete vor die durch Tie-Moleküle verbunden sind. Der höhere Widerstand bei den HDPEs ist vermutlich auf eine höhere Dichte dieser Tie-Moleküle zurückzuführen. Es ist aber auch möglich, dass ein erhöhter Verzweigungsgrad dieser Tie-Moleküle den Risswachstumswiderstand anhebt (Pinter 1999). Für beide Blasform-Typen HDv1 und HDv2 würde man aufgrund des höheren Molekulargewichts annehmen, dass jene den höchsten Risswachstumswiderstand zeigen. Eine geringere Kristallinität ist gut für den Widerstand gegen SCG. Der Grund für den höheren Risswachstumswiderstand von HDv4\_IM gegenüber HDv2\_BM könnte daher sein, dass zwar das Molekulargewicht geringer, aber dafür weniger kristallin ist. Für eine genauere Analyse der Rissskinetik und die Ursachen dafür, wird im Rahmen des laufenden Projektes eine Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) durchgeführt – dies ist jedoch nicht mehr Teil dieser Arbeit.

Beide Rezyklate weisen im Vergleich ein sehr sprödes Materialverhalten auf und versagen bei einer gegebenen Last viel früher (links im Diagramm und höhere Steigungen) als Neuware PE-Typen. Eine Gegenüberstellung von  $da/dt$  Werten bei einem gegebenem  $K_I$  von 0.25 MPa·m<sup>1/2</sup> zeigt, dass bei demselben Belastungszustand die Rezyklate eine Risswachstumsgeschwindigkeit in der Größenordnung von 2·10<sup>-4</sup> bis 7·10<sup>-4</sup> mm/s aufweisen, während in Neuware HDPE-Typen der Riss mit etwa 3·10<sup>-5</sup> bis 9·10<sup>-5</sup> mm/s wächst – der Riss

wächst also im Rezyklat mit der beinahe zehnfachen Geschwindigkeit verglichen zur Neuware. Ein Vergleich zwischen den beiden Rezyklattypen gibt zusätzlich Aufschluss über die Wichtigkeit der Vorbehandlung (z.B. Sortierung und Waschung) eines Rezyklates um Verunreinigungen durch andere Kunststoffe (z.B. PP Kappen aus dem PE Flaschen-Abfallstrom). Dies spiegelt sich auch in  $da/dt$  Werten wieder, welche bei einem  $K_I$  von  $0.25 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  bei PER1\_HQ bei  $2\cdot 10^{-4} \text{ mm/s}$  und bei PER2\_LQ über dreimal höher mit  $7\cdot 10^{-4} \text{ mm/s}$  liegt. Anhand der ermittelten Paris-Erdogan Geraden konnten die materialspezifischen Parameter der Risskinetikkurve  $A$  und  $m$  in Tabelle 4.1 ermittelt werden.

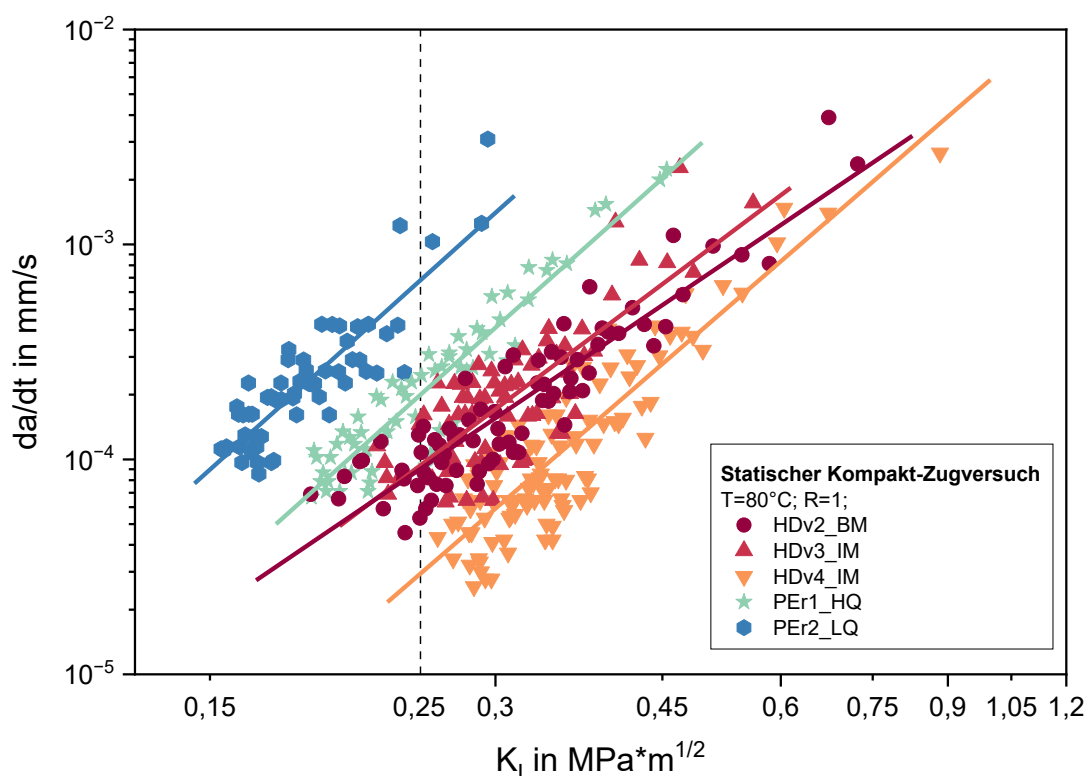


Abb. 4.9: Risswachstumsverhalten der getesteten Materialien bei statischer Belastung und  $80^\circ\text{C}$  Prüftemperatur. Paris-Erdogan Geraden der getesteten Materialien.

Tabelle 4.1: Parameter für SCG Materialgesetze der untersuchten Materialien beim statischen CT-Versuch bei  $80^\circ\text{C}$ .

Materialname	$A$ ( $\text{s}\cdot\text{MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ )	$m$ (-)
HDv2_BM	5.67E-03	2.99
HDv3_IM	9.19E-03	3.31
HDv4_IM	5.88E-03	3.82

PEr1_HQ	4.76E-02	3.95
PEr2_LQ	1.67E-01	3.97

Die Rissinitierungszeit  $t_{ini}$  und die Versagenszeit  $t_f$  wurden ebenfalls in Abhängigkeit von  $K_I$  beim CT-Versuch bestimmt. Die Ergebnisse in Abb. 4.10 zeigen deutlich, dass  $t_{ini}$  bei einem  $K_I$  von  $0.25 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  bei den beiden HDPEs am höchsten ist. Alle drei HDPEs liegen bei diesem  $K_I$  in derselben Größenordnung. HDv4\_IM zeigt bei niedrigeren  $K_I$  eine etwas spätere  $t_{ini}$ . Die Rissinitierungszeiten der Rezyklate liegen deutlich unter jenen der HDPEs. Wobei PEr2\_LQ bei einem  $K_I$  von  $0.25 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  kein SCG mehr aufweisen würde. Aufgrund der Tatsache, dass nur zwei Datenpunkte für die untersuchten Materialien unter statischer Belastung existieren, ist die vorgegebene lineare Regression fraglich, da nicht erörtert werden kann, ob sich ein Ausreißer in den Datenpunkten befindet.

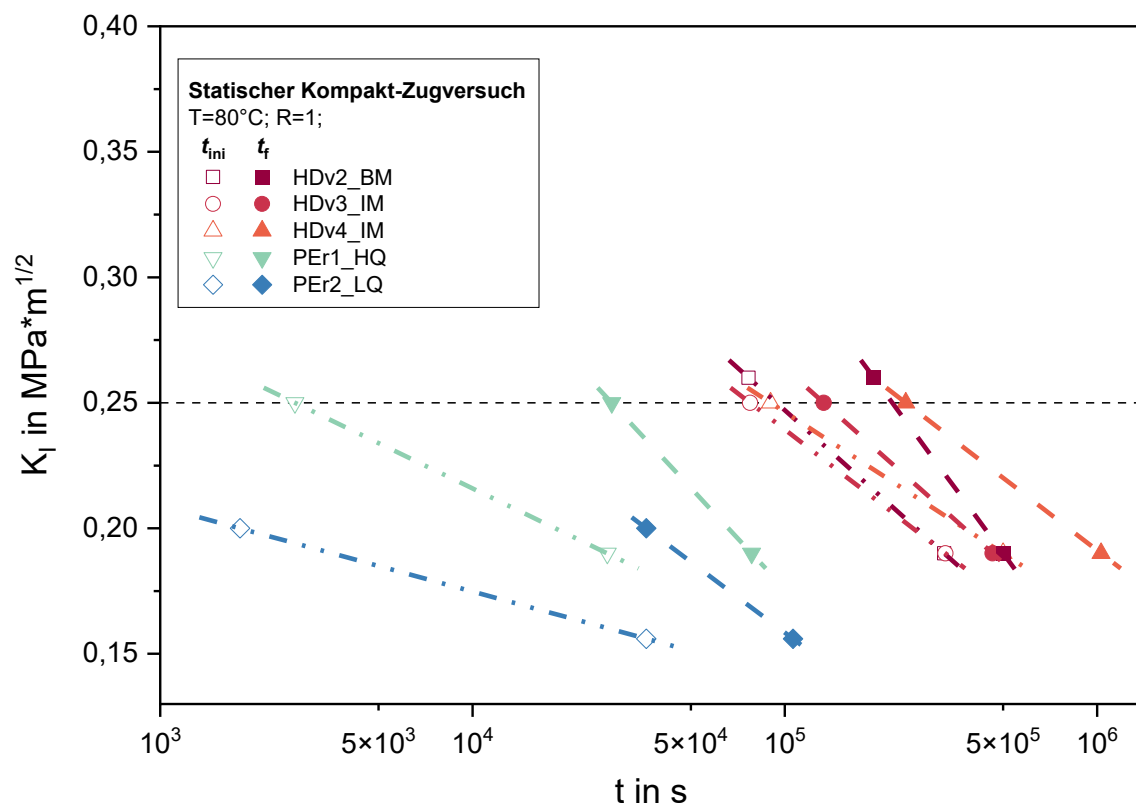


Abb. 4.10: Spannungsintensitätsfaktor  $K_I$  in Abhängigkeit der Rissinitierungszeit  $t_{ini}$  und der Versagenszeit  $t_f$  der untersuchten Materialien.

Zum Vergleich der Bruchoberflächen, wurden lichtmikroskopische Aufnahmen gemacht, welche in Abb. 4.11 dargestellt werden. Dabei ist bei den drei HDPE-Typen, das Auftreten von Scherlippen am Rand der Prüfkörper zu erkennen. Bei den Rezyklaten treten diese bei

PER1\_HQ nur sehr schwach auf und bei PER2\_LQ gar nicht. Dies weist auf ein spröderes Materialverhalten bei selber Belastung hin. Um diesbezüglich genauere Aussagen zu treffen, müssten Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) gemacht werden, um den Versagensmechanismus auf mikroskopischer Ebene zu erfassen. Das unterschiedliche Risswachstumsverhalten wird in Abb. 4.12 nochmals in Bildern dargestellt. Dabei ist bei annähernd gleichem  $K_{I, IN}$  sowohl  $t_{ini}$  als auch die Versagenszeit  $t_f$  bei den HDPEs wesentlich höher sind.

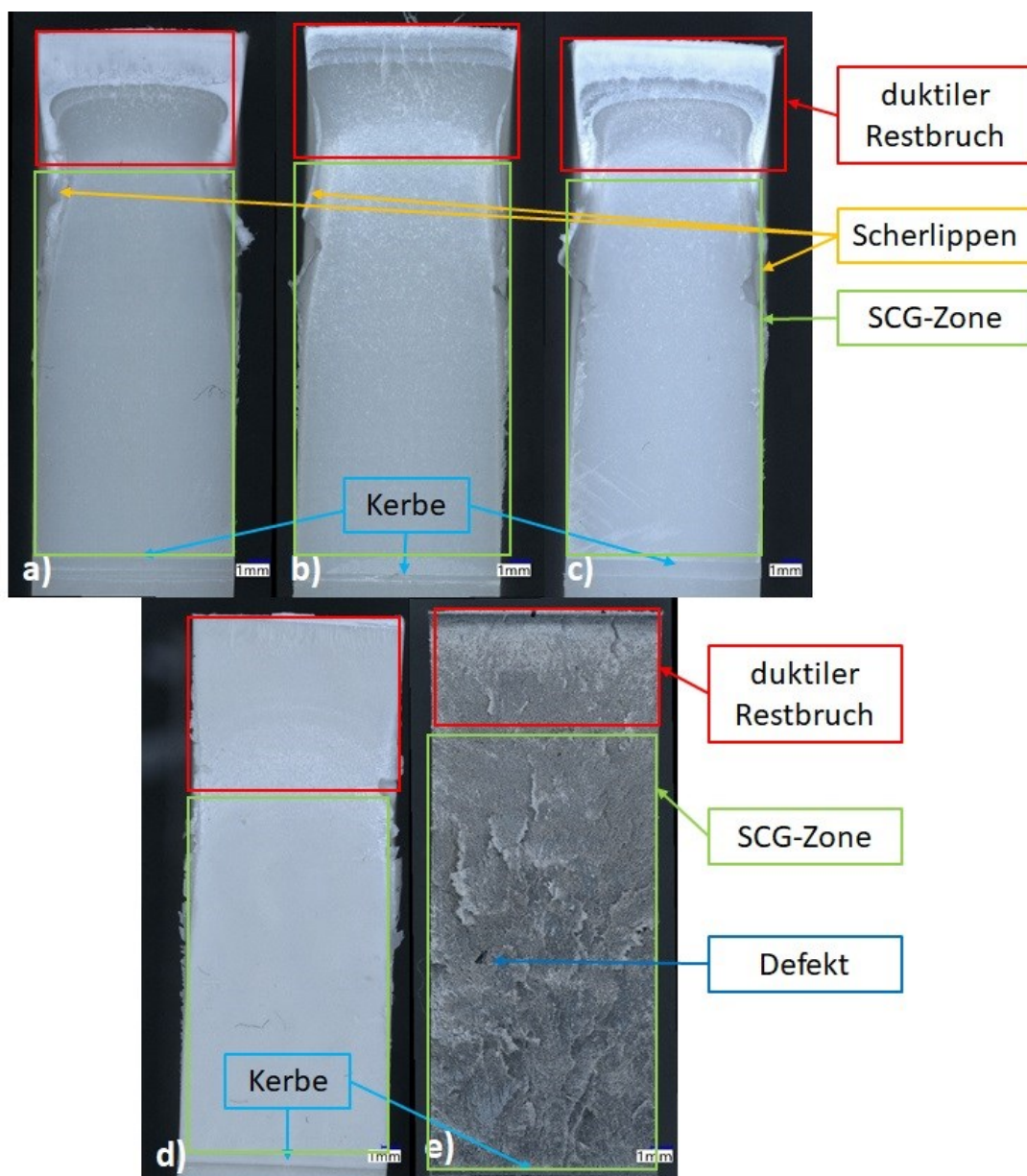


Abb. 4.11: Vergleich der Bruchflächenoberflächen der untersuchten Materialien nach dem statischen Kompakt-Zugversuch bei 80 °C und ähnlich großen Spannungsintensitätsfaktor; a) HDv2\_BM, b) HDv3\_IM, c) HDv4\_IM, d) PER1\_HQ, e) PER2\_LQ.

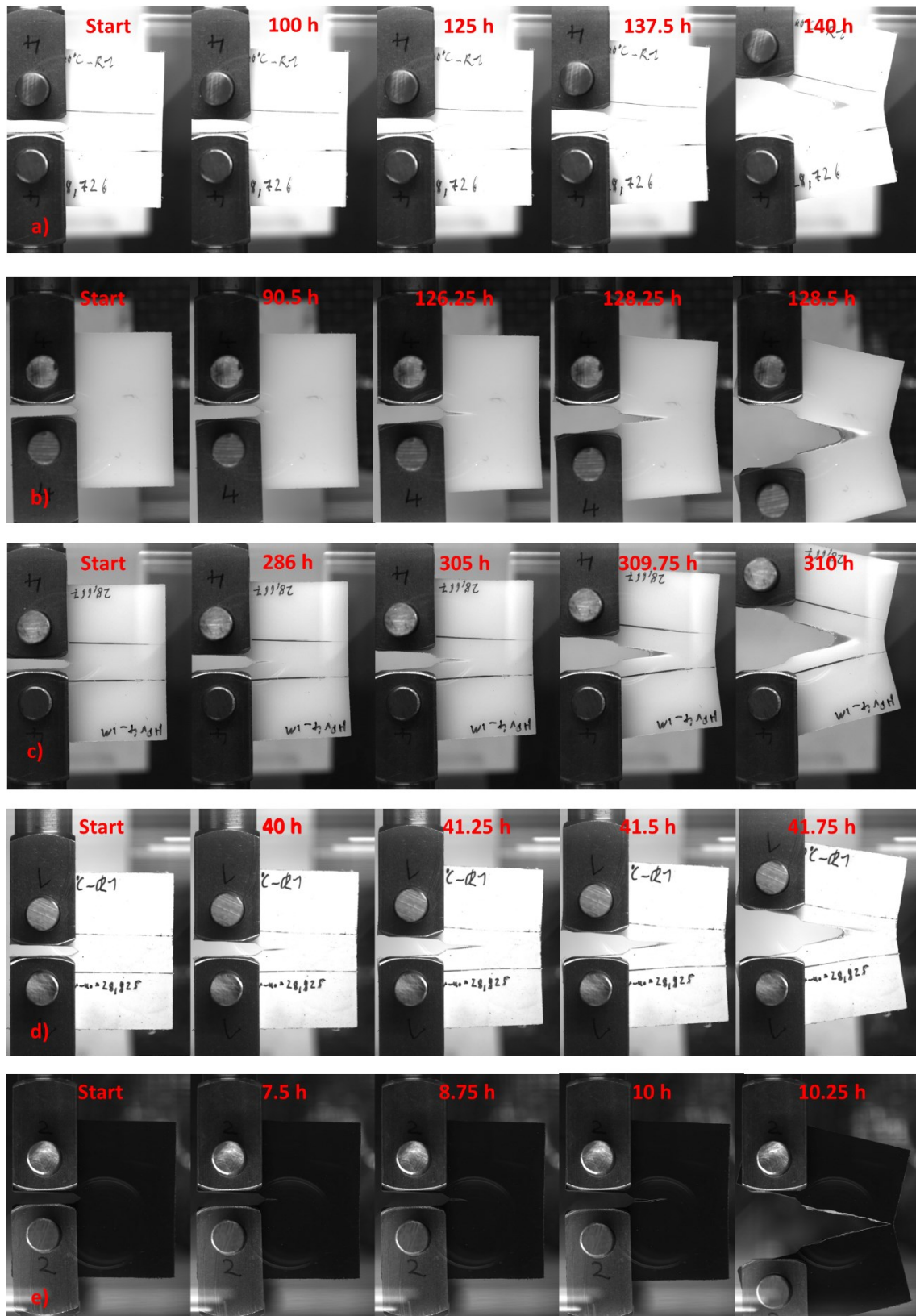


Abb. 4.12: Vergleich der Rissausbreitung im statischen Kompakt-Zugversuch bei 80 °C und ähnlich großen Spannungsintensitätsfaktor; a) HDv2\_BM, b) HDv3\_IM, c) HDv4\_IM, d) PEr1\_HQ, e) PEr2\_LQ.

#### 4.2.2 Bell-Test

Dieser Test gibt Auskunft über den Widerstand gegen Versagen durch ESC speziell für PE. Je länger die Versagenszeit der einzelnen Materialien ist, desto größer ist die Beständigkeit gegenüber ESC. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.13 und Abb. 4.14 zusammengefasst. Zu jedem Material werden drei Balken abgebildet, einer für  $F_0$ , einer für  $F_{50}$  und einer für  $F_{100}$ . Der Test bei 50 °C wurde aufgrund von einer zu langen Laufzeit nach etwa 3400 h abgebrochen. Bei 50 °C konnte bei HDv1\_BM bei keinem der zehn Prüfkörper ein Versagen hervorgerufen werden und somit ist dieses Material das widerstandsfähigste Material gegenüber ESC bei gegebenen Bedingungen. Bei der zweiten Blasform-Type HDv2\_BM, versagte der erste Prüfkörper nach 764 h und der letzte Prüfkörper nach 1777 h, somit ist dieses Material bedeutend schlechter. Die beiden Spritzguss-Typen HDv3\_IM und HDv4\_IM unterscheiden sich nur bei der Versagenszeit des ersten Prüfkörpers. HDv3\_IM versagt bei 464 h und HDv4\_IM rund 200 h später nach 669 h. Bei den LDPEs wurde ein Versagen bereits nach 237 h bei LDv1\_IM und nach 431 h bei LDv2\_EC hervorgerufen. Die Zeiten von  $F_0$  und  $F_{50}$  sind bei den LDPEs deutlich geringer als bei den HDPEs. Im Grunde spiegelt sich ein klares Ranking (ähnlich den CT Ergebnissen) in den Materialien wieder. Jene die ein hohes Molekulargewicht bzw. längere Molekülketten und demnach höhere Entschlaufungswiderstände aufweisen, sind auch im Medium ESC beständiger (siehe Kapitel 2.2.2).

Es ist allerdings anzumerken, dass beide LDPEs, HDv3\_IM und HDv4\_IM Ausreißer besitzen, welche bis zum Abbruch des BT nicht gerissen sind. Der BT bringt somit eine höhere statistische Streuung und Sicherheit mit sich, weist aber ebenso potentielle Fehlerquellen bei der Durchführung auf. Zum einen die Kerbeinbringung, da bei einer etwas zu tief eingebrachten Kerbe ein verfrühtes Versagen auftreten kann. Die Ausreißer könnten auf eine zu wenig tief eingebrachte Kerbe rückzuführen sein.

Den geringsten Widerstand gegenüber ESC weisen die beiden Rezyklate auf. Sowohl bei PEr1\_HQ und PEr2\_LQ hat der erste Prüfkörper nach 71 h versagt und der letzte nach 121 h. Aufgrund dieser Ergebnisse sind Rezyklate gegenüber diesem Medium in Verbindung mit Temperatur und Belastung besonders empfindlich und können somit für eine Anwendung wie z.B. Waschmittelflaschen, nur eingeschränkt benutzt werden. Auf Basis die-



ser Tatsache lässt sich die Schwierigkeit eines „Closed-Loop Recycling“ Prozesses demonstrieren, bei dem das Ziel ist die Kunststoffabfälle eines Lebenszyklus nach dem Recycling „im Kreis zu halten“ und somit in die ursprüngliche Anwendung zurückzuführen (La Mantia 2010). Eine Ursache für die sehr geringe ESC-Beständigkeit der Rezyklate könnten die Verunreinigungen durch Fremdpartikel sein. Diese Partikel können als inhärente Materialdefekte betrachtet werden, an denen eine lokale Spannungsüberhöhung vorherrscht, welche Rissinitiierung und -wachstum signifikant beschleunigen können (Messiha et al. 2023; Messiha et al. 2020).

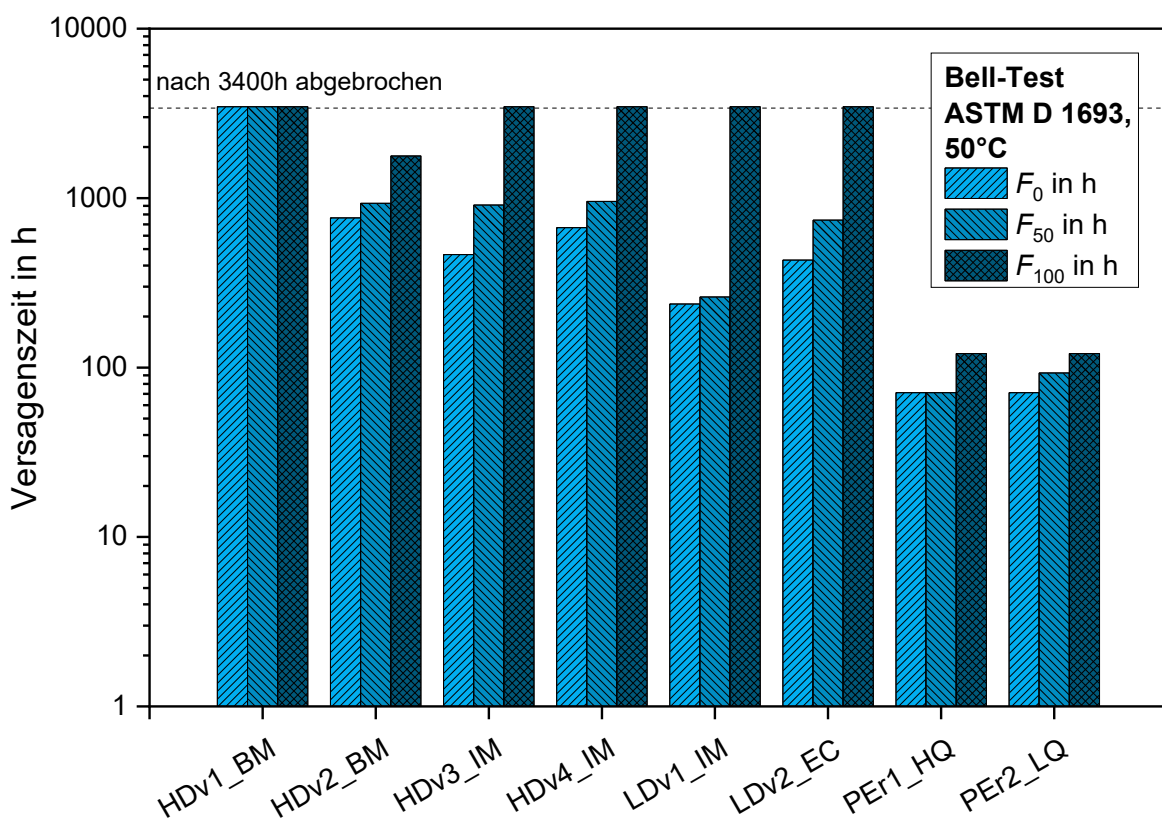


Abb. 4.13: Ergebnisse des Bell-Tests bei 50 °C ausgewertet laut ASTM D1693.

Der Bell-Test bei 80 °C, wie in Abb. 4.14 ersichtlich, hat zu kürzeren Versagenszeiten bei den HDPEs und Rezyklaten geführt. Dieser Test wurde nach 2700 h abgebrochen. Durch die Erhöhung der Temperatur konnte bei HDv1\_BM erstmals ein Versagen bei zumindest 50 % der Prüfkörper hervorgerufen werden. Bei HDv2\_BM und HDv4\_IM haben bereits nach 42 h, 50 % der Prüfkörper versagt und alle Prüfkörper nach 163 h. Das zuvor bei 50 °C besser abschneidende HDv4\_IM, weist bei 80 °C den gleichen Widerstand gegen ESC wie HDv2\_BM auf. Die Ergebnisse von HDv3\_IM weisen eine etwas andere Reihenfolge auf.

Dieses Material zeigt vergleichbare Ergebnisse wie HDv4\_IM bei 50 °C, hat jedoch bei 80 °C ein höheres  $F_{50}$  mit 233 h und ein höheres  $F_{100}$  mit 1534 h. Aufgrund der vorliegenden Daten konnten keine plausible Erklärung für dieses Verhalten geliefert werden. Am anfälligsten gegenüber ESC-Versagen waren wieder beide Rezyklate. Bei PER1\_HQ versagten alle Prüfkörper nach 6 h und bei PER2\_LQ waren es nur 5 h. Auf Basis dieser Ergebnisse muss der Einsatz von Rezyklaten in Reinform für Anwendungen, bei denen ein Medienkontakt und eine erhöhte Temperatur auftreten, in Frage gestellt werden. Bei den LDPEs scheint es, dass der Widerstand gegen ESC mit Erhöhung der Temperatur gestiegen ist, da für beide Materialien die Werte für  $F_{50}$  über jenen bei 50 °C liegen. Dies liegt daran, dass wiederum kristalline Bereiche der LDPEs bei 80°C zu schmelzen beginnen und es somit zu einer physikalischen Zustandsänderung des Materials während des Versuchs bei erhöhter Temperatur kommt. Deshalb wurden die Ergebnisse der LDPEs ausgegraut, da es sich nicht mehr um ESC-Versagen handelt.

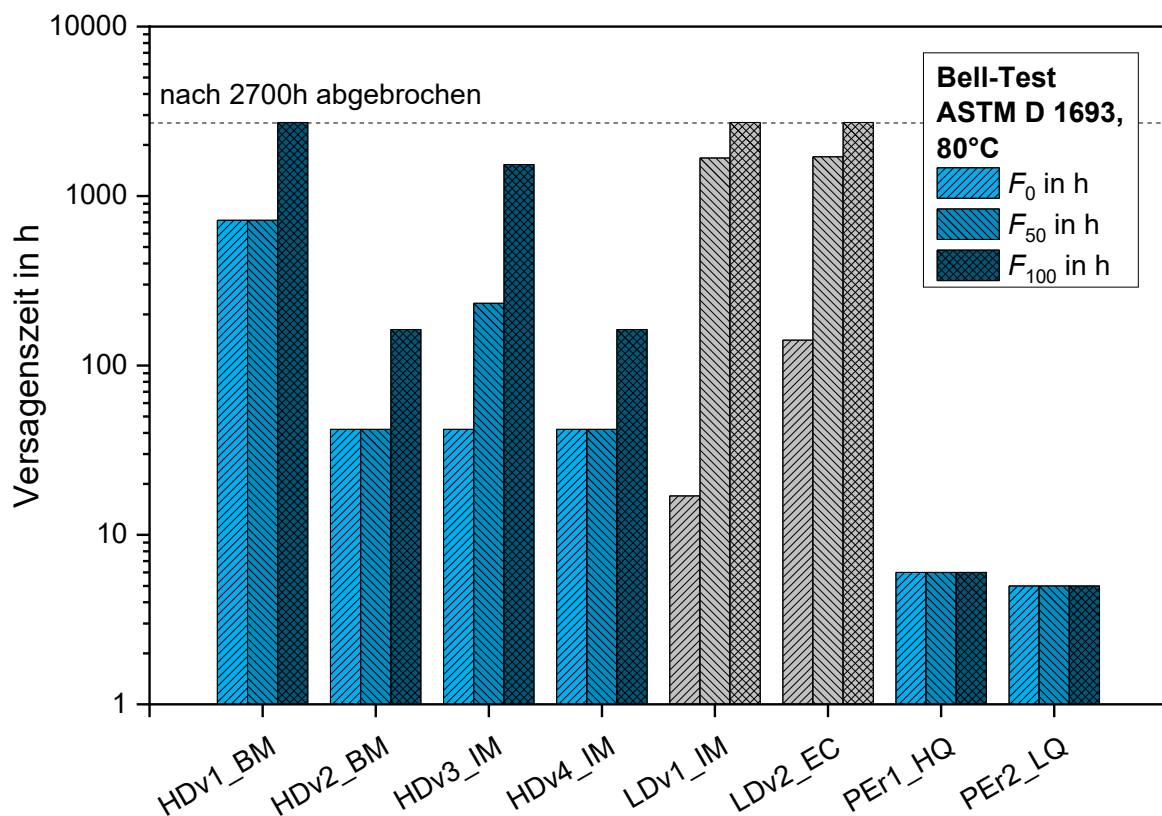


Abb. 4.14: Ergebnisse des Bell-Tests bei 80 °C ausgewertet laut ASTM D1693.

In Abb. 4.15 ist repräsentativ für jedes Material, die Bruchfläche eines Prüfkörpers bei 80 °C dargestellt. Am oberen Rand in der Mitte der Bruchfläche befindet sich die Kerbe, von dort

wächst der Riss in den Prüfkörper Querschnitt hinein. Dabei ist zwischen den vier HDPEs wenig Unterschied an der Bruchfläche festzustellen. Bei den beiden LDPEs ist eine glattere Oberfläche zu erkennen. Die Bruchoberfläche bei PEr2\_LQ erscheint viel rauer, was auf ein sprödes Verhalten hindeutet. Ebenso sind bei PEr2\_LQ Fehlstellen ersichtlich. Bei PEr1\_HQ sieht man, dass die Bruchfläche zwar glatt erscheint, allerdings ist das spröde Verhalten vor allem auch im Bereich der Kerbe zu erkennen, welche in den Prüfkörper gewachsen ist. Um eine genauere Aussage über die Bruchoberfläche zu machen, müssten jedoch REM Analysen durchgeführt werden.

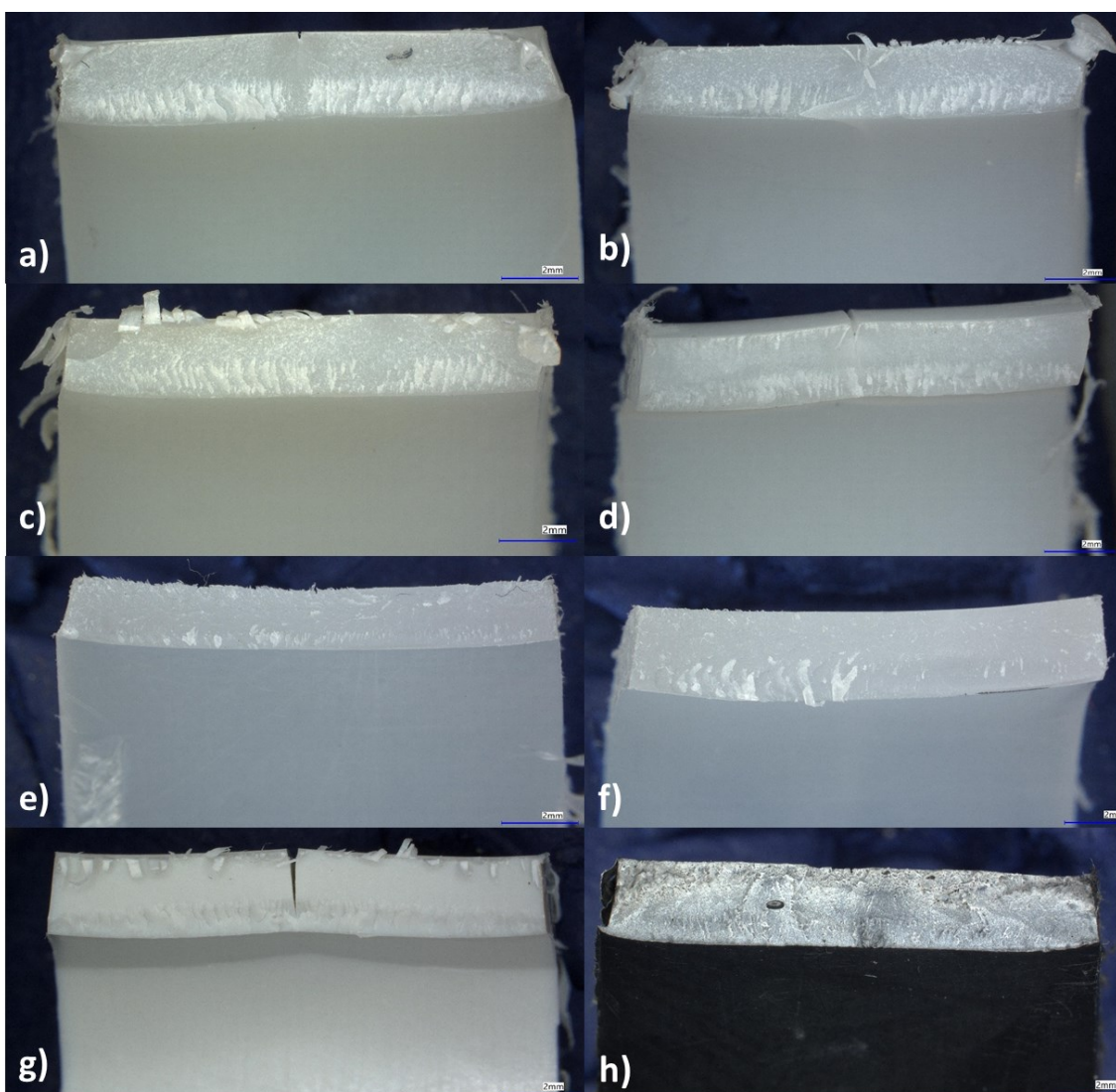


Abb. 4.15: Vergleich der Bruchflächenoberflächen der untersuchten Materialien nach dem Bell-Test bei 80 °C; a) HDv1\_BM, b) HDv2\_BM, c) HDv3\_IM, d) HDv4\_IM, e) LDv1\_IM, f) LDv2\_EC, g) PEr1\_HQ, h) PEr2\_LQ.

### 4.2.3 Buckled Plate Test

Dieser Test basiert darauf, dass das Risswachstum über die Zeit aufgezeichnet wird und somit eine Aussage über das Risswachstumsverhalten und die ESC-Beständigkeit getroffen werden kann. In Abb. 4.16 sind die Ergebnisse des BPT bei 50 °C Prüftemperatur im Medium 2% RC-Tens Lao dargestellt. Dabei ist die fortschreitende Risslänge in mm über der Zeit in h abgebildet. Prinzipiell wurde der Versuch für alle Materialien bei drei unterschiedlichen Energiefreisetzungsraten  $G$  durchgeführt. Die unterschiedlich hohen Energiefreisetzungsraten kommen aufgrund der unterschiedlich hohen Biegemodule und Einspannlängen zustande (siehe 3.3.3 und 4.1.4). Jene Materialien, mit Ausnahme von PEr2\_LQ, die nicht in der Abb. 4.16 vorkommen, haben nach 2000 h Prüfzeit kein Risswachstum gezeigt. Das Material PEr2\_LQ war so spröde, dass es bereits beim Einspannen in die Prüfvorrichtung versagte. Es wurden verschiedene Prüfkörperdicken und Einspannlängen variiert, jedoch ist stets ein sofortiges sprödes Versagen eingetreten. Als einziges HDPE versagte das Rezyklat PEr1\_HQ. Die Rissinitiierung ist bereits nach 75 h bei einer Einspannlänge von 60 mm eingetreten. Danach riss der Prüfkörper spröde innerhalb von 190 h. Mit einer Erniedrigung der Energiefreisetzungsrates konnte ein langsameres Risswachstum festgestellt werden. Dies ist an der unterschiedlich großen Steigung der drei Geraden von PEr1\_HQ erkennbar. Des Weiteren ist bei diesem Material zu erkennen, dass die Initiierungszeit mit sinkender Energiefreisetzungsrates zunimmt (wie bereits bei den CT Versuchen festgestellt wurde). Bei den LDPEs wurden wesentlich höhere Initiierungszeiten detektiert. Bei LDv1\_IM tritt ein Risswachstum erst nach 315 h bzw. 560 h Stunden auf und bei LDv2\_EC schon bei 278 h. Im Gegenteil zu den HDPE-Typen, ist allerdings das Risswachstumsverhalten bei beiden LDPEs besonders spröde. Der Riss ist bei jedem Prüfkörper innerhalb von 3 h durchgewachsen.

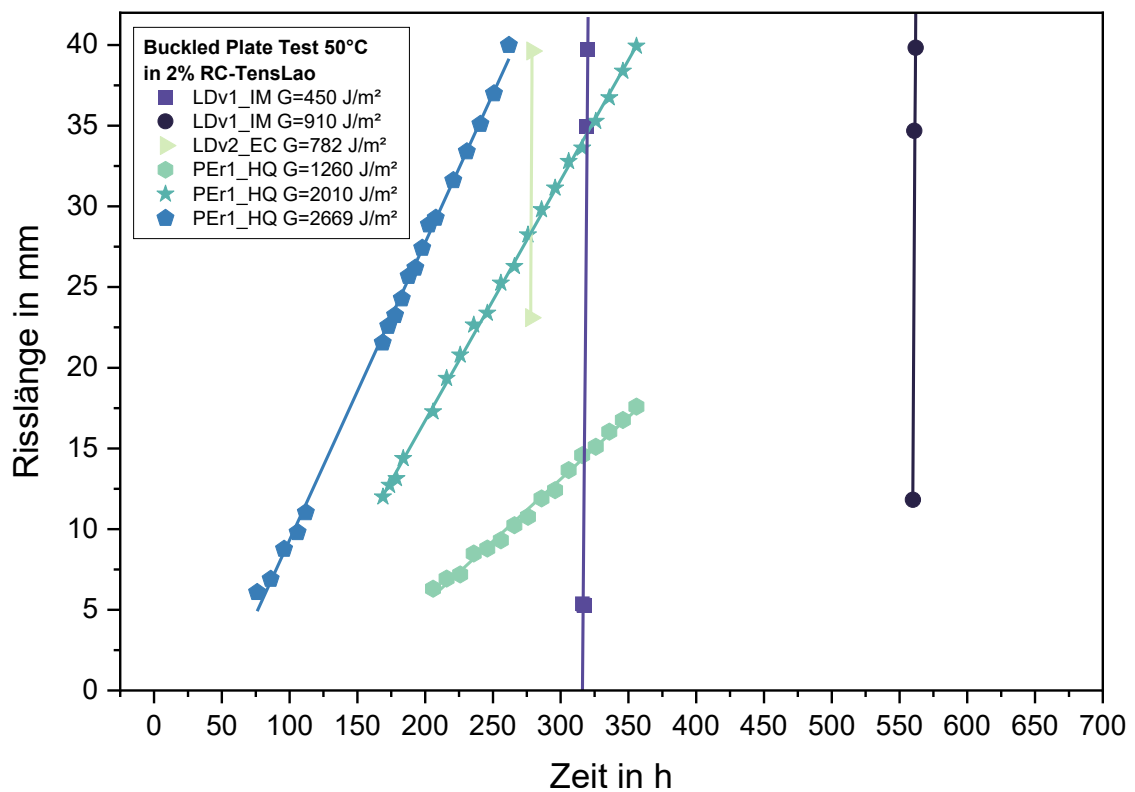


Abb. 4.16: Ergebnisse des Buckled Plate Test bei 50 °C Prüftemperatur im Medium 2% RC-TensLao. Dargestellt sind die Materialien, die unter 2000 h ein Risswachstum aufwiesen.

Dieses spröde Versagen, wurde auch wie in Abb. 4.17 dargestellt, bei der Analyse der Bruchoberflächen von LDv1\_IM und PEr1\_HQ festgestellt. Beim LDv1\_IM ist bei einer Energiefreisetzungsrates von  $G=910 \text{ J/m}^2$  eine glatte Bruchoberfläche zusehen, was für ein sprödes Versagen typisch ist. Die spröde Bruchfläche wurde bereits beim BT beobachtet. Bei PEr1\_HQ wächst der Riss vom Kerbgrund bzw. der Risspitze in das Material hinein, dabei wird er an der oberen Flanke durch Zugspannungen beschleunigt, welche das Trennen der noch nicht gerissenen Oberfläche begünstigt. Der Riss breitet sich aus, bis er durch Druckspannungen abgefedert wird und es kommt zu plastischen Deformationen an denen der Riss möglicherweise hängen bleibt.

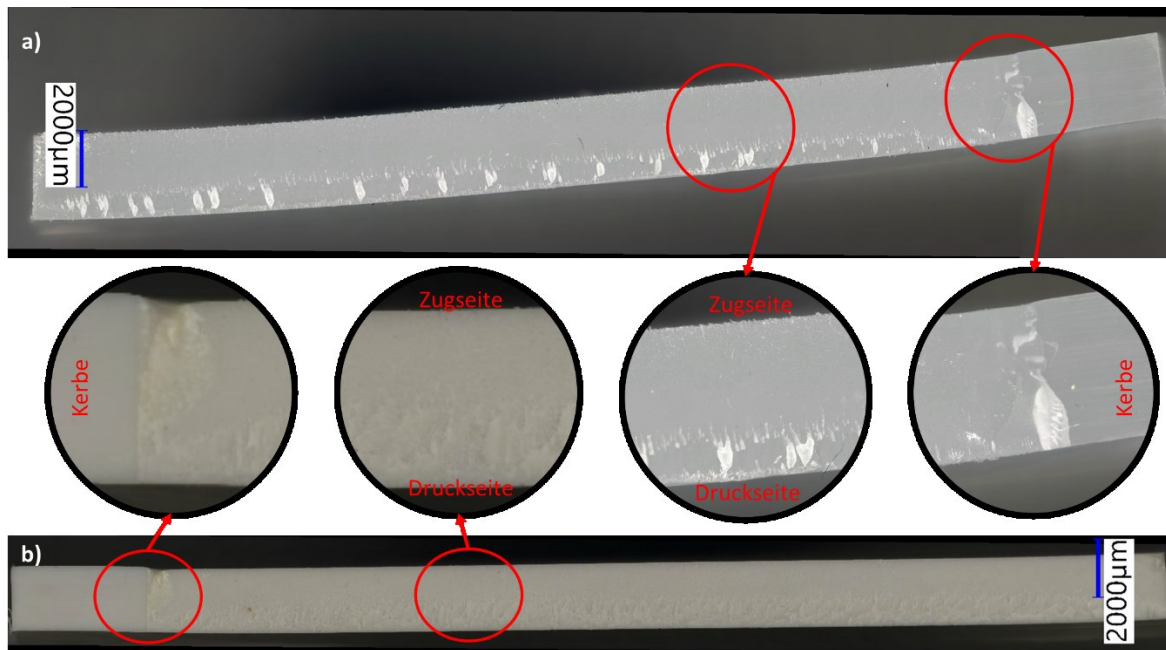


Abb. 4.17: Vergleich der Bruchoberflächen im Buckled Plate Test bei 50°C Prüftemperatur; a) LDv1\_IM  $G=910 \text{ J/m}^2$ , b) PER1\_HQ,  $G=1260 \text{ J/m}^2$ .

In der folgenden Abb. 4.18 sind die Ergebnisse des BPT bei 80 °C Prüftemperatur im Medium 2% RC-Tens Lao dargestellt. Wie bereits zuvor, wurden alle acht Materialien getestet und jene, die nicht im Diagramm erscheinen, zeigten innerhalb der Prüfzeit von 1500 h kein Risswachstum. Die kürzeste Initiierungszeit weist, wie schon bei 50 °C, das Rezyklat PER1\_HQ auf. Dabei ist zu erkennen, dass alle drei Prüfkörper bereits nach 5 h ein Risswachstum aufweisen und bereits nach 25 h versagt sind. Die unterschiedlich hohen Energiefreisetzungsraten haben darauf keinen Einfluss genommen. Bei 80°C konnte ein Versagen bei allen HDPEs erreicht werden mit der Ausnahme von HDv1\_BM. Dieses Material weist, wie bereits zuvor im BT ermittelt (siehe 4.2.2), die höchste Beständigkeit gegenüber ESC auf. Bei den weiteren HDPEs (HDv2\_BM, HDv3\_IM und HDv4\_IM) konnte der BT jedoch keine Unterschiede im ESC Verhalten feststellen. Im Buckled Plate Test zeigt sich allerdings, dass bei ähnlicher Energiefreisetzungsrates um  $4000 \text{ J/m}^2$ , HDv4\_IM mit einer Initiierungszeit von 627 h etwas beständiger als HDv3\_IM mit 600 h und beide sind bedeutend beständiger gegenüber HDv2\_BM mit 80 h. Ein ähnliches Ranking wurde auch im CT-Versuch festgestellt.

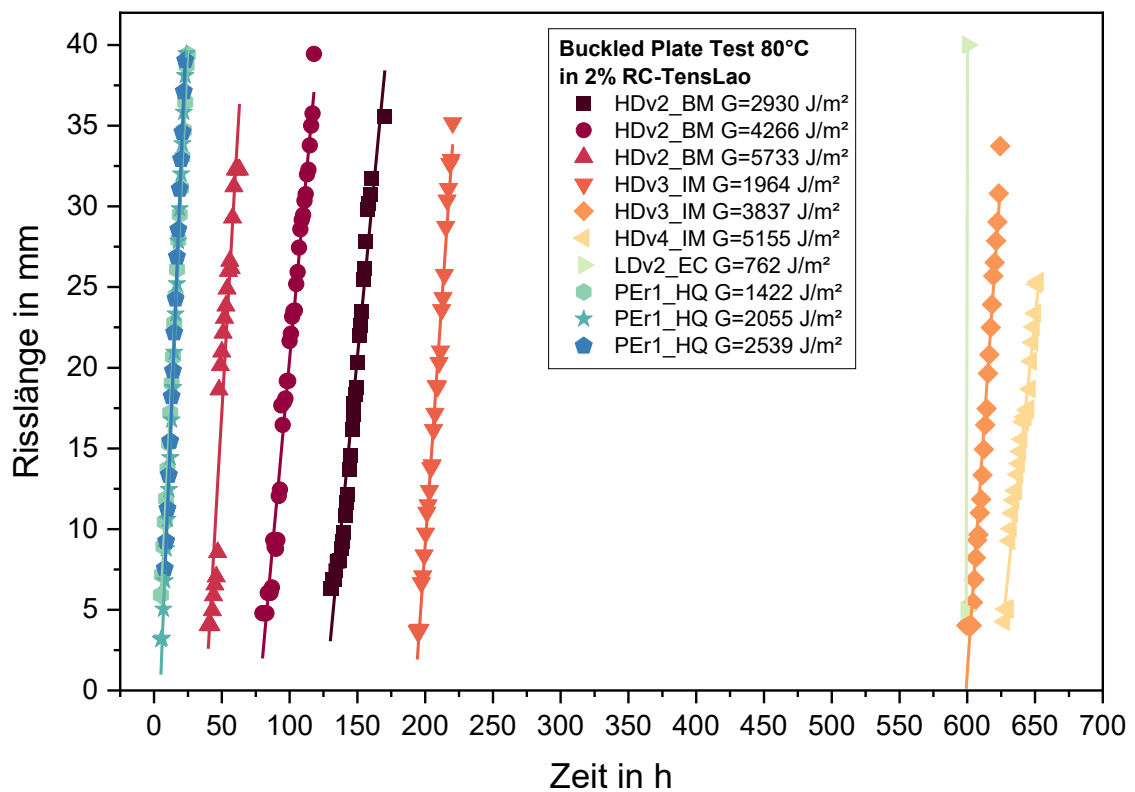


Abb. 4.18: Ergebnisse des Buckled Plate Test bei 80 °C Prüftemperatur im Medium 2% RC-Tens Lao. Dargestellt sind die Materialien, die unter 2000 h ein Risswachstum aufwiesen.

Bei den beiden LDPEs ist nur bei LDv2\_EC unter mittlerer Belastung ein Versagen aufgetreten. Das Risswachstum ist, wie zuvor bei 50 °C, sehr rapide abgelaufen, jedoch war die Initiierungszeit mit 600 h um 322 h später als das bei 50 °C der Fall war. Wie bereits in Kapitel 3.2.4, 3.3.1 und 3.3.2 erwähnt lässt sich dies mit der Veränderung des physikalischen Zustandes des Materials erklären.

Exemplarisch für alle Materialien ist in Abb. 4.19 die Rissausbreitung im Material PEr1\_HQ beim BPT 80 °C in Luft dargestellt. Zu sehen ist am Anfang die Ausbildung eines Crazes an der Risspitze. Der hellweiße Bereich an der Risspitze kennzeichnet die plastische Zone. Der Riss wächst innerhalb eines Zeitraumes von 200 h durch den Prüfkörper (SCG). Eine eindeutige Fibrillierung an der Risspitze der Prüfkörper ist dabei nicht erkennbar. Fortführende Studien mittels REM Aufnahmen sind notwendig, um den Versagensmechanismus auf mikroskopischer Ebene zu erfassen.

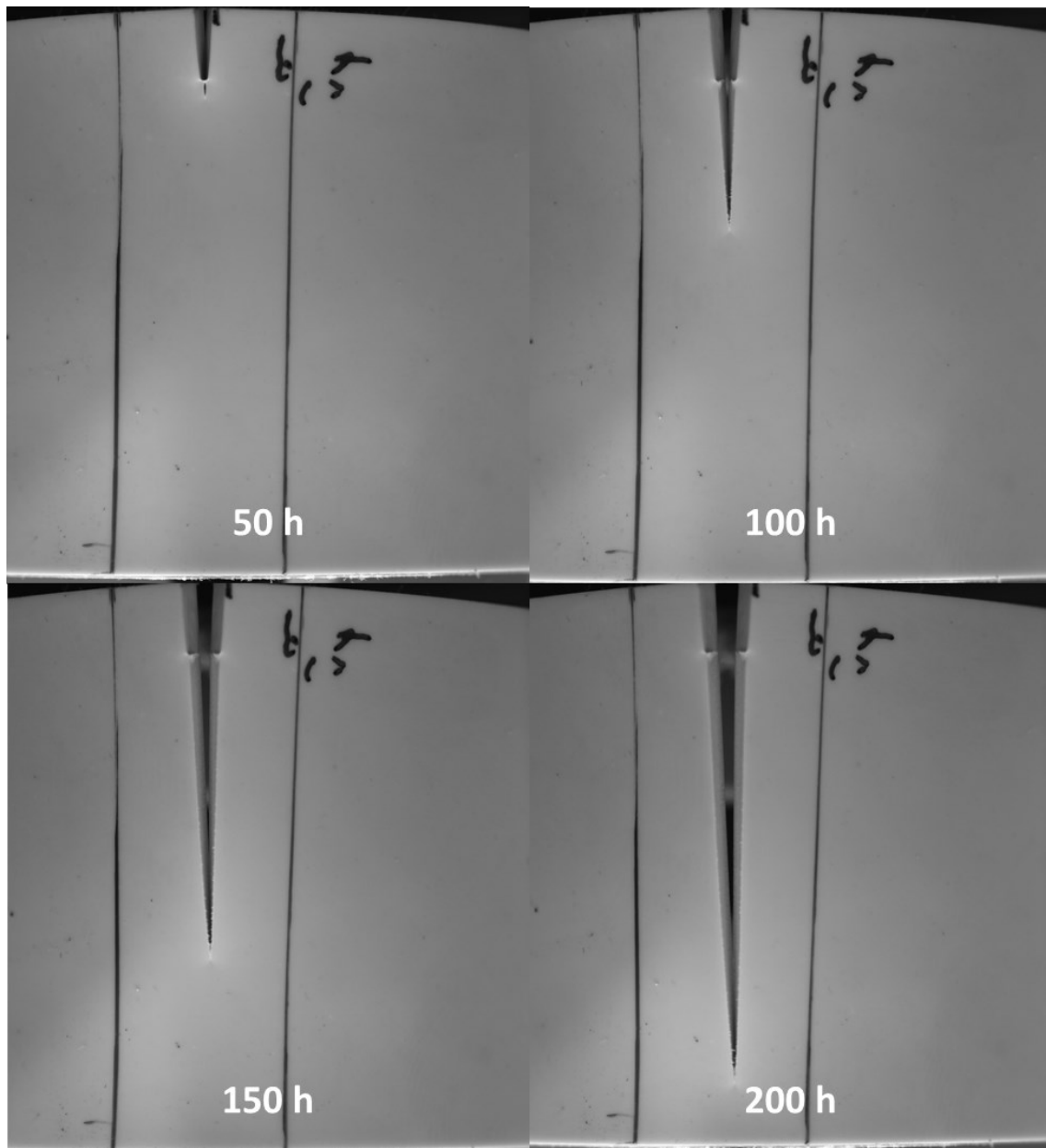


Abb. 4.19: Rissausbreitung nach unterschiedlich langer Testdauer, beim Buckled Plate Test in Luft bei 80°C vom Material PEr1\_HQ,  $G=2056 \text{ J/m}^2$ .

Um die Auswirkung des Mediums und der Temperatur auf die ESC-Beständigkeit zu erhalten, wurde der BPT bei unterschiedlichen Temperaturen im Medium und bei 80 °C in Luft für das ausgewählte Material PEr1\_HQ durchgeführt. Dieses Material wurde aufgrund der schnellen und reproduzierbaren Versagenszeit ausgewählt. Zuerst wird in Abb. 4.20 der Einfluss vom Medium 2 % Rc-Tens Lao gegenüber Luft bei 80 °C Prüftemperatur gegenübergestellt. Dabei ist zu erkennen, dass bei annähernd gleicher Energiefreisetzungsrate eine deutliche Minderung der Initiierungszeit durch das Medium erfolgt. Weiteres hat das Medium einen Einfluss auf die Versagenszeit und die Rissausbreitungsgeschwindigkeit. Im



Medium ist  $da/dt$  mit  $5,3 \cdot 10^{-4}$  mm/s wesentlich schneller (Faktor 10) als in Luft mit  $5,3 \cdot 10^{-5}$  mm/s bei annähernd gleich hoher Energiefreisetzungsrate.

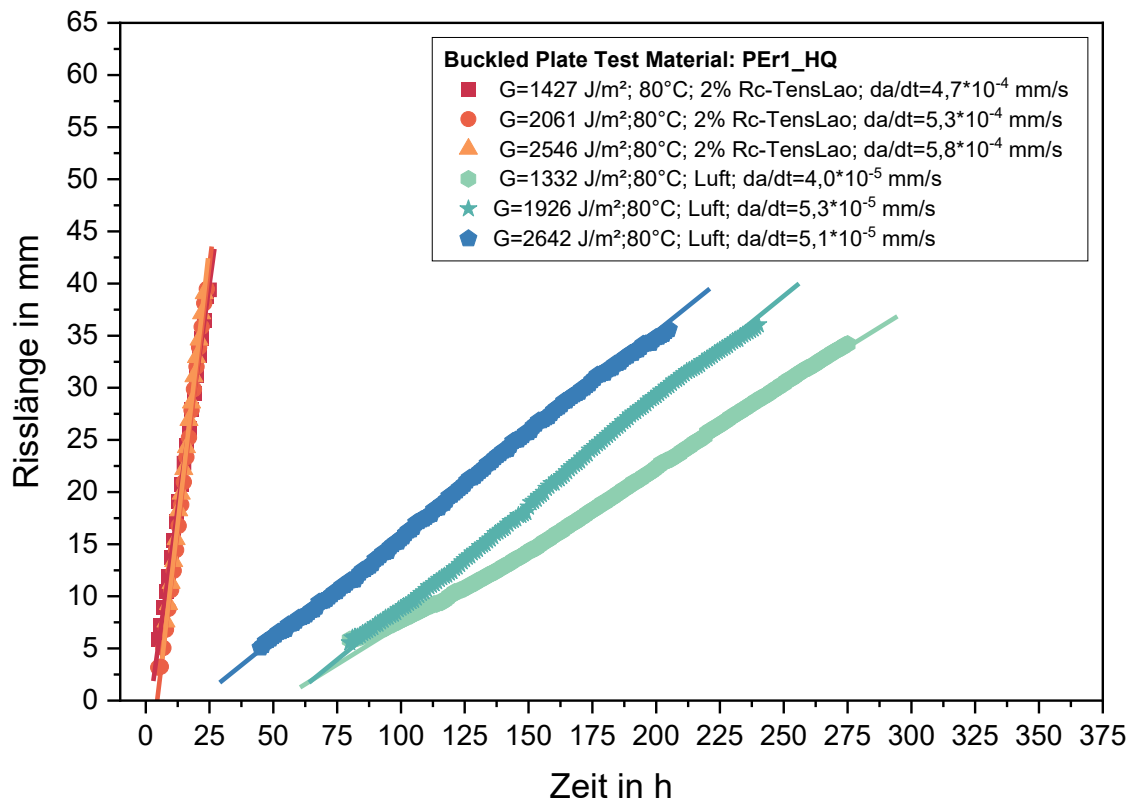


Abb. 4.20: Einfluss von Medium 2% Rc-Tens Lao im Vergleich zu Luft beim Buckled Plate Test.

Als Nächstes wird in Abb. 4.21 der Einfluss der Prüftemperatur beim BPT im Medium gezeigt. Dabei ist ersichtlich, dass eine Verringerung der Prüftemperatur von  $80^\circ\text{C}$  auf  $50^\circ\text{C}$  eine bedeutende Zunahme der Initiierungszeit zur Folge hat. Diese liegt bei einer ungefähren Energiefreisetzungsrate  $G=2000 \text{ J/m}^2$  bei  $80^\circ\text{C}$  bei nur 5 h und bei  $50^\circ\text{C}$  bei 169 h (entspricht einer Zunahme von 3380 %). Aus den beiden Abbildungen (Abb. 4.20 und Abb. 4.21) folgt, dass die Temperatur den größten Einfluss auf die ESC-Beständigkeit hat (siehe Abb. 4.22). Mit einer Erhöhung der Temperatur um  $30^\circ\text{C}$  hat sich  $da/dt$  um 680 % vermindert bei gleichbleibender Energiefreisetzungsrate.

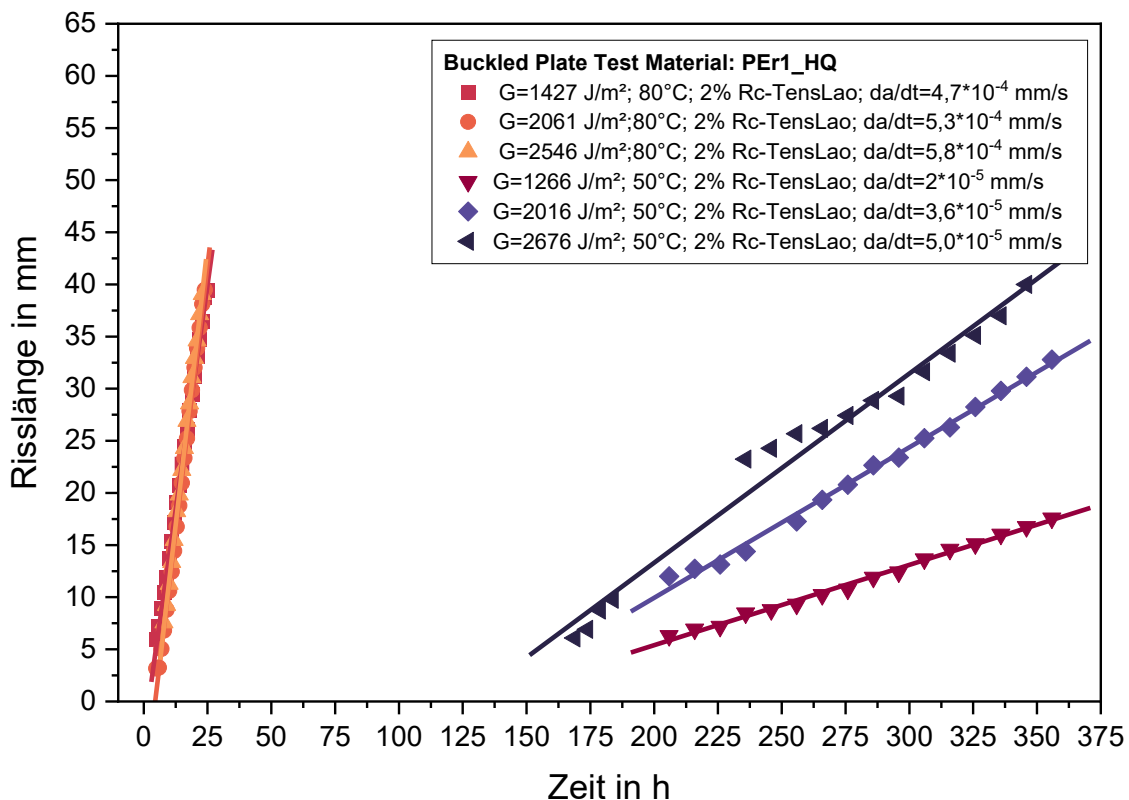


Abb. 4.21: Einfluss der Prüftemperatur beim Buckled Plate Test im Medium 2%-RcTens Lao.

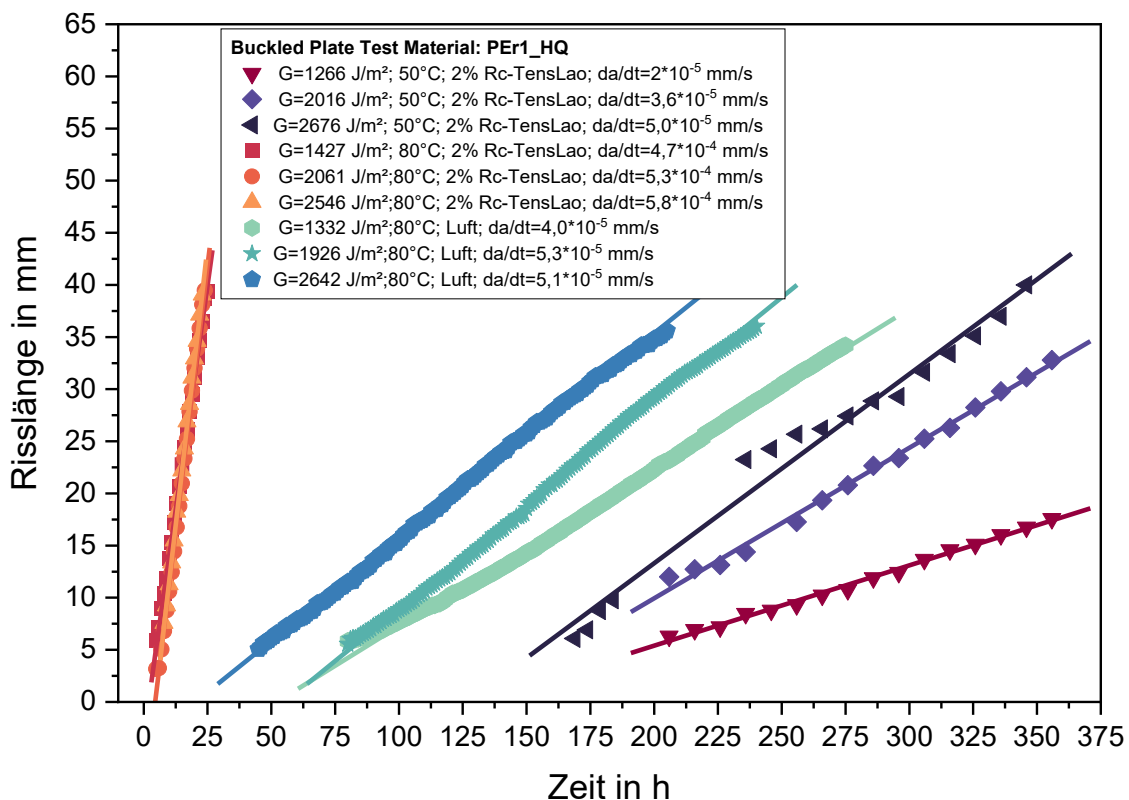


Abb. 4.22: Gegenüberstellung der Einflüsse Temperatur und Medium im Buckled Plate Test.

Neben der Temperatur spielt das Medium im Prozess des ESC eine sehr große Rolle. Es fördert das Risswachstum durch Diffusion der niedermolekularen Substanzen zwischen den hochmolekularen Polymerketten in den amorphen Regionen. Dadurch wird die Kettenmobilität gesteigert und das Material plastifiziert. Dies erleichtert ebenfalls die Bildung von Sekundärrissen bei höheren Spannungen und verkürzt die Versagenszeit im Medium im Vergleich zu Luft. Zusätzlich fördert das Medium die Rissfortpflanzung durch physikalische Wechselwirkung mit Fibrillen an der Risspitze (Ward et al. 1991).

In Abb. 4.23 werden die Bruchoberflächen vom Material PEr1\_HQ dargestellt. Dabei ist in den Bildern ganz rechts die Kerbe zu sehen, von wo aus der Riss initiiert und wächst. Wie schon zuvor beschrieben (siehe Abb. 4.17) weisen die Prüfkörper bei allen getesteten Bedingungen (50 °C Medium, 80 °C Medium und 80 °C Luft) ein sprödes Versagen auf. Auch die unterschiedlichen Energiefreisetzungsraten, haben keinen Einfluss auf die Ausbildung der Bruchfläche. Anhand der mikroskopische Aufnahmen sind keine Unterschiede der Bruchfläche zu erkennen. Um genauere Aussagen über das Bruchverhalten und die Auswirkung der Testbedingungen zu erhalten, müsste ebenfalls mittels REM eine genauere Analyse durchgeführt werden.

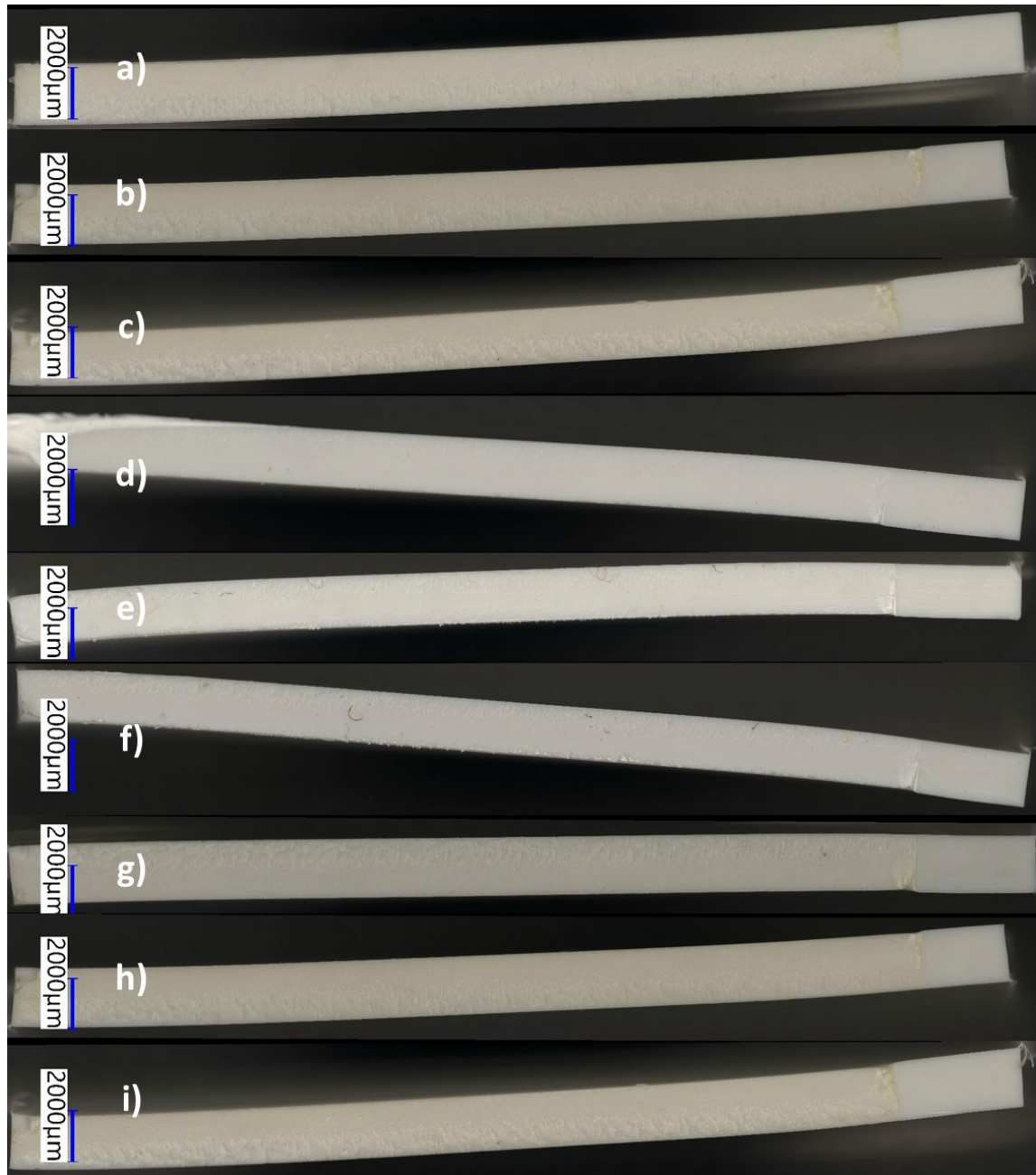


Abb. 4.23: Vergleich der Bruchoberflächen vom Material PEr1\_HQ bei den unterschiedlichen Bedingungen im Buckled Plate Test; a) 80 °C, Rc-Tens Lao,  $G=1260 \text{ J/m}^2$ , b) 80 °C, Rc-Tens Lao,  $G=2010 \text{ J/m}^2$ , c) 80 °C, Rc-Tens Lao,  $G=2669 \text{ J/m}^2$ , d) 80 °C, Luft,  $G=1356 \text{ J/m}^2$ , e) 80 °C, Luft,  $G=1974 \text{ J/m}^2$ , f) 80 °C, Luft,  $G=2642 \text{ J/m}^2$ , g) 50 °C, Rc-Tens Lao,  $G=1422 \text{ J/m}^2$ , h) 50 °C, Rc-Tens Lao,  $G=2055 \text{ J/m}^2$ , i) 50 °C, Rc-Tens Lao,  $G=2539 \text{ J/m}^2$ .

### 4.3 Vergleich von langsamen Risswachstum mit umgebungsbedingter Spannungsrissbildung

In diesem Kapitel werden die Parallelen zwischen Methoden zur Ermittlung von SCG und ESC verglichen. Dies erfolgt vorwiegend mit dem Material PEr1\_HQ, da für dieses Material ausreichend Informationen über das SCG-Verhalten und das ESC-Verhalten vorliegen. Anschließend werden der BT, der BPT und der CT-Test verglichen.

#### 4.3.1 Vergleichbarkeit der verschiedenen Testmethoden

Eine grundsätzliche Fragestellung dieser Arbeit, war es herauszufinden ob bruchmechanische Tests die das klassische SCG beschreiben, auch zur Beschreibung von ESC-Versagen verwendet werden können. Demnach wird ESC in der Literatur oft als beschleunigtes SCG in einem physikalischen aktiven Medium betrachtet, wobei sich der zugrundeliegende Versagensmechanismus, wie Aufbau und Zusammenbruch eines Crazes durch Entschlaufungsphänomene nicht verändert. Beim BPT wachsen die Risse unabhängig von Belastungssituation, Temperatur und Medium linear von Beginn bis zum Ende des Risswachstums, das heißt mit konstanter Geschwindigkeit. Dies ist die Besonderheit des BPTs, welcher eine gleichbleibende risstreibende Kraft während des gesamten Versuchs gewährleistet (Chang und Donovan 1989). Die Steigung jeder BPT Kurve eines Materials ergibt somit einen Punkt auf der Paris-Erdogan Risskinetik Kurve (vgl. Abb. 2.3). Beim CT-Versuch hingegen wird die gesamte Risswachstumskurve ( $a$  über  $t$ ) eines Materials abhängig von  $K$  beschrieben. Die Risse wachsen zu Beginn der Prüfung nur sehr langsam. Mit zunehmender Risslänge  $a$  steigt auch der Spannungsintensitätsfaktor und damit zusammenhängend die lokale Spannung an der Rissspitze, wie auch  $da/dt$ . Dadurch ergibt sich die typische Potenzform der  $a-t$  Kurve, in denen Risse gegen Ende der Lebensdauer stark beschleunigt durch das Material getrieben werden. Für den besseren Vergleich der beiden Tests wurden die Energiefreisetzungsraten aus dem BPT in Spannungsintensitätsfaktoren umgerechnet und aus den einzelnen Tests die Rissausbreitungsgeschwindigkeiten  $da/dt$  berechnet. In Abb. 4.24 sind die finalen Risskinetik Ergebnisse aus dem CT-Versuch 80 °C in Luft, dem BPT 80 °C in Luft, dem BPT 80°C in 2 % Rc-Tens Lao und dem BPT 50°C in 2 % Rc-Tens Lao für die getesteten Materialien gegenübergestellt.

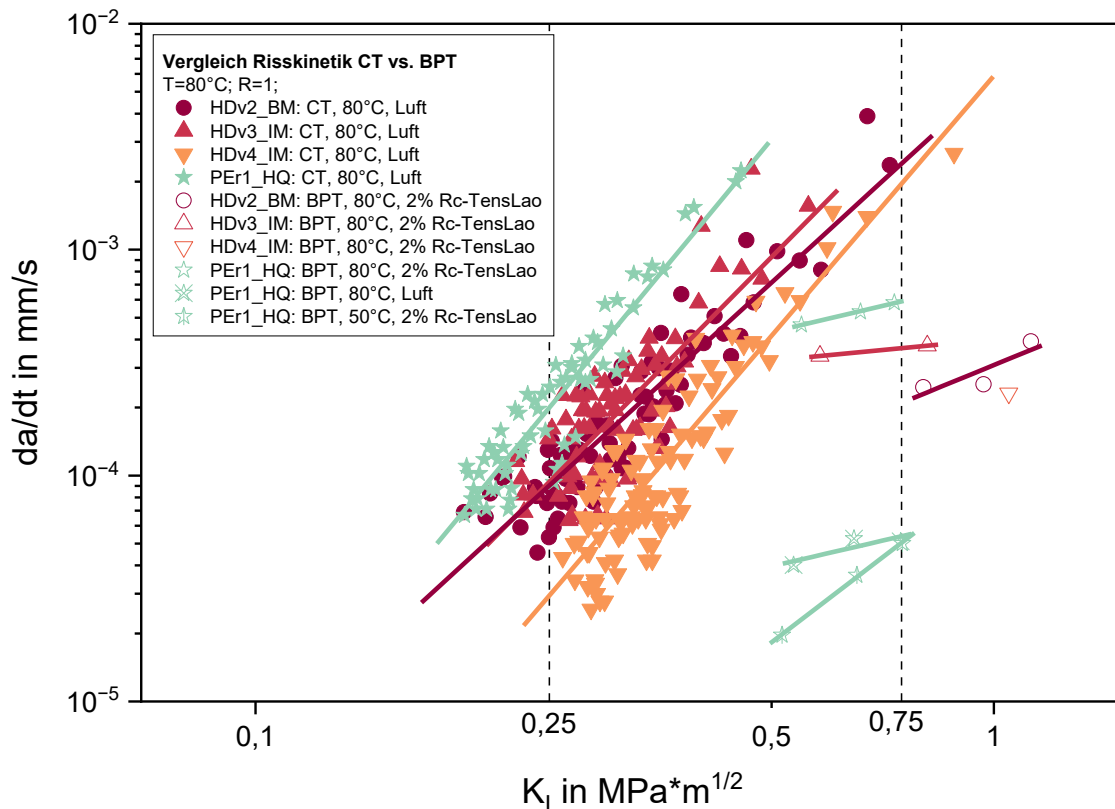


Abb. 4.24: Vergleich der Risskinetik zwischen dem statischen Kompakt-Zugversuch und dem Buckled Plate Test. Paris-Erdogan Geraden der getesteten Materialien.

Eine Korrelation zwischen dem CT-Versuch und dem BPT, wie in (Andena et al. 2013), konnte demnach nicht nachgewiesen werden. Es ist zu erkennen, dass durch den BPT ein langsames Risswachstum bei den getesteten Materialien und unterschiedlichen Bedingungen auftritt. Ein möglicher Grund dafür könnte sein, dass beim CT-Versuch ein ebener Dehnungszustand vorherrscht, während beim BPT aufgrund der sehr dünnen Prüfkörper ein ebener Spannungszustand dominiert. Daher ergibt sich ein unterschiedliches Verhalten in der Rissausbreitung, weil der Anteil an Deformationsmöglichkeiten in den beiden Extremfällen deutlich variiert – im ebenen Spannungszustand hat das Material weitaus mehr Möglichkeiten zur plastischen Deformation als im ebenen Dehnungszustand (Grellmann und Seidler 2011).

Damit erscheint es durchaus plausibel, dass das idente Material bei sehr dünnen Proben zäher erscheint. In der Realität tritt jedoch meist ein Versagen von Langzeitanwendungen an den dickeren Stellen der Bauteile auf, wo ein dreidimensionaler Spannungszustand vorherrscht. Würde man sich das Versagen von dickwandigen Rohrbauteilen anschauen, so

wäre der BPT womöglich eine zu optimistische Charakterisierung des Risswachstumsverhalten. Für den mittelfristigen Anwendungsfall der dünnwandigen Waschmittelflaschen könnte sich der BPT durchaus bewähren. Ein weiterer Grund für die unterschiedliche Rissskinetik könnten die unterschiedlichen Lastsituationen sein. Beim statischen Kompakt-Zugversuch tritt eine statische Zugbelastung auf und die Rissöffnung folgt dem Modus I. Hingegen liegt beim BPT eine Biegebelastung vor und die Rissöffnung folgt einem gemischten Modus. Ein Ansatz für die Anwendung von bruchmechanischen Tests für die Charakterisierung von der ESC-Beständigkeit, wäre es einen statischen CT-Versuch im Medium durchzuführen und dies könnte ein Vorschlag für zukünftige Arbeiten sein. Zudem haben sich bereits mehrere Studien einem Vergleich bruchmechanischer Tests in unterschiedlichen Medien gewidmet (Schmiedel 1992; Moskala 1998; Pinter und Lang 2001).

In Abb. 4.25 sind die Ergebnisse aus dem BT (50 °C und 80 °C), dem BPT im Medium bei 80 °C und dem in Luft durchgeführten CT bei 80 °C dargestellt.

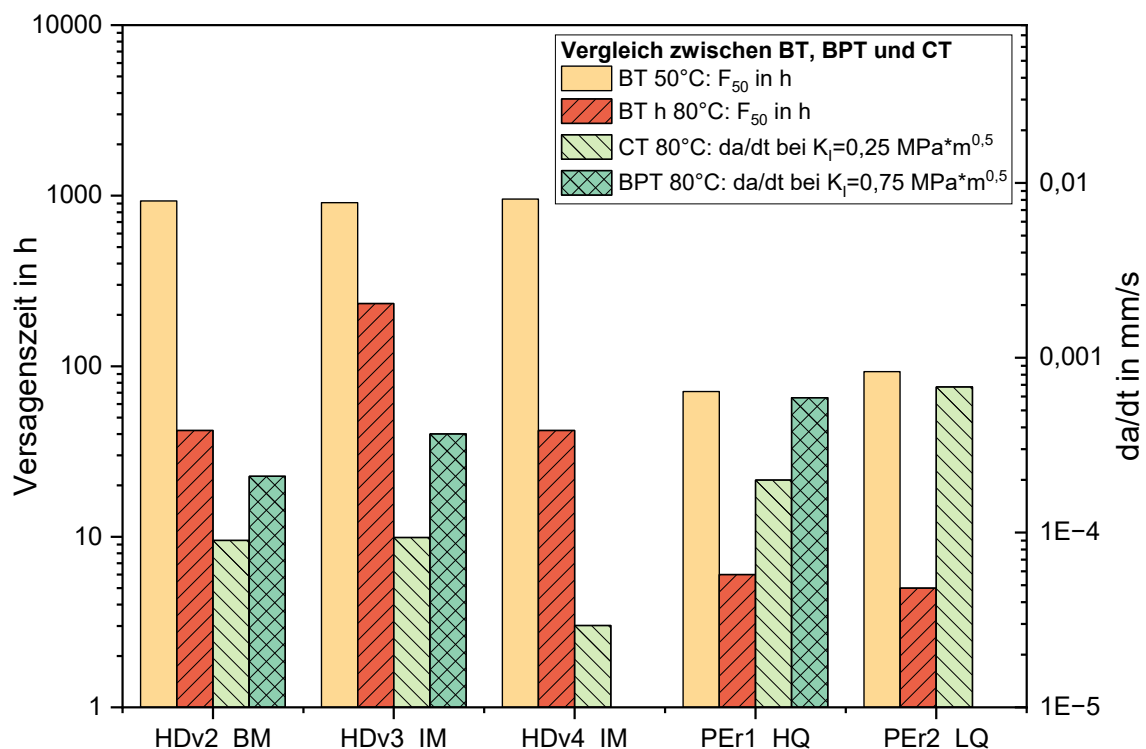


Abb. 4.25: Vergleich der Ergebnisse aus dem Bell-Test, dem Buckled Plate Test und dem statischen Kompakt-Zugversuch. Linke y-Achse Versagenszeit beim Bell-Test, rechte y-Achse Rissgeschwindigkeit für Buckled Plate Test und statischen Kompakt-Zugversuch.

In dieser Darstellung können die Ergebnisse der ESC und des SCG Tests verglichen werden. Dabei zeigt sich ein Trend und ein Zusammenhang zwischen ESC und SCG. Aufgrund fehlender Datenpunkte (siehe Abb. 4.24) konnte für HDv4\_IM kein  $da/dt$  für den BPT berechnet werden. Das im CT-Versuch widerstandsfähigste Material HDv4\_IM gegenüber Risswachstum zeigt auch beim BPT eine hohe ESC-Beständigkeit. Etwas widersprüchlich sind die Ergebnisse des Materials HDv3\_IM. Dieses weist beim BT eine längere Versagenszeit als die anderen Materialien auf, hat aber beim CT-Versuch eine höheres  $da/dt$  als HDv4\_IM. Auch bei HDv2\_BM ist  $da/dt$  deutlich höher als bei HDv4\_IM, jedoch ist die ESC-Beständigkeit beim BT vergleichbar. Bei den Rezyklaten ist sehr deutlich erkennbar, dass die geringe ESC-Beständigkeit mit einem sehr hohen  $da/dt$  einhergehen. Aus den Versuchen konnte gezeigt werden, dass Materialien mit einem hohen Widerstand gegenüber Rissausbreitung in vielen Fällen beständiger gegenüber ESC sind. Im direkten Vergleich zwischen  $da/dt$  aus dem BPT und dem CT-Versuch ist ersichtlich, dass das Ranking der unterschiedlichen Materialien gleich ist. Ein Material, das ein hohes  $da/dt$  im CT-Versuch aufweist, reißt auch im BPT mit einem höheren  $da/dt$ .



## **5 ZUSAMMENFASSUNG, SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK**

Die vielseitige Verwendbarkeit von Kunststoffen, die hervorragenden Eigenschaften und die Vorteile im Vergleich zu vielen anderen Materialien, haben zu einem raschen Wachstum der weltweiten Kunststoffproduktion geführt. Die meiste Verwendung finden sie immer noch in der Verpackungsindustrie für Einwegprodukte wie Flaschen, Behälter oder sonstiger Verpackungen. Da diese Produkte oft Medien, Belastungen und Temperaturschwankungen ausgesetzt sind, versagen sie sehr häufig durch umgebungsbedingter Spannungsrissbildung (Environmental Stress Cracking, ESC). Gerade der Einsatz von Rezyklaten wird in der Verpackungsindustrie mehr und mehr gefordert und daher ist es besonders wichtig, Rezyklate zu erzeugen, die gegenüber einem vorzeitigen, spröden Versagen durch Medieneinflüssen beständig sind.

Diesbezüglich wurden in dieser Arbeit verschiedene Polyethylen (PE)-Typen, darunter vier High-Density Polyethylene (HDPE), (HDv1\_BM, HDv2\_BM, HDv3\_IM, HDv4\_IM) zwei Low-Density Polyethylene (LDPE), (LDv1\_IM, LDv2\_EC) und zwei Rezyklate (PEr1\_HQ, PEr2\_LQ), hinsichtlich ihrer Basiseigenschaften, bruchmechanischen Eigenschaften und ihres ESC-Verhaltens untersucht. Die Basischarakterisierung diente dem generellen Vergleich der einzelnen PE-Typen in Bezug auf Fließverhalten, thermische Eigenschaften und mechanische Eigenschaften.

Zur Ermittlung der bruchmechanischen Eigenschaften wurden statische Kompakt-Zugversuche (Compact Tension, CT) durchgeführt, um die Bruchzähigkeit und die Risskinetik der Materialien zu erhalten. Um die Erkenntnisse aus den zuvor genannten Methoden auf den Einfluss von ESC zu ermitteln, wurden auch zwei verschiedene ESC-Versuche durchgeführt. Zum einen wurde dafür der Bell-Test (BT) angewendet, der die einzelnen Materialien bei bestimmter Belastung, Temperatur und Medium zur Ermittlung der Versagenszeit der einzelnen Prüfkörper, testet. Zum anderen der Buckled Plate Test (BPT), der sich aus einer Mischung von bruchmechanischen Ansätzen und herkömmlichen ESC-Methoden zusammensetzt. Bei diesem Test wird die Rissausbreitung im Medium bei verschiedenen Prüftemperaturen unter Biegebelastung ermittelt.

Aus der Basischarakterisierung geht hervor, dass die beiden Rezyklate aufgrund ihrer höheren Dichte im Vergleich zu den anderen HDPEs anorganische Verschmutzungen in Form von Füllstoffen, Fremdpartikeln oder Verunreinigungen besitzen. Um dies genauer beurteilen zu können, müsste eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt werden. Bei den Fließeigenschaften haben sich die laut Hersteller angegebenen Verarbeitungstypen der einzelnen Materialien bestätigt. Die Spritzguss-Typen (Kennzeichnung IM) weisen eine geringere Viskosität als die Blasform-Typen (Kennzeichnung BM) auf. Die thermische Analyse mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) bestätigt, dass die beiden Rezyklate aus vorwiegend HDPE-Abfällen hergestellt wurden. Das Rezyklat mit der geringeren Qualität weist zusätzlich einen erkennbaren Anteil an Polypropylen (PP) in der DSC Kurve auf. Ansonsten liegen die Werte für die Neuware Materialien im Bereich der für HDPE und LDPE typischen Literaturwerte. Die mechanischen Eigenschaften haben gezeigt, dass sowohl das Biegemodul, als auch die Biegespannung stark von der Temperatur abhängen. Mit steigender Temperatur kam es zur Abnahme beider Eigenschaften. Die Werte der HDPEs liegen generell höher als jene der LDPEs. Auch die Rezyklate liegen auf dem Niveau der HDPEs.

Der bruchmechanische CT-Versuch hat große Differenzen zwischen den getesteten Materialien gezeigt. Die beiden Rezyklate weisen die höchste Rissausbreitungsgeschwindigkeit bei vergleichbarer Belastung auf, wobei PEr1\_HQ etwas widerstandsfähiger als PEr2\_LQ ist. Dies ist auf das Vorkommen von Fremdpartikeln und polymere Verunreinigungen in den Rezyklaten zurückzuführen. Als widerstandsfähigste Materialien gegenüber Rissausbreitung sind die Neuware-HDPEs hervorgegangen. HDv4\_IM ist gegenüber HDv2\_BM widerstandsfähiger und dies könnte daher sein, dass zwar das Molekulargewicht geringer, aber weniger kristallin ist. Für die Ermittlung der Hintergründe der unterschiedlichen SCG-Verhalten in den Materialien müssten Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop bzw. einGel-Permeations-Chromatographie durchgeführt werden.

Bei der Ermittlung der ESC-Beständigkeit ist aus beiden ESC Tests hervorgegangen, dass beide Rezyklate eine wesentlich geringere ESC-Beständigkeit aufweisen. Defekte in den Rezyklaten erzeugen lokale Spannungsfelder im Material, was das Versagen durch ESC beschleunigt. Weiteres hat sich auch HDv1\_BM als beständigstes Material gegenüber ESC charakterisiert. Generell hat sich die ESC-Beständigkeit bei einer Erhöhung der Prüftemperatur verschlechtert, mit Ausnahme der LDPEs. Bei den BPT wurde ein enormer Einfluss auf

die Versagenszeit von Medium und Prüftemperatur nachgewiesen. Eine Erhöhung der Prüftemperatur von 50 °C auf 80 °C bewirkte eine enorme Verringerung der Rissinitiierungszeit als auch der Versagenszeit. Durch den Vergleich zwischen dem BPT in Luft bei 80 °C und dem BPT im Medium bei 80 °C konnte zwar auch ein Einfluss auf Rissinitiierungszeit und Versagenszeit gezeigt werden, der Einfluss war aber mit Erhöhung der Prüftemperatur größer.

Die in dieser Masterarbeit erzeugten Ergebnisse zeigen, dass der in der Ausführung wenig aufwendige BT einen guten Überblick auf die ESC-Beständigkeit geben kann. Die Nachteile dieser Methodik liegen definitiv daran, dass die Versagenszeiten der einzelnen Prüfkörper stark streuen können, was die Beurteilung erschwert. Der Buckled Plate Test ist im Vergleich aufwendiger, bringt jedoch ein besseres Ranking in der ESC-Beständigkeit der unterschiedlichen Typen als der BT. Aus industrieller Sicht eignet sich dieser Test jedoch weniger für eine schnelle Qualitätseingangskontrolle. Interessanterweise konnte keine ähnliche Risskinetik zwischen dem BPT und dem CT-Versuch nachgewiesen werden. Beim CT-Versuch liegt ein ebener Dehnungszustand vor, während beim BPT aufgrund der sehr dünnen Prüfkörper ein ebener Spannungszustand dominiert. Daher ergibt sich ein unterschiedliches Verhalten in der Rissausbreitung. Trotz dieser Unterschiede ist das Ranking der unterschiedlichen Rissausbreitungsgeschwindigkeiten bei beiden Tests gleich.

Zusammenfassend geht aus dieser Arbeit hervor, dass die getesteten Rezyklate im Vergleich zu Neuware eine wesentlich schlechtere ESC-Beständigkeit aufweisen. Die Verwendung dieser Rezyklate für Verpackungsanwendungen, wie z.B. Behälter für aktive Medien, würde definitiv ein unerwartet verfrühtes Versagen der Behälter hervorrufen. Um in Zukunft den Einsatz von Rezyklaten in der Verpackungsindustrie dennoch steigern zu können, sind weitere ESC-Versuche mit verschiedenen Rezyklaten und vor allem auch Rezyklat-Neuware-Mischungen notwendig. Dadurch können Mischungsgesetze aufgestellt werden, die es erlauben einen maximalen Anteil von Rezyklaten bei entsprechender Mischung mit einer Neuware zu definieren, sodass die Mindestanforderungen in der ESC-Beständigkeit ohne Probleme erfüllt werden können.

## 6 LITERATURLITERATURVERZEICHNIS

Andena, Luca; Castellani, Leonardo; Castiglioni, Andrea; Mendogni, Andrea; Rink, Marta; Sacchetti, Francisco (2013): Determination of environmental stress cracking resistance of polymers: Effects of loading history and testing configuration. In: *Engineering Fracture Mechanics* 101, S. 33–46. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2012.09.004.

Anderson, Ted L. (2005): *Fracture mechanics : fundamentals and applications*. 3. ed.: Boca Raton, Fla. [u.a.] : CRC Press. Online verfügbar unter <https://permalink.obvsg.at/mul/AC04792293>.

Arbeiter, Florian; Pinter, Gerald; Lang, R.; Frank, Andreas (2017): *Fracture Mechanics Methods to Assess the Lifetime of Thermoplastic Pipes*. In: *Springer Series in Materials Science*, S. 33–54.

Arbeiter, Florian; Spoerk, Martin; Wiener, Johannes; Gosch, Anja; Pinter, Gerald (2018): Fracture mechanical characterization and lifetime estimation of near-homogeneous components produced by fused filament fabrication. In: *Polymer Testing* 66, S. 105–113. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2018.01.002.

Bargel, Hans-Jürgen.; Schulze, Günter. (2012): *Werkstoffkunde*. 11th ed. 2012: Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg : Imprint: Springer (Springer-Lehrbuch).

Baur; Brinkmann; Osswald; Rudolph; Schmachtenberg (2013): *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*. 31. Ausgabe: Oxford, UK : Carl Hanser Verlag (Kunststoff-Taschenbuch) (ISBN: 9783446434424). Online verfügbar unter <https://permalink.obvsg.at/mul/LG00006734>.

Bubeck, R. A.; Baker, H. M. (1982): The influence of branch length on the deformation and microstructure of polyethylene. In: *Polymer* 23 (11), S. 1680–1684. DOI: 10.1016/0032-3861(82)90193-8.

Chang, P.; Donovan, J. A. (1989): Crack size independence of the crack driving force in the buckled plate specimen 1989, 1989.

Cheng, Joy J.; Polak, Maria A.; Penlidis, Alexander (2011): Influence of micromolecular structure on environmental stress cracking resistance of high density polyethylene. In:

*Tunnelling and Underground Space Technology* 26 (4), S. 582–593. DOI: 10.1016/j.tust.2011.02.003.

Contino, Marco; Andena, Luca; Rink, Marta (2021): Environmental stress cracking of high-density polyethylene under plane stress conditions. In: *Engineering Fracture Mechanics* 241, S. 107422. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2020.107422.

Domininghaus, Hans; Elsner, Peter (2012): *Kunststoffe : Eigenschaften und Anwendungen*. 8., neu bearb. u. erw. Aufl.: Heidelberg [u.a.] : Springer (VDI-Buch). Online verfügbar unter <https://permalink.obvsg.at/mul/AC08311257>.

Ehrenstein, Gottfried (2011): *Polymer-Werkstoffe: Struktur. Eigenschaften. Anwendung*. 1. Aufl.: Carl Hanser Fachbuchverlag.

Ehrenstein, Gottfried W.; Riedel, Gabriela; Trawiel, Pia (2003): *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*. 2., völlig überarb. Aufl.: München : Hanser. Online verfügbar unter <https://permalink.obvsg.at/mul/AC03614778>.

Fiedler, P.; Braun, D.; Weber, G.; Michler, G. H. (1988): Einfluß von molekularer Struktur und Morphologie auf die Spannungsrißbeständigkeit von Polyethylen. In: *Acta polymerica* 39 (DOI: 10.1002/actp.1988.010390904), S. 487. DOI: 10.1002/actp.1988.010390904.

Frick, Achim; Stern, Claudia (2011): *Praktische Kunststoffprüfung*: München : Hanser. Online verfügbar unter <https://permalink.obvsg.at/mul/LG00003768>.

Grellmann, Wolfgang; Seidler, Sabine (2011): *Kunststoffprüfung*. 2. Auflage: Carl Hanser Fachbuchverlag.

Gross, Dietmar (1992): *Bruchmechanik : 1 : Grundlagen, lineare Bruchmechanik*: Berlin [u.a.] : Springer. Online verfügbar unter <https://permalink.obvsg.at/mul/AC00384655>.

Gross, Dietmar; Seelig, Thomas (2007): *Bruchmechanik: Mit einer Einführung in die Mikromechanik*. 4. Auflage: Springer.

Irwin, G. R. (1957): *Analysis of Stresses and Strains Near the End of a Crack Traversing a Plate*.

Jansen, Jeffrey (2015): *Plastic Failure through Environmental Stress Cracking*. ESC, "the plastic killer," is a frequent cause of field failures.

Jansen, Jeffrey A. (2004): Environmental stress cracking--the plastic killer: environmental stress cracking is involved with some 25% of plastic part failures. In: *Advanced materials & processes* 162 (EISSN: 2161-9425).

Kaiser, Wolfgang (2011): Kunststoffchemie für Ingenieure: Von der Synthese bis zur Anwendung. 1. Aufl.: Carl Hanser Fachbuchverlag.

Kausch, Hans-Henning (1987): Polymer fracture. 2. rev. and enlarged ed.: New York [u.a.] : Springer (Polymers : 2). Online verfügbar unter <https://permalink.obvsg.at/mul/AC01423070>.

Kinloch, A. J.; Young, R. J. (1983): Fracture behaviour of polymers: London [u.a.] : Appl. Science Publ. Online verfügbar unter <https://permalink.obvsg.at/mul/AC01914352>.

ÖNORM EN ISO 22088-2: Kunststoffe - Bestimmung der Beständigkeit gegen umgebungsbedingte Spannungsrissbildung (ESC) - Teil 2: Zeitstandzugversuch.

ÖNORM EN ISO 22088-3, 2006: Kunststoffe - Bestimmung der Beständigkeit gegen umgebungsbedingte Spannungsrissbildung (ESC) - Teil 3: Biegestreifenverfahren.

ÖNORM EN ISO 22088-4: Kunststoffe - Bestimmung der Beständigkeit gegen umgebungsbedingte Spannungsrissbildung (ESC) - Teil 4: Kugel- oder Stifteindruckverfahren.

ÖNORM EN ISO 178, 01.08.2019: Kunststoffe - Bestimmung der Biegeeigenschaften (ISO 178:2019).

ÖNORM EN ISO 1133-1, 2022: Kunststoffe - Bestimmung der Schmelze-Massefließrate (MFR) und der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) von Thermoplasten - Teil 1: Allgemeines Prüfverfahren.

Kutz, Myer (Hg.) (2017): Applied Plastics Engineering Handbook (Second Edition) : Plastics Design Library: William Andrew Publishing.

La Mantia, F. P. (2010): Closed-loop recycling. A case study of films for greenhouses. In: *Polymer Degradation and Stability* 95 (3), S. 285–288. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2009.11.030.

- Lustiger, A.; Markham, R. L. (1983): Importance of tie molecules in preventing polyethylene fracture under long-term loading conditions. In: *Polymer* 24 (CODEN: POLMAG), S. 1654. DOI: 10.1016/0032-3861(83)90187-8.
- Messiha, Mario; Frank, Andreas; Koch, Thomas; Arbeiter, Florian; Pinter, Gerald (2020): Effect of polyethylene and polypropylene cross-contamination on slow crack growth resistance. In: *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* 25 (8), S. 649–666. DOI: 10.1080/1023666X.2020.1833143.
- Messiha, Mario; Hinczica, Jessica; Bredacs, Marton; Huisjes, Alwin; Arbeiter, Florian; Pinter, Gerald (2023): WHAT NEEDS TO BE UNDERSTOOD TO USE RECYCLATES IN PLASTIC PIPES: THE INFLUENCE OF IMPURITIES ON LONG-TERM PROPERTIES. In: *Proceedings of the 21st Plastic Pipes Conference, PPXXI*.
- Moskala, Eric J. (1998): A fracture mechanics approach to environmental stress cracking in poly(ethyleneterephthalate). In: *Polymer* 39 (3), S. 675–680. DOI: 10.1016/S0032-3861(97)00312-1.
- Neogi, Parthasakha; Zahedi, Gholamreza (2013): Environmental Stress Cracking of Glassy Polymers. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53, S. 672–677. DOI: 10.1021/ie403201a.
- Paris, P.C; Erdogan, F. (1963): A Critical Analysis of Crack Propagation Laws.
- Pinter, G.; Lang, R. W. (2001): Fracture mechanics characterisation of effects of stabilisers on creep crack growth in polyethylene pipes. In: *Plastics, Rubber and Composites* 30 (2), S. 94–100. DOI: 10.1179/146580101101541499.
- Pinter, Gerald Gerhard (1999): Reißwachstumsverhalten von PE-HD unter statischer Belastung. Online verfügbar unter <https://permalink.obvsg.at/mul/AC02566951>.
- PlasticsEurope (2023): *Plastics - the Facts 2023*.
- Retting, Wolfgang; Laun, Hans M. (1991): *Kunststoff-Physik*: München : Wien [u.a.] : Hanser. Online verfügbar unter <https://permalink.obvsg.at/mul/AC00370502>.
- Schaumann, Michael (2011): Spannungsrissbildung durch medizinische Fluide. In: *Kunststoffe* (07).

Schilling, Markus (2019): Environmental Stress Cracking (ESC) and Slow Crack Growth (SCG) Environmental Stress Cracking (ESC) and Slow Crck Growth (SCG) of PE-HD induced by external fluids external fluids. Technische Universität Darmstadt.

Schmiedel, Heinz (1992): Handbuch der Kunststoffprüfung : mit 52 Tabellen: München : Wien : Hanser. Online verfügbar unter <https://permalink.obvsg.at/mul/AC00410602>.

ASTM D 1693-01: Standard Test Method for Environmental Stress-Cracking of Ethylene Plastics.

ASTM E399-17, 2019: Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness  $K_{Ic}$  of Metallic Materials.

Trávníček, Lukáš; Poduška, Jan; Messiha, Mario; Arbeiter, Florian; Pinter, Gerald; Náhlík, Luboš; Hutař, Pavel (2023): Effect of recycled material on failure by slow crack growth in multi-layer polyethylene pipes. In: *Engineering Fracture Mechanics* 289, S. 109423. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2023.109423.

Ward, A. L.; Lu, X.; Huang, Y.; Brown, N. (1991): The mechanism of slow crack growth in polyethylene by an environmental stress cracking agent. In: *Polymer* 32 (12), S. 2172–2178. DOI: 10.1016/0032-3861(91)90043-I.