

FORSCHUNGSBERICHT

**Entwicklung eines Verfahrens zur  
beschleunigten Bestimmung der Permeation  
von Kunststoffrohren**

Rohr-Perm

Franziska Eichhorn

## Danksagung

Das Vorhaben 01IF22636N der Forschungsvereinigung Fördergemeinschaft für das Süddeutsche Kunststoff-Zentrum e.V. (FSKZ) wurde über den Projektträger Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V. (DLR) im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.



Projektträger für das



Wir bedanken uns bei den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses, die uns durch die Auswahl der Rohrmaterialien, der Spende von Rohren sowie des regen Austausches innerhalb des Forschungsvorhabens gezielt bei der Bearbeitung des Projektes unterstützt haben. Unser Dank gilt ebenso dem DLR und dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie.

## Kurzfassung

Gerade bei Rohren ist die Kenntnis der Permeabilität je nach Anwendungsgebiet ein wichtiger Faktor, da diese eine Barrierewirkung gegenüber verschiedenen Gasen aufweisen müssen. Die Permeationsmessung an Rohren nimmt jedoch je nach Durchmesser und Wandstärke mehrere Wochen bis Monate in Anspruch. Im Rahmen des Forschungsvorhabens sollte deshalb ein beschleunigtes Verfahren zur Bestimmung der Permeation an Kunststoffrohren etabliert werden, das den aktuellen Zeitaufwand signifikant verringert. Hierzu wurden Späne aus den Rohren entnommen und mit gängigen Messverfahren für Folien die Permeationseigenschaften bestimmt. Durch den Vergleich von Messungen an Rohren und Spänen nach verschiedenen Normen und mittels des am SKZ entwickelten Helium-Schnelltests wurden systematisch Korrelationen, unter Berücksichtigung von Materialeigenschaften, untersucht.

Bei den im Projekt verwendeten Materialien zeigt sich, dass eine Vorhersage der Permeabilität von Rohren durch ein alternatives Messverfahren möglich ist, wenn man verschiedene Faktoren (Morphologie, Kristallisation, Permselektivität) berücksichtigt. Dadurch lässt sich die benötigte Zeit zur Bestimmung der Permeabilität, welche bei der Normmessung einige Wochen beträgt, durch eine alternative Messung auf wenige Stunden bis Tage reduzieren. Die hier entwickelte Methodik ermöglicht so eine vereinfachte und verbesserte Qualitätskontrolle, indem etablierte Messverfahren an Folien bzw. flachen Probekörper als Alternative zur Messung an Rohrstücken eingesetzt werden können.

## Abstract

Knowledge of permeability is an important factor, especially for pipes, as they must act as a barrier to various gases depending on their area of application. However, depending on the diameter and wall thickness, measuring the permeability of pipes can take several weeks. The research project therefore aimed to establish an accelerated method for determining the permeation of plastic pipes that significantly reduces the time required. To this end, chips were taken from the pipes and their permeation properties were determined using standard measurement methods for films. By comparing measurements on pipes and chips according to various standards and using the rapid helium test developed at SKZ, systematic correlations were investigated, taking material properties into account.

The materials used in the project show that it is possible to predict the permeability of pipes using an alternative measurement method if various factors (morphology, crystallization, permselectivity) are taken into account. This reduces the measurement time for standard measurements on pipes from several weeks to a few hours or days using an alternative measurement method. The methodology developed here thus enables simplified and improved quality control by allowing established measurement methods to be used on foils or flat test specimens as an alternative to measurements on pipe sections.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>Fehler! Textmarke nicht definiert.</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>6</b>
<b>3</b>	<b>Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse .....</b>	<b>7</b>
3.1	Arbeitspaket 1: Auswahl, Beschaffung und Referenzcharakterisierung der Probekörper .....	7
3.2	Arbeitspaket 2: Entnahme von Spänen aus den Rohrstücken .....	12
3.3	Arbeitspaket 3: Permeationsmessungen an Rohrspanen nach DIN 53380-2 mit Sauerstoff und Helium .....	13
3.4	Arbeitspaket 4: Permeationsmessungen an Rohrspanen mit dem Helium-Schnelltest .....	16
3.5	Arbeitspaket 5: Permeationsmessungen an Rohrstücken mit dem Helium-Schnelltest .....	18
3.6	Arbeitspaket 6: Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Probenentnahmeposition und den Permeationseigenschaften .....	21
3.7	Arbeitspaket 7: Korrelation der Ergebnisse bei amorphen Kunststoffen .....	24
3.8	Arbeitspaket 8: Korrelation der Ergebnisse bei teilkristallinen Kunststoffen .....	28
3.9	Arbeitspaket 9: Validierung der Ergebnisse .....	43
3.10	Arbeitspaket 10: Übertragung der Ergebnisse auf Mehrschichtrohre .....	45
3.11	Arbeitspaket 11: Dokumentation der Ergebnisse .....	48
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>49</b>
<b>5</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>Fehler! Textmarke nicht definiert.</b>
<b>6</b>	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>52</b>

# 1 Einleitung

Die Durchlässigkeit eines Materials gegenüber einem bestimmten Medium wird als Permeabilität bezeichnet. Gerade bei Rohren ist die Kenntnis der Permeabilität gegenüber Gasen ein wichtiger Bestandteil, da diese je nach Anwendungsgebiet eine Barrierewirkung gegenüber verschiedenen Gasen aufweisen müssen [1]. Gerade durch die nationale Wasserstoffstrategie des BMWI rückt das Thema Wasserstofftransport stark in den Fokus [2]. Ein Gasverlust in Rohrleitungssystemen kann gerade bei explosionsgefährdeten Gasen zu einem großen Sicherheitsproblem führen, wenn sich Gas in einer kritischen Menge außerhalb des Rohres ansammelt. Aber auch ein Eindringen von z. B. Sauerstoff in Rohrleitungssysteme kann zu Korrosion und Alterung führen [3]. Eine geringe Permeabilität ist deshalb, unabhängig vom Medium, von essenzieller Bedeutung. Eine zu hohe Permeabilität führt zu einem Gas- und damit verbundenen Effizienzverlust im System oder zum Eindringen von Luft von außen. Dadurch sind auch finanzielle Auswirkungen durch ungeeignete Werkstoffe möglich [4].

Neue Produkte im Bereich der Rohre müssen vor ihrem Einsatz zugelassen werden. In Deutschland werden die Rohre z. B. vor dem Einsatz in der Gas- und Wasserversorgung über den DVGW (Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V.) zertifiziert. Die Messverfahren zur Bestimmung der Permeationseigenschaften von Rohren sind dabei genormt (z. B. DIN 53380-3 für die Bestimmung der Sauerstoffdurchlässigkeit [5] bzw. ISO 17455 für die Bestimmung der Sauerstoffdurchlässigkeit der Sperrschicht von Mehrschichtrohren [6]). Diese Normprüfungen sind insbesondere für Rohre sehr zeit- und kostenintensiv.

Eine beschleunigte Prüfung zur Bestimmung der Permeationseigenschaften kann sowohl bei der Entwicklung neuer Rohrmaterialien als auch im Schadensfall oder einfach bei etablierten Produkten eingesetzt werden, um schneller einen Einblick in die Produktqualität zu erhalten. Eine beschleunigte Messung eignet sich zudem sehr gut, um eine produktionsbegleitende Überwachung einer Produktreihe zu installieren. Dadurch können Defizite frühzeitig erkannt und Ausschussmengen reduziert werden. Hierdurch kann die Entwicklung neuer Materialien bzw. neuer Rohrsysteme signifikant beschleunigt und auch im Schadensfall kann die Ursache ggf. schneller gefunden werden.

Einen Ansatz für die beschleunigte Prüfung der Permeationseigenschaften von Rohren bietet die Prüfung von aus Rohren entnommenen Spänen. Je nach Materialkombination und Messgas kann prinzipiell die Messzeit auf wenige Minuten bis wenige Tage statt mehrerer Wochen reduziert werden. Insbesondere bei der Bestimmung der Sauerstoffdurchlässigkeit ist aktuell mit hohen Messzeiten aufgrund des geringen Diffusionskoeffizienten zu rechnen. Diese kann mit dem vorgeschlagenen Verfahren im Vergleich zu Standardverfahren signifikant reduziert werden.

Ziel des Forschungsvorhabens war es die Permeationseigenschaften von Kunststoffrohren beschleunigt vorherzusagen. Dabei wurde eine Beschleunigung der Messzeit durch eine Messung an flachen Proben bzw. mit einer anderen Messtechnik von mehreren Tagen bis Wochen auf einige Minuten bis Stunden angestrebt. Hierfür wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens verschiedene Rohrwerkstoffe analysiert. Durch den Vergleich von Messungen an Rohren und Spänen nach verschiedenen Normen und mittels des am SKZ entwickelten Helium-Schnelltests wurde systematisch nach Korrelationen untersucht.

Mit dem neuen Verfahren sollte ein Schritt zur beschleunigten Bestimmung der Permeationseigenschaften und somit der Barriereigenschaften von Kunststoffrohren gegangen werden. Dadurch soll eine stichprobenartige vereinfachte und verbesserte Qualitätskontrolle möglich sein.

## 2 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

### 2.1 Arbeitspaket 1: Auswahl, Beschaffung und Referenzcharakterisierung der Probekörper

Im Vorfeld des Projekts wurde festgelegt, dass ein amorphes und zwei teilkristalline Kunststoffmaterialien untersucht werden. Es wurde vom SKZ eine Vorauswahl getroffen und diese dem projektbegleitenden Ausschuss (pbA) zur Auswahl per Abstimmung vorgelegt. Dabei wurde als amorpher Kunststoff PVC (Polyvinylchlorid), sowie als teilkristalline Materialien PE (Polyethylen), PP (Polypropylen) und PA12 (Polyamid 12) mit den meisten Stimmen gewählt. Aus den vom pbA bevorzugten teilkristallinen Materialien wurden vom SKZ PE und PP für die Projektarbeiten ausgesucht, da hier die meisten Materialien durch den pbA zur Verfügung gestellt werden konnten. Die final ausgewählten Materialien sind mit Kurzbezeichnung in Tabelle 1 aufgeführt. Durch die direkte Beteiligung des pbAs bei der Auswahl wurden Untersuchungen an industrierelevanten Bauteilen sichergestellt. Gemeinsam mit dem pbA wurden zudem die Temperaturen 23 °C, 40 °C und 80 °C als relevante Prüftemperaturen für die im Projekt durchzuführenden Messungen identifiziert.

*Tabelle 1: Für die Untersuchungen aus verschiedenen Materialgruppen ausgewählten Rohrmaterialien mit Kurzbezeichnungen.*

PVC	PP	PE	Multilayer
PVC1120	PP-H	PE	PP-RCT-ml
PCV-C	PP-R-sl	PEX2	PP-RCT-ml-gs
PVC-U	PP-RCT-sl	PEX3	PEX-ml
PVC-U-rot	PP-RCT-gr	PEX4	

Nach der Auswahl der Materialien wurde eine Testmatrix mit verschiedenen Messverfahren zur Durchführung der Referenzcharakterisierung erstellt. Diese umfasst u. a. die Analyse der Kristallinität mittels DSC (Dynamische Differenzkalorimetrie), sowie die Ermittlung der Permeationseigenschaften nach DIN 53380-3. Die Rohre haben alle einen Außendurchmesser von 32 mm (PVC1120 33,5 mm) und Wandstärken im Bereich von 2,9 – 3,6 mm (PVC1120 4,9 mm)

#### Kristallinität

Für die Bestimmung der Kristallinität wurden aus den Rohspänen (vgl. 2.2) runde Materialproben mit einem Durchmesser von 4 mm gestanzt und in Tiegeln mit einer Bodenfläche von 5 mm für die Messungen präpariert. Je nach Material wurden ein oder zwei Plättchen in den Tiegel gegeben. Die Plättchen wurden direkt neben den Positionen der Probenentnahme für die Permeationsmessungen entnommen, um diese den späteren Messpositionen zuordnen zu können. Für die Messungen kam ein DSC-Messgerät der Firma Netzsch zum Einsatz.

Die DSC-Messungen wurde in verschiedenen Tiefenlagen innerhalb der Rohrwandstärke (innenliegend, mittig und außen) analog zu den späteren Permeationsmessungen durchgeführt. Eine genau Beschreibung der einzelnen Positionen ist AP 2 zu entnehmen). Dabei wurde vor allem die Kristallinität als wichtiger Faktor betrachtet, da die Kristallinität einen direkten Einfluss auf die Permeation hat.

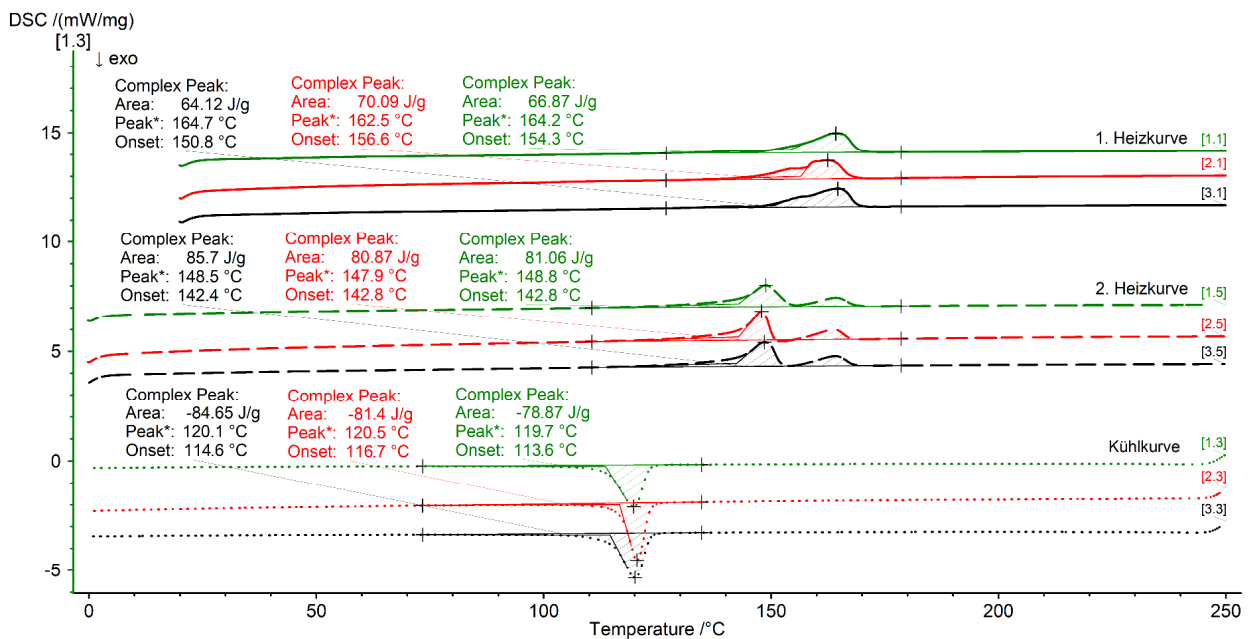


Abbildung 1: DSC-Kurven der Proben PPH-S2-a (grün) PPH-S2-m (rot), PPH-S2-i (schwarz); Messparameter: Messtemperatur: 0-250°C, Messgas N<sub>2</sub>, Heizrate: 10 K/min, Hold 2 min, Kühlrate: 10K/min, Hold 2 min, Probenmasse: a = 6,15 mg, m= 3,05 mg, i= 5,92 mg, Aluminiumtiegel; erste Heizkurve durchgezogene Linie, zweite Heizkurve gestrichelte Linie, Kühlkurve gepunktete Linie.

Die Heiz- und Kühlkurven einiger PP-H-Proben sind in Abbildung 1 dargestellt. Aufgrund des Glasübergangs von PP-H bei einer Temperatur von  $T_g$  unter 0 °C konnte dieser im Rahmen der DSC-Messung nicht erfasst werden. Die Analyse der Heizkurven ermöglicht die Bestimmung des Kristallisationsgrades und des Schmelzpunktes eines Materials. Zur Bestimmung des Kristallisationsgrades wird die Fläche der auftretenden Peaks durch Integration bestimmt. Diese entspricht der Kristallisationsenthalpie  $H_{mess}$ . Mit dem Referenz-Literaturwert  $\Delta H_{Lit}$  der Kristallisationsenthalpie einer 100% kristallinen Probe des gleichen Materials, kann die Kristallinität  $K$  der Proben über Gleichung 1 wie folgt berechnet werden:

$$K = \frac{\Delta H_{mess}}{\Delta H_{Lit}} \quad (1)$$

Der Literaturwert von  $\Delta H_{Lit}$  beläuft sich auf 55 J/g für PP (syndiotaktisch) und 220 J/g für PP (isotaktisch). Für PE wurde ein Literaturwert von 293 J/g ermittelt [7]. Für Unterklassen, wie etwa PP-RCT, existieren keine Literaturwerte. Daher wird für alle PP-Unterklassen der allgemeine Literaturwert  $\Delta H_{Lit}$  (PP, syndiotaktisch) angenommen. In Abbildung 1 zeigt der erste Heizdurchlauf (durchgehende Linien) bei allen drei Proben (PPH-S2-a, PPH-S2-m, PPH-S2-i) einen Schmelzpeak bei ca. 160 – 170 °C. Die Peakformen unterscheiden sich bei den Heizkurven, was auf eine unterschiedliche Historie der analysierten Proben hindeutet. Ergebnisse aus DSC-Messungen können z.B. durch die Probenpräparation oder die Alterung des Kunststoffes beeinflusst werden. Diese Effekte können nur in der ersten Heizkurve beobachtet werden, da es dabei zum Schmelzen des Kunststoffes kommt, wodurch ein Teil der Eigenschaften (z. B. Eigenspannungen im Material), die durch vorherige Präparation zugefügt und mittels DSC nachgewiesen werden konnten, verloren geht.

In der Kühlkurve (gepunktete Linien) werden reversible Prozesse beobachtet, wie beispielsweise die Kristallisation des Kunststoffes aus der Schmelze. Die DSC-Kurve kann insofern Abweichungen zwischen Schmelztemperatur und Kristallisationstemperatur aufweisen, beispielsweise infolge einer zu schnellen Kühlung der Probe, um eine Auskristallisation zu bewirken. Bei einer Unterschreitung der Schmelztemperatur entsteht



eine überkritische Flüssigkeit, welche durch eine kleine Einwirkung – beispielsweise die Bildung eines ersten Kristallkeims erstarrt. Erst dann wird die Kristallisationsenthalpie frei und messbar. Dieser Prozess kann bei einer niedrigeren Temperatur als bei der Schmelztemperatur auftreten, da der Prozess verzögert wurde.

Im zweiten Heizlauf (gestrichelte Linien) sind ausschließlich die inhärenten Materialeigenschaften ohne Einfluss der thermischen Vorbehandlungen zu sehen. Auch, wenn der Kunststoff durch oxidative Prozesse gealtert ist, ist dies in der zweiten Heizkurve zu sehen, da sich die chemische Zusammensetzung des Kunststoffes geändert hat (z. B. wenn mehr Sauerstoff als üblich enthalten ist, was das Schmelz-/Kristallisationsverhalten verändert).

Üblicherweise wird für die Bestimmung der Kristallinität  $\Delta H_{\text{mess}}$  des zweiten Heizlaufes verwendet. Im Projekt RohrPerm wurden die Rohre jedoch auf besondere Weise präpariert und diese Präparationsmethode wirkt sich eventuell auf die Permeation aus. Es werden daher die Kristallisationsgrade sowohl aus der  $\Delta H_{\text{mess}}$  der 1. Heizkurve („Kristallinität abh. von Präparation“) als auch aus der 2. Heizkurve zur Berechnung hinzugezogen („Kristallinität“). Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt. Bei einigen Materialien liegt hier ein Unterschied zwischen den verschiedenen Positionen vor. Bei dem PP-RCT-ml lässt sich dies durch den Mehrschichtaufbau erklären, was bei den anderen Materialien durch das Einschichtsystem nicht der Fall ist.

*Tabelle 2: Kristallinität der teilkristallinen Proben, berechnet basierend auf  $\Delta H_{\text{mess}}$  der 1. Heizkurve („Kristallinität Abh. von Präparation“) und der 2. Heizkurve berechnet („Kristallinität“)*

Probenbezeichnung	Strang	Position	Kristallinität abh. von Präparation [%]	Kristallinität [%]
PEX2	1	i	47,6	50,4
PEX2	1	m	49,6	51,9
PEX2	1	a	47,9	50,6
PEX3	1	i	49,2	51,6
PEX3	1	m	48,4	49,5
PEX3	1	a	50,5	52,2
PEX4	1	i	45,5	45,7
PEX4	1	m	46,0	47,1
PEX4	1	a	44,2	46,6
PE100	1	i	44,1	45,5
PE100	2	m	45,3	46,9
PE100	3	a	48,8	52,1
PPH	2	i	33,5	38,7
PPH	2	m	30,7	41,0
PPH	2	a	32,0	38,8
PP-RCT-ml	3	i	22,9	25,8
PP-RCT-ml	3	m	21,9	23,4
PP-RCT-ml	3	a	25,8	29,5
PP-RCT-sl	2	i	26,7	25,8
PP-RCT-sl	2	m	30,0	30,4
PP-RCT-sl	2	a	28,6	29,1
PP-R-sl	1	i	20,7	20,2
PP-R-sl	1	m	20,5	19,7
PP-R-sl	1	a	19,9	19,3

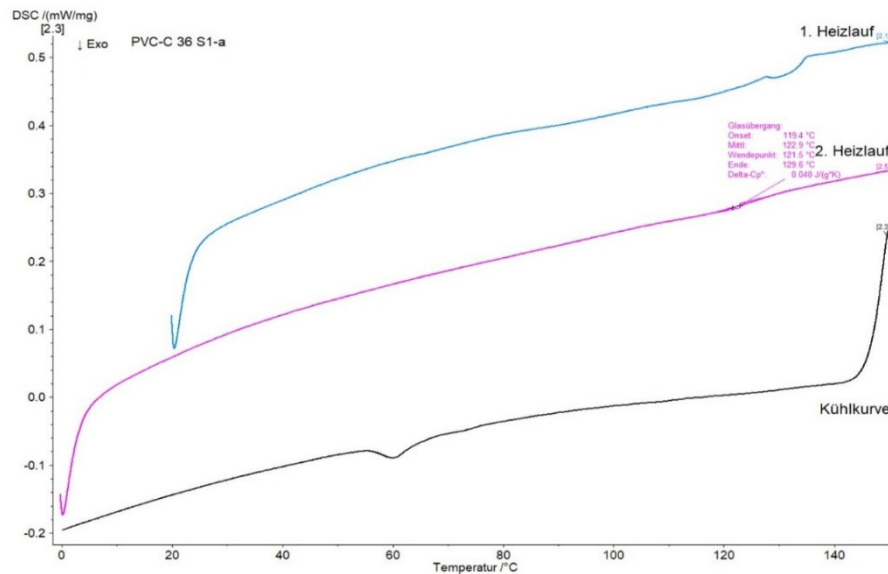


Abbildung 2 : DSC-Kurve der Probe PVC-C-S1-a; Messparameter: Messtemperatur: 0-150 °C, Messgas: N<sub>2</sub>, Heizrate: 10 K/min, Hold 2 min, Kühlrate: 10 K/min, Hold 2 min, Probenmasse: 6,40 mg, Aluminiumtiegel

In Abbildung 2 sind zwei Heizkurven und eine Kühlkurven der Probe PVC-C S1 dargestellt. PVC zersetzt sich bei Temperaturen über 160 °C, daher wurde die DSC-Kurve nur bis zu einer Maximaltemperatur von 150 °C aufgenommen. Bei der dargestellten Probe handelt es sich um PVC-C, ein nachchloriertes PVC, welches einen hohen Glasübergang ( $T_g$ ) von 121,5 °C zeigt. PVC zählt zu den amorphen Kunststoffen und weist daher keinen Schmelzpunkt auf. Es können daher hier keine Rückschlüsse von Kristallinität auf Gaspermeation gemacht werden.

### Permeation nach DIN 53380-3

Um einen Vergleich mit den anderen Messmethoden zu ermöglichen, wurden die Proben nach der in Tabelle 3 dargestellte Matrix gemessen. Der Matrix liegt zugrunde, dass die Messung an den Rohrstücken im Helium-Schnelltest nur bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann. Zudem erfolgte beim externen Dienstleister ein Umzug des Prüfgerätes, sodass die ursprünglich angedachte Prüftemperatur von 23 °C nicht mehr möglich war. Vor dem Umzug konnten noch 2 Rohrmaterialien stichprobenartig gemessen werden. Deshalb wurde die Prüftemperatur an den Rohrstücken nach DIN 53380-3 [5] bei 40 °C durchgeführt.

Tabelle 3: Prüfmatrix der Permeationsmessungen

Prüfverfahren	23 °C	40 °C	80 °C
Rohr DIN 53380-3	Stichprobe	x	Stichprobe
Rohr He-Schnelltest	x		
Span Helium DIN 53380-2	x	x	
Span Sauerstoff DIN 53380-2		x	
Span He-Schnelltest	x	x	Stichprobe

Die Messungen der Permeationseigenschaften nach DIN 53380-3 bilden die Grundlage zur Ermittlung der Korrelationen und somit einen zentralen Punkt im Projekt. Dabei wurden pro Material zwei Rohrstücke mit

einer Länge von 80 cm – 1 m bei einer Temperatur von 40 °C gemessen. Bei zwei ausgewählten Materialien (PP-RCT-sl, PVC1120) wurde ebenfalls bei 23 °C und 80 °C die Permeabilität bestimmt. Der Messaufbau weist dabei leichte Unterschiede zur Norm auf, die als Variation aber möglich sind. Gemessen wurde die Menge an Gas, die in das Rohr permeiert und nicht wie in der Norm angegeben, die Gasmenge die aus dem Rohr in die Umgebung permeiert. Dabei wurde nicht mit reinem Sauerstoff, sondern mit Umgebungsluft mit einem Sauerstoffanteil von ca. 21 % als Messgas gearbeitet.



Abbildung 3: Abdichtung des Rohres für die Permeationsmessungen (links) sowie Rohre in der Temperierkammer (mitte) und der Anschluss an das Messgerät (rechts).

In Abbildung 3 ist der Messaufbau zu erkennen. Die Rohre werden über geeignete Adapter gegenüber der Umgebung abgedichtet und in einer Temperierkammer erwärmt bzw. konditioniert. Durch die Gasanschlüsse gelangt das Trägergas Stickstoff in das Rohr und transportiert die in das Rohr permeierende Gasmoleküle zum Messgerät, das den Sauerstoffanteil im Trägergas ermittelt. Darüber lässt sich die Sauerstoffdurchlässigkeit der Rohre bezogen auf das Rohr, die Rohrlänge sowie die Fläche bestimmen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 4 und

Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 4: Transmission der Rohrstücke aus teilkristallinen Materialien

Material	längenbezogen mg/(m day)	flächenbezogen mg/(m <sup>2</sup> day)	volumenbezogen mg/(m <sup>3</sup> day)
PEX-2	1,14	11,41	2,16
PEX-3	1,05	10,46	1,98
PEX-4	1,41	14,01	2,65
PE 100	0,94	9,30	1,76
PP-H	0,42	4,22	0,79
PP-R-sl	1,50	14,91	3,10
PP-RCT-sl	1,59	15,80	3,29
PP-RCT-gr	0,38	3,78	0,78

Tabelle 5: Transmission der Rohrstücke aus amorphen Materialien

Material	längenbezogen mg/(m day)	flächenbezogen mg/(m <sup>2</sup> day)	volumenbezogen mg/(m <sup>3</sup> day)
PVC 1120	0,09	0,91	0,22
PVC-C-24	0,25	2,52	0,44
PVC-C-36	0,34	3,42	0,71
PVC-U-rot-19	0,27	2,64	0,43
PVC-U-rot-24	0,29	2,86	0,50
PVC-U-19	0,25	2,51	0,40
PVC-U-24	0,25	2,53	0,44
PVC-U-36	0,27	2,65	0,55

## 2.2 Arbeitspaket 2: Entnahme von Spänen aus den Rohrstücken

Um Rohrspäne aus den verschiedenen Rohrmaterialien zu entnehmen, wurden die Rohrstücke in eine Drehmaschine eingespannt (vgl. Abbildung 4). Mit einem geeigneten Meißel wurde ein Span mit einer Breite von ca. 3 cm und einer Dicke im Bereich von 300 µm erstellt.

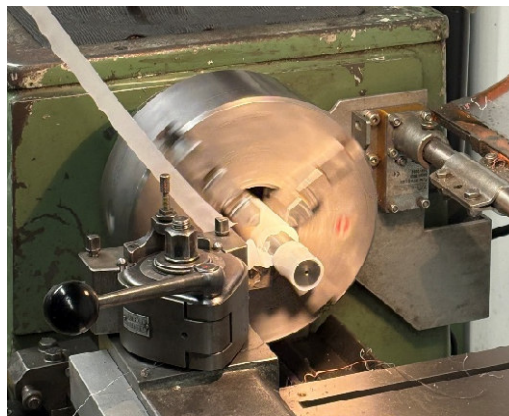


Abbildung 4: Rohr bei der Spanherstellung in der Drehmaschine

Aus den einzelnen Spänen bzw. dem kompletten Abschälen des Rohres wurden pro Material aus je 3 Spänen 5 Proben an verschiedenen Positionen entnommen (innen im Rohr, mittig, an der Außenwand und je eine Zwischenposition) und die Dicke mit einem Dickentaster bestimmt. Die 15 Proben pro Material wurden anschließend mit einer geeigneten Aluminiumfolie mit definierter gestanzter Durchlassfläche für die Bestimmung der Permeabilität maskiert, da die Proben kleiner sind als die Messfläche des Messgerätes. Durch die gestanzten Löcher in der Aluminiumfolie ergab sich bei einem Durchmesser von 24 mm eine effektive Messfläche von 4,524 cm<sup>2</sup>. Die Dickenbestimmung der Proben erfolgte mit einem Dickentaster der Fa. Bürkert an fünf verschiedenen Stellen pro Spanprobe.

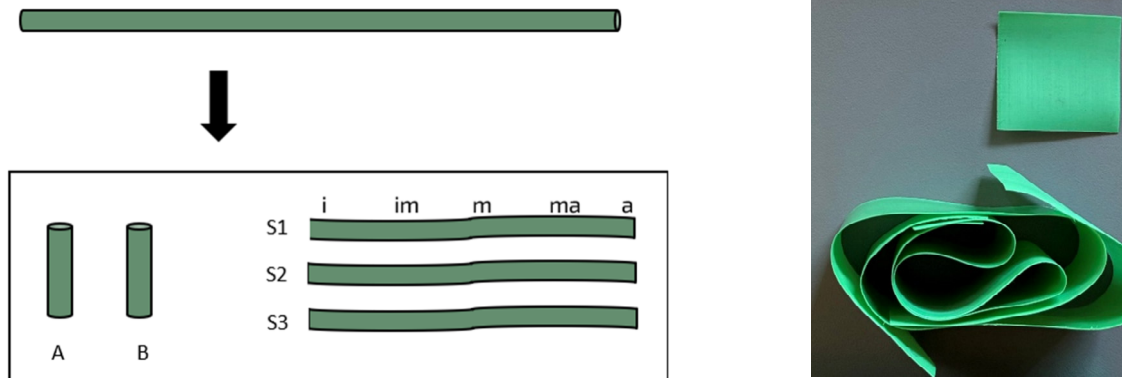


Abbildung 5: Rohr sowie daraus entnommenen, abgeschälten Proben inkl. Bezeichnung (links) (je 2 Rohrstücke sowie 3 Späne zur Probenentnahme an 5 Positionen) sowie ein Span mit ausgeschnittener Probe für die Permeation (rechts). Die Position entlang der langen Seite der abgeschälten Proben korreliert mit der radialen Tiefenlage des Probenmaterials im Rohr.

### 2.3 Arbeitspaket 3: Permeationsmessungen an Rohrspänen nach DIN 53380-2 mit Sauerstoff und Helium

Die Permeationsmessungen an den Rohrspänen wurde nach DIN 53380-2 durchgeführt [8]. Die Gasdurchlässigkeit wurde mit einem Gasdurchlässigkeitsprüfgerät GTR-G3 der Firma Pubtester Instruments Co., Ltd (Abbildung 6) bestimmt. Die aktive Prüffläche der bis zu drei simultan arbeitenden Messzellen beträgt 34,48 cm<sup>2</sup>. Bei dem manometrischen Messverfahren wird die untere Messzelle mit Hilfe einer Vakuumpumpe evakuiert und anschließend in die obere Messzelle das Prüfgas eingeleitet. Der sich einstellende lineare Druckverlauf wird für die automatische Bestimmung der Gastransmissionsrate (GTR) herangezogen.



Abbildung 6: Messzelle des GTR-G3

Die Messungen wurden bei einer der in der Messmatrix festgelegten konstanten Temperaturen (23 °C, 40 °C oder 80 °C) und einem konstanten Druck von 1 bar durchgeführt. Es wurde dabei mit reinen Gasen gearbeitet, sodass die Messungen unter trockenen Bedingungen stattfanden. Die Proben wurden alle für 3 h evakuiert und konditioniert. Die Messungenauigkeit liegt dabei bei einem relativen Fehler von ca. 10 %.

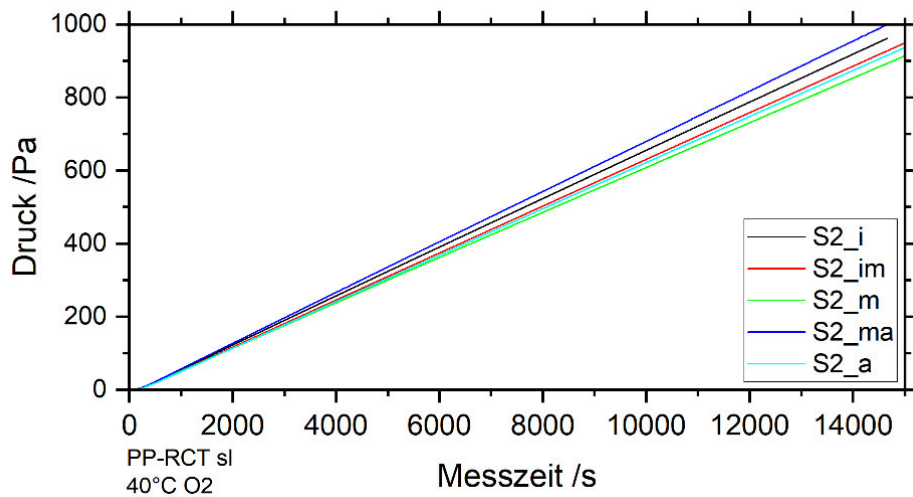


Abbildung 7: Zeit/Druckdiagramm der Permeationsmessung nach Norm mit Sauerstoff bei 40 °C am Probenmaterial PP-RCT sl

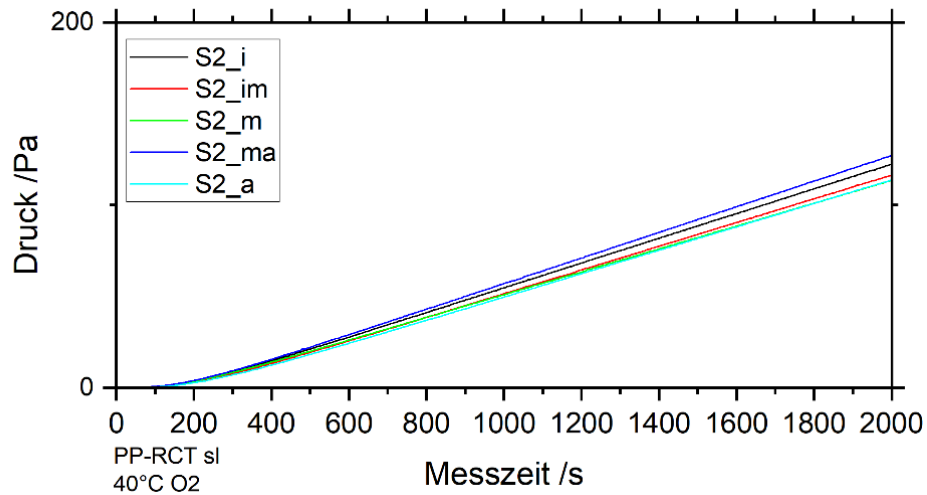


Abbildung 8: Zeit/Druckdiagramm der Permeationsmessung nach Norm mit Sauerstoff bei 40 °C am Probenmaterial PP-RCT-sl

In Abbildung 7 ist die Messkurve der Permeationsmessungen mit Sauerstoff an PP-RCT sl bei 40 °C dargestellt. Der Druck in der unteren Messkammer unterhält der jeweiligen, an verschiedenen Positionen aus einem Strang entnommenen Proben, steigt über die Messzeit an. In Abbildung 8 lässt sich erkennen, dass der Druckanstieg eine gewisse Zeit benötigt, bis sich eine konstante Steigung einstellt. Durch die Permeationsvorgänge der Adsorption, Absorption, Diffusion und Desorption vergeht eine gewisse Zeit, bis sich ein konstanter Gasfluss einstellt.

Anhand der Druckanstiegskurve lässt sich der GTR-Wert der Proben berechnen (vgl. Abbildung 9). Ein konstanter Druckanstieg führt dabei zu einem konstanten GTR-Wert. Der GTR-Wert berücksichtigt dabei neben dem Druckanstieg die Probendicke, die Messtemperatur, die Messfläche und diverse Gerätekosten des Messgerätes.



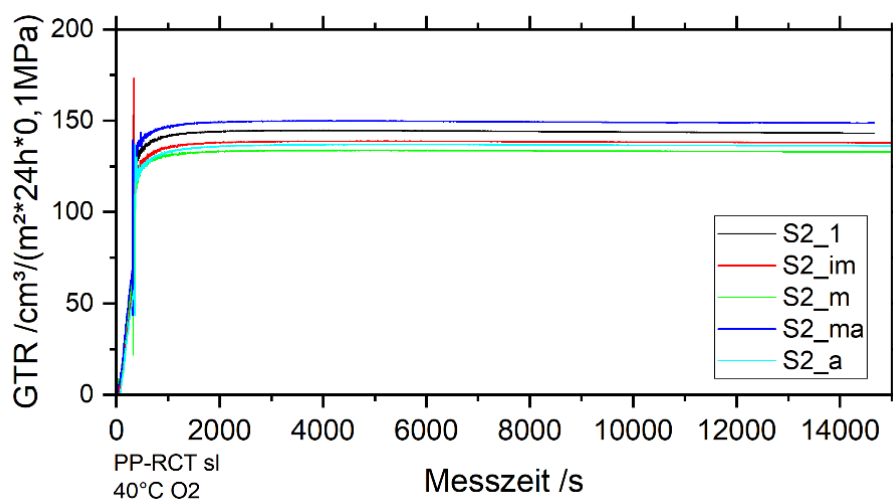


Abbildung 9: Verlauf des berechneten GTR-Wertes über die Messzeit für die Messungen aus Abbildung 7.

Aufgrund der kürzeren Messzeiten des Helium-Schnelltests wurden die Messungen mit dem Verfahren aus AP 1.4 bevorzugt durchgeführt, um zeitnah nach Projektstart erste Erkenntnisse zu gewinnen. Die Ergebnisse der Messungen aus AP 1.4 sowie der Analyse aus AP 1.6 führten dazu, dass Proben dreier verschiedener Positionen (innen, mitte, außen) für alle Messungen nach Norm verwendet wurden und die Untersuchungen somit an jeweils 9 Proben stattfanden.

Die Messungen wurden dabei für Helium bei den Temperaturen 23 °C und 40 °C, bei Sauerstoff nur bei 40 °C durchgeführt. Die gemittelten Permeationskoeffizienten der Rohrmaterialien sind in Tabelle 6 und Tabelle 7 dargestellt. Bei den amorphen Proben wurden von den Materialien mit mehreren Wandstärken jeweils nur die Wandstärke von 36 mm für die Messungen verwendet. Die Proben der Materialien PEX-2 und PEX-3 stellten bei den Messungen eine große Herausforderung dar. Viele der Proben zogen kein ausreichend hohes Vakuum bzw. zeigten einen direkten Anstieg des Druckes nach Messbeginn, sodass die Messung abgebrochen wurde. Auch ein neues Präparieren der Proben brachte keinen Erfolg. Deshalb wurden bei PEX nicht für alle Messvarianten Messungen durchgeführt.

Tabelle 6: über jeweils 9 Späne gemittelter Permeationskoeffizienten ( $\text{cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot 0,01 \text{ MPa})$ ) der Normmessungen an den teilkristallinen Spänen sowie die Standardabweichung der Messwerte. Werte der leeren Zellen konnten aufgrund von Problemen bei der Probenpräparation nicht bestimmt werden.

Material	He 23 C	Std.	He 40 C	Std.	O2 40 C	Std.
PEX-2	296,30	28,58	590,46	56,19	255,50	25,88
PEX-3			528,53	40,45	202,88	19,85
PEX-4	239,11	13,22	536,70	34,98		
PE	152,72	11,97	456,42	44,98	178,41	15,47
PP-H	610,06	85,78	1258,86	49,62	206,31	14,93
PP-R-sl	685,20	51,26	1488,20	107,85	341,81	25,26
PP-RCT-sl	911,45	64,02	1634,94	89,15	396,40	13,07
PP-RCT-gr	862,27	122,19	1454,52	349,54	303,78	49,62

Tabelle 7: über jeweils 9 Späne gemittelter Permeationskoeffizienten ( $\text{cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ 24h } 0,01 \text{ MPa})$ ) der Normmessungen an den amorphen Spänen sowie die Standardabweichung der Messwerte

Material	He 23 C	Std.	He 40 C	Std.	O2 40 C	Std.
PVC 1120	248,24	4,28	394,60	6,67	15,09	0,80
PVC-C	239,06	9,04	463,74	2,97	19,20	3,24
PVC-U	204,21	4,14	329,27	20,48	14,49	1,21

## 2.4 Arbeitspaket 4: Permeationsmessungen an Rohrspänen mit dem Helium-Schnelltest

Für die Messung der Heliumdurchlässigkeit wurde ein modifiziertes Gasdurchlässigkeitsprüfgerät GDP-C der Fa. Brugger Feinmechanik GmbH mit einem gekoppelten Massenspektrometer (Typ PhoeniXL 300) der Fa. Oerlikon Leybold Vacuum GmbH verwendet, das die Helium-Leckrate bestimmt (vgl. Abbildung 10) [9]. Die aktive Prüffläche der Messzelle beträgt  $78,4 \text{ cm}^2$ . Die gesamtheitliche aktive Prüffläche des Helium Schnelltests ist somit theoretisch größer als die bei den Normmessungen, durch die Maskierung der Späne wurde die effektive Messfläche jedoch auf den Wert der Normmessung reduziert.

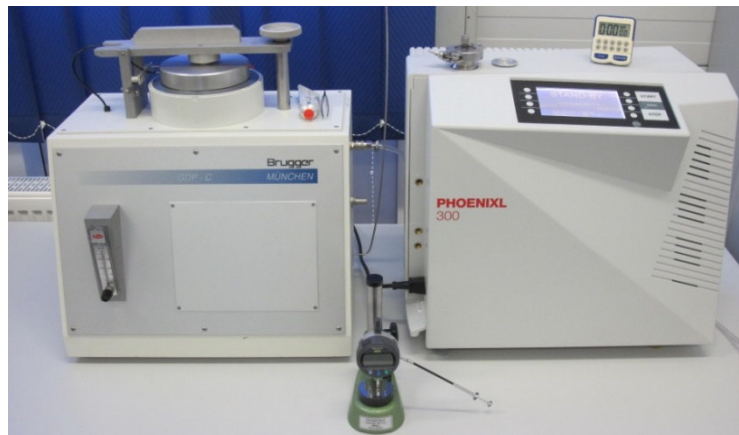


Abbildung 10: Messaufbau des Heliumschnelltest mit Messzelle (links) und Massenspektrometer (rechts).

Ähnlich wie bei DIN 53380-3 wird aus dem Unterschied zwischen Nullwert und Endwert die Helium-Leckrate bestimmt. Um die korrigierte Heliumdurchlässigkeit  $Q$  (vgl. Gleichung 1) zu erhalten, muss der Nullwert  $Q_A$  vom stationären Endwert  $Q_B$  subtrahiert werden:

$$Q_{\text{korr}} = Q_B - Q_A \quad (1)$$

Anschließend kann mit einem Umrechnungsfaktor (hier exemplarisch für eine Folie), der u. a. Gerätekosten enthält, die Permeationsrate  $P_{\text{He}}$  aus der korrigierten Helium-Leckrate  $Q_{\text{korr}}$  anhand von Gleichung 2 berechnet werden. Je nach Messaufbau wird der Umrechnungsfaktor an die aktive Messfläche (z. B. Rohrstück oder Folie) angepasst.

$$P_{\text{He}} \left( \text{in } \frac{\text{cm}^3}{\text{m}^2 \text{ d bar}} \right) = Q_{\text{korr}} \left( \text{in } \frac{\text{mbar l}}{\text{s}} \right) * 89800000 \quad (2)$$

Bei Materialkombinationen mit annähernd gleicher Permselektivität sind Vorhersagen für die Durchlässigkeit von anderen Messgasen mit der entwickelten Schnelltestmethode möglich.



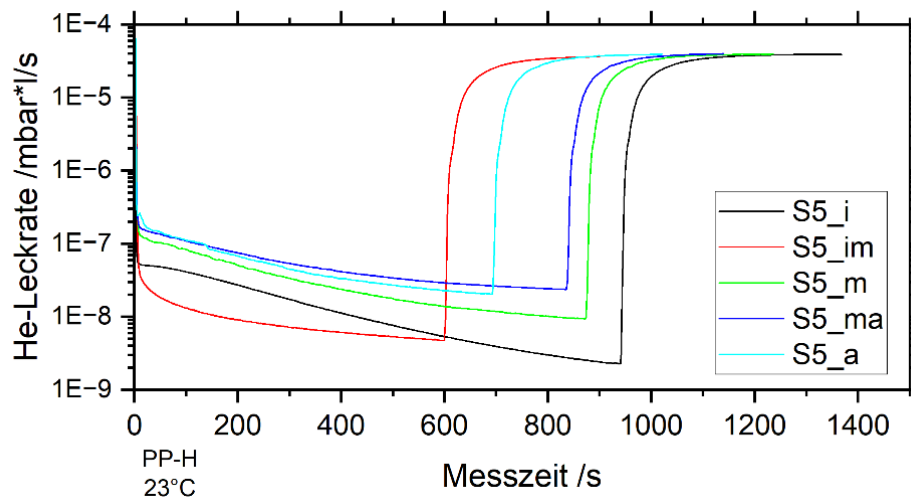


Abbildung 11: Helium-Leckrate bei der Messung von PP-H bei einer Prüftemperatur von 23 °C

Abbildung 11 zeigt die Helium-Leckrate des Massenspektrometers bei der Messung von PP-H an fünf verschiedenen Strängen. Die Messungen zeigen dabei eine unterschiedliche Zeit bis zum Durchbruch des Heliums sowie des Erreichens des stationären Endwertes, der für alle Späne auf demselben Niveau liegt. Anhand dieser Messwerte lässt sich die Permeabilität der Proben nach Gleichung 1 und 2 bestimmen.

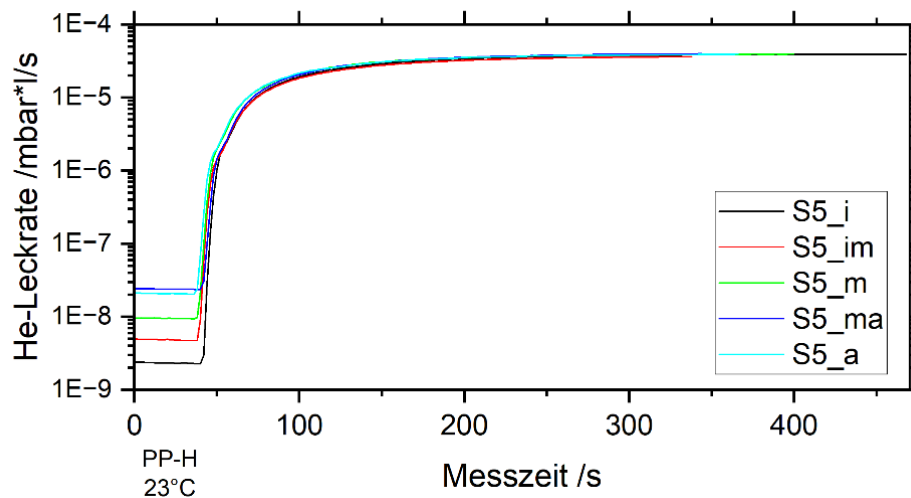


Abbildung 12: Helium-Leckrate an PP-H bei 23 °C, korrigiert um die Spülzeit

Um eine Aussage über die Durchbruchzeit des Materials zu ermöglichen, d. h. der Zeitraum, bis die Helium-Moleküle durch das Material diffundieren, können die Messungen ohne die Spülzeit dargestellt werden. Durch das Umstellen des Messgases von Hand sind diese bei jedem Messvorgang unterschiedlich. Anhand dieser Auswertung lässt sich gut erkennen, dass die Durchbruchzeit für alle fünf Späne genauso wie der Verlauf der Messkurve identisch ist.

Bei den Messungen wird mit reinen Spülgasen gearbeitet, so dass die Messung unter trockenen Bedingungen stattfindet. Erfahrungsgemäß liegt die Messunsicherheit dieser Schnelltestmethode bei  $\pm 10\%$  des Messwertes. Die Messwerte wurden für alle Messungen im Schnelltest auf eine Dicke von 1 mm normiert, um einen dicken-unabhängigen Vergleich zu ermöglichen.

Da der Schnelltest das Messverfahren mit der geringsten Messzeit ist, wurden alle Rohrspäne mit dem Helium-Schnelltest bei 23 °C und 40 °C charakterisiert. Anhand der Messungen mit dem Helium-Schnelltest wurden einige grundlegende Charakterisierungen der Rohrmaterialien durchgeführt. Bei der Durchführung der Schnelltestmessungen konnten einige wenige Spanproben, trotz mehrfacher Anläufe und Präparation, nicht vermessen werden, wodurch an manchen Proben-Positionen keine Messwerte ermittelt werden konnten. Gerade Spanproben aus PVC waren bei manchen Materialien schwer zu präparieren, da die verwendete Maskierungsfolie keine ausreichende Haftung auf dem jeweiligen Material hatte, wodurch es nicht möglich war, ein ausreichend hohes Vakuum unter der Probe zu ziehen, was für eine erfolgreiche Messung notwendig ist.

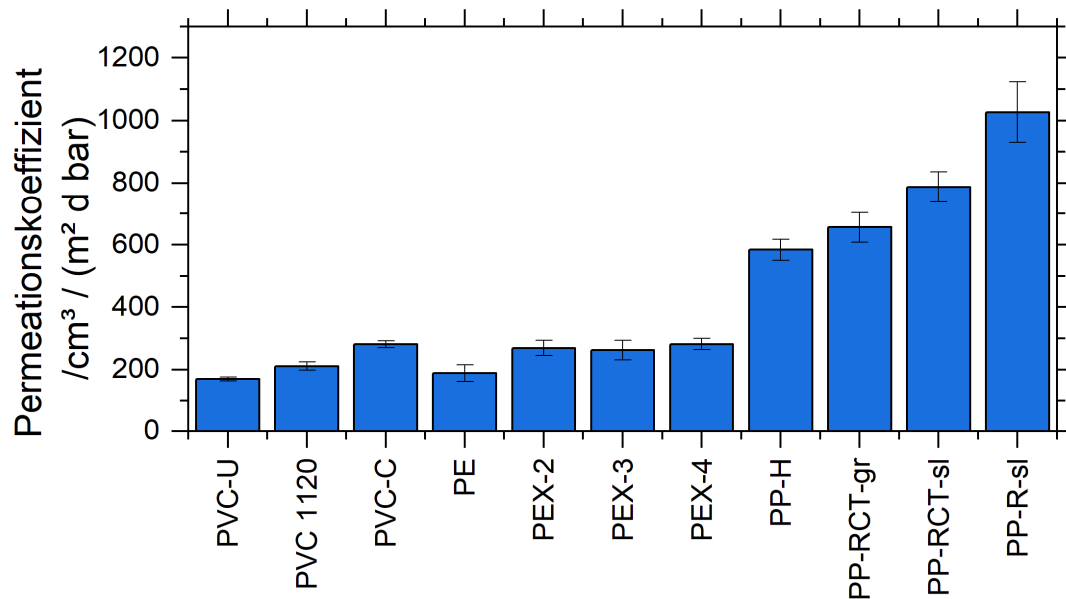


Abbildung 13: Permeationskoeffizient der Späne im Schnelltest bei 23 °C.

Betrachtet man die über alle 15 Positionen gemittelten Permeationskoeffizienten der verschiedenen Materialien sowie die Standardabweichung im Vergleich in Abbildung 13, so lässt sich bei PP-R-sl eine höhere Standardabweichung erkennen als bei den restlichen Materialien. Die gemessenen Permeationskoeffizienten der ausgewählten Materialien decken eine Spanne von ca. 180 bis 1000 cm³ / (m² d bar) ab. Es lässt sich der Abbildung direkt entnehmen, dass die Rohre aus PVC und PE eine geringere Durchlässigkeit aufweisen als die Rohre aus PP.

## 2.5 Arbeitspaket 5: Permeationsmessungen an Rohrstücken mit dem Helium-Schnelltest

Um die Rohrstücke mit dem Schnelltest messen zu können wurde die am SKZ vorhandene Messzelle zum Messen von Flaschen umgebaut [10]. Dafür wurde ein neuer Adapter konstruiert und gefertigt. Das Rohr lässt sich über eine Spannvorrichtung auf eine Dichtung drücken und für das Messsystem adaptieren. Eine schematische Darstellung sowie eine Fotografie inkl. eingespannten Rohrstück sind in Abbildung 14 zu sehen. Die Spannvorrichtung besteht aus drei Gewindestangen, durch die eine Metallplatte gefädelt und über drei Muttern auf das Rohr gedrückt wird. Oberhalb und unterhalb vom Rohr befindet sich eine Dichtung aus Kunststoff, auf die das Rohr über die Spannvorrichtung gedrückt wird. Am Boden der Vorrichtung befinden sich zwei Löcher, durch die das Messgas Helium durch einen Spalt in der unteren Dichtung in das Rohr gelangt. Als Massenspektrometer kommt hier ein Modul 1000 der Firma Inficon zum Einsatz. Der Aufbau lässt kein Beheizen bzw. Klimatisieren der Messkammer zu. Deswegen wurde jeweils die Raumtemperatur des

Labors als Messtemperatur herangezogen. Die Raumtemperatur lag zum Zeitpunkt der Messungen zwischen 20 °C und 23 °C, sodass bei den Messungen keine signifikanten Temperaturunterschiede vorlagen. Die Messungen der Rohrstücke bei Raumtemperatur (RT) lassen sich somit gut mit den Messungen der anderen Messmethoden bei 23 °C vergleichen.

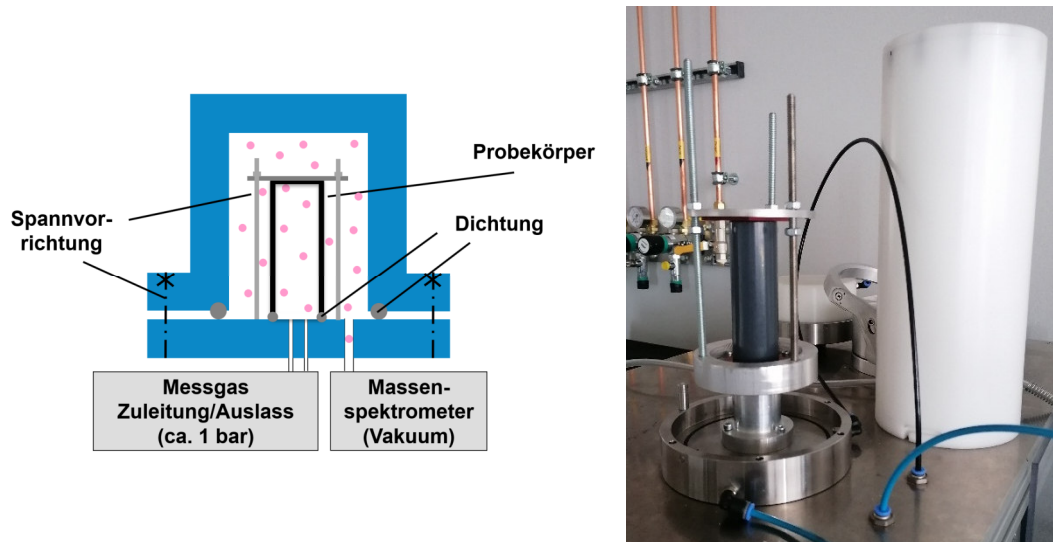


Abbildung 14: Darstellung des Helium-Schnelltest an Rohrstücken.

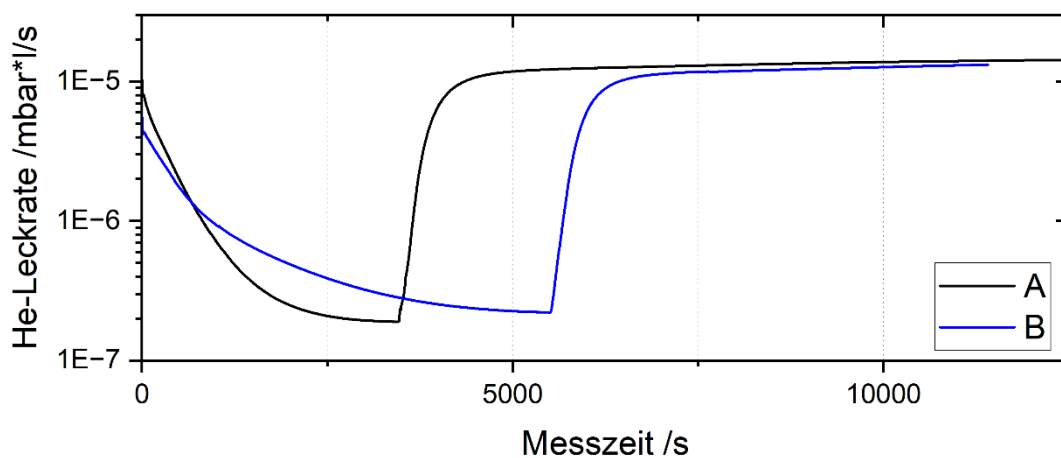


Abbildung 15: Permeationsmessung mit den Helium-Schnelltest an Rohrstücken aus PVC-U

Das Ergebnis der Messungen an zwei Rohrstücken aus PVC-U ist in Abbildung 15 dargestellt. Aufgrund des größeren Messvolumens im Vergleich zur Folie dauert sowohl das Evakuieren der Messkammer bzw. des Bereiches außerhalb des Rohres als auch das Spülen mit Stickstoff auf einen niedrigen Helium-Fluss für den Helium-Schnelltest länger. Den Spülzeiten der Späne von bis zu 1000 s, stehen Spülzeiten bei den Rohren im Bereich von bis zu 6000 s gegenüber. Das Ausspülen des Messgases aus dem dünnen Span benötigt deutlich weniger Zeit als bei dem dickwandigen Rohrstück. Bei den Messungen wurde darauf geachtet, dass das Null-level möglichst zwei Dekaden unter dem gemessenen Endwert liegt.

Die Auswertung erfolgt bei den Messungen an den Rohrstücken analog zu den Messungen an den Spänen in 2.4. Bei den Rohren wird lediglich der Umrechnungsfaktor in Gleichung 2 statt auf den Span auf den mittleren Durchmesser und die Wandstärke des Rohres bezogen berechnet.

Die neue Methode der Vermessung von Rohrstücken mit dem Helium-Schnelltest konnte erfolgreich umgesetzt werden. Daher wurde diese Testmethode mit in die Untersuchung der Zusammenhänge und Korrelationen in AP 7 und AP 8 integriert.

Durch die Umrechnung der Helium-Leckrate auf die Rohrfläche unter Berücksichtigung der Wandstärke lässt sich die flächenbezogene Permeation bestimmen. Der gemittelte Permeationskoeffizient ist für die teilkristallinen Materialien in Tabelle 8 und für die amorphen Materialien in Tabelle 9 dargestellt. Neben den Materialien aus der Normmessung sind hier auch die Rohrmaterialien aufgeführt, bei denen Rohrstücke mit verschiedener Wandstärke bei identischem Außendurchmesser zur Verfügung gestellt wurden.

*Tabelle 8: Permeationskoeffizient bestimmt per Helium-Schnelltests an teilkristallinen Rohrstücken*

Material	Permeationskoeffizient cm <sup>3</sup> / (m <sup>2</sup> d bar)	Standardabweichung
PEX-4	370,45	20,06
PE	282,05	40,83
PP-H	623,27	52,68
PP-R-sl	715,93	63,38
PP-RCT-sl	680,23	34,82
PP-RCT-gr	582,16	94,60

*Tabelle 9: Permeationskoeffizient bestimmt per Helium-Schnelltests an amorphen Rohrstücken*

Material	Permeationskoeffizient cm <sup>3</sup> / (m <sup>2</sup> d bar)	Standardabweichung
PVC 1120	403,60	10,10
PVC-C-24	382,53	65,91
PVC-C-36	735,27	78,94
PVC-U-grau-19	289,95	39,78
PVC-U-grau-24	324,89	7,61
PVC-U-grau-36	414,00	11,82

## 2.6 Arbeitspaket 6: Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Probenentnahmeposition und den Permeationseigenschaften

Ein Fokus der Untersuchungen lag darin, welchen Einfluss die Position der Probenentnahme auf die Proben-Permeabilität hat. Bei extrudierten Rohren kann es bei der Abkühlung in der Produktion radial zu unterschiedlichen Abkühlverläufen des Rohrmaterials kommen, was in unterschiedlichen Materialeigenschaften resultieren kann. Dies ist z. B. bei teilkristallinen Rohren denkbar. Deshalb wurden Untersuchungen an Spänen aus fünf unterschiedlichen Tiefenlagen im Rohr durchgeführt.

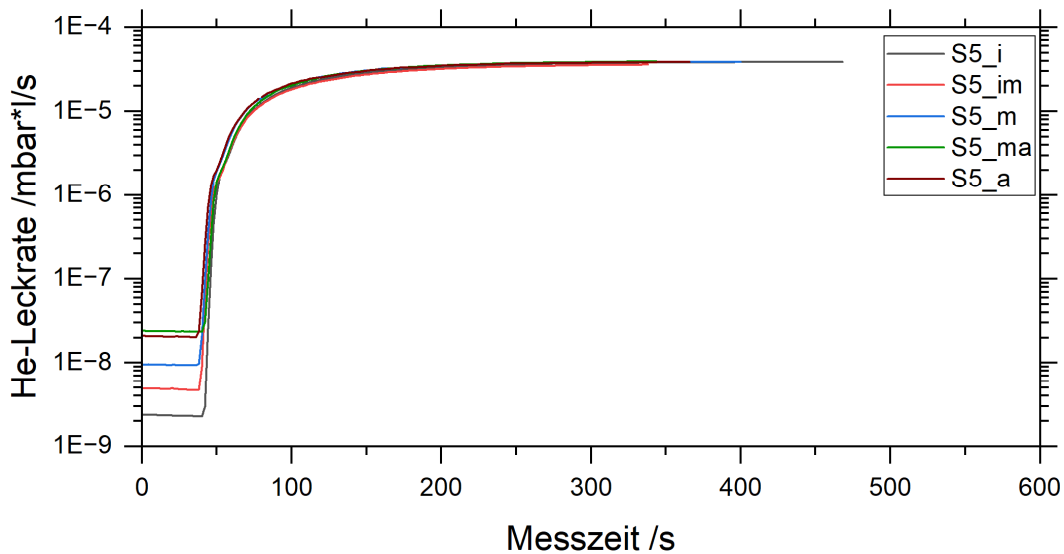


Abbildung 16: Helium-Leckrate gemessen bei einer Temperatur von 23 °C an PP-H

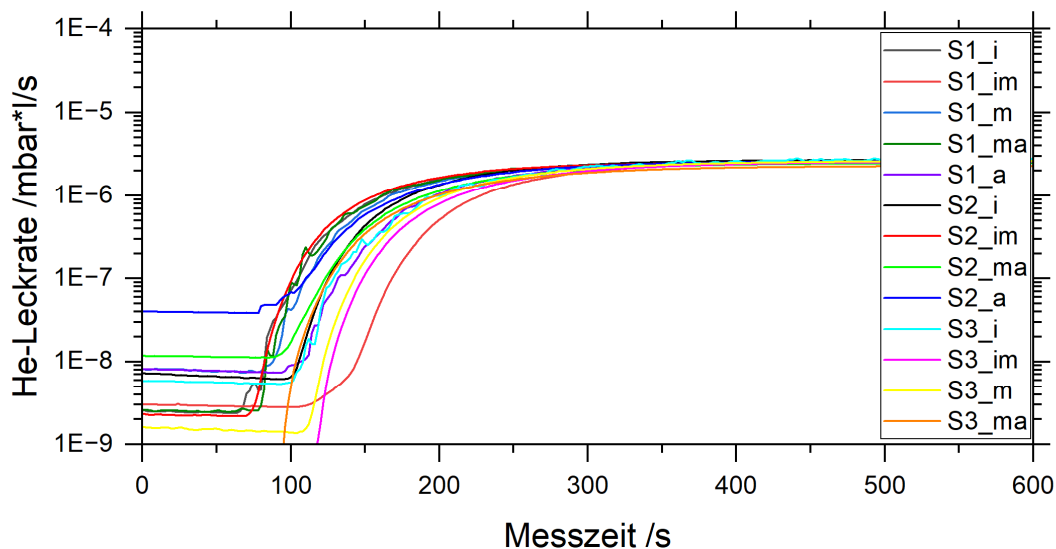


Abbildung 17: Helium-Leckrate gemessen bei einer Temperatur von 23 °C an PVC-U-grau 36

Betrachtet man die Helium-Leckrate der im Helium-Schnelltest gemessenen Stichproben an fünf Positionen für ein teilkristallines PP (vgl. Abbildung 16) und ein amorphes PVC (vgl. Abbildung 17), so liegt der konstante Endwert jeweils auf einem ähnlichen Niveau. Es zeigt sich jedoch ein Unterschied zwischen den beiden Materialien. So ist die Durchbruchzeit bei PP-H niedriger als bei PVC-U-grau 36, ebenso erreicht PP-H einen

höheren Endwert. Bei der Darstellung der Helium-Leckrate ist jedoch die Dicke der Späne noch nicht berücksichtigt.

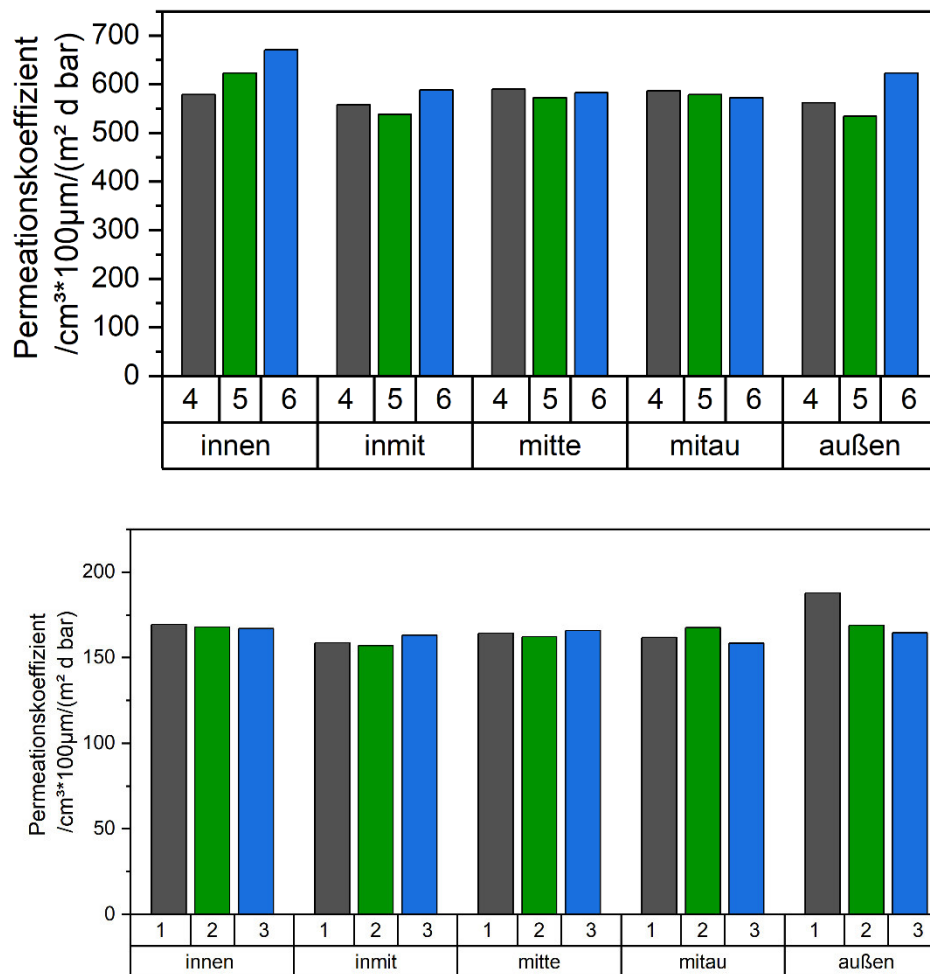


Abbildung 18: Permeationskoeffizient der verschiedenen Späne aus PP-R (oben) und PVC-U-grau 36 (unten).

Betrachtet man den aus der Helium-Leckrate unter der Berücksichtigung der Dicke der Späne berechneten Permeationskoeffizienten, so sind lediglich geringe Unterschiede zwischen den verschiedenen Spänen erkennbar, jedoch keine Tendenz, die auf eine Korrelation mit der Entnahmeposition zurückzuführen ist. Die prozentuale Abweichung der Messwerte zum Mittelwert liegt bei PP-H bei 6,29 % und bei PVC-U-grau 36 bei 3,61 % und somit jeweils innerhalb der Toleranz der Messabweichung von 10 %. Dies bestätigt auch der Trend der Bestimmung der Kristallinität der teilkristallinen Proben in 2.1.

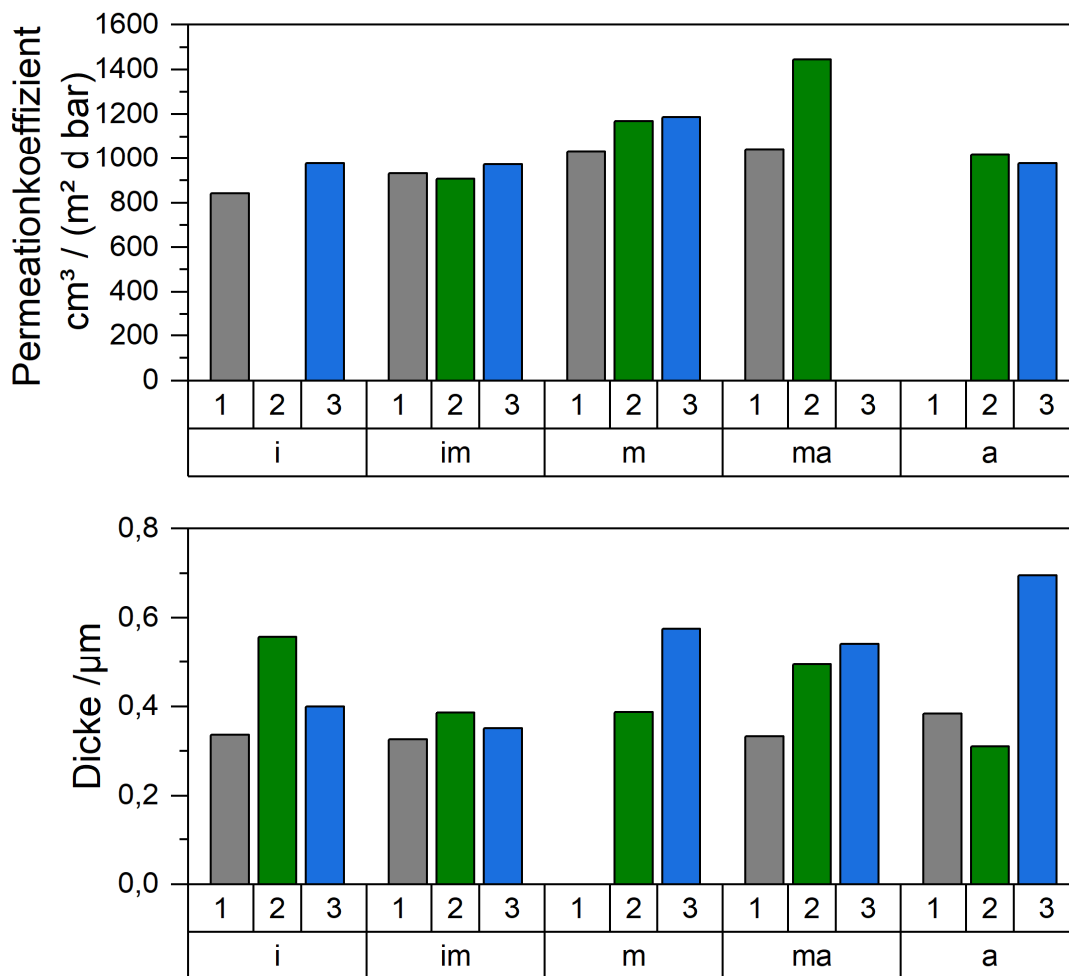


Abbildung 19: Permeationskoeffizient des Heliumschnelltest bei 23 °C von PP-R-sl und die Dicke der Späne im Vergleich

Betrachtet man die verschiedenen Permeationskoeffizienten der Späne von PP-R-sl, so sind hier starke Abweichungen aller Einzelmessungen untereinander zu erkennen, obwohl die Dicke der Späne bereits mit berücksichtigt wurde. Das Material bereitete bei der Präparation der Späne bereits beim Abdrehen Probleme, sodass keine durchgehenden Späne, sondern nur einzelne Stücke entnommen werden konnten, welche zudem starke Schwankungen in der Dicke aufwiesen. Vereinzelte Proben zeigten weiterhin bei den Messungen Probleme bei der Abdichtung und konnten gar nicht vermessen werden. Die Standardabweichung der Messungen liegt bei ca. 15 % und somit außerhalb der Messgenauigkeit des Messgerätes. Aufgrund der starken Schwankungen der Werte werden diese Messergebnisse daher bei den folgenden Korrelationsanalysen nicht berücksichtigt.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei den verwendeten Rohrmaterialien kein Einfluss der Tiefenlage der Probenentnahme auf die Permeabilität vorhanden ist. Die untersuchten Proben sind jedoch aus Rohren mit geringen Wandstärken (2,9 – 3,6 mm). Bei Rohren mit dickeren Wandstärken hat die Wandstärke vermutlich einen höheren Einfluss auf das Abkühlverhalten und die damit einhergehenden Materialeigenschaften, sodass hier weitere Untersuchungen notwendig sind, um dies auf dickwandigere Rohre zu übertragen. Aufgrund der Ergebnisse wurde entschieden die weiteren Untersuchungen mit der Normmessung nur noch an den drei Spänen an den Positionen innen, mittig und außen durchzuführen.

## 2.7 Arbeitspaket 7: Korrelation der Ergebnisse bei amorphen Kunststoffen

Bei der Korrelation verschiedener Messverfahren und Messgase miteinander schien es zum Zeitpunkt der Antragstellung sinnvoll, dies getrennt für amorphe und teilkristalline Kunststoffe durchzuführen, um Effekte verschiedener Kristallisationsgrade mit berücksichtigen zu können. Die Korrelation der verschiedenen Messverfahren zueinander ist in Arbeitspaket 8 ausführlich für amorphe und teilkristalline Kunststoffe aufgeführt, sodass die Ergebnisse der amorphen und teilkristallinen Kunststoffe direkt gegenübergestellt oder gemeinsam betrachtet werden können. Lediglich der an PVC-Rohren untersuchte Einfluss der Rohrwandstärke wird spezifisch für amorphe Kunststoffe durchgeführt.

### Abgleich der Einheiten der Messergebnisse

Bei den verschiedenen Messvarianten werden unterschiedliche Ergebnisse in unterschiedlichen Einheiten ausgegeben, wobei sich alle Faktoren auf die Messfläche beziehen, eine Normierung auf eine einheitliche Wandstärke ist bei allen Messmethoden möglich.

Tabelle 10: Einheiten der verschiedenen Messmethoden

Messmethode	Ergebnis	Einheit
Helium-Schnelltest	Permeationskoeffizient	$\frac{\text{cm}^3}{\text{m}^2 d \text{ bar}}$
DIN 53380-2 Span	Gastransmissionsrate	$\frac{\text{cm}^3}{\text{m}^2 d \text{ bar}}$
DIN 53380-3 Rohr	Transmission	$\frac{\text{mg}}{\text{m}^2 d}$

Vergleicht man die Einheiten in Tabelle 10, so lassen sich der Helium-Schnelltest sowie die Messungen am Span nach Norm DIN 53380-2 direkt vergleichen. Die Norm gibt an, welches Gasvolumen (in  $\text{cm}^3$ ) pro Tag bei einem Druckunterschied von einem Bar durch eine Materialfläche von  $1 \text{ m}^2$  hindurchtritt. Die Einheit der Normmessung am Rohr gibt hingegen an, welche Masse an Gas durch die Fläche  $1 \text{ m}^2$  pro Tag durchtritt. Da die meisten Messungen im Rahmen des Forschungsvorhabens sich auf das Gasvolumen beziehen, werden die Transmissionswerte  $T_{\text{mg}}$  der Normmessung am Rohr für die weitere Analyse in einen Transmissionswert  $T_{\text{cm}^3}$  umgerechnet (vgl. Gleichung 3). Dabei wird die molare Masse  $M$  sowie das Molvolumen  $V_m$  bei den Messbedingungen berücksichtigt. Das Molvolumen lässt sich dabei aus der Temperatur, dem Druck und der universellen Gaskonstanten  $R$  berechnen (vgl. Gleichung 4). Die für die Umrechnung benötigten Parameter sind in



Tabelle 11 aufgeführt.

$$T_{cm^3} \left( \text{in } \frac{cm^3}{m^2 d \text{ bar}} \right) = T_{mg} \left( \text{in } \frac{mg}{m^2 d} \right) * \frac{V_m}{M} \quad (3)$$

$$V_m \left( \text{in } \frac{cm^3}{mol} \right) = \frac{R * T}{p} 1000 \quad (4)$$

Tabelle 11: Parameter für die Umrechnung der Transmissionswerte [11, 12]

Messgas	Molare Masse g/mol	Temperatur	Molvolumen cm <sup>3</sup> /mol
Luft	28,96	23 °C	24302,07
Sauerstoff	31,9980	40 °C	25697,09
Helium	4,0026	80 °C	28979,49

Die Norm-Messungen an den Rohrstücken wurden mit Luft und damit mit einem Gasgemisch durchgeführt (78 % Stickstoff, 21 % Sauerstoff, 1 % Argon und weitere Spurengase), während die Messungen an den Spänen mit reinen Messgasen mit hoher Reinheit durchgeführt wurden. Durch das Trägergasverfahren bei der Messung an den Rohren nach DIN 53380-3 wurde jedoch nur der Sauerstoffanteil des transmittierenden Gases bestimmt, da es sich um eine Gasselektive Messung handelt, wohingegen bei den manometrischen Messungen der Späne nach DIN 53380-2 der Druckanstieg unabhängig vom Messgas ermittelt wird. Deshalb kann es hier zu Unterschieden in den Ergebnissen zwischen den Messungen kommen. Tabelle 12 zeigt die umgerechneten Ergebnisse der Normmessungen nach DIN 53380-3 für die flächenbezogene Transmission sowie für die auf die Wandstärke normierten Werte. Die Normierung auf die Wandstärke erfolgt analog zu den Messergebnissen nach DIN 53380-2, da die Wandstärke der Rohre und Späne stark unterschiedlich ist. Normiert wird dabei für alle Messungen im Projekt auf eine Wandstärke von 1 mm.

Tabelle 12: Umrechnung Transmission der Rohrstücke aus amorphen Materialien

Material	flächenbezogene Transmission mg/(m <sup>2</sup> day)	flächenbezogene Transmission cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> d bar)	Flächenbezogene, nor- mierte Transmission cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> d bar)
PVC 1120	0,91	0,81	3,95
PVC-C-24	2,52	2,24	5,38
PVC-C-36	3,42	3,03	10,92
PVC-U-rot-19	2,64	2,35	4,46
PVC-U-rot-24	2,86	2,54	6,09
PVC-U-grau-19	2,51	2,23	4,23
PVC-U-grau-24	2,53	2,25	5,39
PVC-U-grau-36	2,65	2,36	8,48

## Einfluss der Rohrwandstärke

Bei den amorphen Materialien aus PVC war es möglich von den Mitgliedern des pbA bei drei verschiedenen Materialien jeweils Rohrproben mit verschiedene Wandstärken bei gleichem Außendurchmesser zu erhalten. Bei der Normmessung ist die Wandstärke nur bei den volumenbezogenen Messungen mitberücksichtigt, so dass für eine normierte Auswertung unabhängig von der Wandstärke dieser Messwert verwendet wird. Die Proben wurden neben der Normmessung und dem Schnelltest am Rohr auch mit dem Schnelltest am Span gemessen, die Ergebnisse sind im Vergleich in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Messungen an Rohren mit verschiedener Wandstärke im Vergleich

Material	Normmessung Rohr Luft, 40 °C $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \text{ d bar})$	Schnelltest Span Helium, 40 °C $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \text{ d bar})$	Schnelltest Rohr Helium, RT $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \text{ d bar})$
PVC-C-24	5,38	531,66	382,53
PVC-C-36	10,92	412,96	735,27
PVC-U-rot-19	4,46	288,65	294,56
PVC-U-rot-24	6,09	284,47	404,29
PVC-U-grau-19	4,23	317,45	289,95
PVC-U-grau-24	5,39	270,88	324,89
PVC-U-grau-36	8,48	257,19	414,01

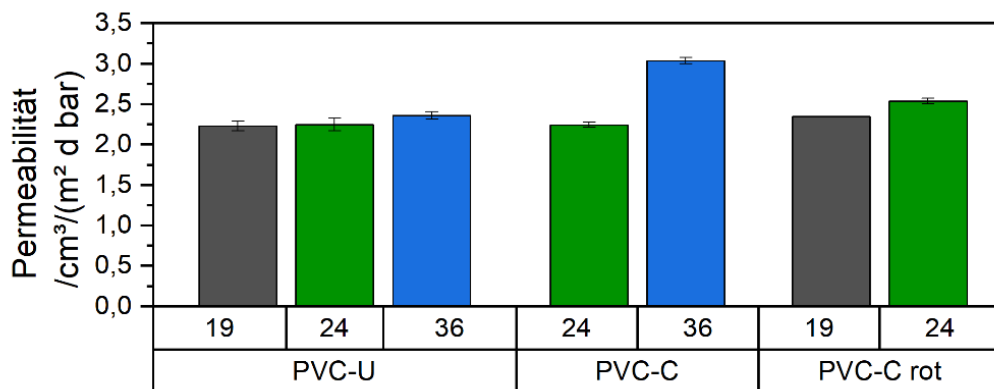


Abbildung 20: Vergleich der Messungen an Rohren mit unterschiedlicher Wandstärke

Betrachtet man die Messwerte der Rohrstücke in der Normmessung unter Berücksichtigung der Rohrdimensionen (Wandstärke, Länge und Durchmesser) in Abbildung 20, so fällt auf, dass die Messwerte mit höherer Wandstärke steigen. Derselbe Effekt ist auch bei den Rohrmessungen mit dem Helium-Schnelltest zu beobachten, wobei keine direkte Korrelation zwischen den beiden Messverfahren möglich ist. Die Werte des Heliumschnelltest an den Rohrspanen zeigen jedoch bei allen Materialien einen umgekehrten Effekt. Bei den Messungen an den Spanen sinkt die Permeation mit steigender Wandstärke. Bei identischen Materialien würde man jedoch erwarten, dass die Werte bei der Berücksichtigung der Geometrie alle in einem ähnlichen Größenbereich liegen. Nach einer Rücksprache mit dem Hersteller der Rohre konnte keine genaue Ursache

für die beobachteten Trends identifiziert werden. Vermutet wird, dass es einen möglichen Zusammenhang zwischen der Morphologie des Rohres bzw. dem Abkühlverhalten im Prozess gibt. Bei unterschiedlichen Wandstärken können potenziell auch Unterschiede in der Homogenisierung bzw. Gelierung an unterschiedlichen Positionen in der Wand ein Faktor für das Messverhalten darstellen.

Eine genauere Untersuchung der Effekte im Rahmen des Forschungsvorhabens war nicht möglich. Hierzu wäre es sinnvoll, auch dickwandigere Rohre als die für das Forschungsvorhaben zur Verfügung gestellten zu untersuchen, da hier ein potenzieller Einfluss der Wandstärke deutlicher hervortreten sollte. Zudem wäre eine Betrachtung von Rohren aus weiteren amorphen Kunststoffen sowie von teilkristallinen Materialien eine Option, um den Einfluss der Wandstärke auf die Permeation beschreiben zu können.

## 2.8 Arbeitspaket 8: Korrelation der Ergebnisse bei teilkristallinen Kunststoffen

Neben der Korrelation der verschiedenen Messverfahren miteinander wurde zusätzlich auch der Einfluss der Temperatur sowie der Rohrwandstärke mit untersucht. Hier werden jeweils teilkristalline und amorphe Werkstoffe gemeinsam betrachtet. Laut Antrag war angedacht, folgende Messverfahren miteinander zu korrelieren:

- Helium-Normmessung am Span (DIN 53380-2) mit Helium-Schnelltest
- Normmessungen am Span mit Sauerstoff und Helium (DIN 53380-2)
- Sauerstoff-Normmessung am Rohr (DIN 53380-3) und am Span (DIN 53380-2)
- Normmessung am Rohr (DIN 53380-3) mit Schnelltest am Rohr

Analog zur Auswertung in AP 7 wurden die flächenbezogenen Transmissionswerte der Normmessungen an Rohren nach DIN 53380-3 für die Erstellung der Korrelationen umgerechnet. Die Ergebnisse der teilkristallinen Werkstoffe sind in Tabelle 14 aufgeführt.

*Tabelle 14: Umrechnung der Normmessungen am Rohr an teilkristallinen Werkstoffen*

Material	flächenbezogene Transmission mg/(m <sup>2</sup> day)	flächenbezogene Transmission cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> d bar)	flächenbezogene, normierte Transmission cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> d bar)
PEX-2	11,41	10,12	30,37
PEX-3	10,46	9,28	27,84
PEX-4	14,01	12,43	37,28
PE	9,30	8,26	24,77
PP-H	4,22	3,74	10,86
PP-R-sl	14,91	13,23	46,30
PP-RCT-sl	15,80	14,02	50,48
PP-RCT-gr	3,78	3,35	12,07

## Einfluss der Messtemperatur

Der Einfluss der Temperaturabhängigkeit wurde auf Basis des Helium-Schnelltest an den Rohrspänen durchgeführt, da diese aufgrund der geringen Messzeit am zeiteffektivsten bei den verschiedenen Temperaturen gemessen werden konnten. Neben den Messungen der verschiedenen Materialien bei 23 °C wurden alle Materialien auch bei 40 °C sowie PP-RCT-sl und PVC1120 auch bei 80 °C auf ihre Permeationseigenschaften hin untersucht.

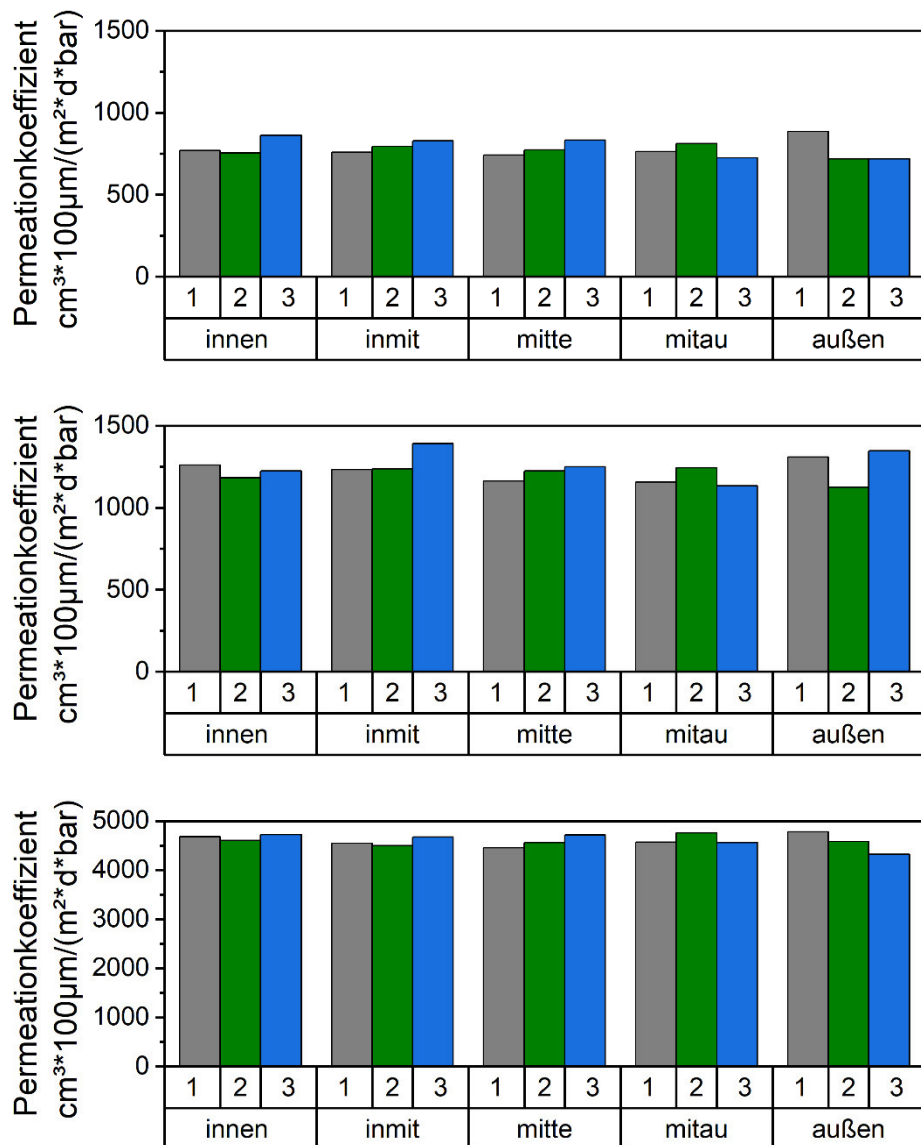


Abbildung 21: Permeationskoeffizient bestimmt aus den Messungen an PP-RCT-sl bei 23 (oben), 40 (mitte) und 80 °C (unten). Man beachte den zu den anderen Grafiken geänderten Achsenbereich für die Darstellung der bei 80 °C gemessenen Werte

Abbildung 21 zeigt die Ergebnisse an PP-RCT-sl bei den verschiedenen Temperaturen. Die Gasdurchlässigkeit steigt mit einer Erhöhung der Messtemperatur, da die Gas-Moleküle bei erhöhter Temperatur schneller durch das Material diffundieren. Die Temperaturabhängigkeit folgt dabei meist der Arrhenius-Gleichung, wonach die Permeation mit steigender Temperatur exponentiell ansteigt.

Tabelle 15 zeigt, dass der Messwert und somit die Gasdurchlässigkeit wie erwartet mit höherer Temperatur bei PP-RCT-sl und PVC1120 steigt.

Tabelle 15: Vergleich der temperaturabhängigen Messungen an PP-RCT-sl und PVC1120

Material	Temperatur	Mittelwert $\text{cm}^3 \cdot 100 \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$	Standardabweichung	Abweichung %
PP-RCT-sl	23 °C	786,81	48,59	6,17
	40 °C	1231,83	73,00	5,92
	80 °C	4600,87	120,11	2,61
PVC 1120	23 °C	210,88	13,82	6,55
	40 °C	298,48	20,12	6,74
	80 °C	852,84	33,00	3,86

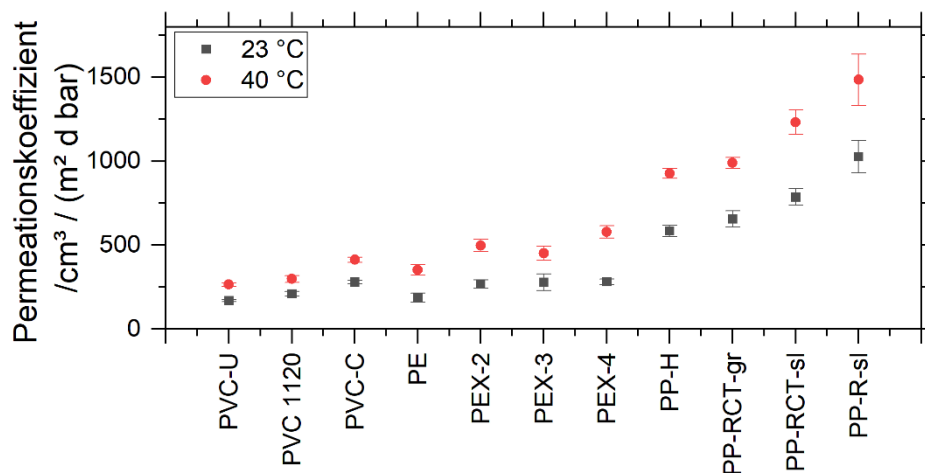


Abbildung 22: Permeationskoeffizient bestimmt durch Schnelltestmessung am Span bei verschiedenen Messtemperaturen

Der Vergleich der Permeationskoeffizienten der Rohrspäne, gemessen bei unterschiedlichen Temperaturen im Helium-Schnelltest in Abbildung 22 zeigt für alle Materialien eine höhere Permeabilität bei steigender Temperatur. Die Standardabweichung der verschiedenen Materialien bleibt außer bei PP-R-sl (vgl. AP 2.6) gering.

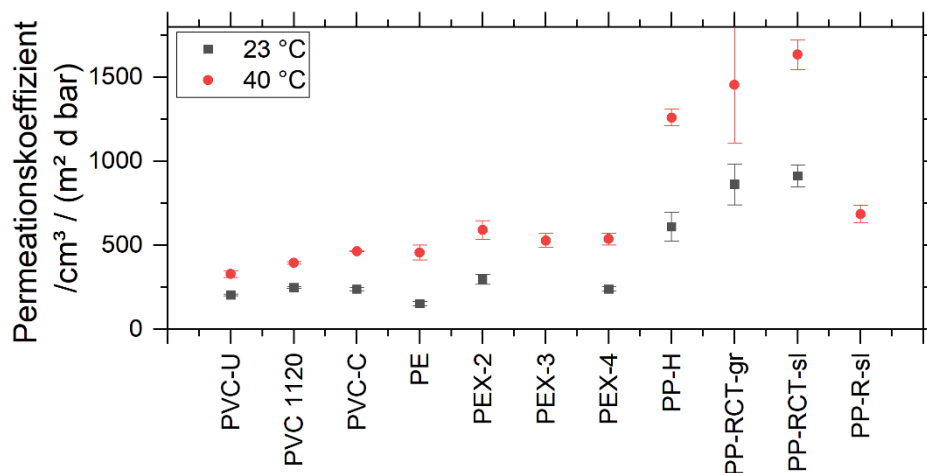


Abbildung 23: Permeationskoeffizienten bestimmt durch Normmessung am Span mit Helium bei verschiedenen Messtemperaturen

Vergleicht man die Werte der Rohrspäne bei den beiden verschiedenen Temperaturen bei der Normmessung mit Helium, so zeigt sich auch hier erwartungsgemäß eine höhere Permeabilität bei steigender Temperatur.

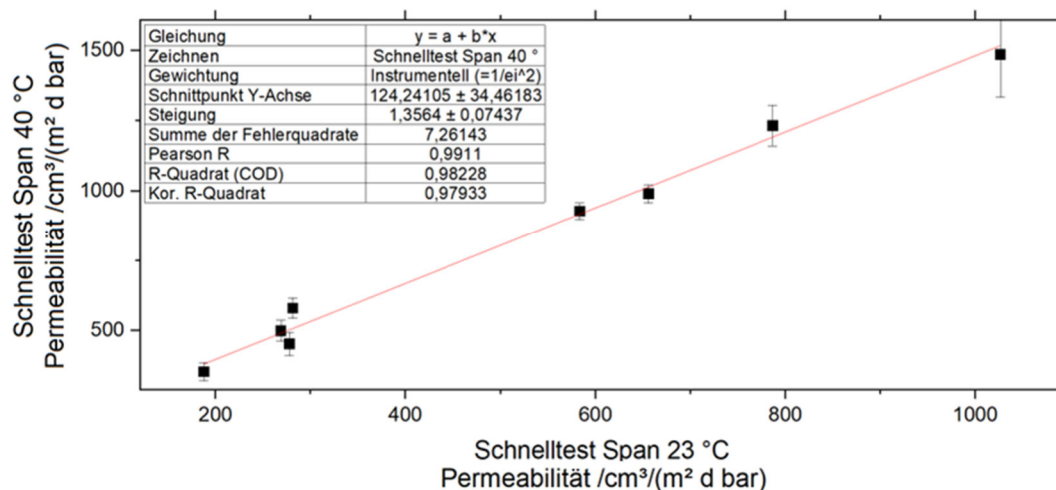


Abbildung 24: lineare Anpassung der Schnelltestmessungen bei verschiedenen Temperaturen an teilkristallinen Materialien

Korreliert man die Messungen an den teilkristallinen Materialien mit beiden Messtemperaturen mit einer linearen Ausgleichsgeraden, so ergibt sich eine hohe Korrelation mit einem R-Quadrat von 0,98 (vgl. Abbildung 24). Bei dem verwendeten Messverfahren scheint die Arrheniusgleichung bei den beiden verwendeten Temperaturen noch keinen Einfluss zu spielen, sodass sich ein linearer Zusammenhang zeigt. Bei der Korrelation der amorphen Materialien ergibt sich ein R-Quadrat von 0,98, wobei hier jedoch nur drei Messpunkte zugrunde liegen.

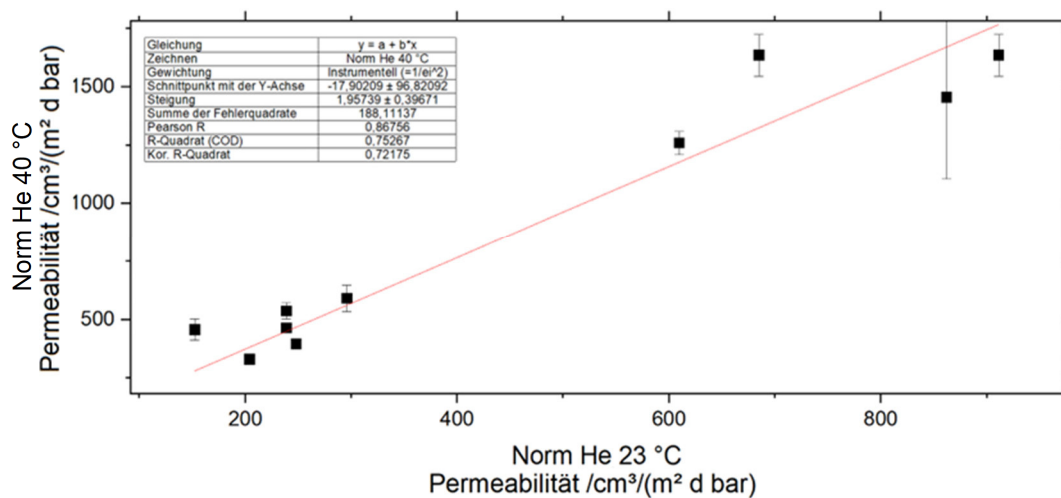


Abbildung 25: lineare Anpassung der Schnelltestmessungen bei verschiedenen Temperaturen an allen Materialien

Betrachtet man den Zusammenhang jedoch in der Normmessung bei Helium über alle Materialien hinweg, so ergibt sich ein R-Quadrat von lediglich 0,75, bei der reinen Analyse der teilkristallinen Materialien nur von 0,65. Bei diesem Messverfahren scheint die Temperatur einen größeren Einfluss zu haben, sodass sich im verwendeten Temperaturbereich keine lineare Abhängigkeit wie beim Helium-Schnelltest zeigt. Dadurch lässt sich abschließend festhalten, dass die Temperatur einen signifikanten Einfluss auf die Permeation hat, da sich die Diffusion und die Löslichkeit je nach Gas und Polymer mit der Temperatur ändern.

### Unterschiedlicher Vernetzungsgrad – Beispiel PEX

Für eine Betrachtung der Kristallinität eignen sich vor allem die Proben aus PEX. Laut Hersteller wird zur Herstellung von PEX ein PE-Grundmaterial mit Peroxid versetzt und gezielt erwärmt. Dadurch zerfällt das Peroxid und ruft eine chemische Vernetzung des Grundmaterials hervor, welche unter anderem die Kristallinität beeinflusst. Die zur Verfügung gestellten Proben hatten verschiedene Vernetzungsgrade, die vom Hersteller angegebenen Vernetzungsgrade sowie die am SKZ bestimmten Kristallinitäten sind Tabelle 16 zu entnehmen. Nach Rücksprache mit dem Hersteller sollen die Materialien PEX2 und PEX3 gemeinsam mit einem Vernetzungsgrad unter 50 % betrachtet werden, da bei den geringen Vernetzungsgraden die Schwankungen hoch sein können. Mit steigendem Vernetzungsgrad sinkt die Kristallinität.

Tabelle 16: Vernetzungsgrad der PEX-Proben laut Hersteller sowie Kristallinität gemessen am SKZ

Material	Vernetzungsgrad	Kristallinität
PEX2	=> 30 %	48,37
PEX3	=< 20 %	49,37
PEX4	=> 60 %	45,21



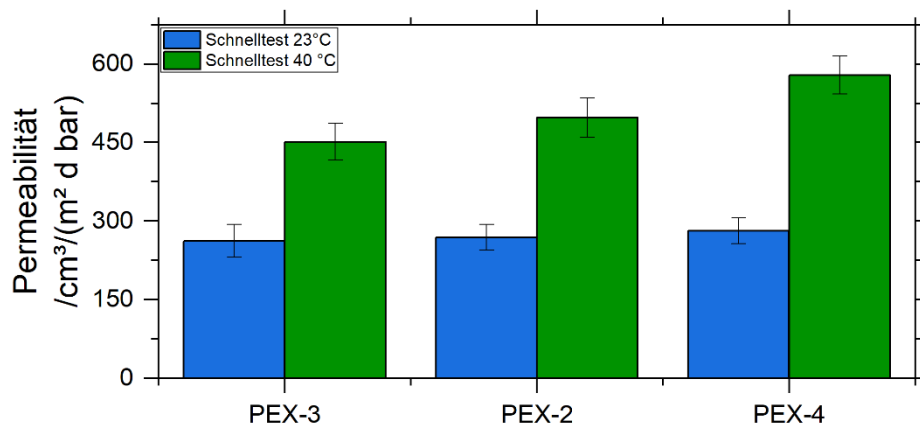


Abbildung 26: Vergleich der Messungen im Helium-Schnelltest an den Proben aus PEX

Die Vermessungen der PEX-Proben mittels Normmessung war problematisch, sodass hier ein Abgleich der mittels DSC bestimmten Kristallinität mit den Messungen im Helium-Schnelltest durchgeführt wird. Abbildung 26 zeigt die Messwerte mit dem Helium-Schnelltest bei 23 und 40 °C an den Proben aus PEX. Da PEX3 laut Herstellerangabe eine geringere Vernetzung als PEX2 aufweist, wurden die Proben in der Abbildung nach dem Vernetzungsgrad von links nach rechts in steigender Reihenfolge sortiert. Es ist zu erkennen, dass besonders bei den Messungen bei 40 °C die Permeation mit der Vernetzung steigt. Dies entspricht den Erwartungen, da ein höherer Kristallisationsgrad zu einer geringeren Permeabilität führt, da der kristalline Teil die Beweglichkeit der Gasmoleküle einschränkt und dadurch als Barriere für die Permeation wirkt.

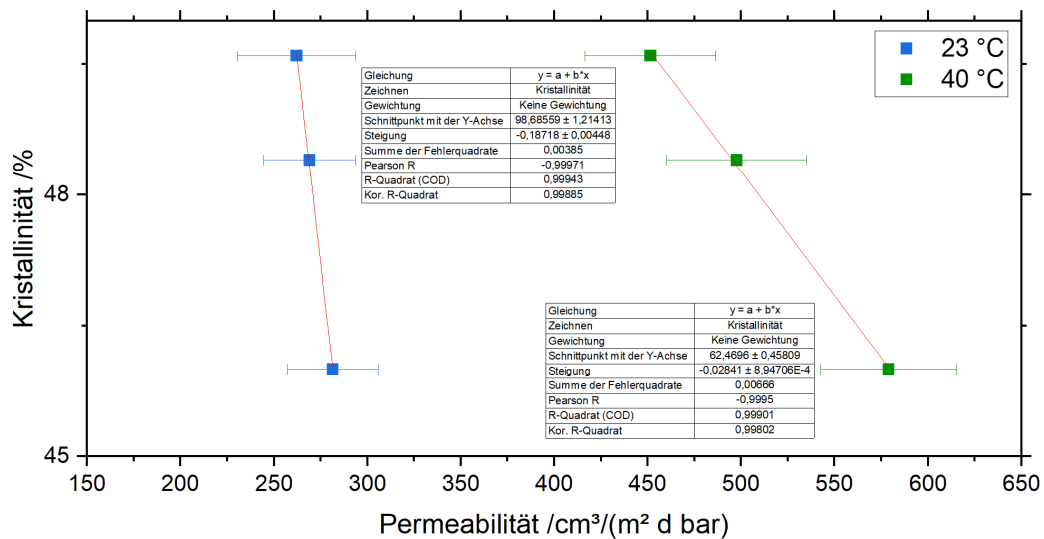


Abbildung 27: Vergleich der Messungen im Helium-Schnelltest mit der Kristallinität bei PEX

Vergleicht man die Messungen des Helium-Schnelltest mit der Kristallisation in Abbildung 27, so lässt sich bei den Messungen bei beiden Temperaturen ein Zusammenhang mit der Kristallinität feststellen. Die Kristallinität zeigt einen inversen Zusammenhang mit der Permeation.

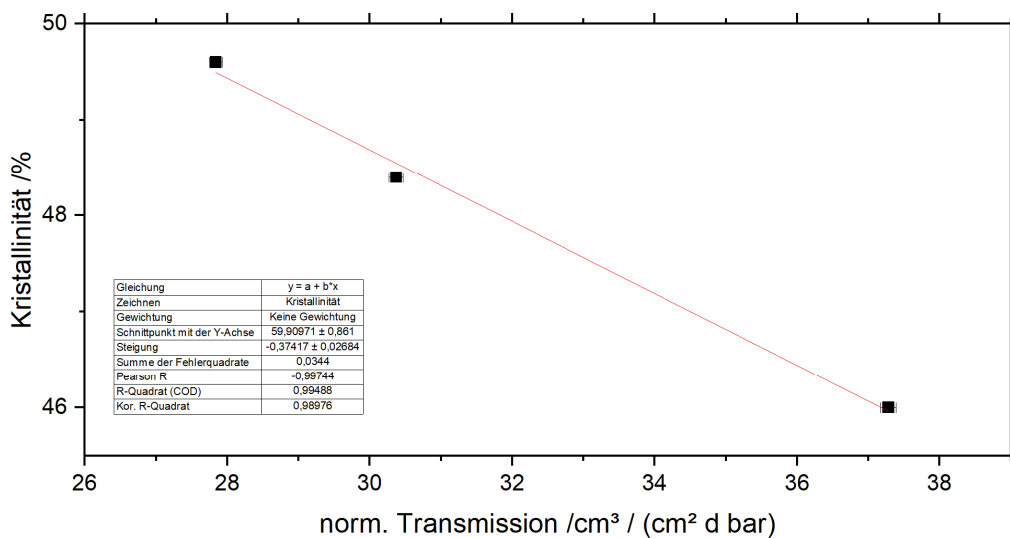


Abbildung 28: Vergleich der Messungen am Rohrstück nach Norm mit der Kristallinität

Vergleich man statt der Messungen am Span im Schnelltest die Rohrmessungen nach Norm bei 40 °C mit der Kristallinität, so ergibt sich auch hier ein Zusammenhang mit einem R-Quadrat im Bereich von 0,994. Die mittels DSC-Messungen bestimmte Kristallinität zeigt somit bei allen hier gezeigten Messmethoden einen Einfluss auf die Permeabilität, die sich durch eine lineare Ausgleichsgerade mit einem R-Quadrat über 0,99 beschreiben lässt.

### Vergleich Kristallinität

In Abbildung 29 ist die Kristallinität im Vergleich mit den Ergebnissen des Helium-Schnelltest bei teilkristallinen Materialien dargestellt. Hier sind die Messwerte der Messungen an PE, PEX sowie verschiedenen Typen von PP aufgetragen. Es lässt sich erkennen, dass die Kristallinität einen Einfluss auf die Permeation hat, der so auch zu erwarten war. Mit einer höheren Kristallinität sinkt die Permeabilität. Ein direkter Zusammenhang zwischen den beiden Messungen wurde hier im Gegensatz zu den Messungen an PEX nicht vorgenommen. Bei den Messungen an PEX fließt vor allem der Vernetzungsgrad als Einflussfaktor in die Betrachtung ein. Hier werden jedoch verschiedenen Materialien mit verschiedenen Eigenschaften dargestellt. So weisen alle Materialklassen jeweils eine unterschiedliche chemische Struktur auf, die einen allgemeinen Vergleich nicht möglich macht.

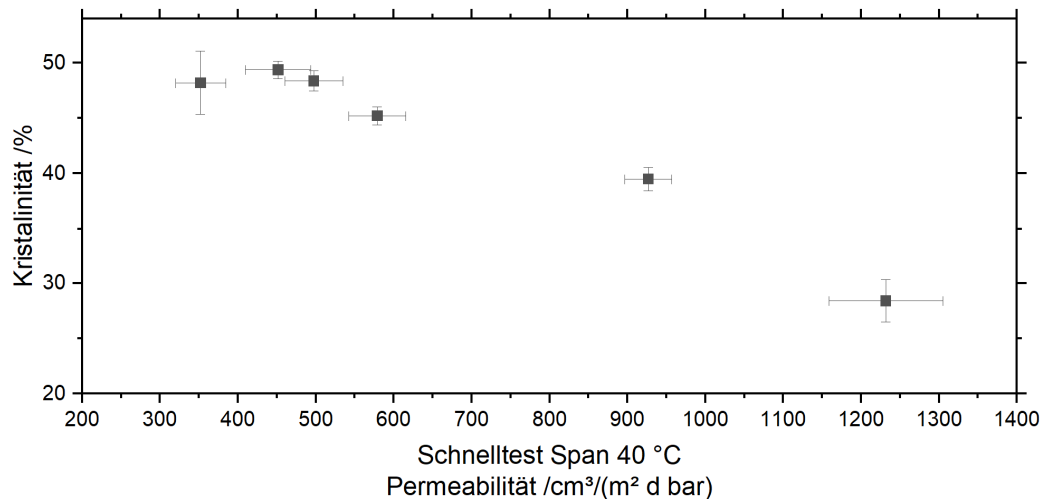


Abbildung 29: Vergleich der Kristallinität mit der Permeabilität am Beispiel des Helium-Schnelltest bei 40 °C

### Helium-Normmessung am Span (DIN 53380-2) mit Helium-Schnelltest am Span

Beim Vergleich der Messung am Span liegen zwei verschiedene Messprinzipien vor. Das manometrische Messverfahren nach Norm wird mit der Schnelltestmessung mittels Massenspektrometer verglichen wobei das Messgas Helium sowie die Temperatur jeweils identisch ist.

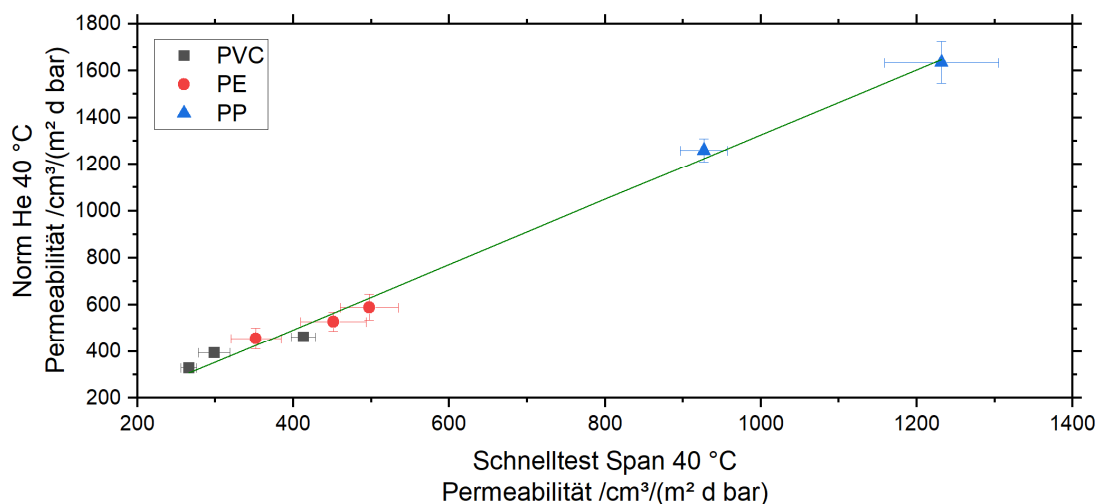


Abbildung 30: Vergleich der Helium-Permeabilität im Schnelltest und nach Norm

In Abbildung 30 ist die Permeabilität gegenüber Helium bei 40 °C für alle Materialien aufgetragen. Durch die identische Messtemperatur und dasselbe Messgas für alle Proben ergibt sich für alle Materialien ein gemeinsamer Zusammenhang mit einer hohen Korrelation. Ein getrenntes Betrachten der Materialien führt, wie in Tabelle 17 zu erkennen, zu keiner besseren Korrelation. Für PP wurde aufgrund der nur 2 verwendeten Datenpunkte keine Korrelation berechnet, da eine lineare Ausgleichsgerade bei der geringen Datenlage keinen Mehrwert darstellt.

Tabelle 17: Vergleich der Korrelation der Heliummessung anhand von R-Quadrat der Ausgleichsgeraden.

Material	R-Quadrat
Alle Materialien	0,99851
PE	0,9681
PVC	0,96623

Der Helium-Schnelltest und die Normmessung mit Helium an den Spänen zeigen somit eine gute Korrelation. Durch die geringeren Messzeiten im Schnelltest lässt sich bei identischer Temperatur und demselben Gas eine Beschleunigte Messung als Ersatz einer Normmessung durchführen.

#### Helium-Schnelltest am Span mit Helium-Schnelltest am Rohr

Dem Heliumschnelltest an Rohren und Spänen liegt dasselbe Messprinzip zugrunde. Hier wird jeweils aus der Helium-Leckrate unter Berücksichtigung der Messfläche und Dicke der Probe die Permeabilität bestimmt. In Abbildung 31 ist die Helium-Leckrate für die Rohrstücke und die Spanproben eines Spanes ab dem Umstellen des Messgases im Vergleich dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass die Rohre eine deutlich längere Zeit zum Spülen und Konditionieren benötigen als die Späne. Dies ist jedoch über die unterschiedliche Dimension der Probekörper sowie das Volumen der Messkammer erklärbar. Der unterschiedlich niedrige Spülwert spielt dabei eine untergeordnete Rolle, da der Unterschied zwischen Spülwert und Endwert hoch genug ist. Die Rohrstücke zeigen eine wesentlich höhere Durchlässigkeit gegenüber Helium als die Späne.

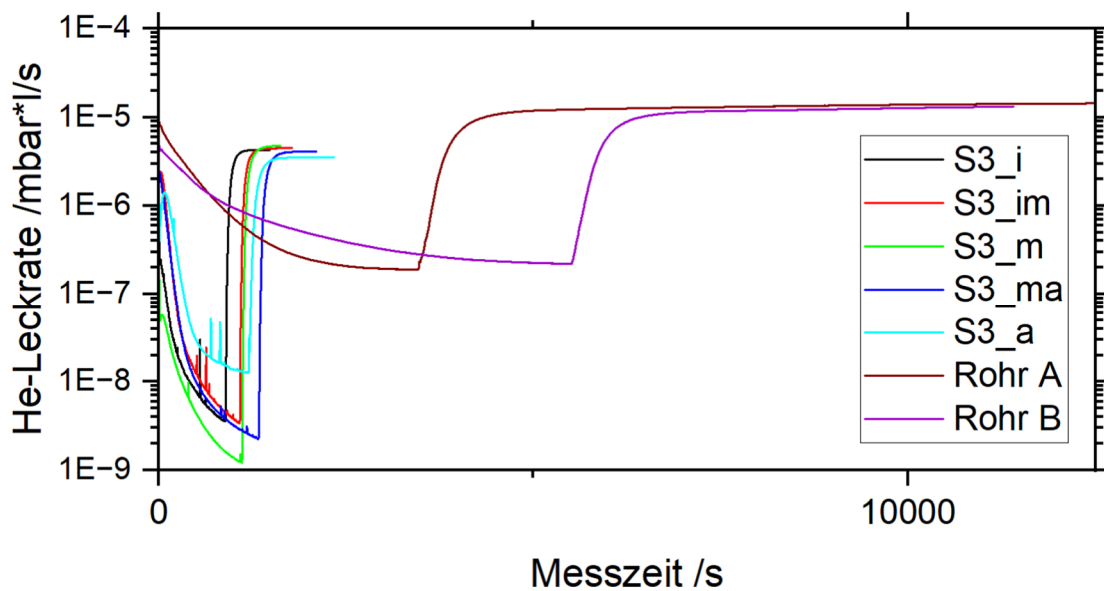


Abbildung 31: Vergleich der Helium-Leckrate am Rohr und Span bei PVC-U

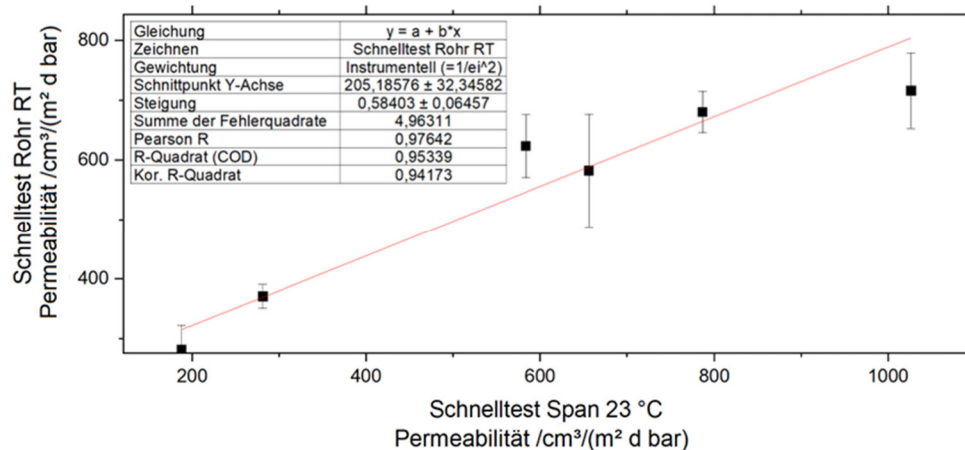


Abbildung 32: Korrelation der Messungen an teilkristallinen Materialien im Helium-Schnelltest am Rohr und Span

Betrachtet man die Korrelation der Messungen an den teilkristallinen Proben in

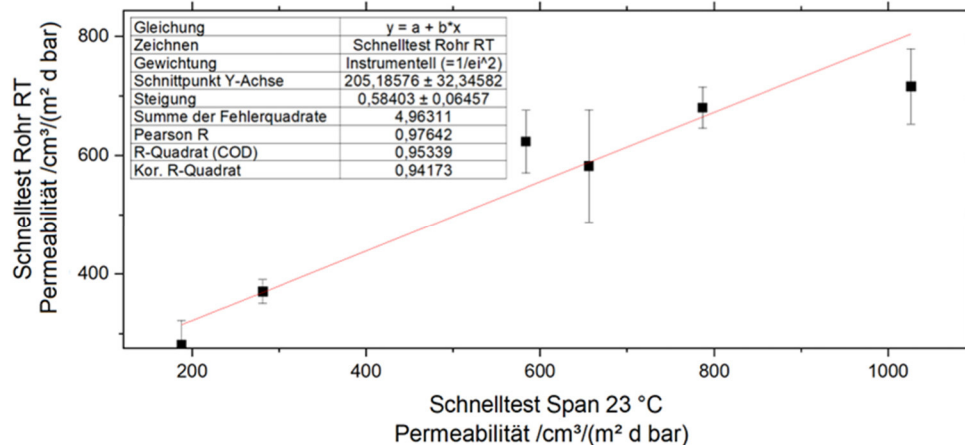


Abbildung 32, so ergibt sich ein Zusammenhang zwischen den Messungen an den Spänen im Schnelltest bei 23 °C und den bei Raumtemperatur gemessenen Rohrstücken (R-Quadrat von 0,95).

Führt man dieselbe Analyse bei den amorphen Rohren aus PVC durch, so ergibt sich keine Korrelation. Die Messergebnisse an den Spänen im Schnelltest variieren bei PVC von 170 – 280 cm³ / (m² d bar). Die Messungen im Schnelltest an den Rohrstücken liegen alle in einem Bereich von 400 – 410 cm³ / (m² d bar) und zeigen somit keinen relevanten Unterschied zwischen den Materialien. Die Ergebnisse der Messung im Schnelltest spiegeln somit nicht das erwartete Verhalten der Rohrstücke wider und werden als fehlerhaft angesehen.

Der Helium-Schnelltest am Span mit einer Messzeit von ist somit für die teilkristallinen Materialien eine gute Möglichkeit, um die Messzeit im Vergleich zur Messung am Rohr mit dem identischen Messverfahren von mehreren Stunden auf wenige Stunden zu verkürzen. Bei den amorphen Materialien sind die Ergebnisse am Rohr zu ähnlich, um eine Korrelation zu erstellen, die Datenbasis aus nur drei Materialien ist hier zu gering.

### Normmessungen am Span mit Sauerstoff und Helium (DIN 53380-2)

Bei der Normmessung wird das manometrische Messverfahren nach DIN53380-2 für verschiedenen Messgase verwendet. Um keinen Temperatureinfluss berücksichtigen zu müssen werden für den Vergleich der Messdaten die Messwerte für die Messungen an Helium und Sauerstoff bei jeweils 40 °C verwendet.

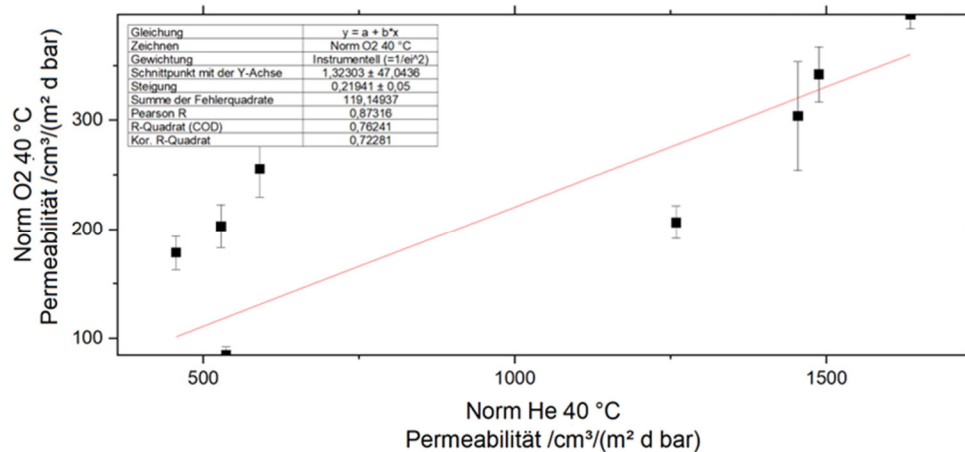


Abbildung 33: Korrelation der Normmessung am Span bei teilkristallinen Materialien

Betrachtet man die Korrelation der Normmessungen der teilkristallinen Materialien in Abbildung 33, so lässt sich keine gute Korrelation erkennen. Es erweckt eher den Anschein, als würde die lineare Ausgleichsgerade die Messungen in zwei Gruppen trennen. Gerade beim Vergleich der Permeation zweier verschiedener Gase spielt die Permselektivität eine entscheidende Rolle. Die Permselektivität beschreibt dabei die Eigenschaft von Kunststoffen verschiedenen Stoffe bevorzugt permeieren zu lassen. Dabei hat neben der Polymerstruktur auch die Temperatur, die Molekülgröße sowie die Polarität des durchdringenden Gases eine entscheidende Rolle. Deshalb macht es Sinn beim Vergleich verschiedener Messgase nicht nur amorphe und teilkristalline Kunststoffe getrennt voneinander zu betrachten, sondern auch die unterschiedlichen Polymere.

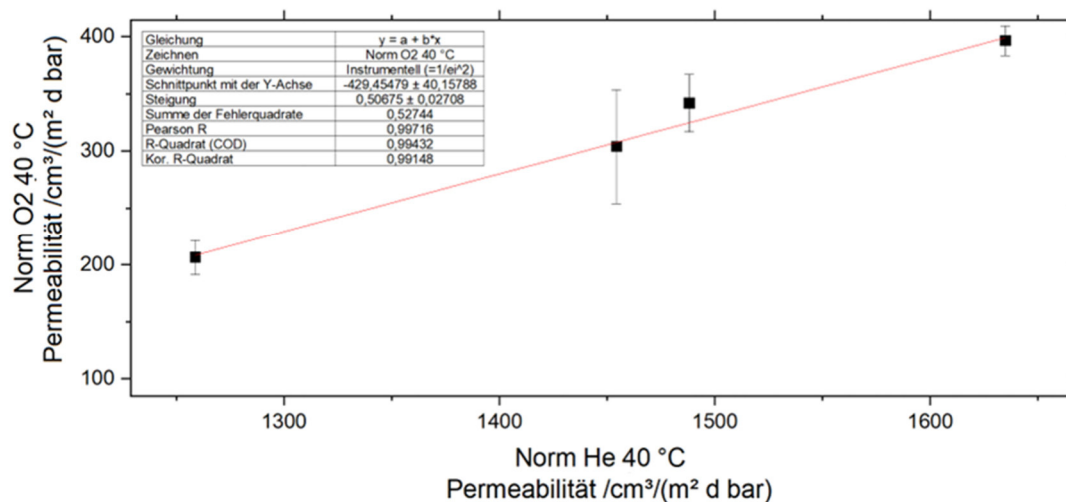


Abbildung 34: Korrelation der Normmessungen, durchgeführt mit verschiedenen Messgasen, am Span bei PP

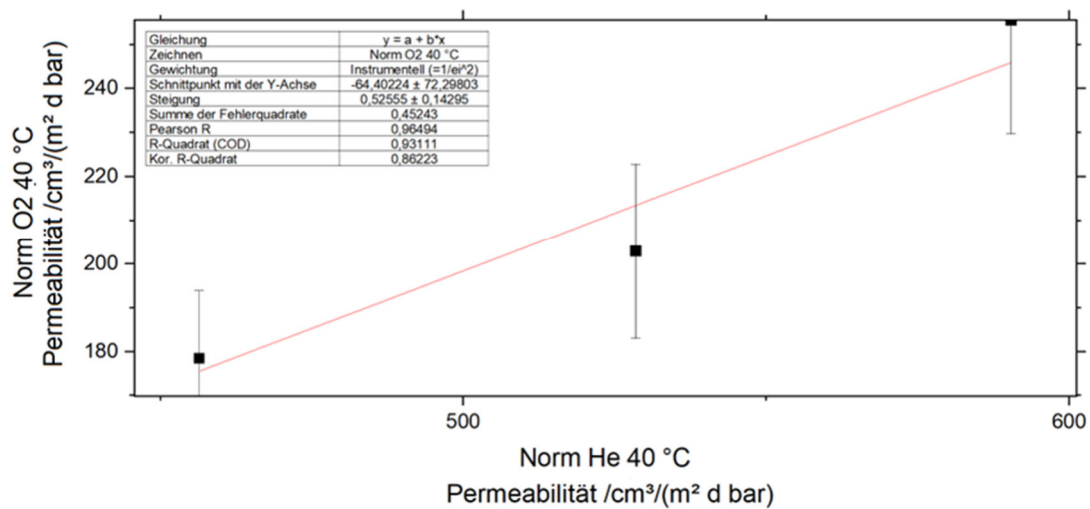


Abbildung 35: Korrelation der Normmessung am Span bei PE

Betrachtet man die beiden Materialien PE und PP jeweils getrennt voneinander, so ergibt sich eine hohe Korrelation, auch wenn hier jeweils nur wenige Datenpunkte verwendet wurden. Dies zeigt auch der Vergleich des R-Quadrat der linearen Ausgleichsgerade der verschiedenen Korrelationen bei der Betrachtung Materialien in unterschiedlichen Gruppierungen in Tabelle 18. Eine getrennte Betrachtung nach Materialklasse liefert hier jeweils ein besseres Ergebnis als die gemeinsame Analyse aller Materialien. PVC zeigt jedoch keine gute Korrelation, hier wurden jedoch auch verschiedenen PVC-Typen gemeinsam betrachtet, da von den einzelnen Typen zu wenig verschiedene Messwerte vorliegen.

Tabelle 18: Vergleich der Korrelation der Normmessung anhand von R-Quadrat der Ausgleichsgeraden.

Material	R-Quadrat
Teilkristalline Materialien	0,76
PP	0,99
PE	0,93
PVC	0,56

Für beide Materialien lässt sich anhand der Messergebnisse die Permselectivität  $\alpha_{A/B}$  nach Gleichung 5 berechnen.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (5)$$

In **Fehler! Ungültiger Eigenverweis auf Textmarke.** ist die Permselectivität für die teilkristallinen Materialien dargestellt. Für die drei aufgeführten PE-Typen wurde ein Mittelwert für die Permselectivität berechnet, der eine geringe Standardabweichung aufweist. Die Permselectivität von PE deckt sich dabei mit bereits veröffentlichten Werten im Bereich von 2,1 – 2,5 [13]. Bei PP und PVC liegen die Permselectivität jeweils in einem leicht anderen. Bei PP-H handelt es sich um ein reines Polypropylen ohne Copolymere (Homopolymer), bei PP-R um ein Copolymer (Polypropylen-Random-Copolymer) bzw. bei PP-RCT um ein PP-R mit kristalliner

Phase. Dadurch haben die Varianten des PP einen unterschiedlichen Aufbau, sodass es auch zu einer unterschiedlichen selektiven Durchlässigkeit für verschiedene Gase kommt.

*Tabelle 19: Permselectivität der verwendeten Materialien, berechnet aus den Messungen nach Norm mit Sauerstoff und Helium bei identischer Messtemperatur*

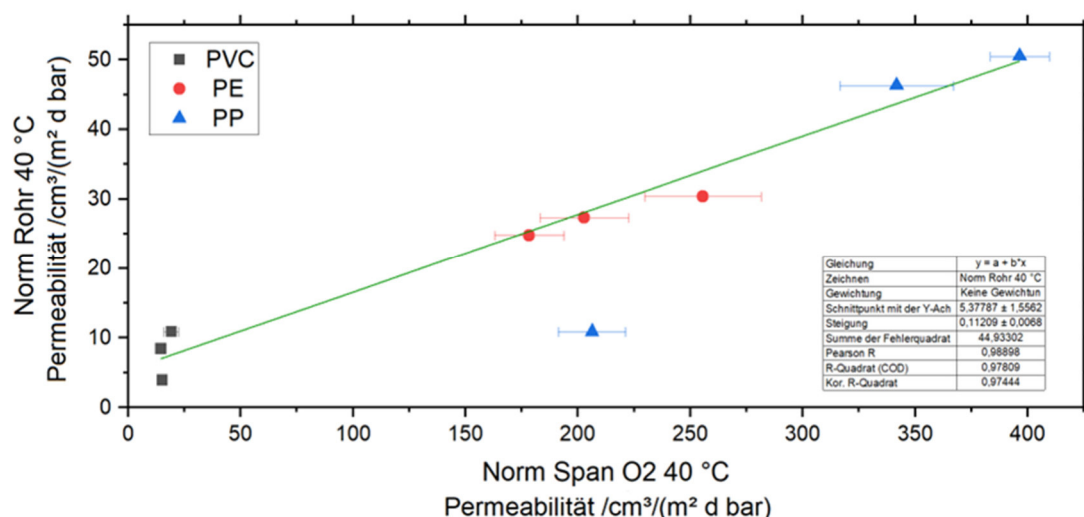
	PE	PEX2	PEX3	Mittelwert
Permselectivität	2,55	2,31	2,61	2,49 +/-0,12
	PP-R-sl	PP-RCT-sl	PP-RCT-gr	PP-H
Permselectivität	4,36	4,11	5,11	6,10
	PVC-U	PVC1120	PVC-C	
Permselectivität	22,72	26,14	24,15	

Bei der Analyse von PVC ist die Permselectivität für alle Gase wesentlich höher als für die teilkristallinen Materialien. PVC weist gegenüber Sauerstoff eine sehr hohe Barrierewirkung im Gegensatz zu Helium auf. Da hier aber jeweils verschiedene PVC-Typen für die Analyse verwendet wurden ist ein direkter Abgleich nicht möglich.

Generell lässt sich jedoch festhalten, dass alle Materialien sich gegenüber Helium durchlässiger zeigen als gegen Sauerstoff. Dies lässt sich jedoch darüber erklären, dass Helium-Moleküle chemisch inert und kleiner sind als Sauerstoffmoleküle. Die Permselectivität unterscheidet sich für die unterschiedlichen Materialien jedoch deutlich. Für eine Korrelation ist hier eine getrennte Auswertung nach Materialgruppen und den unterschiedlichen Typen einer Gruppe notwendig, da sich die molekulare Struktur unterschiedlich auf verschiedene Gase auswirkt.

#### Sauerstoff-Normmessung am Rohr (DIN 53380-3) und am Span (DIN 53380-2)

Bei der Korrelation der Messungen am Rohr und am Span nach Norm wird das manometrische Messverfahren an den Spänen nach DIN 53380-2 mit Sauerstoff mit den gaselektiven Messungen am Rohr nach DIN53380-3 mit Luft korreliert. Die Messungen wurden bei beiden Verfahren bei einer Temperatur von 40 °C durchgeführt, um einen Einfluss der Messtemperatur auszuschließen.



*Abbildung 36: Vergleich der Normmessungen am Span und Rohr mit Sauerstoff bei 40 °C*



Als erste Korrelationsanalyse findet der Abgleich der Messwerte zwischen Rohr und Span nach Norm gemessen bei Sauerstoff statt, da hier die Permselectivität der Gase keine Rolle spielt. Betrachtet man die Messwerte im Vergleich, so zeigen bei beiden Messverfahren für die Proben aus PVC die geringste Permeabilität gefolgt von PE und PP. Ein Messwert bei den Proben aus PP folgt dabei diesem Trend nicht. Die Probe aus PP-H zeigt im Vergleich zu den anderen beiden Proben aus PP-R bzw. PP-RCT eine signifikant geringere Permeabilität, eher im Bereich des Messwertes von PEX. Gemessen am Rohrstück zeigt das PP-H Material ebenfalls eine signifikant geringere Gasdurchlässigkeit. Bei der Bestimmung der Kristallinität der verschiedenen Materialien wurde bei der PP-H ein Kristallisationsgrad von 39 % gemessen, wohingegen die weiteren PP Proben PP-R und PP-R-sl einen vergleichsweise niedrigen Kristallisationsgrad im Bereich von 20-25 % aufwiesen. Dieser große Unterschied im Kristallisationsgrad erklärt die stärkere Gas-Barrierewirkung der PP-H Proben im Vergleich zu den PP-R und PP-RCT Proben und der Ähnlichkeit der Messung am Span zu den Messungen an den Proben aus PEX mit einem Kristallisationsgrad im Bereich von 40-45 %. Anhand der Erkenntnisse wurde der Wert für die Permeabilität des Rohres aus PP-H als zu niedrig eingestuft für die Ermittlung der Korrelation nicht berücksichtigt.

Bei den PVC-Proben in der Messung am Rohr wurde eine wesentlich größere Schwankungsbreite der Messwerte bei den Messungen an den Rohrstücken im Vergleich zu den Messwerten am Span festgestellt, was auf Probleme beim Messvorgang analog zur Messung am PP-H hindeutet. Leider war eine Nachmessung an den Rohrstücken zur Verifizierung der Messwerte nicht möglich. Deshalb wurden bei Erstellung der lineare Korrelationsgerade die gemessenen Werte für die PVC-Proben, im Gegensatz zu dem Messwert von PP-H, trotzdem alle berücksichtigt.

Mit einem R-Quadrat über alle Messungen von 0,978 zeigt die Korrelationsanalyse eine hohe Korrelation zwischen den Messwerten gemessen an Span- und Rohrproben. Eine beschleunigte Vorhersage der Permeabilität durch die Messung nach Norm an einer flachen Spanprobe aus einem Rohr ist abhängig von der Materialauswahl möglich. Eine Nachmessung an den Rohren aus PVC und PP-H könnte hier noch eine Verbesserung bringen sowie klären, ob die Rohre tatsächlich diese Permeationskoeffizienten aufweisen.

### **Normmessung am Rohr (DIN 53380-3) mit Schnelltest am Rohr**

Für den Vergleich zwischen den beiden Messverfahren am Rohr müssen einige Einflussfaktoren berücksichtigt werden. Neben den unterschiedlichen Messverfahren (manometrisch und mittels Massenspektrometer) wurden verschiedene Messgase (Luft und Helium) sowie verschiedene Messtemperaturen (40 °C und Raumtemperatur) verwendet.

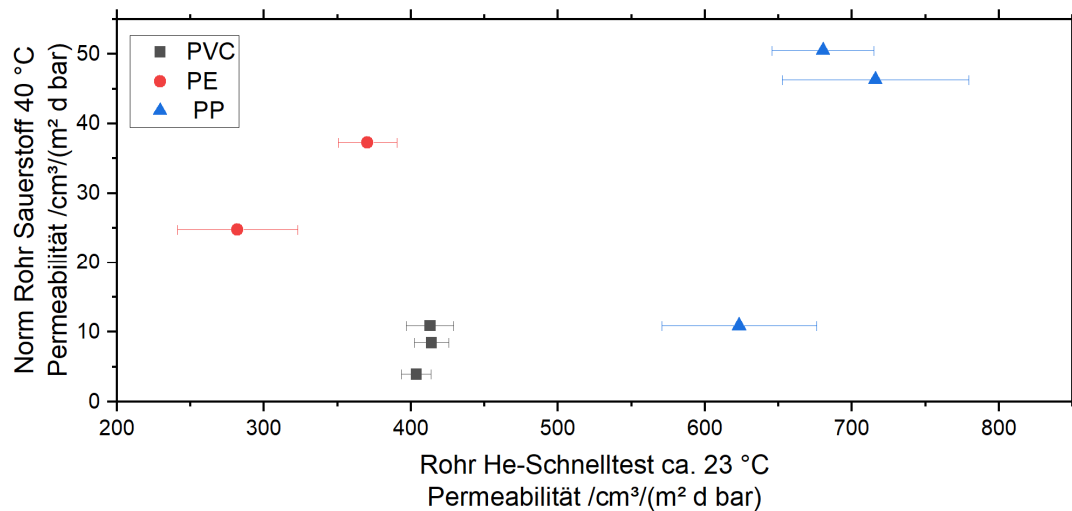


Abbildung 37: Vergleich Messungen am Rohrstück nach Norm und mit dem Helium-Schnelltest

Vergleicht man die Messwerte, so fällt vor allem auf, dass die Helium-Schnelltest Messungen bei PVC sehr hohe Messwerte liefern im Vergleich zu denen der PE-Proben. Dies steht den Ergebnissen der Messungen an den Rohrstücken nach Norm sowie den Messungen der Spanproben im Helium-Schnelltest entgegen. Da jeweils 2 Proben gemessen wurden und die Abweichung der Messwerte zwischen den einzelnen Proben sehr gering ist, ist davon auszugehen, dass die Messungen der Proben im Helium Schnelltest konsistent durchgeführt wurden. Eine mögliche Erklärung für die Diskrepanz ist, dass die Rohre im Schnelltest nicht ausreichend abgedichtet waren. Für zukünftige Messungen muss daher ein anderes Material zum Abdichten der Rohre verwendet werden z.B. ein Epoxidharz. Auf Basis der im Projekt generierten Ergebnisse konnte keine Korrelation zwischen den beiden Messverfahren gefunden werden.

## 2.9 Arbeitspaket 9: Validierung der Ergebnisse

Zur Validierung der Ergebnisse wurde jeweils ein amorphes und ein teilkristallines Material verwendet. Die Materialien wurden mit denselben Messverfahren und unter denselben Bedingungen wie die bereits für die Erstellung der Korrelationen untersuchten Materialien geprüft. Aufgrund der Korrelationen wurde auf die Messung der Rohrstücke im Helium-Schnelltest verzichtet. Die Messwerte der beiden Materialien für die verschiedenen Messverfahren sind in Tabelle 20 aufgelistet.

Tabelle 20: Messwerte der Materialien zur Validierung der Ergebnisse

Messung	Einheit	CPVC	PP-R
Kristallinität	%	-	26,3 +/- 3,6
DIN 53380-3 Luft, 40 °C	cm <sup>3</sup> / (m <sup>2</sup> d bar)	40,80	47,27
DIN 53380-2 He 23 °C	cm <sup>3</sup> / (m <sup>2</sup> d bar)	373,31 +/- 5,52	812,56 +/- 50,56
DIN 53380-2 He 40 °C	cm <sup>3</sup> / (m <sup>2</sup> d bar)	624,71 +/- 68,47	1585,60 +/- 75,17
DIN 53380-2 O <sub>2</sub> 40 °C	cm <sup>3</sup> / (m <sup>2</sup> d bar)	34,49 +/- 6,99	311,09 +/- 18,20
Helium-Schnelltest Span, 23 °C	cm <sup>3</sup> / (m <sup>2</sup> d bar)	318,50 +/- 35,62	746,92 +/- 47,39
Helium-Schnelltest Span, 40 °C	cm <sup>3</sup> / (m <sup>2</sup> d bar)	534,12 +/- 43,83	1193,32 +/- 78,67

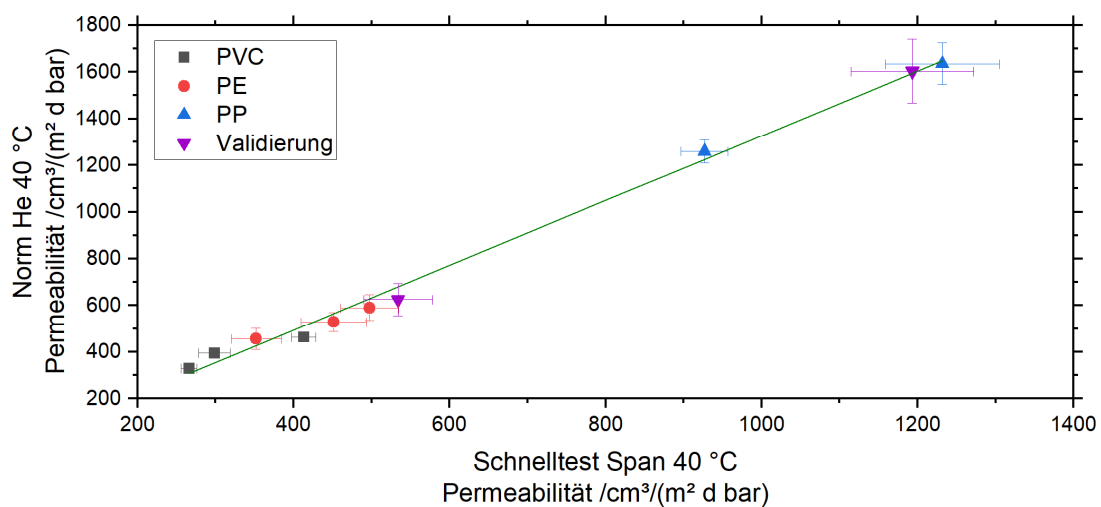


Abbildung 38: Vergleich der Helium-Permeabilität im Schnelltest und nach Norm mit Werten zur Validierung

Betrachtet man den Vergleich der Messungen mit Helium im Schnelltest und nach Norm bei jeweils 40 °C, so liegen die beiden Materialien, die zur Validierung verwendet wurden im Bereich der linearen

Ausgleichsgeraden. Das CPVC zeigt von allen PVC-Materialien den höchsten Wert, wohingegen das PP-R in einem ähnlichen Bereich wie PP-RCT liegt. Berechnet man die Werte der Normmessung anhand der Ausgleichsgeraden aus den im Schnelltest gemessenen Werte für beide Materialien, so ergeben sich die in Tabelle 21 dargestellten Werte. Der berechnete Wert für PP-R ist fast deckungsgleich mit gemessenem dem Wert. Bei CPVC ist die Abweichung etwas größer, liegt aber noch innerhalb der Standardabweichung der Messungen. Die beiden Materialien bestätigen somit die in AP1.8 aufgestellte Korrelation zwischen den beiden Messverfahren bei identischer Temperatur und identischem Messgas.

*Tabelle 21: Berechnete Werte für die Normmessung anhand der Messung im Schnelltest*

Material	Berechneter Wert Norm-Messung	Gemessener Wert Norm-Messung
CPVC	679,76	624,71
PP-R	1594,16	1585,60

In einem weiteren Schritt lässt sich der nach Norm gemessenen Wert mit Helium durch eine Korrelation mit den mit Sauerstoff gemessenen Werten in der Normmessung abgleichen. Da hier jedoch nur für die teilkristallinen Materialien eine ausreichend hohe Datenbasis vorliegt, ist eine Validierung des PVCs nicht möglich. Als Grundlage bei PP wurde für die Berechnung anhand der ermittelten Korrelation sowohl der gemessene Wert als auch der in Tabelle 21 berechnete Wert verwendet. Betrachtet man die Ergebnisse in Tabelle 22 so sind die berechneten Werte recht ähnlich, jedoch höher als die gemessenen Werte. Diese liegen auch außerhalb der Standardabweichung der Messung. Von daher lässt sich mit diesem Wert die Korrelation nicht bestätigen. Dies könnte z. B. daran liegen, dass die Rezeptur des Materials sich zu stark von den anderen PP-Materialien unterscheidet und deshalb eine andere Permselektivität vorliegt.

*Tabelle 22: Berechnete Werte für die Normmessung mit Sauerstoff anhand der Normwerte für Helium*

PP-R	Berechneter Wert O2	Gemessener Wert O2
Gemessener Wert Helium	374,05	311,09
Berechneter Wert Helium	378,39	311,09

Als nächster Schritt wurden die Werte der Normmessung am Span mit Sauerstoff mit den Normmessungen am Rohr mit Luft abgeglichen. Betrachtet man die Werte der Validierung der Normmessung am Rohr mit den vorangegangenen Messungen im Vergleich in Abbildung 39, so fällt der sehr hohe Wert für CPVC auf. Dieser Wert zeigt ein komplett anderes Verhalten als die Normmessung an den anderen PVC-Materialien am Rohr, wohingegen die Messungen am Span in einem ähnlichen Bereich liegen. Da keine Nachmessung möglich war, ist hier leider keine Validierung der Messwerte möglich. Wie schon bei der Messung der PP-Materialien muss hier im Nachgang nachgeprüft werden, warum es zu solchen Abweichungen bei den Rohrmessungen gekommen ist.

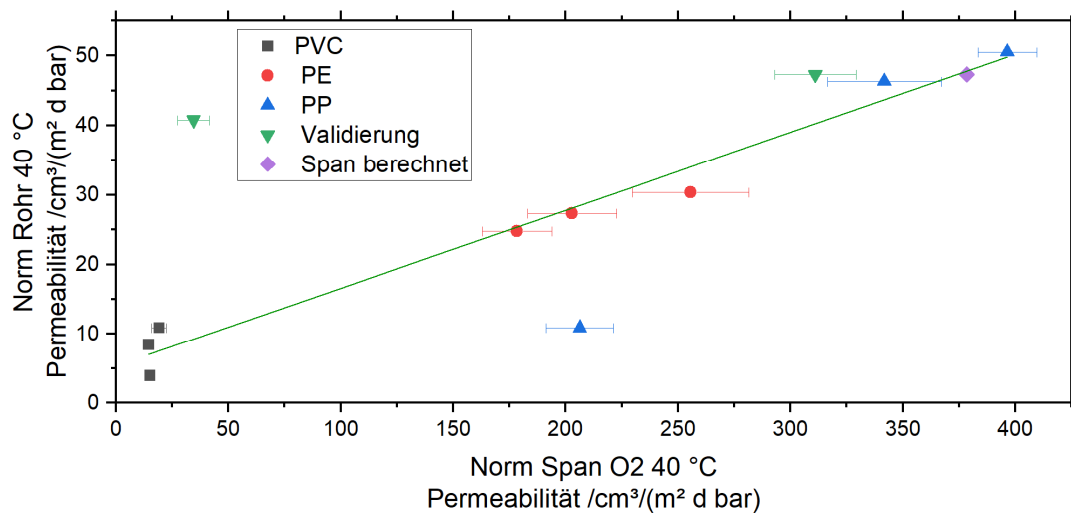


Abbildung 39: Vergleich der Normmessungen am Span und Rohr mit den Werten der Validierung.

Bei der Validierung der PP-Werte über die Messung des PP-R wurde neben dem gemessenen Wert nach Norm am Span mit Sauerstoff auch der aus dem Wert des Helium-Schnelltest umgerechneten Wert über die Korrelationen der Messverfahren berücksichtigt. Dabei fällt auf, dass der gemessene Werte eine größere Abweichung zur Korrelationsgeraden aufweist, wohingegen der berechnete Wert sehr gut auf der Geraden liegt. Der Wert von PP-R zeigt somit, dass über die Umrechnung des Helium-Schnelltest in die Messung nach Norm mit Helium und darauffolgend in Sauerstoff, eine sehr gute Vorhersage der Normmessung am Rohr möglich ist. Warum die anhand des Schnelltest gemessenen Werte hier besser korrelieren als die gemessenen Werte kann aktuell nicht abgeschätzt werden.

## 2.10 Arbeitspaket 10: Übertragung der Ergebnisse auf Mehrschichtrohre

Bei der Untersuchung der Mehrschichtrohre lag der Fokus auf zwei Rohren (PP-RCT-ml, PP-RCT-ml-gs) von denen jeweils auch ein Rohr ohne Mehrschichtaufbau aus dem Mantelmaterial für die Untersuchungen verwendet wurde. Gerade das Rohr mit dem zweifarbigem Aufbau zeigte sich als wertvoll. Beim Abdrehen der Späne beider Rohre konnten beim mehrfarbigen Rohr die unterschiedlichen Schichten, beim Rohr mit zwei verschiedenen grünen Schichten anhand der Haptik, unterschieden werden. So gelang es bei beiden Rohren Proben aus verschiedenen Schichten zu entnehmen und für die Messungen zu verwenden. Die Rohre wurden dabei mit allen verfügbaren Messmethoden analysiert. Als weiteres Material wurde ein Mehrschichtrohr aus PEX zur Verfügung gestellt. Hier ist der Schichtaufbau durch sehr dünne Schichten gegeben. Diese konnten bei der Präparation nicht einzeln im Span festgestellt werden, sodass das Rohr nicht mit ausgewertet wurde.

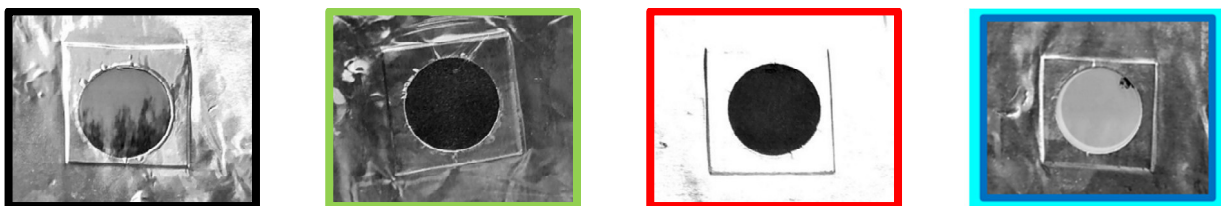


Abbildung 40: Schwarz-Weiß Fotografien der Rohrspäne von innen (links) innen-mitte und mitte (mittig) bis mitte.außen (rechts) für das zweifarbiges PP-Rohr. Der Span außen zeigt die gleiche Farbe wieder Span mitte-außen und ist deshalb nicht mit abgebildet.

Die Fotografien in Abbildung 40 zeigen die Rohrspäne des PP-Rohrs mit schwarzem Kern (PP-RCT-ml-gs). Dabei sieht man deutlich, dass der äußere Span(rechts) rein aus dem Mantelmaterial ist, die Proben in der Mitte und zwischen Mitte und innen aus dem Kernmaterial sowie die Probe innen (links) einen Mix aus beiden Materialien aufweist.

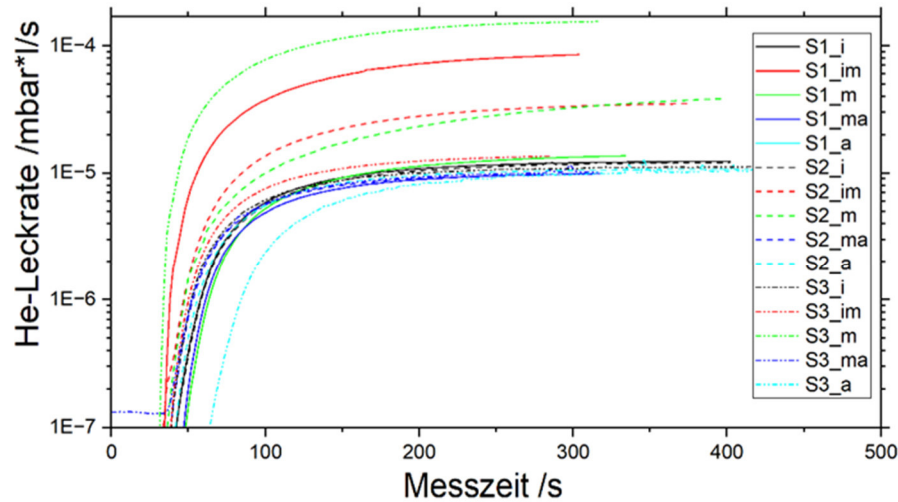


Abbildung 41: Helium-Leckrate der Messungen an PP-RCT-ml-gs im Heliumschnelltest bei 23 °C

Abweichend vom Antrag wurde für erste Messungen der Helium-Schnelltest ausgewählt, um innerhalb kurzer Zeit einen ersten Eindruck der Materialien zu bekommen. In Abbildung 41 ist die Helium-Leckrate der einzelnen Messungen des Heliumschnelltest an allen Spänen aufgetragen. Jede Position am Span hat jeweils eine Farbe. Hierbei wird ersichtlich, dass die Späne rein aus Kernmaterial (grün und rot) eine höhere Durchlässigkeit haben bzw. der Wert stark schwankt im Vergleich zu den Proben aus reinem Kernmaterial (blau/türkis) sowie Kombinationen der beiden Materialien (schwarz). Der Kern zeigt somit eine höhere Durchlässigkeit als das umgebende Material.

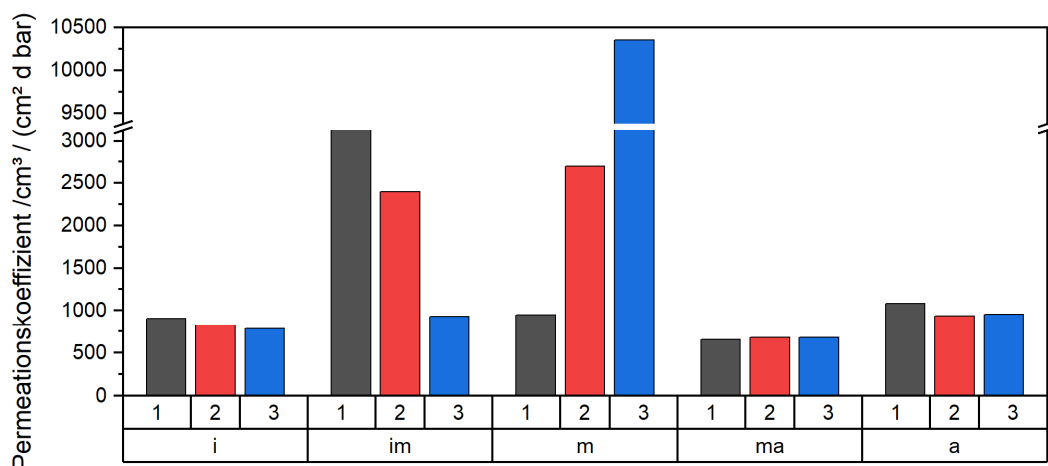


Abbildung 42: Vergleich der Permeabilität der Spanproben aus PP-RCT-ml-gs im Helium-Schnelltest bei 23 °C

Vergleicht man die Permeabilität an den verschiedenen Positionen in Abbildung 42, so zeigt sich eine starke Abhängigkeit von der Position. Die beiden Positionen im und m liefern sehr variierende Werte für das Material des Kerns, das im Vergleich zum Mantelmaterial stark schwankt. Aber auch beim Mantelmaterial zeigen

die drei Stränge ein jeweils leicht unterschiedliches Verhalten. An der inneren Position lässt sich dies jedoch durch einen unterschiedlichen Anteil an schwarzem Kernmaterial in der Probe erklären.

*Tabelle 23: Vergleich der Messungen am Mantelmaterial der Mehrschichtrohre mit den dazugehörigen Einschichtrohren*

Material	Rohr DIN 53380-3 Luft, 40 °C cm <sup>3</sup> / (m <sup>2</sup> d bar)	Span DIN 53380-2 O <sub>2</sub> , 40 °C cm <sup>3</sup> / (m <sup>2</sup> d bar)	Schnelltest, He, 40 °C cm <sup>3</sup> / (m <sup>2</sup> d bar)
PP-RCT-sl	50,48	1231,83	396,40
PP-RCT-ml	51,89	1024,58	366,92
PP-RCT-gr	12,07	284,67	862,27
PP-RCT-ml-gs	78,51	313,42	1235,98

Tabelle 23 zeigt die nach Norm an den Rohren ermittelten Werte. Da neben dem Mehrschichtrohr auch jeweils ein Rohr aus dem Mantelmaterial als Einschichtrohr zur Verfügung stand, ist ein Abgleich der Messungen möglich. Dabei ist ersichtlich, dass bei dem PP-RCT-sl bzw. ml mit grünem Kern das Kernmaterial nur einen geringen Einfluss auf die Permeabilität hat, da diese beim Mehrschichtrohr nur geringfügig höher ist. Bei dem Rohr aus PP-RCT-gr wurde die Richtigkeit des Messwertes in der Norm bereits angezweifelt, da dieser sehr niedrig und eher im Bereich von PVC statt von PP liegt. Da eine Nachmessung nicht möglich war, ist hier kein direkter Vergleich möglich. Vergleicht man die jeweils am Mantelmaterial der Mehrschichtrohren ermittelten Werte mit den Werten der Einschichtrohre in Tabelle 24, so fallen vor allem zwischen PP-RCT-gr bzw. PP-RCT-ml-gs Unterschiede zwischen den Permeabilitäten bei den Messungen mit Helium auf. lässt aufarbeitungsbedingte Unterschiede im Material, z. B. durch eine unterschiedliche Abkühlung aufgrund des Kerns, schließen.

*Tabelle 24: Vergleich der Mittelwerte der einzelnen Schichten der Mehrschichtrohre mit dem Einschichtrohr anhand der Messungen im Helium-Schnelltest bei 23 °C.*

Permeabilität cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> d bar)	Mantel	Kern	Single-Layer
PP-RCT-ml	844,45 +/- 62,40	802,55 +/- 44,67	911,45 +/- 64,02
PP-RCT-ml-gs	832,08 +/- 138,75	3879,22 +/- 3346,05	862,27 +/- 122,19

Aufgrund der besten Datenlage wurde für die Berechnung der Permeabilität des gesamten Rohres aus der Permeabilität der einzelnen Schichten die Messungen des Helium-Schnelltest bei 23 °C ausgewählt. Bei dem PP-RCT-ml-Rohr ist das Einschichtrohr von der Permeation viel höher als die verschiedenen Schichten des Mehrschichtrohres, der Unterschied zwischen Mantel und Kern ist recht gering. Von daher scheint hier ein Umrechnen nicht sinnvoll. Bei den Rohren mit dem schwarzen Kern zeigt diese großen Schwankungen in der Permeation, die Standardabweichung ist fast so hoch wie der Messwert selbst. Von daher macht hier auch die Berechnung der gesamten Permeabilität des Rohres aus den einzelnen Schichten keinen Sinn, sodass auf die Umrechnung verzichtet wurde.

Als Fazit zeigt sich, dass sich aus den Mehrschichtrohren die einzelnen Schichten herauspräparieren lassen, wenn diese eine ausreichende Dicke aufweisen. Aufgrund der Datenlage war ein Abschätzen der Permeabilität des gesamten Rohres aus den Messwerten der einzelnen Schichten nicht möglich.

### **2.11 Arbeitspaket 11: Dokumentation der Ergebnisse**

Die Ergebnisse zeigen, dass bei der vorliegenden Datenlage eine Vorhersage der Messwerte durch ein alternatives Messverfahren möglich ist. Dies gilt bislang für dünnwandige, kleine Rohre (32 mm Durchmesser) und wurde für PP, PE und PVC untersucht. Die Validierung zeigt, dass die aufgestellten Korrelationen, soweit sie geprüft werden konnten, sich bestätigen lassen.

Die Messdaten wurden im Verlauf des Projektes durchgehend dokumentiert, ausgewertet und die Ergebnisse analysiert. Dadurch sind die Ergebnisse auch im Nachgang nachvollziehbar. Zudem wurden die Ergebnisse durch Zwischenberichte und einen Abschlussbericht zusammengefasst, um die Ergebnisse an den Fördermittelgeber zu kommunizieren. Der Abschlussbericht wurde zudem um einen Stand der Technik sowie weitere Informationen zum Forschungsvorhaben erweitert, um diesen dem projektbegleitenden Ausschuss zur Verfügung zu stellen. Der Forschungsbericht wird zudem veröffentlicht, um interessierten Unternehmen den Zugang zu den Ergebnissen zu gewähren. Anhand der in Abschnitt 6 und 7 tabellarisch aufgeführten Transfermaßnahmen wird der Transfer der Ergebnisse in die Industrie und Wirtschaft gewährleistet.



### 3 Zusammenfassung

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden die Permeation an Rohren bzw. daraus entnommenen Spänen analysiert. Es wurden dabei verschiedene Eigenschaften der Rohre bzw. Messmethoden im Vergleich untersucht:

- Die **Messtemperatur** zeigt bei den teilkristallinen Materialien einen linearen Zusammenhang mit der Permeabilität, der jedoch nur bei den niedrigen Temperaturen gilt, da die Arrheniusgleichung hier noch keinen Einfluss hat
- Die Messungen an Proben aus **PEX mit unterschiedlicher Vernetzung** zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen der Kristallinität und der Permeation sowohl an Rohrstücken als auch an den Rohrspänen.
- Die **Kristallinität** zeigt bei den teilkristallinen Materialien einen Zusammenhang mit der Permeabilität.

Die im Antrag vorgesehenen Korrelationen wurden durchgeführt und zeigen folgendes Ergebnis:

- Die **Helium-Normmessung am Span (DIN 53380-2) mit dem Helium-Schnelltest** am Span zeigt eine hohe Korrelation über alle Materialien, aufgrund des identischen Messgases spielt die Permselektivität hier keine Rolle.
- Die Korrelation des **Helium-Schnelltest am Span mit dem Helium-Schnelltest am Rohr** der teilkristallinen Materialien zeigt ein zufriedenstellendes Ergebnis. Auf eine Analyse der amorphen Materialien wurde aufgrund der hohen Messwerte der Rohrmessung verzichtet.
- Bei der **Normmessungen am Span mit Sauerstoff und Helium nach DIN 53380-2** zeigt die Permselektivität der Materialien einen hohen Einfluss auf die Ergebnisse. Betrachtet man die unterschiedlichen, teilkristallinen Materialien getrennt voneinander so ergibt sich eine hohe Korrelation. Bei PVC liegen zu viele verschiedenen Typen bzw. zu wenig Ergebnisse einzelner Typen vor, um eine Korrelation der jeweiligen PVC-Typen zu ermöglichen. Da die Permselektivität stark von der Rezeptur und Zusammensetzung der Materialien abhängt, gilt die Korrelation jeweils nur für ähnliche Materialien.
- Bei der Korrelation der **Luft-Messungen am Rohr nach Norm (DIN 53380-3) sowie mit Sauerstoff am Span nach Norm (DIN 53380-2)** zeigt sich nach einer Plausibilitätsprüfung der Messergebnisse eine hohe Korrelation zwischen den beiden Messverfahren.
- Eine Korrelation zwischen dem **Helium-Schnelltest am Rohr und den Messungen am Rohr mit Luft nach Norm (DIN 53380-3)** lässt sich aufgrund der Datenlage keine Korrelation erstellen.

Im durchgeführten Forschungsvorhaben wurde anhand der eingesetzten Messungen bei den verwendeten Materialien gezeigt, dass durch ein alternatives Messverfahren eine Vorhersage der Permeabilität von Rohren möglich ist, wenn man Faktoren wie die Permselektivität der verschiedenen Materialien sowie deren Aufbau (Morphologie, Kristallisation) berücksichtigt. Dabei zeigte sowohl eine alternative Prüfung mit Sauerstoff nach Norm als auch eine Messung mit Helium eine Korrelation. Dadurch lässt sich die Messzeit der Norm-Messung am Rohr von einigen Wochen auf wenige Stunden bis Tage je nach Material, Durchlässigkeit und Prüfmethode reduzieren. Ein direktes Messen von Rohrstücken im Helium-Schnelltest lässt aktuell keine gesicherte Vorhersage der Permeation der Rohrstücke nach Norm zu.

Eine Übertragung auf andere Wandstärken, Geometrien und Materialien ist dabei denkbar, muss aber überprüft werden. Dadurch leitet sich weiterer Forschungsbedarf ab, um auch an Bauteilen mit komplizierterer

Geometrie als einem Rohr beschleunigte Messungen durchführen zu können. Gerade für den Bereich der Wasserstoffinfrastruktur, bei der es aktuell nur eine geringe Verfügbarkeit von Messmöglichkeiten am Markt gibt, würde eine beschleunigte Prüfung an alternativen, flachen Prüfkörpern oder mit einem alternativen Messgas eine Innovation für die Branche darstellen.

## 4 Literatur

- [1] KRV - Kunststoffrohrverband e.V., *WIPO Wissensportal*. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.krv.de/wissen/start> (Zugriff am: 16. Juni 2021).
- [2] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, Hg., "Die Nationale Wasserstoffstrategie", Berlin, Juni 2020.
- [3] E. Baur, S. Brinkmann, T. A. Osswald und E. Schmachtenberg, *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*, 31. Aufl. München: Hanser, 2013. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.hanser-elibrary.com/action/showBook?doi=10.3139/9783446437296>
- [4] Basell Polyolefins, "Technisches Handbuch - Werkstoffe für die Rohrextrusion: Hostalen, Lopolen, Hostalen PP Verarbeitung und Anwendung", 2005.
- [5] *DIN 53380-3:1998-07 Bestimmung der Gasdurchlässigkeit: Teil 3: Sauerstoffspezifisches Trägergas-Verfahren zur Messung an Kunststoff-Folien und Kunststoff-Formteilen*, Deutsches Institut für Normierung e.V., Berlin, 1998.
- [6] *ISO 17455:2005(E) Plastic Piping Systems - Multilayer pipes: Determination of the oxygen permeability of the barrier pipe*, Berlin, 2010.
- [7] *NETZSCH Proteus: Thermal Analysis*. 8.0.3. Netsch Geraetebau GmbH.
- [8] *DIN 53380-2:2006-11: Bestimmung der Gasdurchlässigkeit: Teil 2: Manometrisches Verfahren zur Messung an Kunststoff-Folien*, Deutsches Institut für Normierung e.V., Berlin, 2006.
- [9] J. Botos, "Beschleunigte Entwicklung von Barrierefolien mittels atline Permeationsmesstechnik" Diplomarbeit, Fakultät Kunststofftechnik und Vermessung, Fachhochschule Würzburg-Schweinfurt, 2011.
- [10] J. Botos, C. Kugler, T. Hochrein, P. Heidemeyer, M. Bastian und B. Lallinger, Hg., *Beschleunigte Permeationsmessung an Kunststoff-Verpackungen*. Wunstorf: AMA Service GmbH: AMA Service GmbH, 2016.
- [11] *Molares Volumen*. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.chemie.de/lexikon/Molares\\_Volumen.html](https://www.chemie.de/lexikon/Molares_Volumen.html) (Zugriff am: 13. August 2025).
- [12] *Stoffdaten online*. [Online]. Verfügbar unter: <https://stoffdaten-online.de/> (Zugriff am: 13. August 2025).
- [13] K. Müller, J. Botos, M. Bastian, P. Heidemeyer und T. Hochrein, "Schneller zum Ergebnis: Permeationsmessung von Folien", *Kunststoffe*, Jg. 7, S. 75–80, 2011.

## 5 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: DSC-Kurven der Proben PPH-S2-a (grün) PPH-S2-m (rot), PPH-S2-i (schwarz); Messparameter: Messtemperatur: 0-250°C, Messgas N <sub>2</sub> , Heizrate: 10 K/min, Hold 2 min, Kühlrate:10K/min, Hold 2 min, Probenmasse: a = 6,15 mg, m= 3,05 mg, i= 5,92 mg, Aluminiumtiegel; erste Heizkurve durchgezogene Linie, zweite Heizkurve gestrichelte Linie, Kühlkurve gepunktete Linie.....	8
Abbildung 2 : DSC-Kurve der Probe PVC-C-S1-a; Messparameter: Messtemperatur: 0-150 °C, Messgas: N <sub>2</sub> , Heizrate: 10 K/min, Hold 2 min, Kühlrate:10 K/min, Hold 2 min, Probenmasse: 6,40 mg, Aluminiumtiegel.	10
Abbildung 3: Abdichtung des Rohres für die Permeationsmessungen (links) sowie Rohre in der Temperierkammer (mitte) und der Anschluss an das Messgerät (rechts).....	11
Abbildung 4: Rohr bei der Spanherstellung in der Drehmaschine .....	12
Abbildung 5: Rohr sowie daraus entnommenen, abgeschälten Proben inkl. Bezeichnung (links) (je 2 Rohrstücke sowie 3 Späne zur Probenentnahme an 5 Positionen) sowie ein Span mit ausgeschnittener Probe für die Permeation (rechts). Die Position entlang der langen Seite der abgeschälten Proben korreliert mit der radialen Tiefenlage des Probenmaterials im Rohr. ....	13
Abbildung 6: Messzelle des GTR-G3 .....	13
Abbildung 7: Zeit/Druckdiagramm der Permeationsmessung nach Norm mit Sauerstoff bei 40 °C am Probenmaterial PP-RCT sl.....	14
Abbildung 8: Zeit/Druckdiagramm der Permeationsmessung nach Norm mit Sauerstoff bei 40 °C am Probenmaterial PP-RCT-sl.....	14
Abbildung 9: Verlauf des berechneten GTR-Wertes über die Messzeit für die Messungen aus Abbildung 7.15	
Abbildung 10: Messaufbau des Heliumschnelltest mit Messzelle (links) und Massenspektrometer (rechts).	16
Abbildung 11: Helium-Leckrate bei der Messung von PP-H bei einer Prüftemperatur von 23 °C.....	17
Abbildung 12: Helium-Leckrate an PP-H bei 23 °C, korrigiert um die Spülzeit .....	17
Abbildung 13: Permeationskoeffizient der Späne im Schnelltest bei 23 °C.....	18
Abbildung 14: Darstellung des Helium-Schnelltest an Rohrstücken. ....	19
Abbildung 15: Permeationsmessung mit den Helium-Schnelltest an Rohrstücken aus PVC-U .....	19
Abbildung 16: Helium-Leckrate gemessen bei einer Temperatur von 23 °C an PP-H.....	21
Abbildung 17: Helium-Leckrate gemessen bei einer Temperatur von 23 °C an PVC-U-grau 36.....	21
Abbildung 18: Permeationskoeffizient der verschiedenen Späne aus PP-R (oben) und PVC-U-grau 36 (unten). ....	22
Abbildung 19: Permeationskoeffizient des Heliumschnelltest bei 23 °C von PP-R-sl und die Dicke der Späne im Vergleich .....	23
Abbildung 20: Vergleich der Messungen an Rohren mit unterschiedlicher Wandstärke .....	27
Abbildung 21: Permeationskoeffizient bestimmt aus den Messungen an PP-RCT-sl bei 23 (oben), 40 (mitte) und 80 °C (unten). Man beachte den zu den anderen Grafiken geänderten Achsenbereich für die Darstellung der bei 80 °C gemessenen Werte .....	29
Abbildung 22: Permeationskoeffizient bestimmt durch Schnelltestmessung am Span bei verschiedenen Messtemperaturen.....	30
Abbildung 23: Permeationskoeffizienten bestimmt durch Normmessung am Span mit Helium bei verschiedenen Messtemperaturen .....	31
Abbildung 24: lineare Anpassung der Schnelltestmessungen bei verschiedenen Temperaturen an teilkristallinen Materialien .....	31

Abbildung 25: lineare Anpassung der Schnelltestmessungen bei verschiedenen Temperaturen an allen Materialien .....	32
Abbildung 26: Vergleich der Messungen im Helium-Schnelltest an den Proben aus PEX .....	33
Abbildung 27: Vergleich der Messungen im Helium-Schnelltest mit der Kristallinität bei PEX .....	33
Abbildung 28: Vergleich der Messungen am Rohrstück nach Norm mit der Kristallinität .....	34
Abbildung 29: Vergleich der Kristallinität mit der Permeabilität am Beispiel des Helium-Schnelltest bei 40 °C .....	35
Abbildung 30: Vergleich der Helium-Permeabilität im Schnelltest und nach Norm .....	35
Abbildung 31: Vergleich der Helium-Leckrate am Rohr und Span bei PVC-U .....	36
Abbildung 32: Korrelation der Messungen an teilkristallinen Materialien im Helium-Schnelltest am Rohr und Span .....	37
Abbildung 33: Korrelation der Normmessung am Span bei teilkristallinen Materialien .....	38
Abbildung 34: Korrelation der Normmessungen, durchgeführt mit verschiedenen Messgasen, am Span bei PP .....	38
Abbildung 35: Korrelation der Normmessung am Span bei PE .....	39
Abbildung 36: Vergleich der Normmessungen am Span und Rohr mit Sauerstoff bei 40 °C.....	40
Abbildung 37: Vergleich Messungen am Rohrstück nach Norm und mit dem Helium-Schnelltest.....	42
Abbildung 38: Vergleich der Helium-Permeabilität im Schnelltest und nach Norm mit Werten zur Validierung .....	43
Abbildung 39: Vergleich der Normmessungen am Span und Rohr mit den Werten der Validierung.....	45
Abbildung 40: Schwarz-Weiß Fotografien der Rohrspäne von innen (links) innen-mitte und mitte (mittig) bis mitte.außen (rechts) für das zweifarbige PP-Rohr. Der Span außen zeigt die gleiche Farbe wieder Span mitte-außen und ist deshalb nicht mit abgebildet. ....	45
Abbildung 41: Helium-Leckrate der Messungen an PP-RCT-ml-gs im Heliumschnelltest bei 23 °C.....	46
Abbildung 42: Vergleich der Permeabilität der Spanproben aus PP-RCT-ml-gs im Helium-Schnelltest bei 23 °C .....	46