

Zusammenfassung

IGF-Nr.: 14793 N

Verfolgung des Alterungsprozesses von PP-R-Rohren in Abhängigkeit der Extrusionsbedingungen und Rohrdimension mittels FTIR-Mikroskopie

Zur Lebensdauervorhersage von Rohren aus statistischem Propylen-Ethylen-Copolymer (PP-R) werden gegenwärtig standardmäßig Zeitstand-Innendruckversuche durchgeführt. Diese liefern jedoch keine Information über den Verlauf der Elementarprozesse, die der Alterung zugrunde liegen, d.h. beispielsweise der Extraktion von Antioxidantien und der Oxidation des Polymeren. Daher lautete das Ziel des vorliegenden Forschungsvorhabens, eine analytische Methode zu entwickeln, mit der es möglich wird, die während der Alterung in der Rohrwand ablaufenden Elementarprozesse begleitend zu Zeitstand-Innendruckversuchen aufzuklären.

Die FTIR-Spektroskopie hat sich bei der Untersuchung der Alterung von Polyolefinen sehr bewährt. Da Alterungsprozesse jedoch lokal sehr unterschiedlich ablaufen können, verspricht der Einsatz der IR-Mikroskopie Ergebnisse mit noch weiter erhöhter Aussagekraft. Grundlage der im Rahmen des Projektes durchgeführten Methodenentwicklung war daher ein kommerzielles FTIR-Mikroskop (*Continuum, Fa. Thermo-Fisher Scientific*). Dieses wird gegenwärtig in der Schadensanalytik und Qualitätssicherung, sowohl in der Industrie als auch in der Forschung, überwiegend nur zur qualitativen Analyse eingesetzt. Um jedoch Alterungsvorgänge in Rohren aus PP-R wissenschaftlich belastbar zu untersuchen, ist eine quantitative Auswertung der Messergebnisse erforderlich. Dafür mussten geeignete Voraussetzungen in Bezug auf die Vorbereitung der Rohrproben, die Probenhalterung, die Messparameter und die Kalibration geschaffen werden.

Im Projekt wurden Rohre aus zwei PP-R-Compounds mit unterschiedlichen Rezepturen unter Variation der Extrusionsgeschwindigkeit und der Rohrdimension extrudiert. Dabei wurden als Antioxidant die phenolischen Stabilisatoren Irganox 1010 und Irganox 1330 gewählt. Nach einer Güteprüfung der Rohre zur Sicherstellung der normgerechten Herstellung wurde der Ausgangszustand, d.h. die Rohrbeschaffenheit vor der Alterung, mittels IR- und Polarisationsmikroskopie im Hinblick auf die Verteilung der Antioxidantien und des Grades der Kristallinität untersucht. Die IR-Mikroskopie zeigte, dass das Irganox 1010 homogen über die Rohrwandung verteilt ist. Übereinstimmend ergab sich weiterhin aus der IR- und Polarisationsmikroskopie, dass die Rohre hinsichtlich der Kristallinität eine „Kern-Schale“-Struktur aufweisen, deren Dimensionen von der Extrusionsgeschwindigkeit abhängen. Grundsätzlich steigt der Grad der Kristallinität in der Rohrwandung von außen nach innen an und durchläuft ein Maximum in der Wandungsmitte. Die Ausprägung dieses Maximums hängt von der Rezeptur ab und wird durch Zusatz von Talkum als Nukleierungsmittel verstärkt.

Mittels Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) konnte zusätzlich gezeigt werden, dass das Verhältnis von α - zu γ -Modifikation des kristallinen PP-R ebenfalls von außen nach innen steigt und in der Nähe der äußeren Rohrwand keine γ -Modifikation mehr nachweisbar ist. Die beobachteten Verteilungen des Kristallinitätsgrades und der Polymorphen des PP-R sind eine Folge der lokal unterschiedlichen Abkühl- und Scherraten im Rahmen des Extrusionsprozesses. Besonders schlägt dabei zu Buche, dass die Rohre im Anschluss an die Extrusion lediglich von der Außenseite aktiv durch ein Wasserbad gekühlt werden.

Zur Analyse der Alterung wurden die Rohre anschließend einer Zeitstand-Innendruckprüfung unterworfen. Im Verlauf der Prüfung wurden in regelmäßigen Abständen Proben entnommen, die mittels IR-Mikroskopie auf die Verteilung der Antioxidantien und der Morphologie hin untersucht wurden. Dabei gelang es, den Einfluss von Druck, Temperatur und Rohrdimension auf die Geschwindigkeit der Extraktion des Irganox 1010 aufzuzeigen. So führt eine Erhöhung des Drucks des sich im Rohr befindenden Prüfmediums zu einer Beschleunigung der Extraktion an der Innenwandung, d.h. es bildet sich ein unsymmetrisches Konzentrationsprofil des Stabilisators aus. Gleichermaßen führt eine Erhöhung der Temperatur des Prüfmediums zu einer beschleunigten Extraktion des Stabilisators aus der gesamten Rohrwand. Ein Einfluss der Extrusionsgeschwindigkeit, und damit vor allem der resultierenden Morphologie ist auch zu beobachten. Die Richtung dieses Einflusses hängt jedoch von der Temperatur und dem Innendruck während der Prüfung ab. Die durch IR-Mikroskopie bestimmten Konzentrationen von Irganox 1010 in den untersuchten Rohren konnten sowohl durch Extraktion repräsentativer Proben und anschließender HPLC-Analyse als auch durch Messung der oxidativen Induktionszeit (OIT) bestätigt werden. Aus den Mittelwerten der Konzentration über die Rohrwandung konnten durch Anwendung einer einfachen Diffusionsgleichung die Diffusionskonstanten des Irganox 1010 für verschiedenen Alterungstemperaturen und Extrusionsgeschwindigkeiten abgeschätzt werden. Die erhaltenen Werte stimmen in ihrer Größenordnung gut mit Literaturwerten überein.

Es gelang mittels IR-Mikroskopie auch, die Bildung von Abbauprodukten des Polypropylens im Verlauf der Zeitstand-Innendruckversuche zu verfolgen. Diese bilden sich, beginnend von der Rohrinneenseite, sobald sich dort die Konzentration des Irganox 1010 kritisch verringert hat.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in diesem Projekt mit der IR-Mikroskopie eine leistungsfähige analytische Methode entwickelt wurde, die es KMUs ermöglicht, auf einfache und zuverlässige Weise wichtige Einblicke in die grundlegenden Prozesse zu erlangen, die mit der Alterung ihrer Rohre aus PP-R einhergehen. Die konkreten Ergebnisse, die während der praktischen Prüfstudien erhalten wurden, eröffnen weiterhin einen detaillierten Einblick in die Kinetik der Elementarschritte der Alterung von PP-R-Rohren. Dies kann zu neuen Konzepten hinsichtlich einer noch besseren Ausrüstung der Polymere für ihren dauerhaften Einsatz führen.

Danksagung und Bestellhinweis

Das IGF-Vorhaben 14793 N der Forschungsvereinigung FSKZ e.V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und –entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung.

Die gesamten Forschungsergebnisse können einem umfangreichen Forschungsbericht entnommen werden. Dieser kann auf Anfrage beim SKZ zum Selbstkostenpreis bestellt werden. Die Rechnung wird mit dem Bericht zugeschickt.