

Dipl.-Chem. Margit Weltschev

**Vergleich der Materialkennwerte von
Formstoffen aus Polyethylen hoher Dichte
mit dem Baumusterverhalten von
Gefahrgutverpackungen**

Die vorliegende Arbeit entstand an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Impressum

**Vergleich der Materialkennwerte von Formstoffen aus
Polyethylen hoher Dichte mit dem Baumsterverhalten
von Gefahrgutverpackungen**

2010

Herausgeber:

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Unter den Eichen 87

12205 Berlin

Telefon: +49 30 8104-0

Telefax: +49 30 8112029

E-Mail: info@bam.de

Internet: www.bam.de

Copyright © 2010 by

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Layout: BAM-Arbeitsgruppe Z.64

ISSN 1613-4249

ISBN 978-3-9812910-9-4

Vergleich der Materialkennwerte von Formstoffen aus Polyethylen hoher Dichte mit dem Baumsterverhalten von Gefahrgutverpackungen

Vom Fachbereich D – Architektur, Bauingenieurwesen, Maschinenbau,
Sicherheitstechnik der Bergischen Universität Wuppertal zur Erlangung des
akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Diplom-Chemikerin Margit Weltschev

aus Panketal

1. Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Friederike Deuerler
2. Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Eberhard Schmidt

Tag der mündlichen Prüfung: 24. September 2009

Berlin 2010

„Persönlichkeiten werden nicht durch schöne Reden geformt,
sondern durch Arbeit und eigene Leistung“
Albert Einstein (1879 – 1955)

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2004 bis 2009 während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Abteilung „Gefahrgutumschließungen“ der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung der BAM.

Mein Dank gilt dem Fachgruppenleiter Herrn Dr. Ludwig für seine Unterstützung bei der Realisierung der Arbeit.

Ein besonderes Wort des Dankes richte ich an Frau Prof. Dr. Friederike Deuerler für ihren spontanen Entschluss im Juli 2004, diese Arbeit zu betreuen sowie für ihr Vertrauen und ihre Unterstützung. Den Mitarbeitern im Bereich Sicherheitstechnik/Materialkunde möchte ich für die freundliche Aufnahme danken.

Mein Dank richtet sich auch an Herrn Prof. Dr. Schmidt für seine Bereitschaft, die Zweitbegutachtung dieser Arbeit zu übernehmen.

Herrn Dr. Blümel danke ich für die sehr hilfreiche Diskussionsbereitschaft über die Versuchsergebnisse und deren Interpretation recht herzlich. Durch sein fundiertes Fachwissen erhielt ich viele Anregungen für meine Arbeit.

Mein Dank gilt Frau Dr. Niebergall für ihre aktive Unterstützung und ihre fachlichen Anregungen bei der Bestimmung der Materialkennwerte sowie für die gute Zusammenarbeit.

Den Kolleginnen Frau Sturm, Frau Haufe und Frau Heyer sowie Herrn Werner danke ich für ihre tatkräftige Hilfsbereitschaft bei der Durchführung der Stapeldruckprüfungen und Kältefallversuche sowie der Bestimmung der Zugeigenschaften/Schmelze-Masse-Fließraten.

Den Kolleginnen Frau Kohl und Frau Dr. Kneipp aus der Fachgruppe I.4 der BAM danke ich für die Aufnahme der IR-Spektren mit FTIR und die hilfreichen Anregungen bei der Interpretation der Spektren.

Mein Dank richtet sich auch an Herrn Rehfeldt für seine Ausdauer und seine Unterstützung bei der Gestaltung der Dissertation.

In diesem Zusammenhang danke ich allen Mitarbeitern der BAM, die mich bei der Durchführung der umfangreichen Untersuchungen unterstützt haben.

Die große Anzahl der Baumusterprüfungen hätte ich ohne die Unterstützung von Herrn Voigt, Herrn Kolodziej, Herrn Behrend und Herrn Eyert vom TÜV Rheinland Industrieservice GmbH, Abteilung Verpackung und Gefahrgut in Halle, nicht durchführen können. Ihnen gilt mein besonderer Dank. Der große Erfahrungsschatz bei der Interpretation der Ergebnisse dieser Prüfungen von Herrn Voigt hat sehr zur Bereicherung des Praxiswissens über die Formstoffe in den Verpackungsbauarten beigetragen.

Ohne die kostenlose Bereitstellung von Prüfmustern und Formstoffgranulaten wären die Bestimmungen der Formstoffkennwerte und die Durchführung der Baumusterprüfungen nicht möglich gewesen. Deshalb bedanke ich mich bei Herrn Schubbach von der Firma Mauser Kunststoffverpackungen GmbH, Herrn Bisson von der Firma Basell Polyolefine GmbH und Herrn Stephenne von der Firma Total Petrochemicals für diese Unterstützung.

Kurzreferat

Polyethylen hat sich über Jahre als wirtschaftlicher Blasformwerkstoff bewährt, aus dem technisch hochwertige Gefahrgutverpackungen und Großpackmittel (IBC) hergestellt werden, die ihre Qualität millionenfach unter Beweis gestellt haben.

In den UN-Empfehlungen und in den darauf aufbauenden internationalen Vorschriften zur Beförderung von Gefahrgütern auf der Straße und Schiene, zur See und in der Luft wird eine Verpackungsbauart durch Konstruktion, Größe, Werkstoff und Dicke sowie Art der Ausführung und des Verpackens bestimmt. Die Bauartprüfungen müssen pro Bauart und Hersteller durchgeführt werden. Das Bestehen dieser Mindestanforderungen ist aber kein Kriterium dafür, ob der Formstoff Polyethylen aus einer anderen Produktionsstätte noch von der Bauartdefinition erfasst wird und somit ein „gleicher“ Werkstoff ist.

Zum Vergleich der Polyethylenformstoffe für eine Bauart wurden in der Verfahrensregel zum Eignungsnachweis alternativer Kunststoff-Formstoffe von Verpackungen und Großpackmitteln (IBC) zur Beförderung gefährlicher Güter - BAM-GGR 003 die Eigenschaften: Schmelze-Massefließrate MFR, Dichte D, Kerbschlagzähigkeit a_{cN} bei -30 °C , Spannungsrißbeständigkeit FNCT (engl.: full notch creep test) und Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox (bestimmt durch den prozentualen Anstieg der MFR in Salpetersäure) mit den entsprechenden Prüfmethode ausgewählt sowie die Toleranzen definiert. Für den Antragsteller einer Bauartzulassung für eine Verpackung oder einen IBC ist ein Verzicht auf Bauartprüfungen letztendlich mit einer Kosten- und Zeitersparnis verbunden. Für Verpackungshersteller stellt bei häufig auftretendem Formstoffwechsel die Möglichkeit des Formstoffvergleichs mittels Werkstoffkennwerten eine große Hilfestellung bei der Bewertung des Leistungsniveaus der Formstoffe und ein Instrument zur Vorauswahl von neuen Formstoffen dar.

Die Formstoffeigenschaften in der Verpackungsbauart werden durch eine Vielzahl von Faktoren wie z.B. die Formmasseeigenschaften, die Formteilgestaltung, die Werkzeuggestaltung, die Verarbeitungsbedingungen und die zeitabhängige Alterung beeinflusst. Der Nachweis der Praxisrelevanz dieser Gefahrgutregel, dass der Vergleich dieser Formstoffeigenschaften von Polyethylenen und der Vergleich der mit diesen Eigenschaften in direktem Zusammenhang stehenden Versagensgrenzen bei Baumusterprüfungen der gleichen Bauart von Verpackungen aus diesen Formstoffen zur gleichen Bewertung der Formstoffe führen, wurde mit dieser Arbeit geführt.

Folgende Materialkennwerte verschiedener Polyethylenformstoffe stehen miteinander in einer systematischen Beziehung mit Baumusterprüfungen:

- a_{cN} bei -30 °C //Grenzfallhöhen der Fallprüfungen bei -18 °C ,
- FNCT//Versagenszeiten der Stapeldruckprüfungen mit Netzmittellösung,
- Ox//Grenzfallhöhen der Fallprüfungen bei -18 °C nach Konditionierung mit 55%iger Salpetersäure und
- Ox//Versagenszeiten der Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure.

Die 21-tägige Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C bewirkt eine Erhöhung der Grenzfallhöhe der Baumuster in den Fallprüfungen bei -18 °C im Vergleich zu den Baumustern ohne Vorlagerung und führt somit infolge Nachkristallisation des Polyethylens zu einer

falschen Bewertung des Leistungsniveaus der Formstoffe. Abweichungen im Vergleich der Versagenszeiten der Baumuster aus den verschiedenen Polyethylenformstoffen lassen sich durch Anwendung weiterer Untersuchungsmethoden, wie der Fourier-Transformation-IR-Spektroskopie (FTIR) erklären.

Die Messung der Zugeigenschaften Zugfestigkeit und Bruchdehnung eignet sich grundsätzlich zum Vergleich der Polyethylenformstoffe hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegen oxidativen Abbau; die Messwerte unterliegen jedoch Schwankungen.

Abstract

Polyethylene has been proving its worth as economical blow moulding material for many years. Technical high-value hollow articles are being produced of polyethylene which have proved their quality as dangerous goods packagings millions of times.

A design type is defined by the construction, dimension, material and thickness as well as by the character and type of packaging in the UN-recommendations and thereon based international regulations for the transport of dangerous goods on road, on rail, at sea and in the air. Design type tests must be performed for every design type and manufacturer. However, passing the minimum requirements is no criterion even if the polyethylene grade of another production facility meets the design type definition and is of a comparable grade for this design type.

The properties melt flow rate (MFR), relative density (D), low temperature notched impact strength (N.I.S.) at -30 °C, environmental stress crack resistance (FNCT) and resistance to oxidative degradation Ox by nitric acid (determined by the increase of MFR) have been selected together with the corresponding test methods and tolerances for a comparison of polyethylene grades of one design type in the procedural rule on suitability proof for alternative plastic resins used for dangerous goods packagings and intermediate bulk containers (IBCs) - BAM GGR 003.

A waiving of design type tests is related in the end to save costs and time for the applicant for a design type approval of a packaging or IBC. For manufacturers of packagings, the possibility of comparing plastic moulding materials by means of material parameters is a great support in evaluating of the proficiency level of grades that often change. It serves as an instrument for the pre-selection of new grades too.

A multitude of factors influence the properties of plastic moulded materials in a packaging design type: for example, the properties of the plastic moulding material, components design, tool design, processing conditions and time-dependent ageing. Proof of the practical relevance of this dangerous good rule was provided with this work. A comparison of the properties of polyethylene grades and a comparison of the failure limits in design type tests with the same design type of packagings made of these grades led to the same evaluation of the grades.

The following material parameters of different polyethylene grades are in a systematic relationship to each other:

- N.I.S at -30 °C//marginal drop heights of design types in drop tests at -18 °C,
- FNCT//times to failure of design types in stacking tests with wetting solution,
- Ox//marginal drop heights of design types in drop tests at -18 °C after conditioning with 55 % nitric acid and
- Ox//times to failure of design types in stacking tests with 55 % nitric acid.

Conditioning the design types with 55 % nitric acid for 21 days at 40 °C causes an increase of the marginal drop heights of the design types in drop tests at -18 °C when compared with design types without pre-storage. Therefore, there is a wrong evaluation of the proficiency level of the grades.

Variations in a comparison of the design types produced of different polyethylene grades can be explained by applying additional examination methods such as Fourier transform infrared (FTIR).

Measurement of tensile strength and breaking elongation is in principle suitable for a comparison of polyethylene grades regarding resistance to oxidative degradation, but the measured values are subject to variations.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	VII
Kurzreferat	IX
Abstract	XI
Inhaltsverzeichnis	XIII
1 Einleitung und Zielsetzung	19
1.1 Problemstellung	19
1.2 Zielsetzung und methodisches Vorgehen	22
2 Verträglichkeitsprüfungen für Kunststoffverpackungen in den internationalen Vorschriften zum Transport von Gefahrgütern	25
2.1 Bauartprüfungen mit Standardflüssigkeiten	25
2.2 BAM-Gefahrgutregel 003	27
2.2.1 Auswahl der Materialkennwerte, Laborprüfmethoden und Vergleichskriterien	27
2.2.2 Selektive Baumusterprüfungen	29
3 Struktur und Eigenschaften von Polyethylen	31
3.1 Struktur	31
3.1.1 Kristalliner Zustand	32
3.1.2 Keimbildung	33
3.1.3 Kristallwachstum	34
3.1.4 Kristalline Überstrukturen	35
3.2 Herstellung	36
3.3 Beeinflussung der Eigenschaften	37
3.3.1 Molekulargewicht	37
3.3.2 Seitenketten	39
3.3.3 Bimodale Polymere	40
3.4 Mechanisches Verhalten	41
3.4.1 Mechanische Eigenschaften	41
3.4.2 Nichtlineares Verformungsverhalten	43
4 Einflussfaktoren auf die Formstoffeigenschaften im Formteil	45
4.1 Orientierungen	46

Inhaltsverzeichnis

4.2	Eigenspannungen	47
4.3	Formteilgestaltung	48
4.4	Werkzeuggestaltung	48
4.5	Verarbeitungsbedingungen	51
4.6	Einwirkung von Chemikalien	53
4.6.1	Physikalisch einwirkende Medien	54
4.6.2	Chemisch einwirkende Medien	54
4.6.3	Chemikalieneinwirkung bei mechanischer Beanspruchung	55
4.6.4	Diffusionsvorgänge	56
4.7	Alterung	57
4.8	Stabilisierung	58
5	Experimentelles	59
5.1	Auswahl der PE-HD-Formstoffe und der Baumuster	59
5.1.1	PE-HD-Formstoffe	59
5.1.2	Baumuster	59
5.2	Bestimmung der Materialkennwerte der PE-HD-Formstoffe	60
5.2.1	Herstellung von Probekörpern	60
5.2.2	Dichte	61
5.2.3	Schmelze-Massefließrate	61
5.2.4	Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C	62
5.2.5	Spannungsrisssbeständigkeit	64
5.2.6	Beständigkeit gegen oxidativen Abbau	65
5.2.7	Zugeigenschaften	66
5.3	Baumusterprüfungen	67
5.3.1	Stapeldruckprüfungen	68
5.3.2	Fallprüfungen bei -18 °C	69
5.4	Kompressionsprüfungen	70
5.5	Fourier-Transformation-IR-Spektroskopie (FTIR)	71
6	Ergebnisse	74
6.1	Materialkennwerte	74
6.1.1	Dichte	74

6.1.2	Schmelze-Massefließrate	74
6.1.3	Kerbschlagzähigkeit	74
6.1.4	Spannungsrisssbeständigkeit	74
6.1.5	Beständigkeit gegen oxidativen Abbau	75
6.1.6	Vergleich der Materialkennwerte verschiedener Prüfstellen	75
6.2	Materialkennwerte von Kanisterwandausschnitten	75
6.2.1	Schmelze-Massefließrate und oxidativer Abbau	75
6.2.2	Zugeigenschaften	79
6.2.2.1	Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure	80
6.2.2.2	Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure	82
6.3	Baumusterprüfungen	84
6.3.1	Stapeldruckprüfungen	84
6.3.1.1	Netzmittellösung	84
6.3.1.2	n-Butylacetat gesättigte Netzmittellösung	88
6.3.1.3	55%ige Salpetersäure	89
6.3.1.4	70%ige Salpetersäure	92
6.3.2	Fallprüfungen	94
6.3.2.1	ohne Vorlagerung in Salpetersäure	94
6.3.2.2	Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	95
6.3.2.3	Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure	98
6.4	Kompressionsprüfungen	99
6.4.1	6 l-Kanister	99
6.4.2	20 l-Kanister	100
6.5	Fourier-Transformation-IR-Spektroskopie (FTIR)	101
6.5.1	Bestimmung der Eindringtiefen von Salpetersäure	101
6.5.1.1	55%ige Salpetersäure	103
6.5.1.2	70%ige Salpetersäure	105
6.5.2	Bestimmung der Extinktionswerte charakteristischer IR-Banden	106
6.5.2.1	55%ige Salpetersäure	106
6.5.2.2	70%ige Salpetersäure	111

Inhaltsverzeichnis

7	Vergleich der Materialkennwerte und der Versagenszeiten von Verpackungen in Baumusterprüfungen	114
7.1	Vergleich der Kerbschlagzähigkeit mit den Grenzfallhöhen der Fallprüfungen	114
7.1.1	Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	114
7.1.2	Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure	118
7.2	Vergleich der Spannungsrisssbeständigkeit mit den Versagenszeiten in den Stapeldruckprüfungen	121
7.2.1	Netzmittellösung	121
7.2.2	n-Butylacetat gesättigte Netzmittellösung	125
7.3	Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau mit den Versagenszeiten in den Stapeldruckprüfungen	127
7.3.1	55%ige Salpetersäure	128
7.3.2	70%ige Salpetersäure	132
7.4	Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau mit den Grenzfallhöhen in den Fallprüfungen	136
7.4.1	Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	137
7.4.2	Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure	141
7.5	Vergleich der Eindringtiefen von Salpetersäure — Extinktionswerte charakteristischer IR-Banden mit den Versagenszeiten in den Stapeldruckprüfungen	144
7.5.1	Vergleich der Eindringtiefen von Salpetersäure mit den Versagenszeiten in den Stapeldruckprüfungen	144
7.5.2	Vergleich der Extinktionswerte charakteristischer IR-Banden mit den Versagenszeiten in den Stapeldruckprüfungen	146
7.6	Vergleich der Eindringtiefen von Salpetersäure — Extinktionswerte charakteristischer IR-Banden mit den Grenzfallhöhen in den Fallprüfungen	147
7.6.1	Vergleich der Eindringtiefen von Salpetersäure mit den Grenzfallhöhen der Baumuster in den Fallprüfungen	147
7.6.2	Vergleich der Extinktionswerte charakteristischer IR-Banden mit den Grenzfallhöhen in den Fallprüfungen	149
7.7	Vergleich der Zugeigenschaftsänderungen mit den Versagenszeiten in den Stapeldruckprüfungen	151
7.7.1	Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure	151
7.7.2	Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure	155

8	Zusammenfassung und Ausblick	159
	Literaturverzeichnis	167
	Abkürzungsverzeichnis	172
	Abbildungsverzeichnis	175
	Tabellenverzeichnis	183
	Anhang I: Materialkennwerte	190
	Anhang II: IR-Spektren	201
	Anhang III: Fallprüfungen und Kompressionsprüfungen	210

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Problemstellung

Im Jahr 2005 wurden in Deutschland rund 18 Mio. t Kunststoffe produziert. Den stärksten Anstieg verzeichneten die technischen Thermoplaste und Polyethylenterephthalat (PET). Die Anwendungsbereiche Verpackung, Bau und medizinische Produkte zählen zu den Wachstumstreibern. Im Bereich Verpackungen wird der Bedarf an Kunststoffen zu 75 % durch Polyolefine abgedeckt, wobei der Anteil hoch- und mitteldichter Polyethylene (PE-HD/MD) 19 % beträgt [1].

Polyethylen hat sich über Jahre als wirtschaftlicher Blasformwerkstoff bewährt, aus dem technisch hochwertige Hohlkörper entstehen, die als Gefahrgutverpackungen ihre Qualität millionenfach unter Beweis gestellt haben. Fast ein Drittel des in Westeuropa verarbeiteten Polyethylens geht in den Verpackungssektor, größtenteils in Gebinde für die Lagerung und den Transport flüssiger und fester Güter. Während bei Großhohlkörpern der Bedarf an Lager- und Heizöltanks stagniert bzw. sogar abnimmt, verzeichnen Großpackmittel (IBC = Intermediate Bulk Container) weiterhin hohe Wachstumsraten im Markt. Der Trend zu bi- und multimodalen Polymeren setzt sich fort, da sie sich durch eine exzellente Kombination von Spannungsrissbeständigkeit und Steifigkeit bei guten Verarbeitungseigenschaften im Vergleich zu unimodalen Produkten auszeichnen.

In den UN-Empfehlungen [2] und in den darauf aufbauenden verkehrswegspezifischen internationalen Vorschriften zum Transport von Gefahrgütern auf der Straße (ADR [3]), auf der Schiene (RID [4]), zur See (IMDG-Code [5]) und in der Luft (ICAO [6]) wird eine Bauart durch Konstruktion, Größe, Werkstoff und Dicke sowie Art der Ausführung und des Verpackens bestimmt.

Die Bauartprüfungen:

- Fallprüfung,
- Stapeldruckprüfung,
- hydraulische Innendruckprüfung und
- Dichtheitsprüfung

müssen für jede Bauart und jeden Hersteller durchgeführt werden. IBC's sind zusätzlich zu diesen Prüfungen noch einer Hebeprüfung von unten und einer Hebeprüfung von oben zu unterziehen. Das Bestehen dieser Mindestanforderungen ist aber kein Kriterium dafür, ob der Formstoff Polyethylen aus einer anderen Produktionsstätte noch von der Bauartdefinition erfasst wird und somit ein „gleicher“ Werkstoff ist.

Selbst bei Bestehen der geforderten Bauartprüfungen kann nur die Aussage getroffen werden, dass die Baumuster aus Polyethylenformstoffen verschiedener Herkunft gleiche Mindestanforderungen erfüllen. Die Bauartprüfungen liefern keine Informationen, wo die Versagenszeiten der Baumuster liegen und damit darüber, ob der Formstoff bezüglich dieser Prüfbeanspruchungen als gleich angesehen werden kann. Diese Prüfungen spiegeln darüber hinaus hauptsächlich nur die mechanischen Kurzzeiteigenschaften an neuen Verpackungen wider. Eine Ausnahme ist der geforderte Verträglichkeitsnachweis bei Kunst-

1 Einleitung und Zielsetzung

stoffverpackungen und –IBC für flüssige Stoffe. Am Beispiel der Fässer und Kanister aus Kunststoff ergeben sich daraus folgende zusätzliche Anforderungen an die Beurteilung eines Werkstoffs:

- kein Recyclingwerkstoff,
- kein Regenerat, außer aus dem gleichen Produktionsprozess,
- Widerstandsfähigkeit gegen Alterung und Qualitätsverlust durch das „Füllgut“ bei einer Standardnutzungsdauer von 5 Jahren,
- Widerstandsfähigkeit gegen Alterung und Qualitätsverlust durch UV-Strahlung bei einer Standardnutzungsdauer von 5 Jahren,
- Permeationsbegrenzung des Füllguts und
- mögliche unterschiedliche Additive beim Produktionsprozess dürfen zu keiner anderen Füllgutverträglichkeit führen.

Diese Merkmale finden in der Zulassungspraxis der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) keine Berücksichtigung bei der Prüfung und Bewertung, da wegen der Festlegung eines konkreten Formstoffs in der Bauart auch dessen sonstige Eigenschaften festgelegt sind.

Die zuständige Behörde (in Deutschland die BAM) kann gemäß den Vorschriften durchgeführte Bauartprüfungen nach sachverständiger Wertung für andere Bauarten anerkennen. Für diesen Zweck ist es nicht erforderlich, Formstoffe verschiedener Herkunft als „gleich“ zu bewerten. Entscheidungsgrundlage ist dabei die Aufstellung von Rangfolgen einzelner relevanter Werkstoffeigenschaften (z.B. Dichte, Schmelze-Massefließrate usw.), ohne dass dabei alle Eigenschaften als gleich bewertet werden müssen. Erfolgreich bestandene Baumusterprüfungen für eine Bauart mit einem in bestimmter Hinsicht „leistungsschwachen“ Polyethylenformstoff können für entsprechend „leistungsstarke“ Polyethylenformstoffe anerkannt werden, ohne dass kostspielige Bauartprüfungen erneut durchgeführt werden müssen.

Das Problem bestand darin, Prüfmethode zu definieren, welche die Extrapolation vom Formstoffverhalten auf das Bauteilverhalten zulassen. In diesem Zusammenhang war es notwendig, die Werkstoffparameter und deren Toleranzen festzulegen, innerhalb derer ein mindestens „gleicher“ Polyethylenwerkstoff definiert sein soll.

Bei Polymerwerkstoffen hat die Verarbeitung einen wesentlichen Einfluss auf die Struktur- und damit auf die daraus resultierenden Eigenschaften. Diese ausgeprägte Verarbeitungsempfindlichkeit ist eine wesentliche Ursache für die teilweise begrenzte Aussagefähigkeit von Kennwerten für Kunststoffe. Demzufolge sind der innere Aufbau des polymeren Festkörpers und die ihn beschreibenden Eigenschaften nicht allein von der chemischen Zusammensetzung abhängig.

Die Problematik der Kennwertermittlung besteht darin, dass nicht die Eigenschaft des zu prüfenden Werkstoffes (Formmasse) erfasst wird, sondern die Eigenschaft eines aus diesem Polymerwerkstoff hergestellten Formkörpers in einem durch den Verarbeitungsprozess bedingten Zustand. Damit ist eine Übertragbarkeit von Kennwerten, ermittelt an Prüfkörpern oder Bauformen vorgegebener Geometrie, auf Bauformen mit anderer Geometrie auf Grund verschiedener innerer Zustände nicht von vornherein gewährleistet.

Bereits vor 30 Jahren hat die deutsche Kunststoffindustrie in Zusammenarbeit mit den zuständigen Behörden Standardflüssigkeiten definiert, die stellvertretend für die Schädigungsmechanismen an Polyethylenen als Prüfmedien eingesetzt werden können. Die Schädigung der Polyethylene kann durch Anquellung, Spannungsrissauslösung, molekularen Abbau sowie durch die Kombination von Anquellung und Spannungsrissauslösung erfolgen. Für die Kombination Spannungsrissauslösung und molekularer Abbau ist noch kein Prüfmedium definiert worden. Die auf diesen Schädigungsmechanismen basierenden Prüfmedien (= Standardflüssigkeit) werden für die Vorschädigung der Prüfmuster bei der Bauartprüfung eingesetzt. Nach Bestehen der Bauartprüfung mit diesen vorgeschädigten Prüfmustern kann mit definierten Labormethoden am Polyethylenwerkstoff nachgewiesen werden, ob beliebige Füllgüter weniger oder höchstens gleich schädigen als die geprüften Standardflüssigkeiten. Die positiven Ergebnisse aus diesen Labormethodenprüfungen einer großen Palette von Füllgütern sind in der sogenannten Assimilierungsliste zusammengefasst. Damit gilt der chemische Verträglichkeitsnachweis in dieser Assimilierungsliste als erbracht, wenn die Bauartprüfung mit der diesem Füllgut zugeordneten (= assimilierten) Standardflüssigkeit erfolgreich bestanden wurde. Dieser Nachweis der chemischen Verträglichkeit durch Assimilation des Füllguts mit Standardflüssigkeiten ist in die internationalen Vorschriften ADR [3] und RID [4] eingeflossen.

Im Arbeitskreis „Gleicher Werkstoff“ der BAM und in der europäischen Arbeitsgruppe „Comparative Testing of HDPE Materials“ wurden die Kennwerte Dichte (D), Schmelze-Massefließrate (MFR), Kerbschlagzähigkeit (a_{cN}) bei -30 °C , Spannungsrissbeständigkeit [bestimmt mit dem full notch creep test (FNCT)] und die Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (bestimmt durch den prozentualen Anstieg der MFR) für den Eignungsnachweis alternativer Formstoffe mit den entsprechenden Prüfmethoden ausgewählt und die Toleranzbereiche definiert. Diese Erkenntnisse sind in die Verfahrensregel zum Eignungsnachweis alternativer (neuer) Kunststoff-Formstoffe von Verpackungen und Großpackmitteln (IBC) zur Beförderung gefährlicher Güter – BAM-GGR 003 und in einen europäischen Normentwurf eingeflossen.

Für die Prüfung einer bestimmten Bauart ist bei Formstoffwechsel die entscheidende Frage, ob Bauartprüfungen erforderlich sind oder ob auf Prüfungen verzichtet werden kann, wenn die in der BAM-GGR 003 geforderten Toleranzen der spezifischen Werkstoffkennwerte beim Vergleich des „neuen“ mit dem „alten“ eingehalten werden. Für den Antragsteller ist ein Verzicht auf Bauartprüfungen letztendlich mit einer Kosten- und Zeitersparnis verbunden. Für Verpackungshersteller ist bei häufig auftretendem Formstoffwechsel die Möglichkeit des Formstoffvergleichs mittels Werkstoffkennwerten eine große Hilfestellung bei der Bewertung des Leistungsniveaus der Formstoffe.

Diese Gefahrgutregel beruht mindestens teilweise auf bisher nicht veröffentlichten Versuchsergebnissen von Formstoffherstellern und stellt demzufolge wissenschaftlich betrachtet eine Hypothese dar. Der Nachweis, ob sich die Bewertung des Leistungsniveaus der Polyethylenformstoffe mit Hilfe von Materialkennwerten auch in der Bewertung des Leistungsniveaus der Verpackungen aus diesen Formstoffen in den Bauartprüfungen nach Vorlagerung mit den Standardflüssigkeiten widerspiegelt, wurde bisher nicht erbracht. In diesem Zusammenhang stellt sich auch die Frage, ob die richtigen Materialkennwerte und Prüfmethoden ausgewählt wurden bzw. ob noch weitere Materialkennwerte und Prüfmethoden zum Vergleich des Leistungsniveaus der Formstoffe herangezogen werden können.

1.2 Zielsetzung und methodisches Vorgehen

Zielsetzung

Die zum Vergleich der Formstoffe aus Polyethylenen herangezogenen Eigenschaften: Schmelze-Massefließrate (MFR), Dichte (D), Kerbschlagzähigkeit (a_{cN}) bei -30 °C , Spannungsrissbeständigkeit (FNCT) und Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) in Salpetersäure durch den prozentualen Anstieg der MFR des Ausgangs- und Alternativformstoffs wurden bisher mit Probekörpern aus gepressten Platten unterschiedlicher Dicke bestimmt. Es fehlen wissenschaftlich fundierte Erkenntnisse darüber, ob die Bewertung der Polyethylenformstoffe mit Hilfe dieser ausgewählten Formstoffeigenschaften mit der Bewertung des Leistungsniveaus von Verpackungen der gleichen Bauart aus diesen Formstoffen in mit diesen Eigenschaften in Verbindung stehenden Bauartprüfungen:

- Fallprüfung bei -18 °C nach Vorlagerung mit 55%iger (und 70%iger) Salpetersäure und
- Stapeldruckprüfung mit den Standardflüssigkeiten Netzmittellösung (ohne Vorlagerung), n-Butylacetat gesättigte Netzmittellösung (Vorlagerung mit n-Butylacetat) und 55%ige Salpetersäure (mit Vorlagerung) sowie mit 70%iger Salpetersäure (mit Vorlagerung) bei 40 °C

zur gleichen Aussage führen.

Die Eignung der ausgewählten Eigenschaften bzw. Formstoffkennwerte und der Prüfmethoden zur Bestimmung dieser Eigenschaften für den Formstoffvergleich ist zu bewerten. Zur praxisnahen Bestimmung der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau in Salpetersäure durch den Anstieg der MFR wird die MFR von Proben aus der Wand von Verpackungen nach unterschiedlichen Kontaktzeiten mit der 55%igen Salpetersäure bestimmt und mit dem Anstieg der MFR der Proben aus der gepressten Platte nach 42-tägiger Lagerung in 55%iger Salpetersäure verglichen.

Da der Zugversuch unter den statischen und quasistatischen Prüf- und Messverfahren als der Grundversuch der mechanischen Werkstoffprüfung gilt, wird die Anwendbarkeit der Zugeigenschaften, wie Zugfestigkeit und Bruchdehnung mit Probekörpern aus der Wand von Verpackungen nach unterschiedlichen Kontaktzeiten mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure bei 40 °C für den Formstoffvergleich geprüft.

Ziel ist der Nachweis der morphologischen Veränderungen von Polyethylenen durch die Einwirkung von Salpetersäure. Die Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) ist eine geeignete Analysenmethode für diesen Nachweis. Die Eindringtiefe der Salpetersäure in den Formstoff und das Fortschreiten der Polymeroxidation kann mit bildgebender Infrarotmikroskopie sehr gut verfolgt werden, um die Ursachen der Unterschiede im Vergleich von mit Formstoffprüfkörpern ermittelten Werten der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau durch den Anstieg der MFR in 55%iger Salpetersäure mit den bei den Stapeldruckprüfungen der Baumuster mit 55%iger Salpetersäure erzielten Versagenszeiten zu erklären.

Für den Vergleich der Formstoffe hinsichtlich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau nach unterschiedlichen Kontaktzeiten mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure wird die Eignung der Intensitäten der IR-Banden bei 1710 cm^{-1} (-COOH), 1650 cm^{-1} (-ONO₂), bei 1630 cm^{-1} (-C=C-) und 1550 cm^{-1} (-NO₂), die sich durch die Einwirkung der Salpetersäure bilden, untersucht.

In diesem Zusammenhang ist die Frage zu beantworten, welche weiteren Effekte seitens des Bauteils auftreten können, die durch die gepresste Platte nicht erfasst werden. So bestimmt z.B. die chemische und morphologische Struktur die Werkstoffeigenschaften des Formstoffs. Die Verarbeitung, die äußeren Beanspruchungsbedingungen, wie Wärme und aggressive Chemikalien und die zeitabhängige Alterung beeinflussen vorrangig die physikalische, aber auch die chemische Struktur und darüber hinaus die Werkstoffeigenschaften des Baumusters einer Verpackung.

Methodisches Vorgehen

Materialkennwerte

Bestimmung der in der BAM-GGR 003 ausgewählten Materialkennwerte von sechs PE-HD-Formstoffen (A - F) mit unterschiedlichen Formstoffeigenschaften:

- a) Schmelze-Massefließrate MFR,
- b) Dichte D,
- c) Kerbschlagzähigkeit a_{cN} bei -30 °C,
- d) Spannungsrissbeständigkeit FNCT und
- e) Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox (Anstieg des MFR in Salpetersäure).

Vier unterschiedliche Bauarten von Verpackungen (6 l-Kanister, 20 l-Kanister und 22 l-Kanister) aus diesen Formstoffen werden den gemäß BAM-GGR 003 mit diesen Eigenschaften in Verbindung stehenden Bauartprüfungen bis zum Versagen unterzogen:

Baumusterprüfungen - Stapeldruckprüfungen bei 40 °C mit den Prüfflüssigkeiten

- a) Standardflüssigkeit 5%ige Netzmittellösung ohne Vorlagerung,
- b) Standardflüssigkeit n-Butylacetat gesättigte Netzmittellösung (21-tägige Vorlagerung mit n-Butylacetat),
- c) Standardflüssigkeit 55%ige Salpetersäure (21-tägige Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure) und
- d) 70%ige Salpetersäure (28-tägige Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure)

Baumusterprüfungen - Fallprüfungen bei -18 °C

- a) 21-tägige und 42-tägige Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure und
- b) 28-tägige Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure bei 40 °C

In den internationalen Gefahrgutvorschriften wird nicht gefordert, die Versagensgrenzen von Verpackungen zum Transport von Gefahrgütern in den Baumusterprüfungen zu bestimmen, sondern nur das zur Gewährleistung der Sicherheit beim Transport der Gefahrgüter notwendige Mindestleistungsniveau nachzuweisen.

1 Einleitung und Zielsetzung

Zusätzliche Untersuchungsmethoden und Materialkennwerte zur Bewertung der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau

- a) Bestimmung der Schmelze-Massefließrate von Kanisterwandausschnitten nach 21-tägiger und 42-tägiger Vorlagerung bzw. nach der Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure sowie nach 28-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure bei 40 °C,
- b) Bestimmung der Zugeigenschaften: Zugfestigkeit und Bruchdehnung,
- c) Bestimmung der Eindringtiefen der 55%igen Salpetersäure in die Formstoffe und Bestimmung der Extinktionswerte von charakteristischen IR-Banden, die sich durch die Einwirkung der Salpetersäure bilden, mit FTIR und
- d) Kompressionsprüfungen der Prüfmuster mit und ohne 21-tägige Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C

Vergleich der Materialkennwerte der Formstoffe und der Ergebnisse der Prüfungen der Baumuster aus diesen Formstoffen

- a) Vergleich der Kerbschlagzähigkeit der Formstoffe mit den Grenzfallhöhen der Baumuster in den Fallprüfungen bei -18 °C
- b) Vergleich der Spannungsrißbeständigkeit der Formstoffe mit den Versagenszeiten der Baumuster in den Stapeldruckprüfungen mit 5%iger Netzmittellösung und mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung bei 40 °C
- c) Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau der Formstoffe mit den Versagenszeiten der Baumuster in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure bei 40 °C
- d) Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau der Formstoffe mit den Grenzfallhöhen der Baumuster in den Fallprüfungen bei -18 °C (Vorlagerung mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure)
- e) Vergleich der Eindringtiefen der 55%igen Salpetersäure in die Formstoffe und Vergleich der Extinktion der IR-Banden bei 1566 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} und 1654 cm^{-1} mit den Versagenszeiten der Baumuster in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C
- f) Vergleich der mit FTIR gemessenen Eindringtiefen der 55%igen und 70%igen Salpetersäure in die Formstoffe und der Intensitäten der IR-Banden bei 1566 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} und 1654 cm^{-1} mit den Grenzfallhöhen der Baumuster in den Fallprüfungen bei -18 °C nach Vorschädigung mit Salpetersäure (55 % und 70 %) bei 40 °C
- g) Vergleich der Zugeigenschaftsänderungen der Formstoffe mit den Versagenszeiten der Baumuster in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure bei 40 °C

2 Verträglichkeitsprüfungen für Kunststoffverpackungen in den internationalen Vorschriften zum Transport von Gefahrgütern

2.1 Bauartprüfungen mit Standardflüssigkeiten

Die UN-Empfehlungen [2] und die darauf aufbauenden verkehrswegspezifischen internationalen Vorschriften zum Transport von Gefahrgütern fordern eine Prüfung der Verpackungen hinsichtlich ihrer Verträglichkeit mit den zu befördernden Füllgütern. Das in den UN-Empfehlungen aufgeführte Verfahren beinhaltet die Prüfung von Kunststoffverpackungen mit der zu befördernden Flüssigkeit für eine Dauer von sechs Monaten bei Umgebungstemperatur. Das Europäische Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße (ADR) [3] und die Ordnung für die internationale Eisenbahnbeförderung gefährlicher Güter (RID) [4] lassen als Alternative die Verwendung der Standardflüssigkeiten zu. Die beiden verkehrswegspezifischen Vorschriften mit weltweiter Gültigkeit: der Internationale Code für die Beförderung von gefährlichen Gütern mit Seeschiffen (IMDG-Code) [5] und die technischen Vorschriften über die sichere Beförderung gefährlicher Güter auf dem Luftwege (ICAO-TI) der International Civil Aviation Organization [6] beziehen sich nicht auf die Prüfung mit Standardflüssigkeiten. Diese Prüfungen können jedoch zum Nachweis der Verträglichkeit angewandt werden, da die UN-Vorschriften die sechsmonatige Prüfung nicht zwingend vorschreiben.

Um die in den internationalen Vorschriften gestellten Forderungen zum Nachweis der Verträglichkeit zu erfüllen, wurden die internationalen Normen EN ISO 16101:2004: Verpackung - Verpackungen zur Beförderung gefährlicher Güter - Verträglichkeitsprüfung für Kunststoffverpackungen [7] und EN ISO 23667:2005: Verpackung - Verpackungen zur Beförderung gefährlicher Güter - Starre Kunststoff-IBC und Kombinations-IBC mit Kunststoffinnenbehälter - Verträglichkeitsprüfung [8] entwickelt. Diese Normen legen die Anforderungen an und die Verfahren für die Verträglichkeitsprüfung von auf Polyethylenbasis hergestellten Kunststoffverpackungen, Kombinationsverpackungen mit Kunststoffinnenverpackungen, starren Kunststoff-IBC und Kombinations-IBC mit Kunststoffinnenbehälter mit Füllgütern oder Standardflüssigkeiten fest, die für den Transport von Flüssigkeiten vorgesehen sind.

Die Standardflüssigkeiten sind für die Untersuchung der Verträglichkeit von Polyethylen entwickelt worden. Die gewählte Standardflüssigkeit muss mindestens ebenso aggressiv wie der zu befördernde Stoff sein. Wenn das Füllgut aggressiver als die Standardflüssigkeiten wirkt, ist die sechsmonatige Vorlagerung bei Umgebungstemperatur von mindestens 15 °C mit dem Füllgut durchzuführen.

Die Vorlagerung kann mit dem Füllgut für die Dauer von sechs Monaten bei Umgebungstemperatur oder mit der geforderten Standardflüssigkeit 21 Tage bei 40 °C erfolgen. Nach Abschluss der Vorlagerung werden die Prüfmuster mit Ausnahme derjenigen, die für die Stapeldruckprüfung vorgesehen sind, geleert, gespült und auf Schäden untersucht. Im Anschluss werden die Prüfmuster für die Prüfverfahren für Kunststoffverpackungen für Flüssigkeiten vorbereitet. Im Anhang B dieser Norm werden Prüfungen im Labormaßstab beschrieben, die für die Bestimmung der Assimilierung der zu befördernden Produkte mit den nachfolgend genannten Standardflüssigkeiten verwendet werden können.

Netzmittellösung

Die Spannungsrisssbeständigkeit eines Polymerwerkstoffes ist eine komplexe Eigenschaft, deren Einflussfaktoren sich hinsichtlich des Werkstoffes (z.B. chemischer Aufbau und Zusammensetzung), der Umgebung (z.B. physikalische und chemische Eigenschaften des Mediums), der Beanspruchung (z.B. Geschwindigkeit) und der Geometrie (z.B. Bauteilform) differenzieren lassen [9].

Die Netzmittellösung wird als Standardflüssigkeit für die Stoffe eingesetzt, die auf Polyethylen stark spannungsrisssauslösend wirken. Als Netzmittellösung wird entweder eine 1%ige wässrige Lösung eines Alkylbenzensulfonats oder eine 5%ige wässrige Lösung eines Ölsäureamidethoxylats eingesetzt. Die Oberflächenspannung dieser Netzmittellösung muss bei 23 °C im Bereich von 31 - 35 mN/m liegen. Die Netzmittellösung ist mindestens 14 Tage bei 40 °C vorzulagern, da bestimmte Bauarten bei frisch angesetzten Netzmittellösungen die Stapeldruckprüfungen bestehen und bei gebrauchten Netzmittellösungen bei dieser Prüfung versagen. Wenn die chemische Verträglichkeit mit der Netzmittellösung nachgewiesen wurde, ist eine Verträglichkeitsprüfung mit Essigsäure nicht erforderlich.

Essigsäure

Essigsäure führt zu einer leichten Quellung des Polyethylens, die mit steigender Temperatur deutlich zunimmt und die Spannungsrisssbildung fördert. 98 – 100%ige Essigsäure mit einer Dichte von 1,05 kg/l wird für Stoffe und Zubereitungen als Standardflüssigkeit eingesetzt, die auf Polyethylen spannungsrisssauslösend wirken, insbesondere für Monocarbonsäuren und einwertige Alkohole.

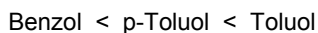
n-Butylacetat

n-Butylacetat und mit n-Butylacetat gesättigte Netzmittellösung werden als Standardflüssigkeiten für Stoffe und Zubereitungen verwendet, die Polyethylen bis zu 4 % Masseaufnahme anquellen und gleichzeitig spannungsrisssauslösend wirken.

Für die Vorlagerung wird n-Butylacetat mit einer Konzentration von 98 - 100 % und für die Stapeldruckprüfung wird eine Prüfflüssigkeit aus mit 2 % n-Butylacetat versetzter 1 - 10%iger Netzmittellösung verwendet.

Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit)

Sowohl aliphatische als auch aromatische Kohlenwasserstoffe diffundieren sehr leicht in die amorphen Bereiche des Polyethylens ein. Während aliphatische Kohlenwasserstoffe Quellung und Spannungsrisssbildung bewirken, führen aromatische Kohlenwasserstoffe auch noch zu einer Veränderung der mechanischen Eigenschaften. Der Quellungsvorgang nimmt in folgender Reihenfolge zu:



Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit) wird deshalb als Standardflüssigkeit für Stoffe und Zubereitungen eingesetzt, die auf Polyethylen anquellend wirken, insbesondere für Kohlenwasserstoffe, Ester und Ketone.

Für die Prüfungen wird ein Kohlenwasserstoffgemisch mit einem Siedepunktbereich von 160 °C bis 220 °C, einer Dichte von 0,78 bis 0,80 kg/l, einem Flammpunkt > 50 °C und einem Aromatenanteil von 16 bis 21 % vorgeschrieben.

Salpetersäure

Die Salpetersäure als starkes Oxidationsmittel reagiert auch in verdünnter Form mit Polyethylen. Mit zunehmender Konzentration und Temperatur der Säure verstärkt sich der Abbau des Polymeren. Die Verfärbung und die Rissbildung der Baumuster aus Polyethylenformstoffen sind sichtbare Anzeichen der Wirkung von Salpetersäure. Bei niedrigen Temperaturen überwiegt der oxidative Abbau und bei höheren Temperaturen finden Oxidation und Nitrierung nebeneinander statt. Bei 40 °C findet somit bevorzugt eine Oxidation statt. Die Geschwindigkeit der Rissbildung in Salpetersäure ist abhängig von der Höhe der gleichzeitigen mechanischen Beanspruchung, die bei Einwirkung oberflächenaktiver Stoffe wesentlich unterhalb der kritischen Rissspannung liegt. Die Risse entstehen erst im Inneren des Formstoffs, denn zwischen dem säuregesättigten und säurefreien Formstoff bildet sich ein Eigenspannungszustand aus [10].

Deshalb wird Salpetersäure für alle Stoffe und Zubereitungen eingesetzt, die auf Polyethylen gleich oder geringer oxidierend wirken und einen molekularen Abbau mit höchstens der Wirkung einer 55%igen Salpetersäure verursachen. Für die Prüfungen wird Salpetersäure mit einer Konzentration von mindestens 55 % eingesetzt.

Wasser

Aufgrund seines unpolaren Charakters ist Polyethylen gegen Wasser äußerst beständig. Deshalb wird Wasser für die Stoffe als Prüfflüssigkeit eingesetzt, die Polyethylen weder spannungsrisssauslösend, quellend oder oxidierend schädigen. Zu diesen Stoffen zählen anorganische Säuren und Laugen, wässrige Salzlösungen, mehrwertige Alkohole sowie organische Stoffe in wässriger Lösung.

2.2 BAM-Gefahrgutregel 003

Durch die Verfahrensregel zum Eignungsnachweis alternativer Polyethylenformstoffe von Verpackungen und Großpackmitteln (IBC) zur Beförderung gefährlicher Güter – BAM-GGR 003 wird festgelegt, unter welchen Voraussetzungen und mit welchen Konsequenzen alternative Formstoffe aus Polyethylen für die Fertigung des Behälterkörpers von Fässern und Kanistern, des Innengefäßes von Kombinationsverpackungen, von starren Kunststoff-IBC und von Kunststoff-Innenbehältern von Kombinations-IBC, deren Bauart in Deutschland zur Beförderung fester und flüssiger Gefahrgüter zugelassen ist, eingesetzt werden können.

2.2.1 Auswahl der Materialkennwerte, Laborprüfmethoden und Vergleichskriterien

Schmelze-Massefließrate

Die Schmelze-Massefließrate (MFR) wird am Formstoff nach DIN EN ISO 1133 [11] gemessen. Der Mittelwert der MFR des alternativen Formstoffs (Index B) muss im Vergleich zum Basisformstoff (Index A) folgende Bedingungen erfüllen:

$$MFR_B \geq 70 \% MFR_A \quad [g / 10 \text{ min}] \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Die Bestimmung der MFR dient vor allem als Spezifizierungs- und Qualitätskontrollprüfung und steht in keinem direkten Zusammenhang mit den Baumusterprüfungen.

2 Verträglichkeitsprüfungen für Kunststoffverpackungen

Dichte

Die Dichte D wird bei 23 °C nach dreißigminütiger Temperierung bei 100 °C nach DIN EN ISO 1183-1 [12] an Proben des Formstoffs aus der gepressten Platte gemessen. Der Mittelwert der Dichte D des alternativen Formstoffs (Index B) muss folgende Bedingung im Vergleich zum Basisformstoff (Index A) erfüllen und die Dichtewerte müssen durch dieselbe Prüfstelle gemessen werden.

$$D_B \geq D_A - 0,002 \quad [\text{g/cm}^3] \quad (\text{Gl. 2.2})$$

Die Dichte stellt den Bezug zur Leistungsfähigkeit von Verpackungen und IBC aus Polyethylenen her und steht in direktem Zusammenhang mit den folgenden Bauartprüfungen in:

DIN EN ISO 16104 [13]

DIN EN ISO 16467 [14]

Stapeldruckprüfung,

Stapeldruckprüfung und

Innendruckprüfung (hydraulisch) und

Innendruckprüfung

Permeationsprüfung

nach Vorlagerung mit den Standardflüssigkeiten gemäß Kapitel 7 der DIN EN ISO 16101 [7] oder DIN EN ISO 23667 [8].

Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} bei -30 °C erfolgt mit Probekörpern aus der gepressten Platte nach DIN ISO 179-1 [15]. Die durch dieselbe Prüfstelle gemessenen Mittelwerte der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} des alternativen Formstoffs (Index B) müssen folgende Bedingung im Vergleich zum Basisformstoff (Index A) erfüllen.

$$a_{cN B} \geq 90 \% a_{cN A} \quad [\text{kJ/m}^2] \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Die Kerbschlagzähigkeit a_{cN} bei -30 °C stellt den Bezug zur Leistungsfähigkeit von Verpackungen und IBC aus Polyethylenen her und steht in direktem Zusammenhang mit der Fallprüfung bei -18 °C in DIN EN ISO 16104 [13] und DIN EN ISO 16467 [14] nach Konditionierung mit der Standardflüssigkeit 55%ige Salpetersäure gemäß Kapitel 7 der DIN EN ISO 16101 [7] oder DIN EN ISO 23667 [8].

Spannungsrisssbeständigkeit

Die Spannungsrisssbeständigkeit wird gemäß ISO 16770 [16] durch einen Kriechversuch an Probekörpern aus der gepressten Platte mit umlaufender Kerbe [Full Notch Creep Test (FNCT)] bestimmt. Die Spannungsrisssbeständigkeit des alternativen Formstoffs B muss folgende Bedingung erfüllen und durch dieselbe Prüfstelle gemessen werden:

$$\text{FNCT}_B \geq 80 \% \text{FNCT}_A \quad [\text{h}] \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Die Spannungsrisssbeständigkeit stellt den Bezug zur Leistungsfähigkeit von Verpackungen und IBC aus Polyethylenen her und steht in direktem Zusammenhang mit der Stapeldruckprüfung in DIN EN ISO 16104 [13] und DIN EN ISO 16467 [14]. Die Stapeldruckprüfung ist mit den Standardflüssigkeiten Netzmittellösung, Essigsäure und n-Butylacetat als Prüfmedien gemäß Anhang A der DIN EN ISO 16101 [7] oder DIN EN ISO 23667 [8] durchzuführen.

Beständigkeit gegen oxidativen Abbau

Die Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox wird unter Anwendung der Labormethode C nach DIN EN ISO 16101 [7] bestimmt. Sie wird durch den Vergleich des prozentualen Anstiegs der MFR der Formstoffprobe aus der gepressten Platte nach Lagerung in 55%iger Salpetersäure mit der MFR der nicht ausgelagerten Probe ermittelt, wobei die MFR der unbehandelten Probe von Formstoff A und B als 100 % definiert wird. Der prozentuale Anstieg der MFR des alternativen Formstoffs B muss folgende Bedingung erfüllen und durch dieselbe Prüfstelle gemessen werden:

$$\text{MFR-Anstieg}_A \geq 120 \% \text{ MFR Anstieg}_B \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Die Beständigkeit gegen oxidativen Abbau stellt den Bezug zur Leistungsfähigkeit von Verpackungen und IBC aus Polyethylenen her und steht in direktem Zusammenhang mit der Fallprüfung bei -18 °C, der Stapeldruckprüfung und der Innendruckprüfung in DIN EN ISO 16104 [13] und DIN EN ISO 16467 [14] nach 21-tägiger Vorschädigung mit der Standardflüssigkeit 55%ige Salpetersäure gemäß Kapitel 7 der DIN EN ISO 16101 [7] oder DIN EN ISO 23667 [8].

2.2.2 Selektive Baumusterprüfungen

Wenn die Prüfergebnisse des alternativen Formstoffs B nicht alle in 2.2.1 festgelegten Kriterien erfüllen, ist durch selektive Prüfungen (+) gemäß Tab. 1 mit Baumustern aus dem alternativen Formstoff B das Bestehen des Leistungsniveaus nachzuweisen.

Tab. 1: Selektives Prüfverfahren in der BAM-GGR 003

Materialkennwert	Kriterien für zusätzliche Prüfungen	Zusätzliche Prüfungen					
		Bauartprüfung	Standardflüssigkeit				
			Essigsäure	Netzmittellösung	mit n-Butylacetat gesättigte Netzmittellösung	White spirit	Salpetersäure (55 %)
Dichte D	$D_B < D_A - 0,002 \text{ g/cm}^3$	Fallprüfung			+ ¹⁾	+	
		Stapeldruckprüfung			+ ¹⁾	+	
		Innendruckprüfung			+ ¹⁾	+	
Kerbschlagzähigkeit a_{cN} bei -30 °C	$a_{cN-B} < 90 \% a_{cN-A}$	Fallprüfung					+
Spannungsrissebeständigkeit FNCT	$FNCT_B < 80 \% FNCT_A$	Stapeldruckprüfung	+ ²⁾	+	+		

2 Verträglichkeitsprüfungen für Kunststoffverpackungen

Materialkennwert	Kriterien für zusätzliche Prüfungen	Zusätzliche Prüfungen					
		Bauartprüfung	Standardflüssigkeit				
			Essigsäure	Netzmittellösung	mit n--Butylacetat gesättigte Netzmittellösung	White spirit	Salpetersäure (55 %)
Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox	$Ox_B > Ox_A + 20 \%$	Fallprüfung					+
		Stapeldruckprüfung					+
		Innendruckprüfung					+

- 1) Nachweis für Formstoff B kann entfallen, wenn der Nachweis für die Formstoffe A/B mit Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit) erbracht worden ist.
- 2) Nachweis für Formstoff B kann entfallen, wenn der Nachweis für die Formstoffe A/B mit Netzmittel-lösung erbracht worden ist.

3 Struktur und Eigenschaften von Polyethylen

3.1 Struktur

Polyethylen besitzt von allen Kunststoffen die einfachste chemische Struktur. Das Kalottenmodell eines Polyethylenmakromoleküls in Abb. 1 zeigt die zickzackförmig aneinandergereihten schwarzen Kohlenstoffatome, an die seitlich weiße Wasserstoffatome gebunden sind [17]. In Wirklichkeit liegt das Makromolekül ohne Behinderung durch andere Makromoleküle in Knäuelform vor (siehe Abb. 2) [18].

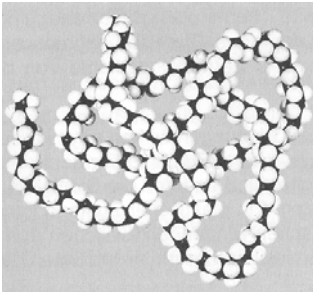


Abb. 1: Kalottenmodell eines Abschnitts eines linearen Polyethylenmakromoleküls [17]

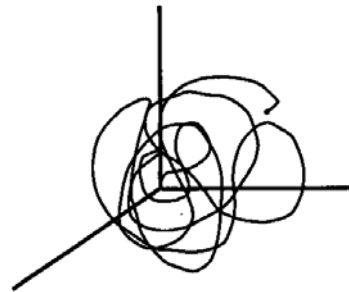


Abb. 2: Knäuelform des Polyethylenmakromoleküls [18]

Abb. 3 zeigt die räumliche Anordnung der Atome im Polyethylenmolekül anhand eines Molekülmodells.

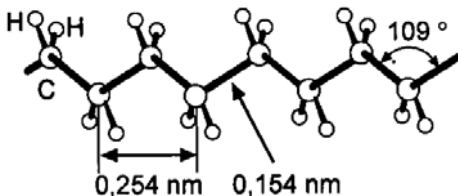
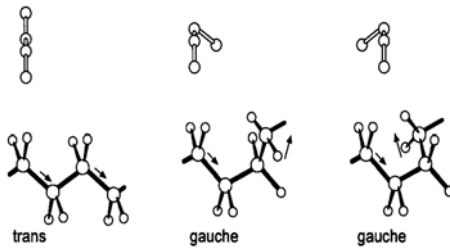


Abb. 3: Schematische Darstellung des Kettenaufbaus von Polyethylen [17]

Für zwei aufeinanderfolgende Monomereinheiten des Polyethylens sind die drei in Abb. 4 dargestellten möglichen Richtungen der Bindungsachsen energetisch bevorzugt. Nur in der trans-Stellung ist der geringste Abstand zwischen den Zentren zweier Wasserstoffatome mit 0,254 nm größer als ihr doppelter Van-der-Waals-Radius von 0,24 nm, so dass keine abstoßenden Kräfte wirken. Bei den beiden gauche-Stellungen (Drehung um 120°) tritt eine deutliche Behinderung ein, denn es ist Energie zuzuführen, um sie zu erreichen [19]. Die direkte Drehung zwischen beiden gauche-Stellungen ist besonders stark behindert. Lineares Polyethylen nimmt daher entsprechend Abb. 5 bevorzugt eine Zickzack-Stellung in der Ebene an [20].

3 Struktur und Eigenschaften von Polyethylen



trans Bindungsachsen in ebener Stellung (zweidimensional)

gauche Bindungsachsen in räumlicher Stellung
oben: in Kettenrichtung gesehen, nur C-Atome

unten: senkrecht zur Kettenrichtung gesehen

Abb. 4: Mögliche Richtungen der Bindungsachsen (C-C) eines Polyethylens [19]

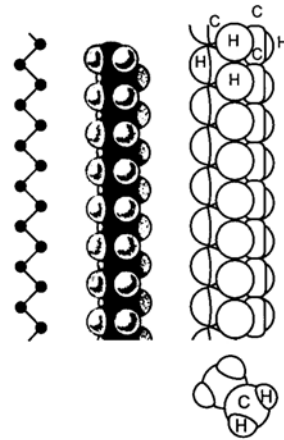
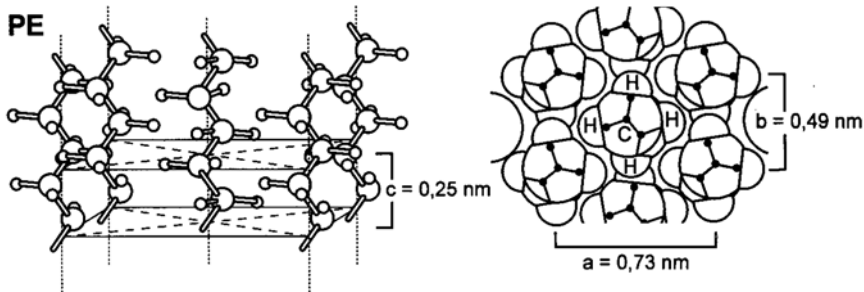


Abb. 5: Anordnung der Atome und Bindungsachsen im Polyethylen [20]

3.1.1 Kristalliner Zustand

Polyethylen gehört zu den teilkristallinen Thermoplasten. Die in der Ebene zickzackförmigen Ketten des Polyethylens ordnen sich in einer orthorhombischen kristallinen Form an, sodass jede Kette von vier gleichweit entfernten Ketten umgeben ist (siehe Abb. 6). Diese sind ihrerseits um die Längsachse um 82° gegen die zentrale Kette gedreht. Der Abstand der C-Atome in der Kette beträgt $0,154 \text{ nm}$ und der C-H-Abstand $0,11 \text{ nm}$ [21].



orthorhombische Elementarzelle, schematisch

Schnitt in Richtung a, b, Atome mit Van-der-Waals-Radius

Abb. 6: Kristalline Strukturen von Polyethylen [21]

Die Anordnung der Makromoleküle mit vollständig gestreckten Ketten über ihre ganze Länge tritt unter technischen Bedingungen nicht auf. Bereits bei der Bildung erster Keime bei der Abkühlung ruhender oder wenig stark bewegter Schmelze ist aus thermodynamischen Gründen eine kompakte, gefaltete Form der Keime als der Beginn der Lamellenbildung günstig. Deshalb bilden sich bevorzugt lamellenförmige Anordnungen parallel verlaufender Ketten mit gleichem Abstand.

Der Anteil an kristallinen Strukturen wird als Kristallisationsgrad bezeichnet. PE-HD hat einen Kristallisationsgrad von 70-80 %.

3.1.2 Keimbildung

Die Kristallisation erfordert zunächst eine Keimbildung. Mit abnehmender Temperatur nimmt die thermodynamische Triebkraft der Kristallisation zu, parallel aber wird die Viskosität der Schmelze immer größer und die Beweglichkeit der Kette geringer. Diese gegensätzliche Wirkung bei Temperaturniedrigung hat ein Maximum der Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit zur Folge (siehe Abb. 7) [17].

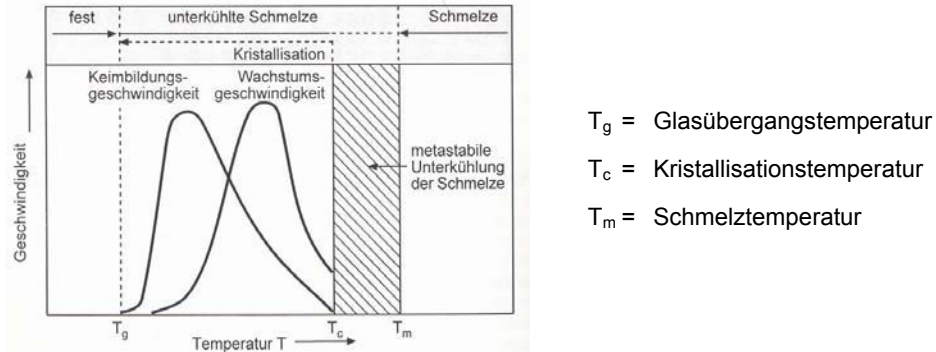
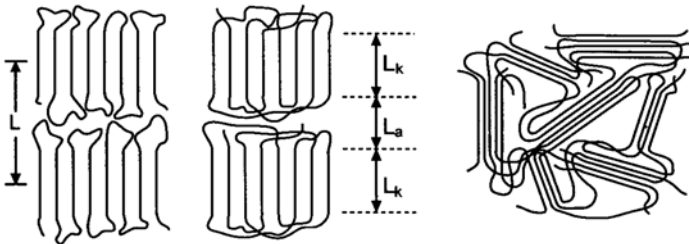


Abb. 7: Temperaturabhängigkeit der Keimbildungs- und der Kristallitwachstumsgeschwindigkeit beim Abkühlen aus der Schmelze [17]

Beim Abkühlen von Schmelzen falten sich die Makromolekülabschnitte lamellenförmig zu Faltungskeimen, bei denen die Ketten statistisch ein- und austreten [22]. Parallellagerungen von verschiedenen Makromolekülabschnitten über gewisse Längen werden als Fransenkeime bezeichnet (siehe Abb. 8) [23].



Faltungskeime mit benachbartem und entferntem Wiedereintritt der Ketten [22]

Fransenkeime mit durch mehrere Keime laufenden Makromolekülen [23]

Abb. 8: Polymerkeime

In Strömungen richten sich die Makromoleküle aus, wobei sich die Knäuel meistens insgesamt verstrecken. Dieses gilt besonders bei überwiegenden Scherströmungen, wenn die Schmelze an der Werkzeugwand haftend strömt. Unter besonderen Bedingungen wird die Schmelze gestreckt. Bei gleichzeitiger Beschleunigung wird das vordere Ende der Moleküle erfasst und wegen der schnelleren Strömung im vorderen Bereich gestreckt. Die Fließgeschwindigkeit der längssteifen Makromoleküle entspricht daher im vorderen verengten Bereich etwa dem der Schmelze. An ihrem hinteren Ende tritt gegenüber der dort wegen des noch größeren Strömungsquerschnitts langsamer fließenden Schmelze eine mäßige Scherung ein. Lagern sich genügend Ketten parallel, entstehen strömungsinduzierte Keime, an die sich im Bereich der Scherung meistens Faltungen anordnen (Abb. 9) [24].

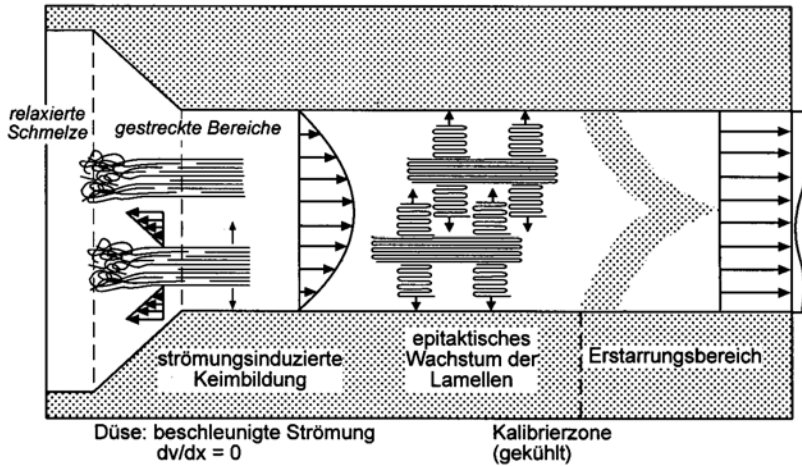


Abb. 9: Strömungsinduzierte Keimbildung in der Düse mit anschließend zu Shis-Kebab aufwachsenden Lamellen [24]

3.1.3 Kristallwachstum

Zu Beginn des Kristallwachstums, der Keimbildungsphase, steigt die freie Enthalpie an: Der Zustand maximaler freier Enthalpie ist der instabilste. Mit zunehmendem Kristallwachstum nimmt die freie Enthalpie wieder ab, der Keim wird stabiler. Kristallisationsfähige Makromoleküle bilden Kristallite mit wieder in die Faltung eintretenden und in andere Lamellen verlaufenden Ketten [25].

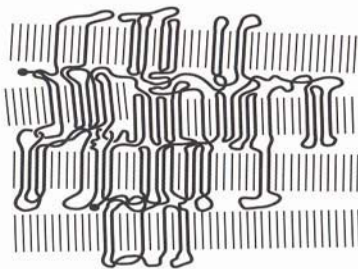


Abb. 10 zeigt, wie sich ein einzelnes Makromolekül, das im geschmolzenen Zustand ein Knäuel war, in mehreren Lamellen und amorphen Bereichen anordnen kann. Der Zusammenhalt der amorphen Grenzschichten verschiedener Faltungsblöcke wird durch die Anzahl der durchlaufenden Ketten und die wechselseitigen Kettenverschlaufungen bestimmt. Diese amorphen Grenzschichten werden als Schwachstelle angesehen.

Abb. 10: Anordnung eines einzelnen PE-Makromoleküls in mehreren kristallinen Lamellen und amorphen Zwischenschichten [25]

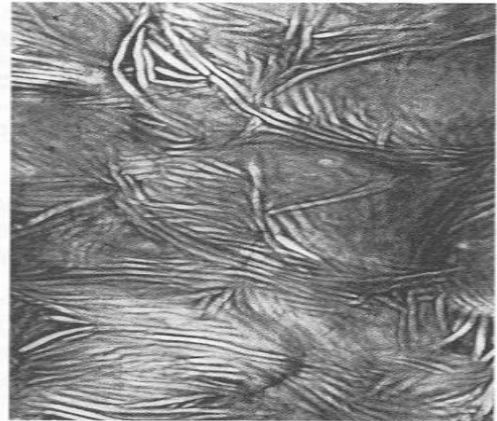
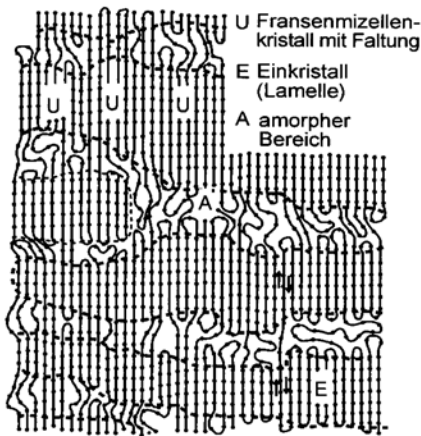
Das Ausmaß der Kristallisation ist auch von den Verarbeitungsbedingungen abhängig, wobei auch nach erfolgter Formteilherstellung die Kristallisation fortschreiten kann.

Mit steigendem Kristallisationsgrad

- nehmen zu: Dichte, Elastizitätsmodul, Zugfestigkeit, Härte, Abriebbeständigkeit, Beständigkeit gegen Lösungsmittel, Wärmeleitfähigkeit und Schmelzwärme;
- nehmen ab: mechanische Dämpfung, Schlagzähigkeit, Bruchdehnung, Volumen, Kompressibilität, Thermische Ausdehnung, Spannungsrissbeständigkeit, Quellung, Permeation von Gasen und Dämpfen sowie Lichtdurchlässigkeit [28].

3.1.4 Kristalline Überstrukturen

Die verschiedenen Ordnungsmöglichkeiten des teilkristallinen Polyethylens in Lamellenstruktur zeigt die Abb. 11.



Modell für verschiedene Kristallanordnungen [26]

Anordnung der Lamellen in gepressten PE-HD-Proben [27]

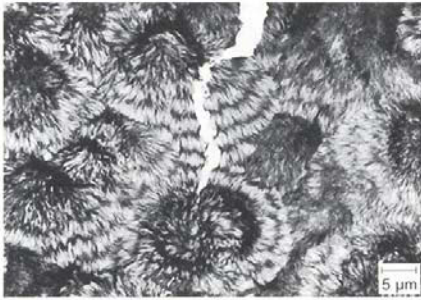
Abb. 11: Lamellenstruktur im teilkristallinen Polyethylen

Die einzelnen Molekülketten liegen in einigen Bereichen parallel geordnet als Kristallite vor und laufen dann durch die amorphen Bereiche in den nächsten Kristallit bzw. mehr oder weniger stark gefaltet wieder zurück. Der Form des gefalteten Idealkristalls kommt der Zustand E am nächsten. Derartige Kristallitstrukturen bilden sich aus Faltenkeimen, vor allem aus verdünnten Lösungen, aber auch aus Schmelzen. Wird ein zunächst überwiegend amorphes Material unterhalb der Kristallitschmelztemperatur und oberhalb der Erweichungstemperatur der amorphen Phase getempert, so lagern sich zunehmend Ketten parallel zueinander, wie es im Bereich U der Abb. 11 dargestellt ist [26].

Sphärolithe sind zentralsymmetrische Überstrukturen aus zahlreichen Faltungsblöcken mit in den kristallinen Bereichen überwiegend tangential zum Radius angeordneten Makromolekülen. Eine Vielzahl von Sphärolithen wird in vergleichsweise ruhenden Schmelzen gebildet. Je stärker die Unterkühlung ist, umso mehr Sphärolithe beginnen sich zu bilden und umso feiner ist deren Struktur. Die Größe der Sphärolithe hat einen deutlichen Einfluss auf das makroskopische Verformungsverhalten. Mit abnehmender Sphärolithgröße nehmen Streckspannung, Festigkeit, Bruchdehnung und Zähigkeit zu.

Die mit zunehmender Kristallisation verbundene Dichteerhöhung bewirkt, dass innerhalb des Polyethylens von den Sphärolithzentren ausgehend Schwindungsvorgänge stattfinden, die zwischen den Sphärolithen Zugspannungen hervorrufen. Da nur relativ wenige Kettenmoleküle von einem Sphärolithen zum anderen laufen, können diese Zugspannungen besonders bei großen Sphärolithen zu Rissen führen. Risse und hohe Zugspannungen an den Sphärolithgrenzen setzen besonders die Schlagzähigkeit und die Bruchdehnung herab und fördern die Spannungsrisbildung [28].

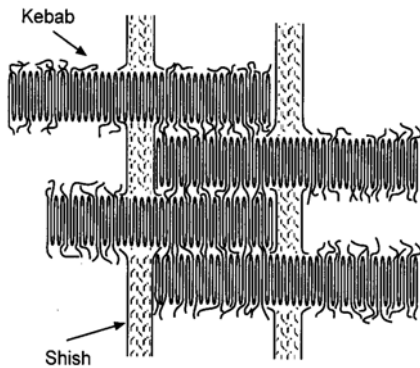
3 Struktur und Eigenschaften von Polyethylen



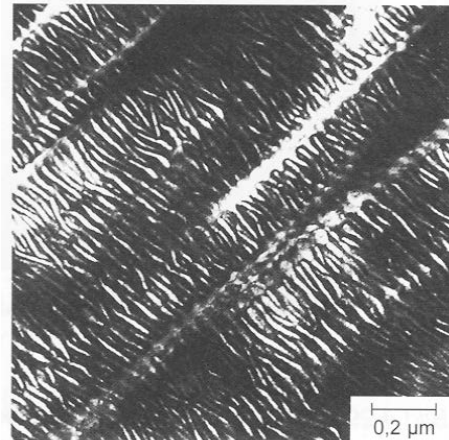
Die Sphärolithgrenzen sind nicht nur allein die Schwachstellen des Verbundes. Durch Netzmittel ausgelöste Spannungsrisse in PE-HD lassen erkennen, dass Risse auch quer durch Sphärolithe verlaufen. Abb. 12 zeigt einen durch 5%ige Netzmittellösung ausgelösten Spannungsriss in kristallisiertem PE-HD, der sowohl durch Sphärolithe als auch entlang der Sphärolithgrenzen verläuft.

Abb. 12: Spannungsriss in kristallisiertem PE-HD [28]

Die strömungsinduzierte Keimbildung führt zu einer **Shish-Kebab-Struktur**, bei der im Inneren mehrere gestreckte Molekülketten, sogenannte Shishes, die Festigkeits- und Steifigkeitsträger bilden, die von ringförmigen Faltungen umgeben sind. Diese Faltungen sind ineinander geschachtelt und werden durch die zwischen den Faltungen wirkenden Verbindungsmoleküle zusammengehalten (siehe Abb. 13) [28].



Schema



Schnitt durch ein spritzgegossenes eigenverstärktes PE-Formteil

Abb. 13: Aufbau kompakter Shish-Kebab-Strukturen [28]

Die durch die Shish-Kebab-Struktur bewirkte Verstärkungswirkung wird nur in der schmelzflüssigen Phase erreicht und als Eigenverstärkung bezeichnet. Neben der Erhöhung von Festigkeit und Steifigkeit wird die Verschleißbeständigkeit des Polyethylens erhöht.

3.2 Herstellung

Der Ausgangsstoff für die Produktion von Polyethylen ist das Gas Ethylen, welches aus Erdöl und Erdgas gewonnen wird. Die Herstellungsverfahren von PE-HD und PE-LD (niedrigmolekularem Polyethylen) unterscheiden sich grundlegend. Bei der Herstellung von PE-LD handelt es sich um eine „unkontrollierte“ radikalische Polymerisation in der Gasphase. PE-LD wird durch Hochdruckpolymerisation bei Drücken von 1000 bis 3000 bar und Temperaturen von 80 bis 300 °C hergestellt, bei der sich vorwiegend verzweigte Makromoleküle

mit Langkettenverzweigungen bilden. Bei der Herstellung von PE-HD mit Hilfe eines Katalysators wird Ethylen „kontrolliert“ polymerisiert. Durch den Katalysator findet eine stereospezifische Polymerisation statt [28].

1953 entwickelte Ziegler metallorganische Verbindungen zur Synthese von Polyethylen [9]. Ziegler-Polymerisationen finden in einer Inertgasatmosphäre, wie z.B. Stickstoff und einem Kohlenwasserstofflösungsmittel (z.B. Hexan) bei niedrigem Druck (2 - 10 bar) und Reaktionstemperaturen zwischen 60 bis 130 °C statt. Die genauen Reaktionsbedingungen hängen vom Katalysator, dem gewünschten Produkt und dem Lösungsmittel ab. Der klassische Ziegler-Natta-Katalysator ist auf Magnesiumchlorid-Trägern fixiert. Es handelt sich dabei um poröse Körner, in die das Monomere eindringt und dort polymerisiert. Durch die Volumenzunahme bricht das Polymer das Korn zum Schluss auf. Unter solchen Bedingungen entstehen hauptsächlich lineare Makromoleküle mit nur wenigen, kurzen Seitenketten. Da sich diese enger aneinander lagern können, ergeben sich für das Polyethylen höhere Dichten von ca. 0,94 bis 0,965 g/cm³.

Ein anderes Katalysatorsystem wurde von Phillips entwickelt [9]. Der sogenannte Phillips-Katalysator ist Chromtrioxid auf der Oberfläche von Siliziumdioxid.

Die Herstellung des Katalysators ist der schwierigste Schritt. Die Polymerisation wird durch Zugabe des gasförmigen Ethylens zu der Katalysatorlösung gestartet. Das Ethylen, das Lösungsmittel und der Reaktor müssen frei von Wasser, Sauerstoff, Kohlendioxid, Schwefelverbindungen und Ethin sein. Diese Verbindungen deaktivieren den Katalysator. Nach dem Stoppen der Polymerisation wird der noch vorhandene Katalysator deaktiviert und das Polymer getrocknet. Im Regelfall ist der Katalysator aber im Polymer eingeschlossen. Dieses Pulver kann durch Extrusion mit Additiven vermengt werden.

Polyethylen zeigt in Abhängigkeit des Herstellungsverfahrens unterschiedliches Abbauverhalten. Während nach dem Ziegler-Natta-Verfahren hergestelltes Polyethylen bei der Verarbeitung zum Abbau neigt, zeigt das nach dem Phillips-Verfahren hergestellte Polyethylen eher Vernetzungen.

3.3 Beeinflussung der Eigenschaften

3.3.1 Molekulargewicht

Bei den Polymerwerkstoffen wird von einer Molekulargewichtsverteilung gesprochen, die von der Polymerisationsart abhängig ist.

Für die Beurteilung der Eigenschaften von Polyethylen ist die Verteilung des Molekulargewichts in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad wichtig. Es wird zwischen zahlen- und massenbezogener Verteilung unterschieden (siehe Abb. 14).

Eine enge Molekulargewichtsverteilung bewirkt eine hohe Gleichmäßigkeit der Kennwerte, einen engeren thermischen Erweichungsbereich, eine geringere Spannungsrissempfindlichkeit und eine bessere Chemikalienbeständigkeit. Eine breite Verteilung des Molekulargewichts bringt Vorteile bei der Verarbeitung. Die Sprödigkeit des Polyethylens nimmt ab, weil die niedermolekularen Verbindungen zwischen den Makromolekülen als Weichmacher wirken [29].

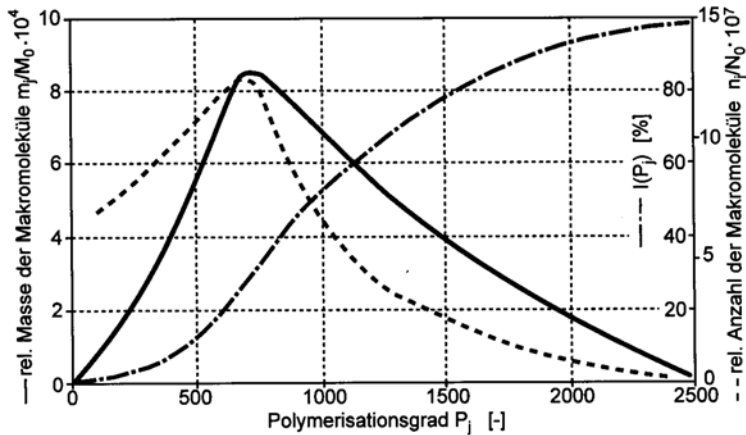


Abb. 14: Verteilungsfunktionen des Molekulargewichts (schematisch) [29]

Der Einfluss des Molekulargewichts und seiner Verteilung auf das Eigenschaftsbild von PE-HD wird in Abb. 15 dargestellt.

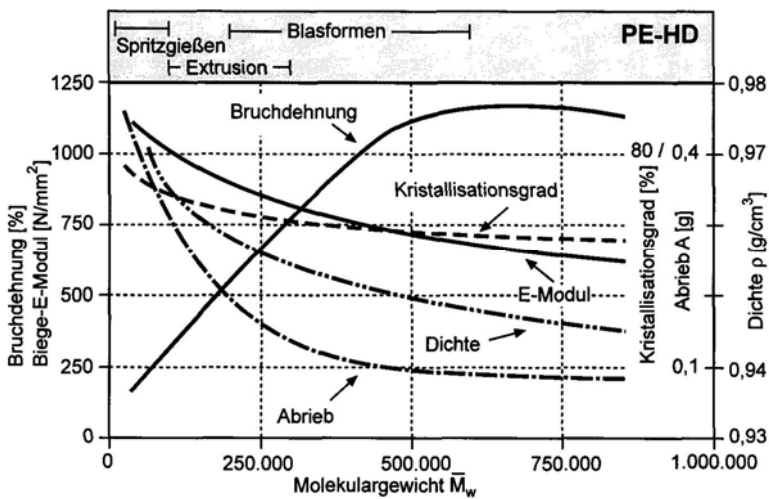


Abb. 15: Einfluss des Massenmittelwertes M_w des Molekulargewichts auf die Eigenschaften von PE-HD [30]

Mit steigendem Molekulargewicht, nehmen die Verschlaufungen der einzelnen Makromoleküle untereinander zu. Durch die zunehmenden Verschlaufungen und die größere Länge der Ketten wird deren Beweglichkeit behindert und die Kristallbildung erschwert, sodass mit höheren Molekulargewichten der kristalline Teil gegenüber dem amorphen abnimmt. Damit einher geht die Abnahme der Dichte, da eine kristalline Molekülanordnung den Zustand größter Packungsdichte darstellt. Da bei dieser Struktur die intermodalen Nebenvalenzkräfte optimal wirken können, bedeutet eine Abnahme der Kristallinität eine Abnahme von Elastizitätsmodul und Abrieb [30].




Die Bruchdehnung weist in Abhängigkeit vom Molekulargewicht ein Maximum auf. Bei höheren Molekulargewichten gleiten immer weniger Ketten voneinander ab, da die Zahl

kurzer Ketten abnimmt. Gleichzeitig werden die eingeleiteten Kräfte so groß, dass die Festigkeit der Hauptvalenzbindungen erreicht wird. Hieraus resultieren Kettenbrüche, die zur Reduzierung der Bruchdehnung führen.

3.3.2 Seitenketten

Das Vorhandensein von Seitenketten führt zu Produkten mit vergleichsweise geringeren Dichten. Gegenüber dem wenig verzweigten PE-HD mit einer Dichte von ca. $0,96 \text{ g/cm}^3$ hat das PE-LD, das über viele Kurz- und Langkettenverzweigungen verfügt, eine Dichte von ca. $0,93 \text{ g/cm}^3$. Kristallinität und Festigkeit werden reduziert, während die Zähigkeit erhöht wird (siehe Tab. 2) [31].

Tab. 2: Struktur und Eigenschaften verschiedener Polyethylene [31]

PE-Typ	Molekülstruktur (schematisch)	Verzweigungsgrad pro 1.000 C-Atome	Kristallinität (%)	Schmelz- (Kristallisations-) Bereich (°C)	Dichte (g/cm ³)	Festigkeit	Dehnung, Zähigkeit	max. Einsatztemperatur (°C)
PE-LD		hoch, 20-40 Lang- und Kurzkettenverzweigungen	40 - 55	100 - 110 (80 - 95)	0,915 - 0,935	geringer	höher	ca. 90
PE-LLD		mittel, 15-30 Kurzkettenverzweigungen bis C ₆	55 - 65	120 - 130 (105 - 115)	0,92 - 0,94	mittel	mittel, teilweise sehr hoch	ca. 95
PE-HD		gering, 1-10 Kurzkettenverzweigungen, meist C ₁	70 - 75	125 - 135 (115 - 120)	0,93 - 0,97	höher	geringer	ca. 100

Der Einfluss der Schergeschwindigkeit auf die Viskosität der Polyethylene ist in Abb. 16 anhand von PE-LD gegenüber dem weniger verzweigten PE-LLD, dem kaum verzweigten PE-HD und mPE (Metallocen-Polyethylen) dargestellt [31].

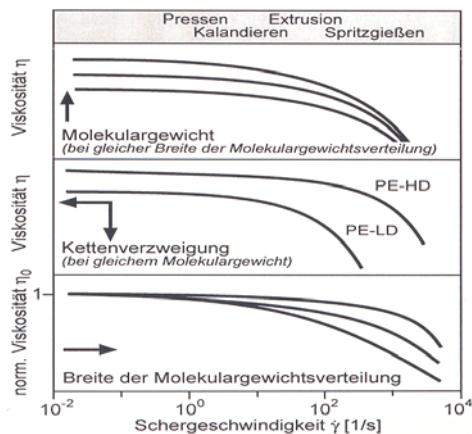


Abb. 16: Einfluss der Schergeschwindigkeit auf die Viskosität von Polyethylen [31]

Die unterschiedliche Abhängigkeit der Viskosität von der Schergeschwindigkeit bedeutet, dass die Formstoffe in den Verarbeitungsanlagen nicht beliebig gegeneinander ausgetauscht werden können

3.3.3 Bimodale Polymere

Das Interesse an bi- und multimodalem Polyethylen, mit dem sich außergewöhnliche Formstoff- und Fertigteileigenschaften erzielen lassen, hat sich in den letzten Jahren verstärkt. Mit Hilfe besonderer Katalysatoren mit zwei aktiven Zentren werden sie entweder gleichzeitig polymerisiert und dabei völlig gemischt, oder in einem zweistufigen Reaktor werden Polymere mit zwei unterschiedlichen Molekulargewichten nacheinander polymerisiert.

Bimodale Polymere haben zwei Verteilungsmaxima jeweils im nieder- und hochmolekularen Bereich und keine einheitliche glockenförmige Verteilung. Die niedermolekulare Fraktion bildet hauptsächlich den kristallinen, die hochmolekulare hauptsächlich den amorphen Teil des Polymers mit einer großen Anzahl von Kettenmolekülen, die die Verknüpfung zwischen den kristallinen Anteilen herstellen.

Abb. 17 zeigt am Beispiel von Polyethylen mit unterschiedlichen Molekulargewichten deren Auswirkung auf die Eigenschaften im Gebrauch und bei der Verarbeitung.

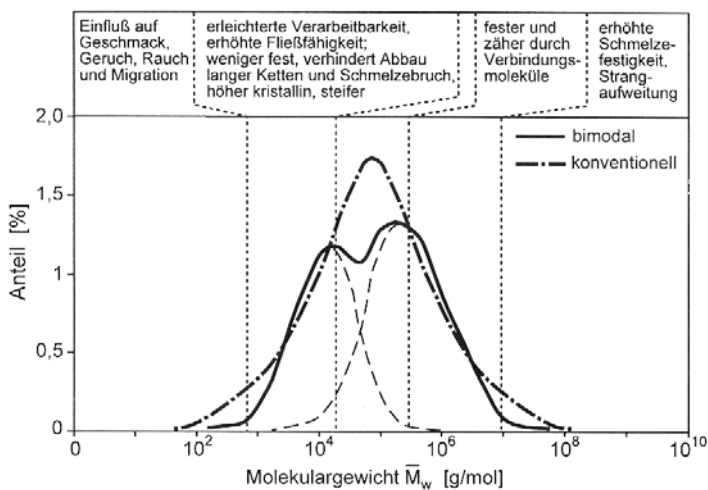


Abb. 17: Konventionelle und bimodale Verteilung bei PE und deren Auswirkung auf die Eigenschaften im Gebrauch und bei der Verarbeitung [31]

Die niedermolekularen Ketten bewirken mit ihrer hohen Kristallinität die Steifigkeit und geringere Kriechneigung des Formstoffs, die höhermolekularen copolymeren Ketten mit ihrer höheren Flexibilität die Zähigkeit und die Spannungsrisssbeständigkeit. Bimodale Polyethylene weisen daher höhere Werte für die Zähigkeit, Festigkeit, Steifigkeit und den Rissausbreitungswiderstand auf. In der Schmelze erleichtern niedermolekulare Anteile das Fließverhalten, während hochmolekulare Makromoleküle die Schmelzefestigkeit erhöhen und gleichzeitig aber auch die Strangaufweitung verstärken. Diese Eigenschaften sind beim Herstellen von Rohren und Blaskörpern vorteilhaft [31]. Mit größerer Gleichmäßigkeit von Moleküllänge und Aufbau werden die Kennwerte einheitlicher, die Übergangsbereiche enger, die Spannungsrisssbeständigkeit nimmt ebenso zu wie die Chemikalienbeständigkeit.

3.4 Mechanisches Verhalten

Das mechanische Verhalten von Kunststoffen ist durch die Art und Stärke ihrer Reaktionen auf einwirkende Kräfte und erzwungene Deformationen gekennzeichnet, die von der Temperatur, der Geschwindigkeit und der Höhe der Belastung abhängen.

Das besondere Verhalten des Polyethylens wird dadurch bestimmt, dass die Makromoleküle auf die Beanspruchung nicht nur spontan reagieren. Die einzelnen Molekülketten sind bestrebt, durch Umlagerungen die aufgeprägten Spannungen bis zu einem Gleichgewichtswert abzubauen [32].

3.4.1 Mechanische Eigenschaften

Bei der Verformung von Kunststoffen unter der Einwirkung einer äußeren Kraft werden drei Verformungsanteile unterschieden, die sich überlagern:

- spontan elastische reversible Verformung,
- zeitabhängige viskoelastische oder relaxierende reversible Verformung und
- zeitabhängige viskose irreversible Verformung.

Die Verformungserscheinungen sind durch die im Kunststoff ablaufenden molekularen Verformungs- und Schädigungsmechanismen charakterisiert (siehe Abb. 18).

Die Verformung von Kunststoffen ergibt sich aus der additiven Überlagerung des elastischen, relaxierenden und viskosen Anteils. Da die beiden letzteren zeit- und belastungsabhängig sind, verhält sich ein Kunststoff umso linearer bzw. elastischer, je schneller er belastet wird [28].

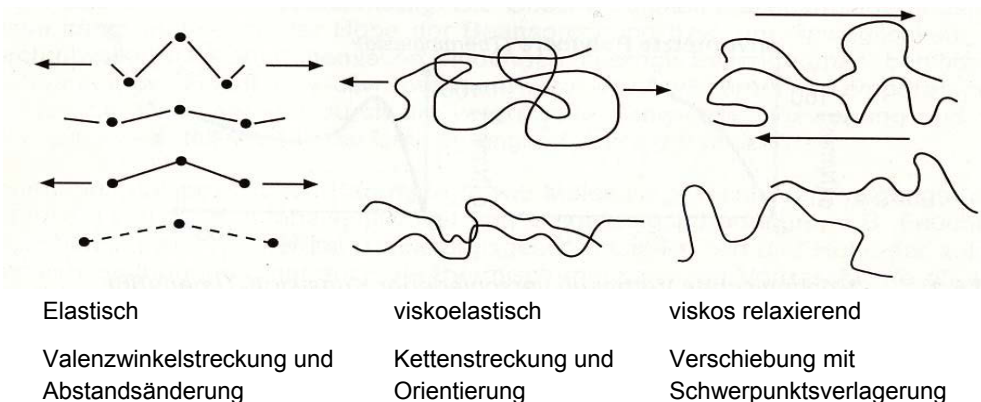
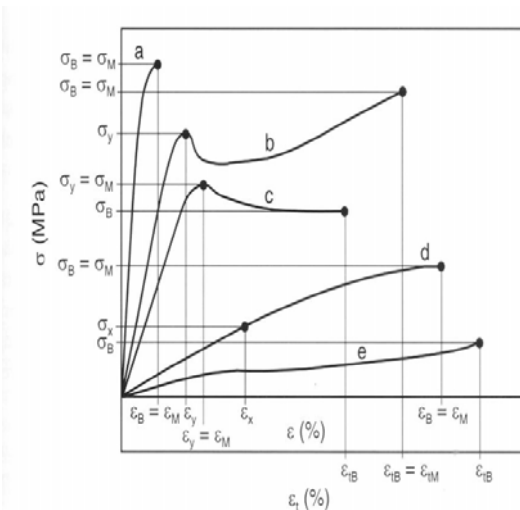


Abb. 18: Molekularer Hintergrund des unterschiedlichen Verformungsverhaltens von Polymerwerkstoffen [28]

In Abb. 19 sind die Festigkeitskennwerte aus Spannungs-Dehnungskurven, die mit Zugversuchen ermittelt werden, dargestellt.

3 Struktur und Eigenschaften von Polyethylen



Streckspannung σ_y
Zugspannung, bei der die Steigung der Spannungs-Dehnungs-Kurve erstmals den Wert 0 annimmt

Zugfestigkeit σ_M
Spannung bei Höchstkraft

Bruchspannung σ_B
Spannung beim Reißen, wenn keine Streckspannung oder x %-Dehnspannung besteht bzw. ermittelt werden kann.

Bruchdehnung ϵ_B
bei der Bruchspannung σ_B

- a: spröde Kunststoffe
b und c: zähe Kunststoffe mit Streckgrenze
d: zähe Kunststoffe ohne Streckgrenze
e: elastomere Werkstoffe

Abb. 19: Festigkeitskennwerte aus Spannungs-Dehnungskurven im Zugversuch [28]

Als Arbeitsaufnahmevermögen eines Werkstücks wird die Energie bezeichnet, die bis zu seinem Versagen aufgebracht werden muss. Dieser Wert wird durch Integration der Spannungs-Dehnungskurve bis zum Versagenspunkt berechnet. Im Zugversuch wird das Arbeitsaufnahmevermögen des Probekörpers mittels der Reißenergie gemessen (siehe Abb. 20) [32].

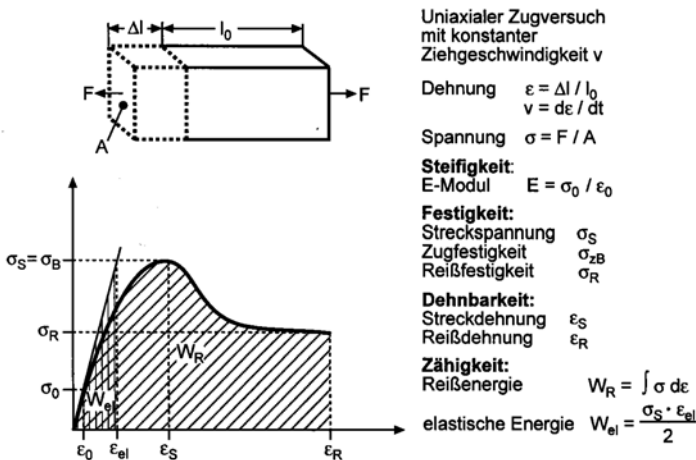


Abb. 20: Begriffe und Kennwerte der mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen am Beispiel des Zugversuches [32]

Die nach Norm geprüfte Schlag- und Kerbschlagzähigkeit kann dagegen lediglich einen qualitativen Hinweis darauf geben, ob beim Versagen von Bauteilen unter Stoßbeanspruchung mit einem mehr oder weniger spröden oder duktilen Verhalten zu rechnen ist [33].

3.4.2 Nichtlineares Verformungsverhalten

Das Verformungsverhalten von teilkristallinem Polyethylen wird besonders im unteren Lastbereich weitgehend durch die amorphen Bereiche bestimmt, während im oberen Lastbereich die kristallinen Bereiche stärker mit einbezogen werden.

Bei den größten Überstrukturen im Polyethylen, den Sphärolithen, werden eine homogene und eine inhomogene Verformung unterschieden. Als homogen wird die reversible Verformung des annähernd kugelförmigen Sphäroliths zu einem Ellipsoid bezeichnet, bei der die Ausgangsstruktur weitgehend erhalten bleibt.

Bei der inhomogenen Verformung werden die senkrecht zur Zugrichtung liegenden Sphärolithbereiche irreversibel verstreckt, während die im Scheitelbereich gelegenen Teile nur reversibel gedehnt werden (siehe Abb. 21) [34].

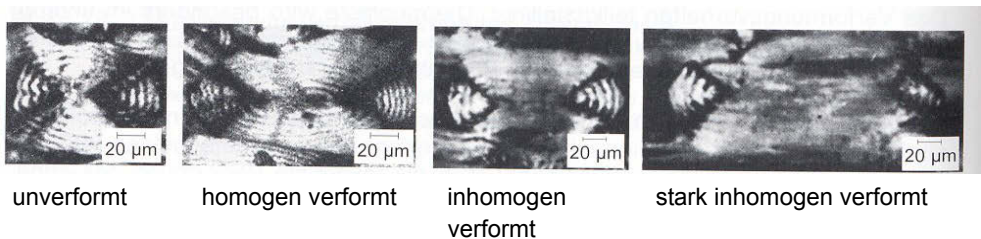


Abb. 21: Verformung von Sphärolithen des Polyethylens in dünnen Filmen im polarisierten Licht [34]

In einer Probe können homogene und inhomogene Verformungen auftreten. Liegen die inhomogen verformten seitlichen Sphärolithbereiche neben den homogen verformten Scheitelbereichen, sind die schwächeren, schmalen amorphen Bereiche zwischen den Sphärolithen häufig nicht in der Lage, die großen Deformationsunterschiede zwischen benachbarten gegeneinander versetzten Sphärolithen auszugleichen. Vor der inhomogenen Verformung kommt es aufgrund der hohen Scherung zu den in Abb. 22 gezeigten Mikrorissen in Beanspruchungsrichtung [34].

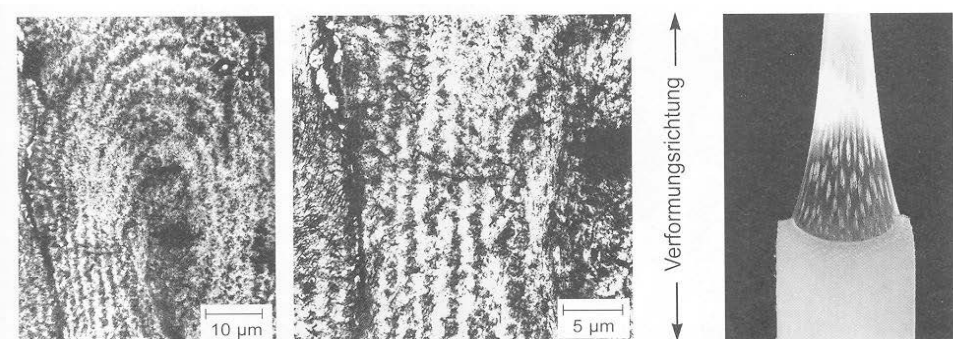
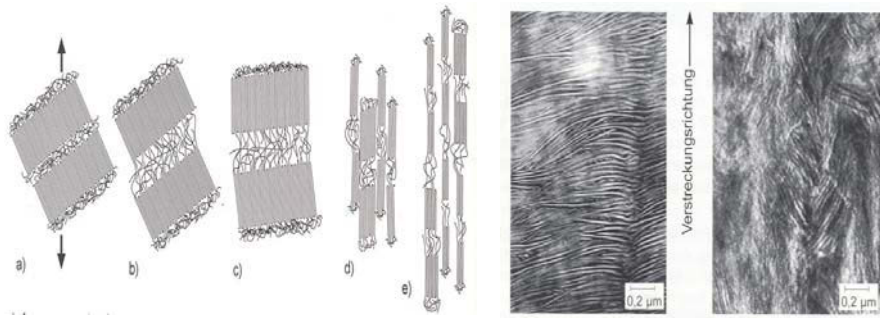


Abb. 22: Mikrorissbildung zwischen Sphärolithen des Polyethylens im Bereich homogener Verformung - rechts: vergrößerter Ausschnitt [34]

Fällt die Kettenrichtung in den Faltungsblöcken einer lamellenförmigen Struktur mit der Belastungsrichtung zusammen, wird angenommen, dass sich zunächst die weicheren amorphen Bereiche verformen, wie es in Abb. 23 dargestellt ist [35].

3 Struktur und Eigenschaften von Polyethylen



- a) Ausgangszustand
- b) Strecken der amorphen Bereiche
- c) Verschiebung der kristallinen Lamellen
- d) Auflösen in einzelne Faltungsblöcke
- e) Bildung einzelner Mikrofibrillen

Abb. 23: Verstrecken von Lamellen mit zwischengelagerten amorphen Bereichen - Modellvorstellung [36]

Wenn die amorph angeordneten Ketten gestreckt sind b), beginnen sich die Lamellen so zu verschieben, dass sich ihre Ketten zunehmend in Richtung der Beanspruchung orientieren, c). Bei weiterer Belastung werden einzelne Faltungsblöcke aus den Lamellen herausgezogen, d). Es bilden sich einzelne, voneinander getrennte Fibrillen, e), die durchaus noch untereinander zusammenhängen können.

Einschnürungen bilden sich nur oberhalb einer kritischen Dehngeschwindigkeit aus, die mit sinkender Verstreckungstemperatur kleiner wird. Eine Verformung mit Einschnürung kann durch Herabsetzen der Dehngeschwindigkeit oder durch Erhöhen der Temperatur in eine Gleichmaßdehnung der gesamten Probe übergehen [28].

4 Einflussfaktoren auf die Formstoffeigenschaften im Formteil

Die in Kapitel 3 beschriebene chemische und morphologische Struktur des Polyethylens bestimmt unmittelbar die Formstoffeigenschaften. Die Verarbeitung, die äußeren Beanspruchungsbedingungen und die vielfältigen Veränderungen der Eigenschaften infolge der zeitabhängigen Alterung beeinflussen vorrangig die physikalische, aber auch die chemische Struktur und darüber hinaus die Werkstoffeigenschaften des Fertigteils (Abb. 24).

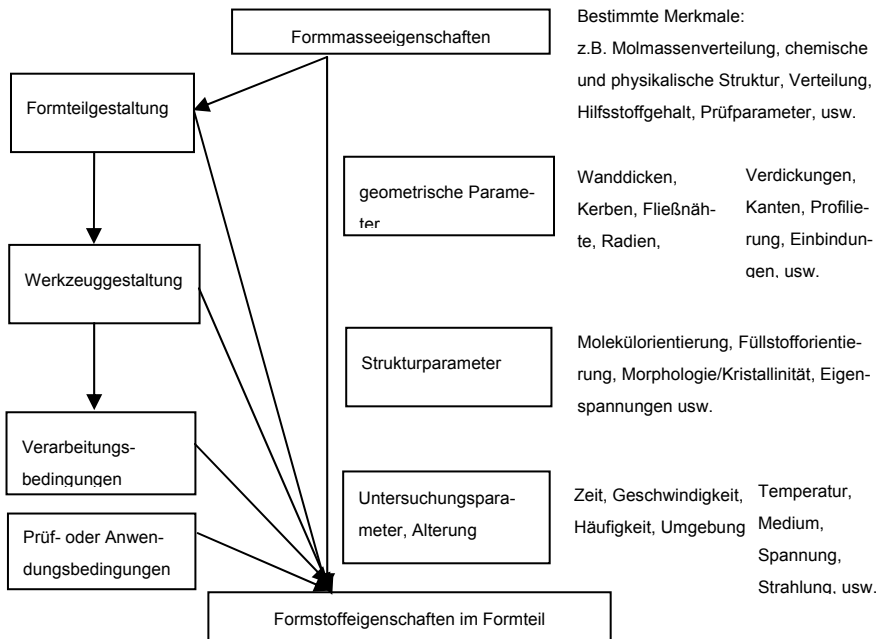


Abb. 24: Einflussgrößen, die das Eigenschaftsbild des Formstoffs im Formteil beeinflussen [37]

Die teilkristalline Struktur bestimmt die verarbeitungstechnischen Eigenschaften der Polyethylene. Die wesentlichen Kenngrößen, die die innere Struktur des Formstoffs beschreiben, sind:

- Molmassenverteilung,
- chemische Struktur und Zusammensetzung im Formstoff,
- Kristallisationsgrad,
- Morphologie,
- Orientierungen und Eigenspannungen.

Die Verarbeitung der Polyethylene im Blasformprozess wird durch das Scherströmungsverhalten in Abhängigkeit von der mittleren Molmasse, der Molmassenverteilung und den Langkettenverzweigungen bestimmt. Die Molmassenverteilung, die chemische Struktur, der Kristallisationsgrad und die Morphologie von Polyethylen wurden bereits in Kapitel 3 be-

schrieben. Da bei technischen Formgebungsprozessen Orientierungen und Eigenspannungen die Eigenschaften des Formstoffs im Formteil beeinflussen, soll deren Einfluss im Folgenden noch erörtert werden.

4.1 Orientierungen

Die aus den Formstoffen für die Bestimmung der Materialkennwerte gepressten Platten sind nahezu orientierungsfrei. Die an ihnen gemessenen Kennwerte ergeben das sogenannte Grundniveau der Eigenschaften. Technische Formgebungsprozesse erzwingen während der Verarbeitung, z.B. beim Spritzgießen oder Extrudieren, im gummielastischen Zustand beim Warmumformen oder auch im festen Zustand beim Verstrecken Molekülorientierungen, die reversibel oder aber auch irreversibel sein können. Bei Thermoplasten ist eine Formgebung ohne Orientierungseffekte nur mit erheblichem Aufwand möglich.

Reversible Molekülorientierungen bilden sich nach dem Aufheben der sie bewirkenden Kräfte bzw. Verformungen zurück, solange sie nicht durch Abkühlen eingefroren werden. Im gummielastischen und noch leichter im Schmelzzustand lassen sich die Ketten wegen der mehr oder weniger schnellen Umlagerungsmöglichkeiten von Molekülabschnitten schnell orientieren. Wegen des Bestrebens nach Verknäuelung versuchen sich diese Orientierungen aber wieder zeitabhängig aufzulösen. Da Orientierungen aber auch mit irreversiblen Umlagerungen verbunden sind, kann der Ausgangszustand selten wieder erreicht werden. Die irreversiblen Umlagerungen sind umso größer, je höher die Temperatur und je länger die Einwirkzeit ist. Orientierungen sind mit Eigenspannungen verbunden, die wegen des niedrigen E-Moduls in diesen Zustandsbereichen aber nur gering sind [28].

Als Auswirkung einer starken Orientierung zeigt Abb. 25 den Bruch einer Behälterwand eines geblasenen Formteils aus PE-HD. Die linienförmigen, stark orientierten kristallinen Bereiche ergeben sich durch hohe Scherbeanspruchung beim Extrudieren. Der Bruch verläuft parallel zu den Orientierungen dieses bei zu niedrigen Temperaturen im gummielastischen Bereich geformten Bauteils.

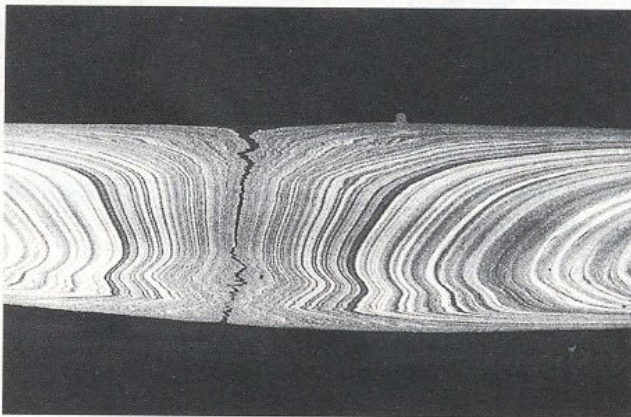


Abb. 25: Bruch entlang starker Orientierung in der Quetschnaht im Boden eines geblasenen Behälters aus PE-HD [28]

4.2 Eigenspannungen

Eigenspannungen sind Spannungen, die in einem Bauteil vorhanden sein können, ohne dass äußere Kräfte an ihm angreifen. Die Summe der die Eigenspannungen kennzeichnenden Kräfte und Momente ist gleich null, da die Eigenspannungen sich in einem statischen Gleichgewichtszustand befinden. Wegen des Relaxationsvermögens der Kunststoffe bauen sie sich jedoch zeit- und temperaturabhängig ab.

Eigenspannungen resultieren unmittelbar aus der Druck- und Temperaturführung beim Erstarrungsprozess. Eigenspannungen wachsen an bei:

- heterogener Temperaturverteilung im Bauteil,
- hohen Abkühlgeschwindigkeiten,
- hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten und
- hohem E-Modul des Werkstoffs.

Die Eigenspannungen sind unmittelbar nach ihrer Entstehung am größten und für das Bauteil am gefährlichsten. Ob Eigenspannungen zum Bruch führen, ist davon abhängig, ob im Verlauf der vorgesehenen Lebensdauer die Summe aus von außen einwirkenden Belastungen und sich abbauenden Eigenspannungen zu jedem Zeitpunkt unterhalb der Zeitstand- oder Zeitfestigkeit bleibt.

Wenn die Eigenspannungen wie die Abkühlungs- und Nachdruck-Eigenspannungen in makroskopischen Bereichen, unabhängig von der Feinstruktur der Polymerwerkstoffe entstehen, werden diese als Eigenspannungen erster Art bezeichnet.

Treten die Eigenspannungen in mikroskopischen Bereichen auf, werden diese als Eigenspannungen zweiter Art bezeichnet [28].

Wärme-Eigenspannungen treten auf, wenn die thermisch bedingte Ausdehnung oder Schrumpfung behindert wird. Bei Kunststoffen treten Wärmespannungen auf:

- bei ungleicher Temperaturverteilung beim Abkühlen aus der Schmelze,
- beim Einwirken unterschiedlicher Temperaturen auf das Formteil,
- wenn ein Ausgleich von Ausdehnungen/Kontraktionen nicht möglich ist,
- bei Werkstoffkombinationen mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

Bei der Verarbeitung von Thermoplasten wird das Formteil von Temperaturen weit oberhalb der Erweichungstemperatur auf Raumtemperatur abgekühlt. Die an der kalten Werkzeugwand oder in der Umgebungsluft nach dem Entformen schnell abkühlenden Außenzonen durchlaufen zuerst den Einfrierbereich, verbunden mit einer deutlichen E-Modulsteigerung. Die dadurch entstehenden steiferen, nur langsam relaxierenden äußeren Schichten behindern die thermische Kontraktion der zeitlich verzögert abkühlenden inneren Bereiche, sodass im Inneren Zugspannungen und in den Außenschichten Druckeigenspannungen entstehen. Diese Druckeigenspannungen wirken bei Zugbeanspruchung der Randzonen festigkeitssteigernd. Ausgesprochen erwünscht sind Druckeigenspannungen bei spannungsrissempfindlichen Kunststoffen. Unter normalen Abkühlungsbedingungen überlagern sich bei teilkristallinen Thermoplasten mehrere Effekte. Durch die schnelle Abkühlung wird in

den Außenzonen die Kristallisation behindert. In den inneren Zonen führt die verzögerte Abkühlung hingegen zu einer verstärkten Kristallisation, die eine beträchtliche Dichtesteigerung hervorruft. Die Dichteerhöhung und somit die Volumenverringerung bewirkt zusätzliche Eigenspannungen. Durch Temperung unterhalb der Schmelztemperatur kann der Kristallisationsgrad der Außenschichten erhöht werden. Dadurch werden die Druckeigenspannungen und als Reaktion auch die Zugeigenspannungen im Inneren abgebaut. Gleichzeitig kann es durch Nachkristallisation und dem damit verbundenen Wachsen der Kristallite zu einer Dichteerhöhung und rund um die Sphärolithe zu Vertiefungen kommen, die neben Oberflächenveränderungen zu mikroskopischen Zugeigenspannungen zwischen den Sphärolithen führen.

4.3 Formteilgestaltung

Bei der Bauteilauslegung muss abgeschätzt werden, inwieweit die einwirkenden Beanspruchungen zu einem Versagen führen können. Zum Verformungsverhalten von Kunststoffen bei der Einwirkung von rein mechanischen Belastungen können folgende Aussagen getroffen werden. Grundsätzlich zeigen Kunststoffe neben einer quasi elastischen Verformung Kriechen. Baumsterversagen kann durch unzulässige Verformung oder durch Rissbildung und Bruch auftreten. Beide Versagensmechanismen sind zeitabhängig. Es wird zwischen Zugspannungen und Druckspannungen unterschieden. Unter Zugspannungen entstehen Risse, die schließlich zum Bruchversagen führen. Unter Druckspannungen versagen dünnwandige Bauteile durch Instabilität (Beulen oder Knicken), wobei die Kriechverformungen unter Zug stets höher als unter Druckspannung ausfallen [38].

4.4 Werkzeuggestaltung

Thermoplastische Polymerwerkstoffe liegen zur Weiterverarbeitung in Form von Granulat, Gieß- oder Pulver vor. Für das Extrusionsblasformen müssen diese Rohstoffe eine Änderung ihres Aggregatzustandes durchlaufen.

Das Extrusionsblasformen besteht aus zwei parallel ablaufenden Prozessen:

- der kontinuierlichen Vorformlingsextrusion (Urformen) und
- der zyklischen Vorformlingsübernahme und Formgebung mittels Blasluft im Werkzeug (Umformen).

Der erste Schritt beginnt, wenn der extrudierte Schlauch die nötige Länge hat. Dann schließt sich das Werkzeug um diesen und ein Messer trennt den Schlauch ab. Anschließend bewegt sich das Werkzeug zur Blasstation. Hier findet das eigentliche Blasformen statt, indem durch den Blasdorn Druckluft eingeleitet wird. Nach Ablauf der Kühlzeit öffnet sich das Werkzeug und der fertige Artikel wird entformt. Danach bewegt sich das Werkzeug erneut in die Position unterhalb des Umlenkkopfes, um einen neuen Vorformling zu übernehmen (siehe Abb. 26) [39].

Das Werkzeug besteht aus zwei Hälften, in welche die Negativ-Kontur des Formteils eingearbeitet ist. Zu seinen Aufgaben gehört das Ausformen des Vorformlings, die Abkühlung und das Ausbilden der Quetschnähte. Diese rühren daher, dass der Vorformling einen Abschnitt extrudierten Schlauchs darstellt, den man natürlich erst Blasformen kann, nachdem er an seinen Enden verschlossen ist, so dass die Blasluft nicht entweicht [40].

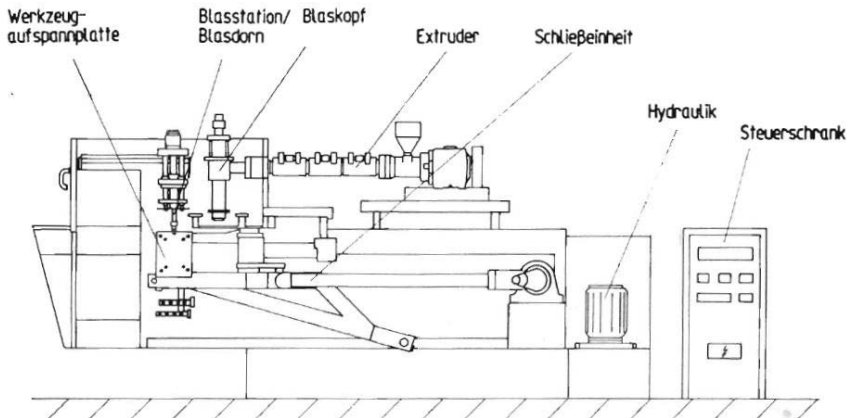


Abb. 26: Aufbau einer Maschine für das Extrusionsblasformen [39]

Das Aufblasverhältnis und die Möglichkeit, das Blasteil entformen zu können, bestimmen den räumlichen Verlauf der Werkzeuttrennfläche. Elliptische Querschnitte werden in der Richtung des größten Durchmessers, rechteckige Querschnitte parallel zur längeren Seitenfläche getrennt. Diagonal getrennte Werkzeuge erleichtern das Entformen, beeinträchtigen aber die Wanddickengleichmäßigkeit (siehe Abb. 27).

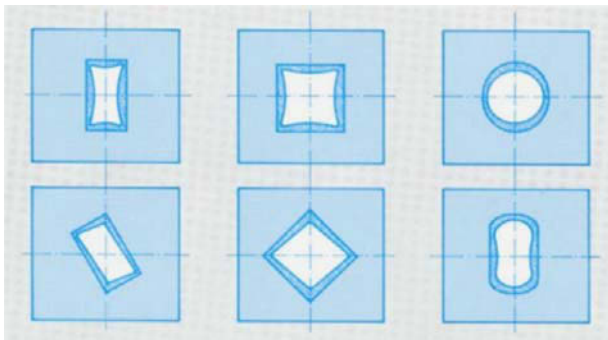


Abb. 27: Blaswerkzeug – Anordnung der Trennfläche [40]

Quetschzone: In der Werkzeuttrennfläche muss eine geeignet profilierte Zone vorhanden sein, die für die Formung der Quetschnaht notwendig ist. Die Hauptfunktion der Quetschzone ist es, den Vorformling derart zu verschließen, dass die Quetschnaht genügend dick wird. Eine weitere wichtige Aufgabe ist die Vorbereitung des leichten Abtrennens der Butzen. Das Quetschzonenprofil unterteilt sich in Quetschkante, Pressfläche und Butzenkammer (siehe Abb. 28). Die Geometrie des Quetschzonenprofils bestimmt im Zusammenspiel mit der Schließgeschwindigkeit und der angebotenen Materialmenge am Vorformling, ob eine Naht fest und dick genug ist oder mit Fehlern behaftet sein wird.

Die Quetschkanten sollen in Abhängigkeit vom Werkzeugwerkstoff und der Formnestgröße möglichst schmal ausfallen. Die Kante sollte sauber touchiert und ohne Versatz sein sowie zum Formnest hin gebrochen werden. Je schmaler die Kante ist, desto leichter lassen sich die Butzen abtrennen [40].

4 Einflussfaktoren auf die Formstoffeigenschaften im Formteil

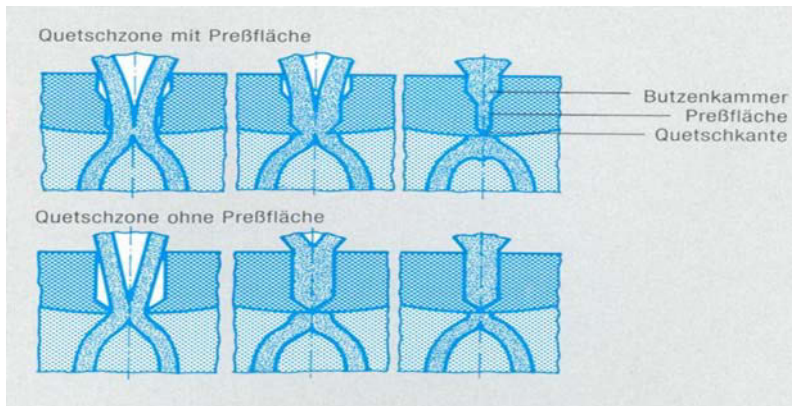


Abb. 28: Blaswerkzeug – verschiedene Quetschzonen [40]

Die Bemessung der Pressfläche richtet sich nach der Dicke des Vorformlings. Empfehlenswert ist es, deren Maße so zu wählen, dass eher zuviel als zu wenig Schmelze verdrängt wird. Eine Korrektur durch Abfräsen ist leichter auszuführen als das Auffüttern, wenn zu wenig Schmelze in die Naht gedrückt wird. Die Pressfläche darf nur wenig hinter die Quetschkante zurückgesetzt sein. Wenn die Kante zu tief in den Vorformling eindringt, wird der Schmelzfluss zum Formnest hin zu früh unterbunden. In der Butzenkammer soll der Butzen wenigstens an seiner Oberfläche soweit abkühlen, dass er im Moment des Entformens fest ist.

Waben- und sickenförmige Ausfräsungen in der Kammer vergrößern die Kontaktfläche zwischen dem kalten Werkzeug und der heißen Schmelze [40].

Die Aufgabe der **Führungselemente** ist es, die Werkzeughälften zu zentrieren. Die gängige Bauart besteht aus Führungssäulen und Führungsbuchsen (siehe Abb. 29). Die Aussparung hinter der Führungsbuchse gibt unbeabsichtigt eingepresstem Extrudat freien Zutritt. Die Führungselemente sind im Werkzeug richtig platziert, wenn weder der freie Lauf des Vorformlings gestört noch die Entnahme des Blasteils behindert wird [40].

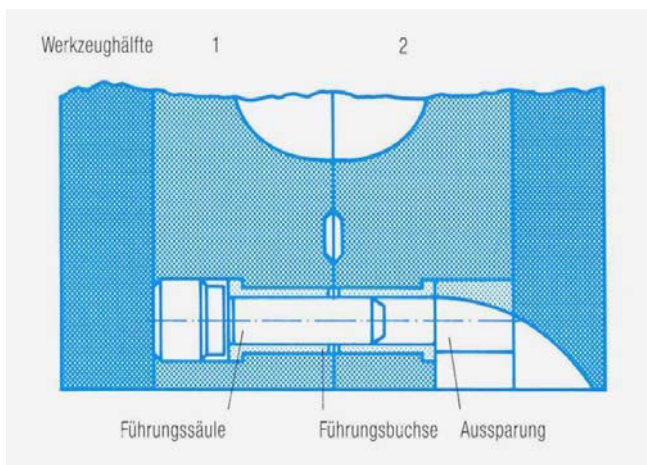


Abb. 29: Führungselemente [40]

Spreizdorne werden zum Spreizen und Flachlegen sowie zum Positionieren des unteren Endes am Vorformling benötigt. Wenn sie hierfür in die Werkzeuggrenzfläche eintauchen, sind dort entsprechende Aussparungen vorzusehen. Spreizdorne sollten gekühlt und zum leichteren Entformen konisch von Hinterschneidungen bewegt werden [40].

Der **Blasdorn** dient zum Aufblasen, gelegentlich auch als Entformungshilfe. Vor dem Schließen oder bei geschlossenem Werkzeug wird er durch einen Arbeitszylinder in eine Öffnung des Vorformlings eingeschoben. Kühlung und Konizität wirken sich günstig aus. Die Abdichtung der Öffnung wird durch eine konische Übergangsstufe ermöglicht [40].

Die **Blasnadel** wird zum Aufblasen des Vorformlings benutzt, wenn das Blasteil dort, wo der Vorformling verschlossen werden muss, keine Öffnungen besitzen darf. Sie durchsticht die Wand des eingequetschten Vorformlings und sollte dort angebracht werden, wo der Vorformling durch das Werkzeug bereits festgehalten wird, damit die Einstichöffnung nicht ausfranst [40].

Die **Schlauchschießvorrichtung** hat die Aufgabe, den Vorformling zu verschließen, damit mittels Stützluft vorgeblasen werden kann. Dieses Vorblasen führt bei vielen Formteilen zu gleichmäßigeren Wanddicken.

Aus dem Werkzeug müssen große Luftmengen in kurzer Zeit verdrängt werden. Mit Rücksicht auf gute Formteiloberflächen und den intensiven Kontakt zwischen Werkzeugwand und Schmelze für schnellen Wärmeentzug, ist sorgfältiges **Lüften** sehr wichtig. Die einfachsten Entlüftungsmaßnahmen sind Nuten in der Formtrennebene.

Die rationelle Fertigung blasgeformter Teile ist an kurze Zykluszeiten gebunden. Der Wärmeentzug aus dem aufgeblasenen Vorformling nimmt drei Viertel bis vier Fünftel des gesamten Zyklus in Anspruch. Deshalb kommt der **Kühlung des Werkzeuges** besondere Bedeutung zu. Die wasserführenden Kanäle sind so dicht an die Werkzeuginnenoberfläche heranzuführen, wie es die Festigkeit des Werkstoffs erlaubt. Die Kühlmitteltemperatur ist zwar tief, aber doch so hoch zu wählen, dass die Kondensation von Luftfeuchtigkeit im Werkzeug unterbleibt. Nur ein geringer Abstand zwischen den Wasserkanälen sorgt dafür, dass die gesamte Oberfläche die gleiche Temperatur annimmt.

Einflussgrößen auf die Dauer der Abkühlung sind die Wanddicke des Blasteils, die Masse-temperatur, die Wassergeschwindigkeit und -temperatur, der Abstand der Kühlkanäle von der Oberfläche und der Werkzeugwerkstoff [40].

4.5 Verarbeitungsbedingungen

Jeder Verarbeitungsprozess der Urformung, Umformung und Nachbehandlung führt in Abhängigkeit von den dabei auftretenden mechanischen, thermischen, oxidativen und teilweise hydrolytischen Belastungen zu mehr oder weniger starken strukturellen physikalischen und chemischen Veränderungen, die sich wiederum auf die Gebrauchseigenschaften auswirken [41].

Die Fertigung beeinflusst die Eigenschaften des Kunststoffes im Formteil. Ein Beispiel für den Einfluss auf die Formteileigenschaften liefert die Bindenaht. Sie wird als der Bereich eines Formteils gekennzeichnet, wo Schmelzefronten während des Füllvorgangs zusammenstoßen. Auf Grund der verbleibenden Kerbe und der ungünstigen Molekülorientierung

4 Einflussfaktoren auf die Formstoffeigenschaften im Formteil

stellt die Bindeaht immer eine mechanische Schwachstelle dar.

Der Einfluss der Fertigung auf die Eigenschaften zeigt sich insbesondere in den Merkmalen Schwindung und Verzug [38].

Extrusionsgeblasene Hohlkörper weisen verfahrensbedingt Unterschiede in den Wanddicken auf. Das Ziel der Wanddickensteuerung ist die Minimierung dieser Unterschiede und damit verbunden folgende günstige Auswirkungen:

- Minimieren des Stückgewichts für ein Bauteil gegebener Gestalt ohne Einbußen der Gebrauchstüchtigkeit,
- Erhöhen der Stauchdruckfestigkeit mit minimiertem Stückgewicht,
- Verbesserung der Spannungsrisssbeständigkeit, sofern diese von inneren Spannungen ausgelöst werden, die während der Abkühlung bei großen Wanddickenunterschieden entstehen,
- Vermindern der Auskühlzeit im Blaswerkzeug und damit verbunden die Vergrößerung der Stückzahlen in gleichen Produktionszeitspannen,
- Optimieren der Fallhöhen im Kältefalltest und
- Erreichen von gewünschten Mindestwanddicken an Blasteilen, die aufgrund ihrer Form örtlich sehr unterschiedliches Aufweiten des Vorformlings erfordern.

Polyethylene werden bei der Verarbeitung kurzfristig hohen Temperaturen, verbunden mit mechanischer Beanspruchung ausgesetzt. Es wird zwischen drei Arten des Abbaus unterschieden:

- Der **mechanische Abbau** erfolgt vor allem in den stark gescherten Randbereichen, aber auch bei beschleunigter Dehnströmung. Je länger die Ketten und je höher die Spannungen sind, umso eher kommt es zum Kettenbruch. Demzufolge gibt es eine untere Grenze für das Molekulargewicht, oberhalb derer kein weiterer mechanisch bedingter Abbau erfolgt [42].
- Der **thermische Abbau** erfolgt durch die meist statistisch verteilten irreversiblen Änderungen oder Zerstörungen von chemischen Bindungen in Haupt- und Nebenketten unter Temperatureinwirkung, wodurch das Molekulargewicht verringert wird und niedermolekulare Abbauprodukte freigesetzt werden. Nach vorausgegangener Kettenspaltung sind auch Vernetzungen zwischen den Ketten möglich. Rein thermisch bewirkte Kettenbrüche bzw. die Öffnung von Doppelbindungen erfolgen, wenn die zugeführte Energie höher ist als die Bindungsenergie. Polyethylen ist gegenüber thermischen Einflüssen relativ beständig, erst bei hoher Temperatur erfolgt ein Abbau. Da die Verarbeitung von Polyethylen bei vergleichsweise geringen Temperaturen erfolgt, tritt eine nennenswerte rein thermische Schädigung während der Verarbeitung nicht auf [43].
- Der **thermisch-oxidative Abbau** ist gegenüber dem rein thermischen Abbau wesentlich erleichtert. Bei Anwesenheit von Sauerstoff schreitet bei steigenden Temperaturen die Kettenspaltung durch Oxidation schneller voran als die rein thermisch bedingte Kettenspaltung. Die zunehmende Anzahl an Kettenbrüchen ist auf eine temperaturbedingte Überschreitung der Bindungsenergie und eine zusätzliche Energiezufuhr durch Oxidation zurückzuführen. Der Einfluss der Scherung bewirkt auch einen Kettenabbau. Dieser ist bei niederen Temperaturen stärker als der thermisch bedingte Abbau.

Abb. 30 zeigt einen Vergleich zwischen thermisch-oxidativem und mechanischen Abbau unter verschiedenen Bedingungen. Der Einfluss des mechanischen Abbaus bei höheren

Schergeschwindigkeiten ist deutlich zu erkennen und besonders für Extrusionsprozesse von Bedeutung, wenn lange Verweilzeiten vorliegen [44].

Bei Verarbeitungsverfahren mit hohem Dehnanteil an der Verformung der Schmelze, wie dem Blasformen, spielt auch die Dehnaviskosität eine Rolle. Sie ergibt sich aus dem Verhältnis der auf eine Schmelze wirkenden Zugspannung zur zeitlichen Änderung der Zugdehnung.

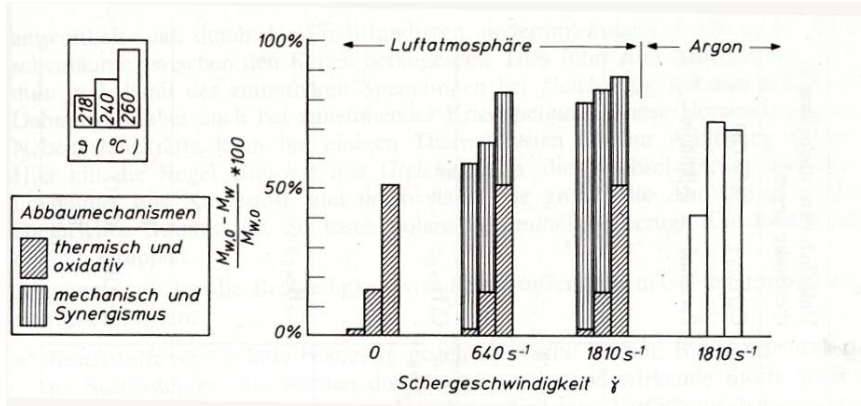


Abb. 30: Gewichtung der Abbaumechanismen (Abbau bezogen auf die Molekülmasse des Granulats) [44]

4.6 Einwirkung von Chemikalien

In der Abb. 31 sind die Mechanismen dargestellt, die zur Schädigung von Polymerwerkstoffen bei Einwirkung von Chemikalien führen können.

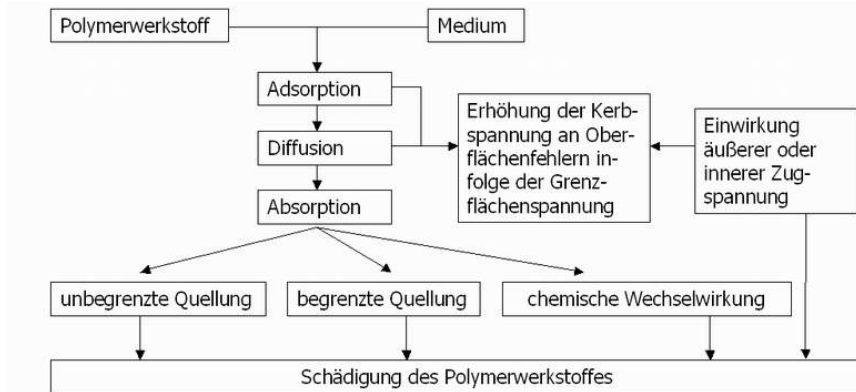


Abb. 31: Schädigungsmechanismen von Polymerwerkstoffen durch Chemikalien [45]

Die Beständigkeit von Kunststoffen gegen Chemikalieneinwirkung ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung und der Struktur des Kunststoffes (Zusammensetzung des Polymeren, Zusammensetzung und Menge der Füllstoffe und Zuschlagstoffe), von der Zusammensetzung des einwirkenden Mediums sowie von den Einwirkungsbedingungen. Je nach Einwirkungsart können schematisch zwei Gruppen unterschieden werden:

4.6.1 Physikalisch einwirkende Medien

Physikalisch aktive Medien reagieren weder mit dem Kunststoff selbst noch mit seinen Zusatzstoffen. Die durch die Einwirkungen physikalisch aktiver Medien hervorgerufenen Veränderungen des Kunststoffes sind reversibel. Diese Medien führen zu Quellung, die allerdings in Auflösung übergehen kann.

Der Wirkungsmechanismus von physikalisch aktiven Medien beruht auf der Verminderung der zwischenmolekularen Kräfte im Kunststoff. Dadurch steigt die Beweglichkeit der Makromoleküle. Die Elastizität des Kunststoffes nimmt zu, während die Glasübergangstemperatur, die Härte und die Festigkeit abnehmen. Durch die erhöhte Beweglichkeit wird der Abbau innerer Spannungen im Kunststoff erleichtert. Dadurch kann sich vorübergehend die Festigkeit erhöhen; die Makromoleküle können sich auch leichter orientieren. Bei kristallinen Kunststoffen können auch die mit der Sekundärkristallisation zusammenhängenden Vorgänge leichter ablaufen.

Die Beständigkeit eines Polymerwerkstoffes kann beurteilt werden, wenn die Polarität von Kunststoff und Medium bekannt ist. Allgemein gilt, dass unpolare Kunststoffe in polaren Medien beständig sind, während Kunststoffe mit polaren Gruppen in polaren Lösungsmitteln löslich sind oder quellen. Die Größe der Polarität eines Kunststoffes und des einwirkenden Mediums kann aufgrund der Löslichkeitsparameter der einzelnen Substanzen beurteilt werden. Die Löslichkeitsparameter werden gewöhnlich als Quadratwurzel angegeben. Je kleiner der Unterschied zwischen den Löslichkeitsparametern des Kunststoffes und des einwirkenden Mediums ist, desto stärker ist die Quellung oder die Auflösung. PE hat einen Löslichkeitsparameter von 7,9.

Die Beständigkeit von Kunststoffen gegen physikalisch aktive Medien ist jedoch noch von weiteren Faktoren abhängig, vor allem von der morphologischen Struktur der Kunststoffe. So ist ein Kunststoff mit höherem Kristallinitätsgrad gegen Lösungsmittel beständiger als ein weniger kristalliner Polymerwerkstoff. PE-LD quillt sechsmal so stark wie PE-HD. Des Weiteren beeinflussen die Orientierung des Polymerwerkstoffes und Füllstoffe die Quellung in Lösungsmitteln. Mit zunehmender Temperatur erhöht sich die Wirkung des Mediums.

4.6.2 Chemisch einwirkende Medien

Chemisch aktive Medien reagieren mit dem Polymerwerkstoff und verändern dessen Eigenschaften irreversibel. Diese chemische Reaktion bewirkt sehr starke Beeinträchtigungen der Gebrauchseigenschaften des Polymerwerkstoffes. Bereits geringfügige chemische Veränderungen können zu ausgeprägten Änderungen der Materialeigenschaften führen.

Makromolekulare Stoffe folgen bei ihren chemischen Reaktionen den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie niedermolekulare organische Stoffe. Der Unterschied besteht nur im Reaktionsverlauf. Das Makromolekül enthält im Gegensatz zu den niedermolekularen Verbindungen zahlreiche reaktionsfähige Gruppen, die nicht alle an der Reaktion teilnehmen. Neben der unregelmäßigen Beteiligung der einzelnen Gruppen in einem Molekül ist auch eine ungleiche Beteiligung der einzelnen Makromoleküle zu beobachten.

Die Geschwindigkeit des chemischen Abbaus von Polymerwerkstoffen steigt exponentiell mit der Temperatur. Bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur nimmt die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion mit steigender Temperatur noch weiter zu [45].

4.6.3 Chemikalieneinwirkung bei mechanischer Beanspruchung

Die gleichzeitige mechanische Beanspruchung ist ein wichtiger Faktor für das Verhalten von Formteilen aus Polymerwerkstoffen in Chemikalien. Bereits mechanische Spannungen allein können kovalente Bindungen im Makromolekül zerstören, aber auch das Molekül aktivieren. Das aktivierte Makromolekül reagiert mit dem umgebenden Medium [45].

Die fortschreitende Zerstörung kovalenter Verbindungen durch mechanische Beanspruchung äußert sich bei längerer Einwirkung höherer Zugspannung durch Risse an der Oberfläche des Polymerwerkstoffes. Gleichzeitig entstehen aber auch Risse im Inneren des Werkstoffes. Die Verlängerung und Vereinigung solcher Risse führen schließlich zum Bruch. Dieser Spannungsrisssbildung geht das Entstehen lokaler Fließzonen voraus, die als „Crazes“ bezeichnet werden. Diese Erscheinung hat ihre Ursache in einer örtlich begrenzten Verstreckung von Molekülketten, die bei Steigerung der Belastung zerreißen, so dass aus der Fließzone ein Riss wird. Die Ausbildung der Fließzonen und damit auch der Spannungsrisse, die dem Bruch vorausgehen, ist von der Höhe der Spannung und der Verformungsgeschwindigkeit abhängig.

Durch gleichzeitige Einwirkung einer Chemikalie auf den unter Zugspannung stehenden Kunststoff wird der Vorgang der Spannungsrisssbildung beschleunigt, insbesondere bei Langzeitbeanspruchung. Physikalisch aktive Medien beeinflussen lediglich den Vorgang der Spannungsrisssbildung und zwar vorzugsweise durch Einschränkung der Verformung und der Verkürzung der Zeit für die Rissentstehung. Bei der Einwirkung chemisch aktiver Medien kann der Ablauf der chemischen Reaktion die Spannungsrisssbildung noch mehr beschleunigen oder die Festigkeit des Polymerwerkstoffes sehr schnell herabsetzen, so dass eine Lebensdauer verkürzende Spannungsrisssbildung nicht zum Tragen kommt.

Der Mechanismus der Spannungsrisssbildung bei gleichzeitiger mechanischer Beanspruchung von Polymerwerkstoffen kann wie folgt erklärt werden [46]:

- 1) Im Material gibt es natürliche Strukturfehler in Mikro- und Makrobereichen.
- 2) Bei Verformung kommt es an diesen Fehlstellen zu Spannungskonzentrationen.
- 3) Die an den Fehlstellen überhöhte Spannung kann zur Zerstörung der kovalenten Bindungen führen. Dabei vergrößern sich die Fehlstellen, so dass sie sichtbar werden. Gleichzeitig entstehen auch an anderen Stellen lokale Fließzonen.
- 4) Bei hohen Spannungen bildet sich gewöhnlich ein Riss aus, während bei niedrigen Belastungen durch Aufreißen mehrerer Fließzonen eine größere Anzahl von Rissen entsteht. Diese Schadensform ist für harte Polymerwerkstoffe charakteristisch.
- 5) Die Bildung einer größeren Zahl von Rissen bei niedrigen Belastungen ist abhängig von der Spannungskonzentration und von der Größe der Relaxationsspannung im Bereich von einem Riss.
- 6) Bei Einwirkung von Chemikalien kann die Glasübergangstemperatur des Kunststoffes durch beschleunigte Absorption der Chemikalie an den Stellen mit örtlichen Spannungskonzentrationen erniedrigt sein. Die in den Riss eindringende Chemikalie kann an der Rissspitze einen Quelldruck erzeugen und dadurch die Kerbspannung erhöhen, wodurch auch die Rissausbreitung erleichtert wird.
- 7) Durch Adsorption der Chemikalie an die innere Oberfläche des Risses wird diese stabilisiert, da die Oberflächenenergie der inneren Rissoberfläche erniedrigt wird.

4 Einflussfaktoren auf die Formstoffeigenschaften im Formteil

Die Spannungsrisssbeständigkeit kann durch:

- Vernetzung,
- Erhöhen der Molmasse,
- Erhöhen der Kristallinität, sofern die Sphärolithgrenzen sich nicht zu
- Schwachstellen ausbilden,
- kurze Seitengruppen,
- vereinzelte steife Kettensegmente innerhalb einer Kette,
- Verringern der Wechselwirkung zwischen Polymerem und Medium und
- Temperaturniedrigung

erhöht werden [46].

4.6.4 Diffusionsvorgänge

Die Wanderung niedermolekularer Substanzen durch feste Polymerwerkstoffe wird als Permeation bezeichnet und erfolgt in den drei Teilschritten: Adsorption, Diffusion und Desorption (siehe Abb. 32).

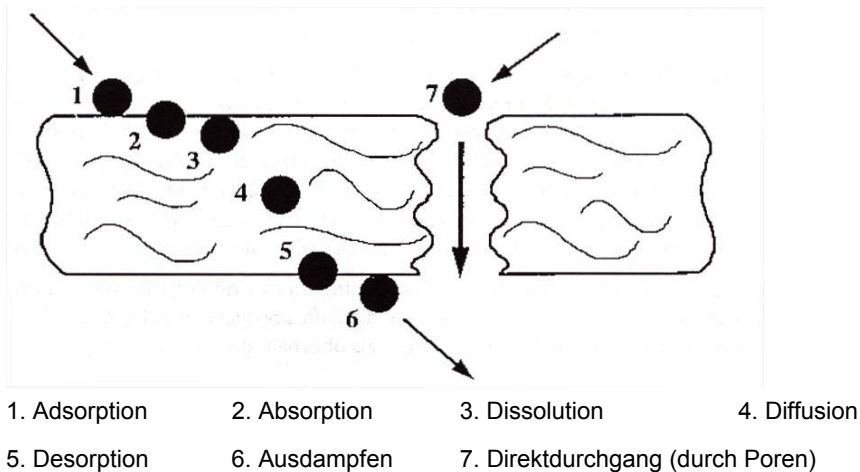


Abb. 32: Durchgang von Molekülen durch eine Polymermembran [47]

Die Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften von thermoplastischen Polymerwerkstoffen durch physikalisch oder chemisch aktive Stoffe ist sehr eng mit der Quantität der in das Polymere diffundierenden Chemikalie verbunden. Wenn die Chemikalie nicht in das Polymere eindringen kann, kommen die beiden Komponenten nur an der Polymeroberfläche in Kontakt. Bei einem chemisch aktiven Stoff bleibt die Reaktion mit dem Polymeren auf die Oberfläche beschränkt, so dass die Eigenschaften des Polymeren nicht wesentlich beeinflusst werden. In den meisten Fällen diffundieren Chemikalien in den Polymerwerkstoff ein. Deshalb ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Hauptparameter, der die Geschwindigkeit des Abbaus polymerer Werkstoffe bei Einwirkung von Chemikalien bestimmt [47].

4.7 Alterung

Alterung ist die Gesamtheit der im Verlauf der Zeit in einem Polymerwerkstoff irreversibel ablaufenden chemischen und physikalischen Reaktionen. Es wird zwischen innerer und äußerer Alterung unterschieden. Die **innere Alterung**, wie z.B. Abbau von Eigenspannungen, Nachkristallisation, Phasentrennung bei Mehrstoffsystemen und Weichmacherwanderung ist auf thermodynamisch instabile Zustände des Polymerwerkstoffs zurückzuführen. Die **äußere Alterung** wie z.B. Spannungsrissbildung, Ermüdungsrisse, thermo-oxidativer Abbau oder Quellung beruht auf physikalischen oder chemischen Einwirkungen der Umgebung auf den Polymerwerkstoff und ist beim Gefahrguttransport in Verpackungen besonders relevant [28].

Eine andere Möglichkeit besteht in der Unterscheidung nach chemischen und/oder physikalischen Alterungsvorgängen, die nicht immer eindeutig aufgrund komplexer Wirkungen ist [48]. Gleiche Ursachen, wie z.B. eine erhöhte Temperatur können Effekte physikalischer und chemischer Art hervorrufen. Physikalische Alterungserscheinungen sind Änderungen der Morphologie wie Nachkristallisation, Entorientierung und Abbau der Eigenspannungen (siehe Abb. 33).

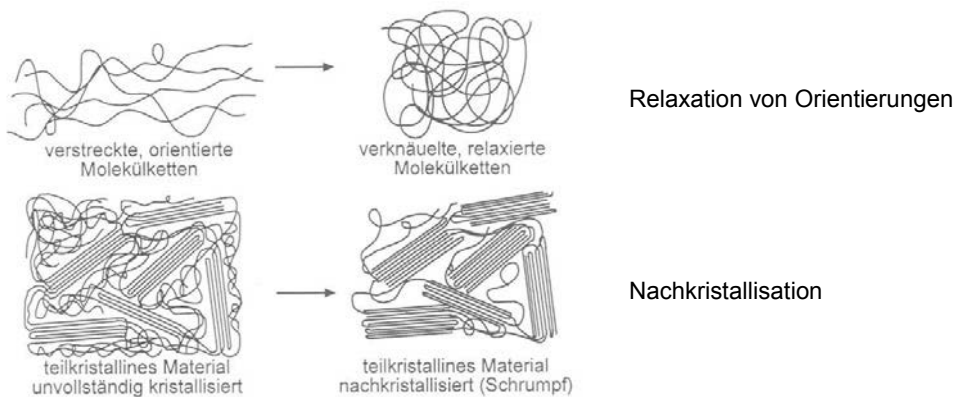


Abb. 33: Effekte physikalischer Alterung von Kunststoffen [48]

Chemische Effekte, wie z.B. die Einwirkung von Wärme allein oder mit Sauerstoff, aber auch aggressive Chemikalien und Strahlen, können die chemische Struktur von Polymeren ändern. Abb. 34 zeigt die Wirkung von Wärme mit und ohne Sauerstoff.

Das Ausmaß der Alterung und die Art des Abbauvorganges hängen im Wesentlichen vom chemischen Aufbau des Werkstoffs, der Wanddicke des Bauteils und den Umgebungsbedingungen ab. Die wichtigsten unmittelbar wahrnehmbaren und technologisch bedeutenden Alterungserscheinungen sind Veränderungen der mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften, Farbe, Oberflächenstruktur (Risse), der chemischen Beständigkeit usw. Ausmaß und Wirkung der Alterung hängen auch von Zusätzen wie Stabilisatoren, Füllstoffen und Weichmachern ab.

4 Einflussfaktoren auf die Formstoffeigenschaften im Formteil

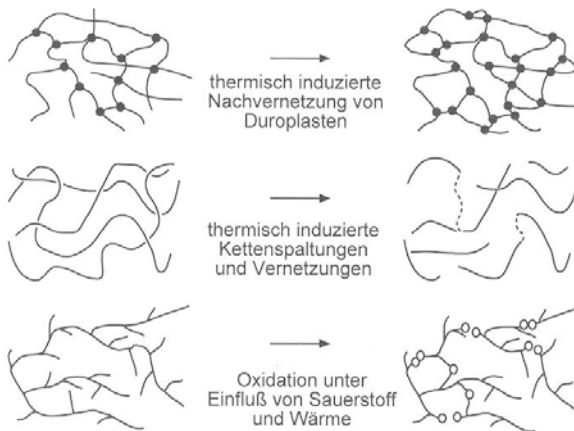


Abb. 34: Effekte chemischer Alterung von Kunststoffen durch Wärme und Sauerstoff [28]

4.8 Stabilisierung

Alterungseffekte können durch die Erhöhung der Eigenstabilität des Werkstoffes oder durch Zugabe von Stabilisatoren verhindert bzw. verzögert werden. Die Verbesserung der Eigenstabilität kann durch Modifizierung der chemischen Struktur mittels Copolymerisation oder durch Blockierung der labilen Endgruppen sowie durch höhergradige Ordnungszustände, z.B. einen höheren Kristallisationsgrad erfolgen. Die Einarbeitung von Stabilisatoren ist am weitesten verbreitet und allgemein üblich [49].

Stabilisatoren sind chemische Substanzen, die in den Abbaumechanismus (Radikalkettenmechanismus der Oxidation) eingreifen und so beginnende Oxidationsreaktionen beenden oder zumindest verzögern. Die wichtigsten Stabilisatoren bieten Schutz gegen thermische und durch UV-Strahlen induzierte Oxidation, dagegen nicht gegen reinen thermischen Kettenabbau. Als Stabilisatoren werden hauptsächlich Phenole und Phosphite eingesetzt [49].

Chemikalien und Umgebungseinflüsse können zur Stabilisatorextraktion beim Gefahrguttransport führen, so dass bei Anwendungen mit Medienkontakt Stabilisatoren mit hohem Molekulargewicht eingesetzt werden. Es ist zu berücksichtigen, dass mit dem Stabilisatorverbrauch bei den chemischen Reaktionen, z.B. bei Einwirkung von Salpetersäure, abrupte Eigenschaftsänderungen auftreten können.

Eine Erhöhung der Beständigkeit von Polymerwerkstoffen gegen die Einwirkung aggressiver Chemikalien erfordert in vielen Fällen weitgehende Eingriffe in die Zusammensetzung und teilweise in die Struktur der Polymere. Eine Erhöhung der Quellbeständigkeit in physikalisch aktiven Medien kann durch Vernetzung, Erhöhung der Kristallinität oder durch Orientierung der Moleküle erreicht werden [28].

Als Schutzmittel gegen die Hydrolyse unter Anwendungsbedingungen werden sterisch gehinderte, langsam mit Wasser abreagierende Carbodiimide (z.B. Diisopropylcarbodiimid und Dicyclohexylcarbodiimid) und als Säureacceptoren Metallcarboxylate eingesetzt [50].

5 Experimentelles

5.1 Auswahl der PE-HD-Formstoffe und der Baumuster

5.1.1 PE-HD-Formstoffe

Für die Bestimmung der Materialkennwerte Schmelze-Massefließrate, Dichte, Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C, Spannungsrisssbeständigkeit und Beständigkeit gegen oxidativen Abbau gemäß BAM-GGR 003 (siehe Kapitel 2) und für die vergleichenden Baumusterprüfungen (Stapeldruckprüfung bei 40 °C und Fallprüfung bei -18 °C) von Verpackungen aus diesen Formstoffen zur Ermittlung der Versagensgrenzen wurden sechs Formstoffe verschiedener Hersteller ausgewählt, die ein unterschiedliches Leistungsspektrum hinsichtlich ihrer Steifigkeit, Kerbschlagzähigkeit, Spannungsrisssbeständigkeit und Beständigkeit gegen oxidativen Abbau aufweisen und demzufolge auch für die Herstellung unterschiedlicher Bauarten (Kanister, Fässer oder IBC) in der Praxis eingesetzt werden:

<i>Fasswerkstoff</i>	<i>IBC-Werkstoff</i>	<i>Kanisterwerkstoff</i>
Formstoff A	Formstoff C	Formstoff E
Formstoff B	Formstoff D	Formstoff F

Der Vergleich der mechanischen Kennwerte E-Modul, Streckspannung und Reißdehnung aus den Datenblättern der Formstoffe in Tabelle 3 zeigt, dass das mechanische Leistungsniveau der Formstoffe sich nicht wesentlich unterscheidet. Die Fasswerkstoffe A und B besitzen einen höheren E-Modul als die IBC- und Kanisterwerkstoffe.

Tab. 3: Vergleich der mechanischen Kennwerte der Formstoffe

Formstoff	E-Modul (MPa) ISO 527-1,-2	Streckspannung (MPa) ISO 527-1,-2	Reißdehnung (%) ISO 527-1,-2
A	1100	24	10
B	1100	28	8
C	850	24	10
D	1000	24	9
E	1050	24	9
F	1000	24	9

5.1.2 Baumuster

Für die Baumusterprüfungen wurden vier verschiedene Baumuster aus den Formstoffen A bis F mit dem Extrusionsblasformverfahren in verschiedenen Produktionsstätten hergestellt, wobei nicht für jedes Baumuster aus produktionstechnischen Gründen alle sechs Formstoffe eingesetzt werden konnten (siehe Tab. 4). Für die Baumuster mit einem Volumen von 6 l wurde die gleiche Charge der Formstoffe eingesetzt wie für die Bestimmung der Materialkennwerte (siehe Abb. 35). Zur Bestimmung des Einflusses unterschiedlicher Chargen auf die Versagenszeiten bei den Baumusterprüfungen Stapeldruckprüfung und Fallprüfung wurden noch drei weitere Baumuster mit einem Volumen von 20 l und 22 l (siehe Abb. 36) in den Vergleich einbezogen. Für die 20 l-Kanister und die 22 l-Kanister des Baumusters 2 konnten seitens des Herstellers keine Zeichnungen zur Verfügung gestellt werden.

5 Experimentelles

Tab. 4: Auswahl der Baumuster für die Baumusterprüfungen

Volumen (l)	Einsatzgewicht (g)	Formstoff					
		A	B	C	D	E	F
6	360	X	X	X	X	X	X
20	800	X		X			X
22	1100					X	X
22	1100		X		X		X

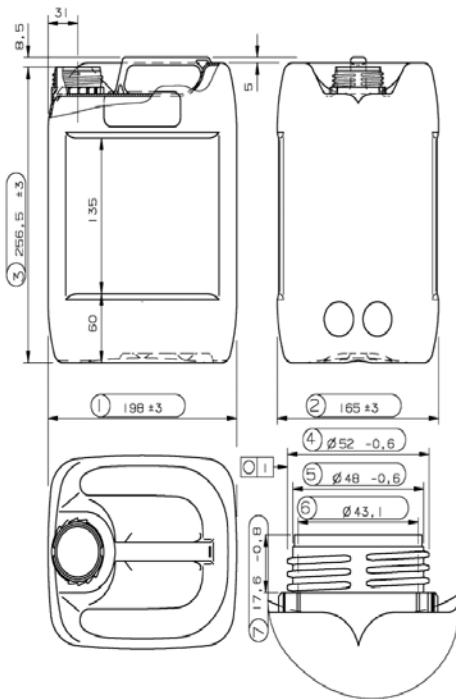


Abb. 35: Zeichnung der 6 l-Kanister

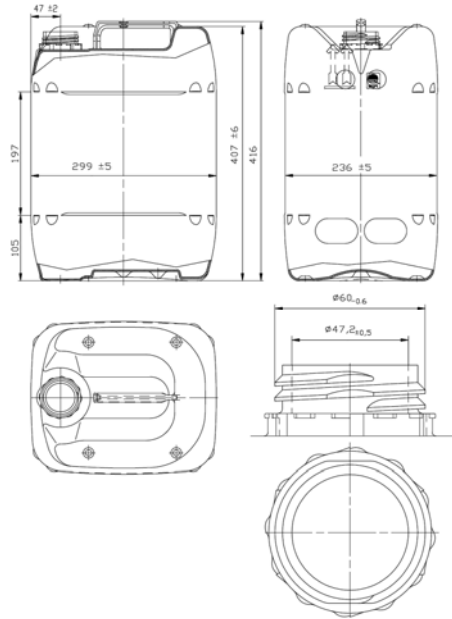


Abb. 36: Zeichnung der 22 l-Kanister (Baumuster 1)

5.2 Bestimmung der Materialkennwerte der PE-HD-Formstoffe

5.2.1 Herstellung von Probekörpern

Durch Formpressen werden nach DIN EN ISO 293: 2005 – Kunststoffe - Formgepresste Probekörper aus Thermoplasten [51] in einem Presswerkzeug Platten hergestellt.

In der DIN EN ISO 1872-2: 2000 - Polyethylen (PE)-Formmassen, Teil 2: Herstellung von Probekörpern und Bestimmung von Eigenschaften [52] werden in Abschnitt 3.3 zur Herstellung der Platten eine Presstemperatur von 180 °C, eine mittlere Abkühlgeschwindigkeit von 15 °C/min und eine Entformungstemperatur von ≤ 40 °C empfohlen. Auf Grund der Vorwärmung, der geringen Schereinwirkung während des Pressens und der regelbaren

langsamen Abkühlgeschwindigkeit kann die Ausbildung von Eigenspannungen und Orientierungen relativ gering gehalten werden, wozu die Verarbeitungsparameter gezielt eingestellt werden (siehe auch Kap. 4.1 und 4.2). Bei dem teilkristallinen Polyethylen steuert die realisierte Abkühlrate zusätzlich den Kristallinitätsgrad sowie die entstehende Kristallit- bzw. Sphärolithstruktur.

Die benötigten Probekörper werden anschließend aus den Platten mittels spanender Formgebung nach DIN EN ISO 2818 – Kunststoffe - Herstellung von Probekörpern durch mechanische Bearbeitung [53] hergestellt. Die Probekörper sind für mindestens 40 h bei Raumtemperatur ($23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) und $50 \pm 5 \%$ relativer Feuchte nach DIN EN ISO 291: 2006 - Kunststoffe: Normalklimate für Konditionierung und Prüfung [54] zu konditionieren.

5.2.2 Dichte

Die Dichte eines Stoffes ist der Quotient aus der Masse m und dem Volumen V .

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{g/cm}^3) \quad (\text{Gl. 5.1})$$

Vorhandene Inhomogenitäten (Hohlräume und Fehlstellen der Formmassen) können in das Volumen eingehen und damit die Dichte beeinflussen.

Für die Bestimmung der Dichte werden entsprechend 5.2.1 Abschnitte aus formgepressten Platten mit einer Dicke von $2,0 \pm 0,2 \text{ mm}$ hergestellt, die bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 30 min getempert und anschließend bei Raumtemperatur ($23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) 24 h gelagert werden.

Die Dichte wird gemäß DIN EN 1183-1: 2004 – Kunststoffe – Verfahren zur Bestimmung der Dichte von nicht verschäumten Kunststoffen [12] nach der Auftriebsmethode (Verfahren A) bestimmt. Die Prüfung erfolgt auf einer Sartorius Micro Waage mit einer Messgenauigkeit von 0,1 mg und einer Zusatzeinrichtung für die Dichtebestimmung von festen Probekörpern. Als Prüfflüssigkeit wird n-Heptan, dessen Dichte bekannt ist, verwendet. Zuerst wird die Masse der Probe W_1 durch Wiegen in Luft bestimmt, anschließend die Masse der Probe W_2 durch Wiegen in der Prüfflüssigkeit Heptan. Auf eine konstante Temperatur ($23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) der Prüfflüssigkeit ist zu achten. Die Masse der drei Probekörper sollte mindestens je 2,5 g betragen.

Die Dichte ρ_T für die Prüftemperatur T wird nach folgender Formel berechnet:

$$\rho_t = \frac{W_1 \cdot \rho_F}{W_1 - W_2}$$

ρ_t	Dichte der untersuchten Probe bei der Prüftemperatur T (g/cm^3)	(Gl. 5.2)
W_1	Masse der Probe in Luft (g)	
W_2	Masse der Probe in der Prüfflüssigkeit Heptan (g)	
ρ_F	Dichte der Prüfflüssigkeit Heptan (g/cm^3)	

Der Mittelwert der Dichte ist auf vier signifikante Stellen genau anzugeben.

5.2.3 Schmelze-Massefließrate

Die Bestimmung der Schmelze-Massefließrate MFR (englisch: melt flow rate) ist ein rationelles Prüfverfahren zur qualitativen Einschätzung des Fließverhaltens thermoplastischer Formmassen. Diese Messung liefert als Qualitätskontrollprüfung für die Formmasseherstel-

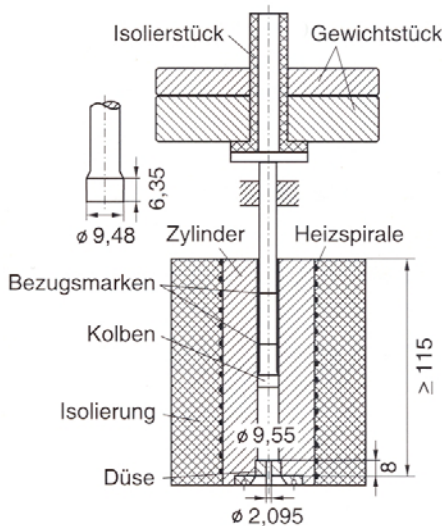
5 Experimentelles

ler und Kunststoffverarbeiter eine Aussage, ob bei der Nutzung oder Verarbeitung der Formmassen ein Molekulargewichtsabbau stattgefunden hat.

Die Bestimmung der MFR ist in DIN EN ISO 1133: 2005 - Bestimmung der Schmelze-Massefließrate (MFR) und der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) von Thermoplasten [11] standardisiert. Als Schmelze-Massefließrate wird der MFR-Wert in $\text{g} (10 \text{ min})^{-1}$ definiert, der die Materialmenge in g angibt, die bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur in 10 Minuten durch eine Kapillare mit definierten Abmessungen fließt:

$$MFR = \frac{m \cdot 600}{t} \quad \begin{array}{l} m \quad \text{Mittelwert der Masse der Abschnitte (g)} \\ t \quad \text{Zeitintervall für das Abschneiden (s)} \end{array} \quad (\text{Gl. 5.3})$$

Beim Messgerät der Schmelze-Massefließrate (siehe Abb. 37) ist die Düse als sehr kurze Kapillare ausgeführt. Der zum Auspressen der Schmelze aus dem temperierten Zylinder erforderliche Druck wird durch Aufbringen einer definierten Belastung erzeugt.



Prüfbedingungen nach
DIN EN ISO 1133 [11] sind:

- Prüftemperatur von $190 \text{ }^\circ\text{C}$,
- Probenmasse von $3,5 \pm 0,1 \text{ g}$ und
- Nennlast von $21,6 \text{ kg}$

Abb. 37: Messgerät zur Bestimmung der Schmelze-Massefließrate [55]

5.2.4 Kerbschlagzähigkeit bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$

Zur Ermittlung der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} nach DIN EN ISO 179-1: 2000 - Bestimmung der CHARPY-Schlageigenschaften - Teil 1: Nicht instrumentierte Schlagzähigkeitsprüfung [15] werden gekerbte Prüfkörper aus entsprechend 5.2.1 formgepressten Platten mit einer Dicke von $4,0 \pm 0,2 \text{ mm}$ mit einer Breite von $10 \pm 2 \text{ mm}$ und einer Länge von $80 \pm 2 \text{ mm}$ hergestellt. Die Kerbschlagzähigkeit wird in entscheidendem Maße durch den gewählten Kerbradius und das Verfahren der Kerbeinbringung beeinflusst. Der Kerbgrundradius der Prüfkörper beträgt $0,25 \pm 0,05 \text{ mm}$ und die Kerbtiefe $2,0 \pm 0,2 \text{ mm}$.

Zehn Prüfkörper pro Formstoff werden in der Klimakammer über einen ausreichenden Zeitraum konditioniert, um die Prüftemperatur von $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ zu erreichen.

Der gekerbte Prüfkörper wird mittig so auf dem Widerlager des Pendelschlagwerks positioniert, dass sich der Kerb auf der Zugseite befindet. Der Schlag erfolgt demzufolge auf die dem Kerb gegenüber liegende Seite (siehe Abb. 38 und 39). Die CHARPY-Kerbschlagzähigkeit a_{cN} (kJ/m²) wird aus der verbrauchten Schlagarbeit W_c bezogen auf den kleinsten Ausgangsquerschnitt des Prüfkörpers am Kerbgrund, nach folgender Gleichung ermittelt [13]:

$$a_{cN} = \frac{W_c \cdot 10^3}{h \cdot b_N} \quad (Gl. 5.4)$$

W_c verbrauchte Schlagarbeit, die aufgenommen wird, um den Probekörper zu brechen (J)
 b_N Breite des Prüfkörpers unter dem Kerb (mm)
 h Dicke des Probekörpers (mm)

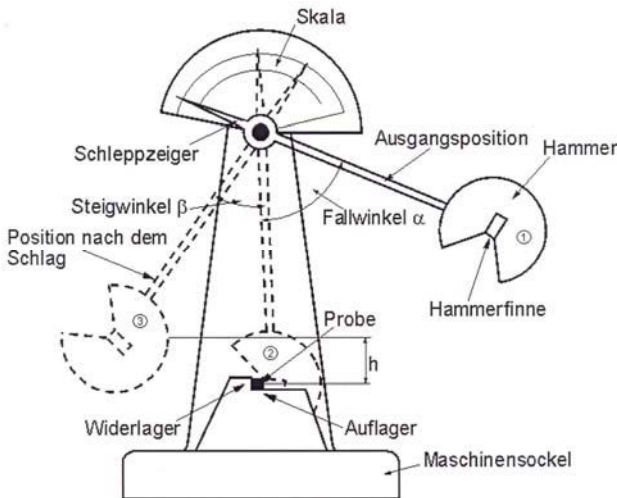


Abb. 38: Pendelschlagwerk [55]

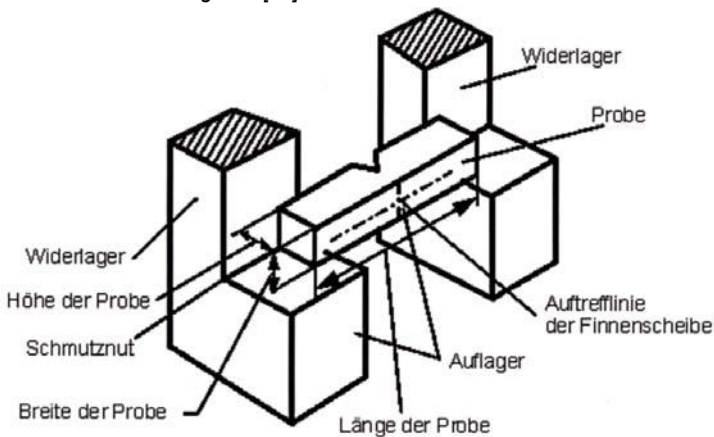


Abb. 39: Schlagbeanspruchung bei der CHARPY-Anordnung [55]

5.2.5 Spannungsrissbeständigkeit

Als Modell zur Beschreibung des Spannungsrissverhaltens hat sich die spannungsinduzierte beschleunigte Entschlafung der Molekülketten durch die Weichmacherwirkung des Riss auslösenden Mediums an der Risssspitze bewährt. Bei Belastung entstehen zunächst an der Prüfkörperoberfläche oder an der Kerbspitze Crazes. Diese Crazes dehnen sich während der Belastung in das restliche Material senkrecht zur Zugspannung aus. Crazes bestehen aus in Zugrichtung orientierten Molekülbündeln, den Fibrillen, mit dazwischen liegenden Hohlräumen. Durch diese Hohlräume diffundiert das Medium fortlaufend an die Risssspitze, wo es als Weichmacher wirkt und somit die Kettenentschlafung im mechanisch beanspruchten Craze beschleunigt. Die Beschleunigung der Kettenentschlafung wird durch eine lokale Absenkung der Glas temperatur verursacht, die eine Verringerung des Widerstandes der Moleküle gegen Gleitreibung bewirkt [9].

Mit diesem Test gemäß ISO 16770: 2004 [16] wird der Widerstand eines Werkstoffes gegen langsames Risswachstum unter dem Einfluss eines Spannungsriss auslösenden Mediums [2%ige Lösung von ethoxyliertem Nonylphenol (Handelsname: Arkopal)] bei 50 °C geprüft. Die Vorteile des Kriechversuchs an Probekörpern mit umlaufender Kerbe (FNCT) bestehen in den einfachen Probekörpern und der kurzen Prüfdauer. Der FNCT wurde zur Bewertung von Formstoffen für den Einsatz als Rohrwerkstoff hinsichtlich ihrer Spannungsrissbeständigkeit bereits mit Erfolg eingesetzt [56, 57, 58].

Die Spannungsrissbeständigkeit wird anhand von Probekörpern aus formgepressten Platten mit einer Dicke von 6,0 mm bestimmt, die gemäß 5.2.1 hergestellt werden.

Die Prüfkörper mit den Abmessungen: 90,0 mm x 6,0 mm x 6,0 mm sind mit einer umlaufenden Kerbe in der Mitte des Prüfkörpers mit einer Kerbtiefe von $1,0 \pm 0,1$ mm und einem Kerbradius von $< 10 \mu\text{m}$ herzustellen. Die Prüfkörper werden bei Raumtemperatur mit einer Rasierklinge gekerbt. Die Unversehrtheit der Kerbe ist mikroskopisch zu überprüfen.

Der gekerbte Prüfkörper wird in die Greifvorrichtungen der Hebelbelastungsmaschine (Abb. 40) gegeben, wobei ein Biegen und Verdrehen des Prüfkörpers zu vermeiden ist. Der Prüfkörper ist so anzuordnen, dass die Hälfte seiner Länge zwischen den Greifvorrichtungen frei liegt und dass sich die Kerbebene in der Mitte befindet. Der gesamte Prüfkörper, der sich in den Greifvorrichtungen befindet, ist in die Arkopallösung einzutauchen und bei 50 °C vorzulagern. Nach der Vorlagerung wird die berechnete Last allmählich auf den Hebelarm aufgebracht, wobei eine Stoßbelastung des Prüfkörpers zu vermeiden ist. Gleichzeitig ist der Zeitgeber zu aktivieren [7].

5 Probekörper pro Formstoff werden mit Spannungen knapp ober- und unterhalb von 9,0 MPa belastet. Die Spannungsüberhöhung im Kerbgrund der belasteten Probe führt zu einem zunächst langsam fortschreitenden Aufreißen. Dadurch steigt die Spannung immer stärker an, bis der Restquerschnitt schließlich mit einem duktilen Bruch versagt.

Die Zeit bis zum Versagen wird gegen die tatsächlich aufgebrachte Spannung abgebildet, und die Versagenszeit bei der Bezugsspannung wird durch Interpolation aus der Kurve bestimmt. Das Ergebnis des FNCT ist in Stunden auf zwei signifikante Stellen genau anzugeben [7].

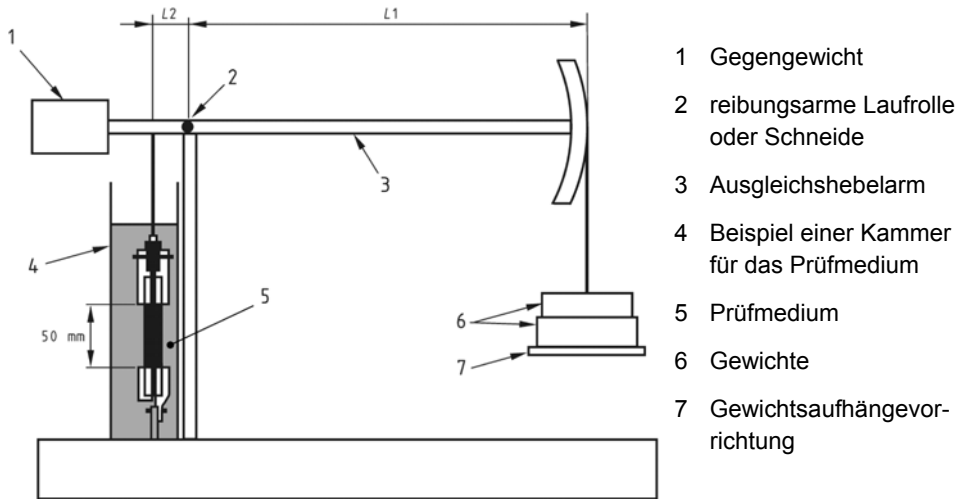


Abb. 40: Hebelbelastungsvorrichtung des FNCT [7]

Nach dem Bruch der Probekörper ist die Untersuchung der Bruchoberfläche jedes Prüfkörpers notwendig, um sicherzustellen, dass es sich um einen Sprödbbruch handelt (siehe Abb. 41).

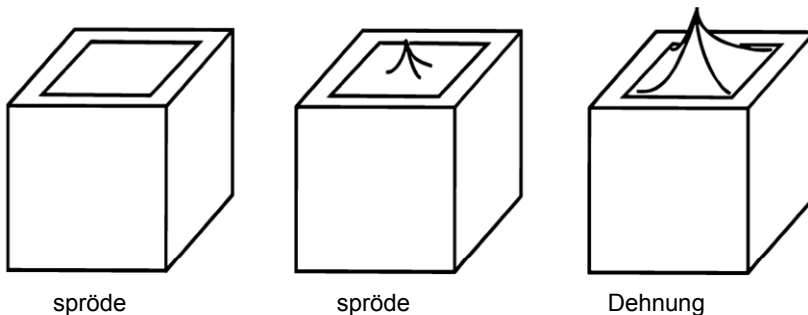


Abb. 41: Bruchoberflächen der Prüfkörper beim FNCT [7]

5.2.6 Beständigkeit gegen oxidativen Abbau

Zur Bestimmung der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau wird das Prüfverfahren C1 nach DIN EN ISO 16101:2004, Abschnitt B.4.3.2.3 [7] angewandt. Bei diesem Verfahren wird die MFR von Probekörpern aus dem Polyethylenformstoff vor und nach Einlagerung in 55%iger Salpetersäure gemessen. Die sechs für das Prüfverfahren benötigten Probekörper mit einer Oberfläche von 2500 mm² werden aus formgepressten Platten mit einer Wandstärke von 2,0 ± 0,1 mm gemäß 5.2.1 hergestellt. Drei dieser Probekörper werden in frisch hergestellter 55%iger Salpetersäure bei 40 °C 42 Tage eingelagert, wobei zu beachten ist, dass die gesamte Oberfläche der Prüfkörper in Kontakt mit der 55%igen Salpetersäure tritt. Die restlichen 3 Probekörper dienen zum Vergleich.

Spätestens 1 Stunde nach Ende der Einlagerung sind die Probekörper sorgfältig mit destilliertem Wasser zu reinigen, zu trocknen und in einem Vakuumofen zu konditionieren, um

5 Experimentelles

alle anhaftenden Produktreste zu entfernen, bis die Prüfkörpermasse auf $< 1\%$ konstant bleibt. Die MFR der in 55%iger Salpetersäure eingelagerten und der unbehandelten Prüfkörper wird nach DIN EN ISO 1133 (siehe 5.2.3) bestimmt [11]. Es ist darauf zu achten, dass die MFR der in 55%iger Salpetersäure ausgelagerten Probe innerhalb von 72 Stunden nach Ende der Einlagerung bestimmt wird.

Die Beständigkeit gegen oxidativen Abbau wird durch den Vergleich des prozentualen Anstiegs der MFR der Materialprobe nach Lagerung in 55%iger Salpetersäure mit der MFR der nicht ausgelagerten Probe ermittelt.

5.2.7 Zugeigenschaften

Zusätzlich zu den in der BAM-GGR 003 für die Bewertung der Formstoffeigenschaften herangezogenen Kennwerten wird noch untersucht, ob zum Vergleich der Formstoffe hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegen oxidativen Abbau die in 3.4.1 beschriebenen Zugeigenschaften Zugfestigkeit σ_M und Bruchdehnung ε_B geeignet sind.

Der Zugversuch gilt unter den statischen und quasistatischen Prüf- und Messverfahren als der Grundversuch der mechanischen Werkstoffprüfung. Er dient der Untersuchung des Spannungs-Dehnungsverhaltens von Polymeren bei einer quasi einachsigen Zugbeanspruchung, die stetig bis zum Bruch des Probekörpers ansteigt. Die aus den Spannungs-Dehnungsdiagrammen ableitbaren Kenngrößen entsprechen charakteristischen Punkten der Diagramme [55]:

- a) Zugfestigkeit σ_M (MPa): Maximalspannung, die der Probekörper während eines Zugversuchs trägt und
- b) Bruchdehnung ε_B (%): Dehnung bei der Bruchspannung, wenn der Bruch vor Erreichen eines Streckpunktes erfolgt

Der wichtigste Festigkeitskennwert ist die Zugfestigkeit σ_M mit einem eindeutigen, über den Querschnitt gleichmäßigen und überschaubaren Spannungszustand (siehe 3.4.1).

Die Bestimmung der Zugeigenschaften erfolgt nach DIN EN ISO 527: Bestimmung der Zugeigenschaften, Teil 1: Allgemeine Grundsätze – und Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen mit der Zugprüfeinrichtung vom Typ Zwick Z 005 (siehe Abb. 42) [59].



Abb. 42: Zugprüfeinrichtung vom Typ Zwick Z 005

Aus den flachen Bereichen der 6 l-, 20 l- und 22 l-Kanister, die

- a) nicht vorgelagert wurden,
- b) 21 Tage mit 55%iger Salpetersäure bzw. 28 Tage mit 70%iger Salpetersäure bei 40 °C vorgelagert wurden,
- c) 21 Tage mit 55%iger Salpetersäure bzw. 28 Tage mit 70%iger Salpetersäure bei 40 °C vorgelagert und anschließend in der Stapeldruckprüfung mit 55%iger (bzw. 70%iger) Salpetersäure bei 40 °C bis zum Bruch der Kanister geprüft wurden und
- d) in der Stapeldruckprüfung mit 5%iger Netzmittellösung bei 40 °C bis zum Bruch geprüft wurden,

werden Platten ausgeschnitten, aus denen mindestens 5 Probekörper mit den folgenden Abmessungen hergestellt werden:

Gesamtlänge: 110 mm,
 Breite an den Enden 12,5 mm,
 Länge des engen parallelen Teils: 25 mm und
 Breite des engen parallelen Teils: 4 mm



Es ist anzumerken, dass die Dicke der Probekörper variiert (1,4 - 1,6 mm). Diese Abweichungen sind bei der Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen.

5.3 Baumusterprüfungen

Die Dichtheitsprüfung und die hydraulische Innendruckprüfung sind nicht für den Vergleich des Leistungsniveaus der Baumuster aus den verschiedenen Polyethylenformstoffen ge-

5 Experimentelles

eignet, da die Parameter für ein Versagen eines Baumusters in diesen beiden Baumusterprüfungen komplexer im Vergleich zur Stapeldruckprüfung und zur Fallprüfung sind. So sind die Verschlussmechanismen und die Wanddickenverteilung im Bereich der Verschlüsse bei der Dichtheitsprüfung und der hydraulischen Innendruckprüfung entscheidend für das Versagen der Verpackungen, weniger die Eigenschaften der Polyethylenformstoffe.

5.3.1 Stapeldruckprüfungen

Mit jeweils drei (vier) Prüfmustern pro Baumuster werden mit den in Tab. 5 spezifizierten und nach Gleichung 5.5 berechneten Stapellasten insgesamt:

- 68 Stapeldruckprüfungen mit der Standardflüssigkeit 5%ige Netzmittellösung (Lutensol) ohne Vorlagerung,
- 33 Stapeldruckprüfungen mit der Standardflüssigkeit n-Butylacetat gesättigte Netzmittellösung (Vorlagerung: 21 Tage mit n-Butylacetat bei 40 °C),
- 42 Stapeldruckprüfungen mit der Standardflüssigkeit 55%ige Salpetersäure (Vorlagerung: 21 Tage bei 40 °C) und
- 42 Stapeldruckprüfungen mit 70%iger Salpetersäure (Vorlagerung: 28 Tage bei 40 °C)

nach DIN EN ISO 16104 [13] bis zum Versagen der Prüfmuster (Austreten der Prüfflüssigkeit) bei 40 °C durchgeführt.

Tab. 5: Stapellast der Baumuster in den Stapeldruckprüfungen

Baumuster- volumen (l)	Baumuster- masse (g)	Prüfflüssigkeit	Dichte (g/cm ³)	Stapellast (kg)
6	365	5%ige Netzmittellösung	1,6	122
6	365	n-Butylacetat gesättigte Netzmittellösung	1,4	99
6	365	55%ige Salpetersäure	1,5	101
6	365	70%ige Salpetersäure	1,5	106
20	825	5%ige Netzmittellösung	1,4	185
20	825	5%ige Netzmittellösung	1,5	200
20	825	n-Butylacetat gesättigte Netzmittellösung	1,4	216
20	825	55%ige Salpetersäure	1,5	228
20	825	70%ige Salpetersäure	1,5	228
22 (Baumuster 1)	1165	5%ige Netzmittellösung	1,5	213
22 (Baumuster 2)	1027	5%ige Netzmittellösung	1,5	223
22 (Baumuster 1)	1165	n-Butylacetat gesättigte Netzmittellösung	1,4	216
22 (Baumuster 1)	1165	55%ige Salpetersäure	1,5	228
22 (Baumuster 1)	1165	70%ige Salpetersäure	1,5	228
22 (Baumuster 2)	1027	55%ige Salpetersäure	1,5	228
22 (Baumuster 2)	1027	70%ige Salpetersäure	1,5	228

Die Sondervorrichtung für diese Prüfungen besteht aus zwei Rahmenwerken, von denen der obere Rahmen vertikal frei beweglich ist und eine minimale Reibung zum unteren Rahmen aufweist. Für jede Prüfung muss der obere Rahmen so belastet werden, dass seine Gesamtmasse der berechneten Stapellast entspricht (Abb. 43).



Die Stapellast (siehe Tab. 5) wird wie folgt berechnet:

$$M_1 = (H/h - 1) (C \cdot d \cdot n + m) \quad (\text{Gl. 5.5})$$

M_1 Stapellast (kg),

H Stapelhöhe: 3000 mm;

h die Gesamthöhe des Prüfmusters (mm);

C Wasservolumen (l), das erforderlich ist, um 98 % des Überlaufvolumens zu erreichen;

d relative Dichte des zu befördernden Stoffes,

m Masse des leeren Prüfmusters (einschließlich seiner Verschlüsse) in kg und

n Zahl der Prüfmuster

Abb. 43: Geführter Stapeldruckversuch mit 22 l-Kanistern

5.3.2 Fallprüfungen bei -18 °C

Die insgesamt 495 Fallprüfungen werden nach DIN EN ISO 16104 [13] bei -18 °C zur Bestimmung der Grenzfallhöhe durchgeführt. Die Grenzfallhöhe ist die Höhe, bis zu der die Prüfmuster in den Fallprüfungen bei -18 °C nicht leck schlagen.

Die Prüfmuster (15 pro Polyethylenformstoff) werden mit 55%iger Salpetersäure 21 Tage bzw. bei zwei Baumustern (22 l-Kanister) 42 Tage und mit 70%iger Salpetersäure 28 Tage bei 40 °C vorgelagert. Aufgrund der begrenzten Anzahl von 6 l-Kanistern konnten diese Kanister nicht in 70%iger Salpetersäure bei 40 °C über einen Zeitraum von 28 Tagen vorgelagert werden. Zum Vergleich werden Prüfmuster Fallprüfungen unterzogen, die nicht vorgelagert worden sind.

Die Prüfmuster werden mit Glykol gefüllt und bei -18 °C konditioniert. Es ist zu überprüfen, dass das Gewicht der mit dem Kältemittel gefüllten Behälter gleich ist. Die Zeit, die zwischen der Entnahme der Prüfmuster aus dem Kühlschrank bis zur Durchführung der Prüfung verstreicht, darf 5 min nicht überschreiten. Die Prüfmuster werden mit Hilfe der Prüfeinrichtung (Abb. 44 und 45) auf einen starren und ebenen Aufprallboden frei fallengelassen.

Um den schwächsten Punkt einer Verpackung zu finden, sind Vorversuche durchzuführen. Die geometrische Form und Gestaltung der Verpackungen beeinflusst die zu berücksichtigenden Aufprallausrichtungen. Der schwächste Punkt der 6 l-Kanister ist der Behälterboden. Bei den 20 l-Kanistern stellt die breite Seitenwand den schwächsten Punkt dar und bei den beiden Baumustern der 22 l-Kanister die Behälterbodenecke.

5 Experimentelles

Zur Ermittlung der Grenzfallhöhe wird die Fallhöhe in bestimmten Intervallen, von einer Ausgangsfallhöhe ausgehend, gesteigert bzw. vermindert.



Abb. 44: Fallprüfeinrichtung mit 22 l-Kanister in Haltevorrichtung



Abb. 45: Fallprüfeinrichtung mit Kühlschrank

5.4 Kompressionsprüfungen

Die Kompressionsprüfungen werden nach DIN EN ISO 12048: 2001 - Versandfertige Packstücke - Kompressions- und Stapeldruckprüfung [60] unter Verwendung der Kompressionsprüfmaschine Instron durchgeführt, um die unterschiedlichen Steifigkeiten der Prüfmuster mit und ohne 21-tägige Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C nachzuweisen.

Die Kompressions-Prüfeinrichtung (Abb. 46) ist ein motorbetriebenes Druckplattensystem, das in der Lage ist, eine Last anzubringen, die durch eine gleichmäßige Bewegung einer der Platten bei einer relativen Geschwindigkeit von 10 mm/min entsteht.

Jeweils fünf Stück der nicht vorgelagerten und der vorgelagerten Prüfmuster werden mit Wasser gefüllt und einzeln zwischen die Druckplatten der Kompressionsprüfeinrichtung gelegt. Um die Ergebnisse vergleichen zu können, sollten die Gewichte der mit Wasser gefüllten Prüfkörper gleich sein. Das Prüfmuster wird zentral auf die untere Druckplatte der Prüfeinrichtung gestellt, so dass die Kompressionslast auf die ganze Fläche des Prüfmusters wirkt. Anschließend wird eine Last bis zum Versagen des Prüfmusters aufgebracht. Die Druckkraft (kN) und die Druckverformung (mm) werden aufgezeichnet.



Abb. 46: Kompressionsprüfmaschine Instron

5.5 Fourier-Transformation-IR-Spektroskopie (FTIR)

Die Bestimmung der Eindringtiefe der 55%igen und 70%igen Salpetersäure in die Formstoffe sowie die Bestimmung der Extinktion charakteristischer IR-Banden, die bei der Einwirkung der Salpetersäure auf die Formstoffe entstehen, mit Fourier-Transformation-IR-Spektroskopie (FTIR) als Untersuchungsmethode zum Vergleich der Formstoffe hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegen oxidativen Abbau werden untersucht.

Die Fourier-Transformation-Technik ist eine entscheidende Weiterentwicklung der IR-Spektroskopie und wird zur Analytik und zur Strukturaufklärung von Polymeren eingesetzt [61]. Es war nicht von Anfang an vorgesehen, diese Untersuchungsmethode zum Vergleich der PE-HD-Formstoffe hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegenüber 55%iger und 70%iger Salpetersäure einzusetzen. Zur Klärung der Ursachen der Unterschiede im Vergleich der mit Formstoffprüfkörpern ermittelten Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox-Werte) mit den bei der Stapeldruckprüfung der Baumuster mit 55%iger Salpetersäure erzielten Versagenszeiten wurde die Infrarotmikroskopie eingesetzt. Bereits Tisinger und Carraher haben darauf hingewiesen, dass die morphologischen Veränderungen von PE-HD durch die Einwirkung von Salpetersäure sehr gut mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen werden können [62]. Das Fortschreiten der Polymeroxidation kann mit bildgebender Infrarotmikroskopie sehr gut verfolgt werden.

Zur Messung des IR-Absorptionsspektrums wird ein Fourier-IR-Spektrometer eingesetzt, welches ein digitalisiertes Interferogramm erzeugt, das direkt in ein IR-Spektrum umgewandelt wird. Mit Hilfe eines Strahlteilers wird die von der Strahlungsquelle erzeugte IR-Strahlung in zwei Teilstrahlen gespalten, nach Reflexion an einem feststehenden und einem beweglichen Spiegel wieder überlagert und nach Durchstrahlung der Probe auf einen IR-Detektor fokussiert. Durch die Bewegung des Spiegels wird ein variabler Gangunterschied der beiden Teilstrahlen erzeugt. Das zeitgleich am Detektor abgenommene und

5 Experimentelles

abgespeicherte Signal wird als Interferogramm bezeichnet. Nach Anwendung der Fourier-Transformation entsteht hieraus das Intensitätsspektrum. Die Position des beweglichen Spiegels wird mit Hilfe einer internen HeNe-Laser-Referenz kontinuierlich bestimmt. Daraus resultiert die sehr hohe Wellenzahlgenauigkeit von FT-IR-Spektrometern (siehe Abb. 47) [61].

Bei dieser Methode werden Mikrotomschnitte aus der Wand der nicht und der mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure bei 40 °C vorgelagerten Kanister von 150 µm Dicke angefertigt und mit der Infrarot-Imagingtechnik im Transmissionsmodus analysiert. Zur Auswertung wird aus den Datensätzen die Intensität einer interessierenden Wellenzahl oder eines Wellenzahlbereiches über die Fläche abgebildet. Die Abnahme der Intensität einer Wellenzahl bzw. die Zunahme der Intensität einer anderen Wellenzahl, die auf Zersetzungsprodukte zurückzuführen ist, kann zur quantitativen Bestimmung der Schädigung des Polymerwerkstoffes eingesetzt werden [63 - 67].

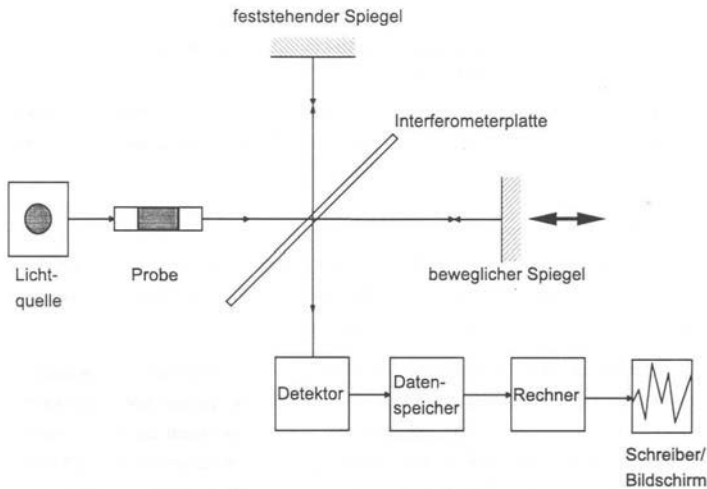


Abb. 47: Aufbau eines FT-IR-Spektrometers [61]

Polyethylen enthält in seiner aus Methylengruppen (-CH₂-) gebildeten Grundstruktur aus der Herstellung entstandene Unregelmäßigkeiten in Form von Doppelbindungen der Art R-CH=CH₂ oder R-CH=CH-R, die je nach Polymertyp zwischen 0,1 und 1,5 C=C-Bindungen auf je 1000 Kohlenstoffatome betragen [68]. Neben diesen Doppelbindungen enthält Polyethylen neben aldehydischen ketonische Carbonylgruppen, die im infraroten Bereich von 5,8 µm (1720 cm⁻¹) absorbieren. Die Größe der entstehenden Carbonylbande ist ein Maß für die Oxidation des Polymeren und kann quantitativ durch Bestimmung der CO-Zahl nach DIN 53 383, Teil 2 ermittelt werden [69]. Diese CO-Zahl ist maßgebend für die Menge des von Polyethylen chemisch gebundenen Sauerstoffs.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Polyethylen entstehen Dicarboxylsäuren mit der charakteristischen Carboxylgruppe -COOH durch Aufbrechen der Ketten [70]. Die Analyse der IR-Banden bei 1710 cm⁻¹ (-COOH), 1650 cm⁻¹ (-ONO₂) und 1550 cm⁻¹ (-NO₂) kann zu einer quantitativen Bestimmung von Carboxyl- und Nitrogruppen in Abhängigkeit von der Zersetzungszeit des Polyethylens durch die Salpetersäure herangezogen werden [71, 72,

73]. Gemäß Melbys Untersuchungen entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure mit einer Konzentration > 95 % auf Polyethylen bei Temperaturen von 55 - 60 °C bzw. 90 - 100 °C ein Gemisch von $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$, $\text{O}_2\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$ und $\text{O}_2\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{NO}_2$. Das Verhältnis von Carboxylgruppen zu Nitrogruppen ist bei einer 50%igen Nitrierung 4:1; der Anteil von $\text{O}_2\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$ und $\text{O}_2\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{NO}_2$ beträgt nur ein Viertel von $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$ [74].

Zur Bewertung der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau der Polyethylenformstoffe werden die folgenden Parameter untersucht:

- a) die Eindringtiefe der Salpetersäure in die Formstoffe und
- b) die Eignung der IR-Banden bei 1710 cm^{-1} ($-\text{COOH}$), 1650 cm^{-1} ($-\text{ONO}_2$) und 1550 cm^{-1} ($-\text{NO}_2$) unter diesen Bedingungen zum Vergleich der Formstoffe.

6 Ergebnisse

6.1 Materialkennwerte

6.1.1 Dichte

Die entsprechend Kap. 5.2.2 nach DIN EN ISO 1183-1 [12] vom Granulat und von Abschnitten aus formgepressten Platten der Polyethylenformstoffe mit Gl. 5.2 bestimmten Messwerte der Dichte (Mittelwerte aus drei Messungen) sind in der Tab. 6 und die detaillierten Messwerte in der Tab. 1 im Anhang I aufgeführt.

Tab. 6: Dichte

Formstoff	A	B	C	D	E	F
Dichte – Granulat (g/cm ³)	0,945	0,947	0,946	0,950	0,950	0,949
Dichte – Platte (g/cm ³)	0,951	0,952	0,945	0,950	0,950	0,952

6.1.2 Schmelze-Massefließrate

Die nach DIN EN ISO 1133 [11] vom Granulat und von Abschnitten aus formgepressten Platten der Polyethylenformstoffe entsprechend Kap. 5.2.3 bestimmten Schmelze-Massefließraten (MFR) sind der Tab. 7 (Mittelwerte aus 10 Messungen) und die detaillierten Messwerte der Tab. 2 im Anhang I zu entnehmen.

Tab. 7: Schmelze-Massefließrate (MFR)

Formstoff	A	B	C	D	E	F
MFR - Granulat (g/10 min)	1,8	1,3	5,1	6,7	6,2	5,2
MFR - Platte (g/10 min)	1,8	1,3	5,2	6,9	6,1	5,3

6.1.3 Kerbschlagzähigkeit

Die entsprechend Kap. 5.2.4 nach DIN EN ISO 179-1 [15] mit Prüfkörpern aus formgepressten Platten der Polyethylenformstoffe bestimmten Messwerte der Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C (Mittelwerte aus 10 Messungen) sind in Tab. 8 und die detaillierten Messergebnisse in Tab. 3 im Anhang I aufgeführt.

Tab. 8: Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C

Formstoff	A	B	C	D	E	F
Kerbschlagzähigkeit bei – 30 °C (kJ/m ²)	69,7	96,4	28,0	30,3	27,4	58,9

6.1.4 Spannungsrisssbeständigkeit

Die nach ISO 16770 [16] mit dem FNCT (vgl. Kap. 5.2.5) mit Prüfkörpern aus formgepressten Platten der Polyethylenformstoffe ermittelten Werte der Spannungsrisssbeständigkeit sind der Tab. 9 und die detaillierten Messergebnisse der Tab. 4 im Anhang I zu entnehmen.

Tab. 9: Spannungsrisssbeständigkeit

Formstoff	A	B	C	D	E	F
berechnete Standzeit bei 9 MPa Belastung in 2 % Arkopal (h)	5,9	11,6	42,2	33,3	23,2	13,8

6.1.5 Beständigkeit gegen oxidativen Abbau

Die mit dem prozentualen Anstieg der MFR nach 42-tägiger Auslagerung der Prüfkörper in 55%iger Salpetersäure bei 40 °C nach DIN EN ISO 16101 [7] entsprechend Kap. 5.2.6 mit dem Prüfverfahren C1 bestimmten Werte der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox_1 -Wert) der Polyethylenformstoffe (Mittelwert aus 10 Messungen) sind der Tab. 10 und die detaillierten Messergebnisse der Tab. 5 im Anhang I zu entnehmen. Ein hoher Anstieg der MFR ist ein Indiz für eine schlechte Beständigkeit gegen oxidativen Abbau.

Tab. 10: Beständigkeit gegen oxidativen Abbau

Formstoff	A	B	C	D	E	F
Ox_1 (%)	267	179	169	154	153	181

6.1.6 Vergleich der Materialkennwerte verschiedener Prüfstellen

Die Kennwerte anderer Chargen der Formstoffe A, C und F, die zur Fertigung der 20 l-Kanister eingesetzt wurden, sind in der Prüfstelle: TÜV Industrieservice GmbH, Verpackung und Gefahrgut in Halle bestimmt worden. In Tab. 11 werden diese Materialkennwerte (2) mit den in der BAM ermittelten Werten (1) verglichen.

Tab. 11: Vergleich der Materialkennwerte unterschiedlicher Chargen

Formstoff	Dichte (g/cm ³)		MFR (g/10 min)		a_{cN} bei -30 °C (kJ/m ²)		FNCT (h)		Ox (%)	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
A	0,945	0,954	1,8	2,45	69,7	46,6	5,9	5,8	267	119
C	0,946	0,947	5,1	6,36	28,0	7,3	42,2	64,7	169	128
F	0,949	0,955	5,2	6,25	58,9	23,4	13,8	12,2	181	138

Der Vergleich zeigt, wie erwartet, Unterschiede in den Materialkennwerten, bedingt durch die verschiedenen Chargen der Formstoffe und die Bestimmung an zwei verschiedenen Prüfinstituten. So sind die Unterschiede bei der Kerbschlagzähigkeit und bei der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau in den Prüfverfahren begründet. Die Kerbschlagzähigkeit wird in entscheidendem Maße durch den gewählten Kerbradius und das Verfahren der Kerbeinbringung mittels einer Rasierklinge oder durch Fräsen beeinflusst. Die beim TÜV ermittelten Werte der Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C sind deutlich niedriger als die in der BAM ermittelten Werte. Die Relationen beim Vergleich dieser Werte unterscheiden sich jedoch nicht. Der Vergleich der Materialkennwerte bestätigt die Forderung in der BAM-GGR 003 zur Bestimmung der Kennwerte für den Vergleich der Formstoffe an einem Prüfinstitut.

Für den Vergleich der Materialkennwerte der Formstoffe mit den Versagensgrenzen der Baumusterprüfungen werden nur die in der BAM ermittelten Kennwerte herangezogen.

6.2 Materialkennwerte von Kanisterwandausschnitten

6.2.1 Schmelze-Massefließrate und oxidativer Abbau

Zum Vergleich mit den in Kap. 6.1.5 ermittelten Werten der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox_1) wurden die Ox-Werte von Wandausschnitten der 6 l-, 20 l- und 22 l-Kanister nach 21 Tagen (42 Tagen) Vorlagerung und nach der Stapeldruckprüfung mit 55%iger

6 Ergebnisse

Salpetersäure bei 40 °C durch den Anstieg der MFR im Vergleich zur MFR ohne Vorlagerung bestimmt. Je höher der prozentuale Anstieg des MFR ist, umso niedriger ist die Beständigkeit gegen oxidativen Abbau. Diese von Kanisterwandausschnitten bestimmten Werte fallen deutlich niedriger aus im Vergleich zu den mit Prüfkörpern aus der gepressten Platte nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C bestimmten Werten, da die Salpetersäure nur einseitig in die Formstoffe eindringt und die realistische Schädigung widerspiegelt.

Der stärkere oxidativ schädigende Einfluss der 70%igen Salpetersäure wurde durch die Bestimmung der Ox-Werte von Wandausschnitten der Kanister nach 28-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure untersucht.

Die in den Tab. 12 - 19 aufgeführten Ox-Werte sind wie folgt definiert:

- Ox₂ = berechnet aus dem Anstieg der MFR nach 21-tägiger Vorlagerung der Kanister mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C im Vergleich zur MFR ohne Vorlagerung
- Ox₃ = berechnet aus dem Anstieg der MFR nach 42-tägiger Vorlagerung der Kanister mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C im Vergleich zur MFR ohne Vorlagerung
- Ox₄ = berechnet aus dem Anstieg der MFR nach 21-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung bis zum Versagen der Kanister mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C im Vergleich zur MFR ohne Vorlagerung und Stapeldruckprüfung
- Ox₅ = berechnet aus dem Anstieg der MFR nach 28-tägiger Vorlagerung der Kanister mit 70%iger Salpetersäure bei 40 °C im Vergleich zur MFR ohne Vorlagerung
- Ox₆ = berechnet aus dem Anstieg der MFR nach 28-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung bis zum Versagen der Kanister mit 70%iger Salpetersäure bei 40 °C im Vergleich zur MFR ohne Vorlagerung und Stapeldruckprüfung.

6 I-Kanister

Durch den in der Tab. 12 geführten Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau der Formstoffe kann der Formstoff mit der höchsten und der geringsten Beständigkeit gegen oxidativen Abbau identifiziert werden, denn ein niedriger Ox-Wert bedeutet eine hohe Beständigkeit gegen oxidativen Abbau.

Tab. 12: MFR und Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) von Wandausschnitten der 6 I-Kanister nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	MFR (g/10 min) 0 d	MFR (g/10 min) Vorlagerung 21 d	Ox ₂ (%)	MFR (g/10 min) 21 d Vorlagerung und Stapeldruckprüfung	Ox ₄ (%)
A	2,3	2,4	104	3,5	152
B	2,2	2,8	127	6,0	273
C	5,3	6,2	117	11,0	208
D	5,8	8,0	138	14,5	250
E	6,7	7,1	106	12,1	181
F	5,4	5,9	109	11,4	211

Dieser durch den Anstieg der MFR von Proben aus der Kanisterwand ermittelte realistische Ox_2 -Wert in Höhe von z.B. 104 % für den Formstoff A zur Charakterisierung der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau zeigt eindeutig, dass eine Vorlagerungszeit der Kanister mit der 55%igen Salpetersäure von 21 Tagen nicht ausreicht, um die Formstoffe oxidativ zu schädigen.

Die stärker oxidativ schädigende Wirkung der 70%igen Salpetersäure zeigt der höhere Anstieg der MFR der Proben aus der Kanisterwand bei allen Formstoffen (siehe Tab. 13). Beim Vergleich der Ox_5 -Werte der Formstoffe A und B hat sich die Bewertung der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau in Tab. 12 umgekehrt. Formstoff A zeigt mit einem Ox_6 -Wert von 344 % eine niedrigere Beständigkeit im Vergleich zum Formstoff B mit einem Ox_6 -Wert von 282 %.

Tab. 13: MFR und Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) von Wandausschnitten aus 6 l-Kanistern nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure

Formstoff	MFR (g/10 min) 0 d	MFR (g/10 min) 28 d Vorlagerung und Stapeldruckprüfung		Ox_6 (%)
A	2,3	7,9		344
B	2,2	6,2		282
C	5,3	12,5		236
D	5,8	13,3		229
E	6,7	12,6		188
F	5,4	12,1		224

20 l-Kanister

Der Vergleich der Ox_2 -Werte, berechnet aus dem Anstieg der MFR nach 21 Tagen Vorlagerung der Kanister mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C zeigt in Analogie zu den 6 l-Kanistern, dass diese Vorlagerungszeit nicht für eine oxidative Schädigung der Formstoffe ausreicht. Für Formstoff A wurde kein Anstieg der MFR und für die Formstoffe C und F wurde nur ein Anstieg von 21 % gemessen (siehe Tab. 14).

Die stärker oxidativ schädigende Wirkung der 70%igen Salpetersäure zeigt sich auch bei diesem Baumuster in dem höheren Anstieg der MFR der Proben aus der Kanisterwand nach 28-tägiger Vorlagerung (Ox_5 -Wert) und nach anschließender Stapeldruckprüfung (Ox_6 -Wert) mit 70%iger Salpetersäure bei 40 °C (siehe Tab. 15).

Tab. 14: MFR und Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) von Wandausschnitten aus 20 l-Kanistern nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	MFR (g/10 min) 0 d	MFR (g/10 min) Vorlagerung 21 d	Ox_2 (%)	MFR (g/10 min) 21 d Vorlagerung und Stapeldruck- prüfung		Ox_4 (%)	
				K 1	K 2	K 1	K 2
A	2,1	2,1	100	3,6	2,7	171	129
C	5,7	6,9	121	11,2	13,9	197	244
F	5,7	6,9	121	11,8	12,7	207	223

6 Ergebnisse

Tab. 15: MFR und Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) von Wandausschnitten aus 20 I-Kanistern nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure

Formstoff	MFR (g/10 min) 0 d	MFR (g/10 min) Vorlagerung 28 d	Ox ₅ (%)	MFR (g/10 min) 28 d Vorlagerung und Stapeldruckprüfung	Ox ₆ (%)
A	2,1	2,9	138	3,1	148
C	5,7	13,1	230	16,6	291
F	5,7	10,9	191	12,5	219

22 I-Kanister (Baumuster 1)

Die Formstoffe E und F können durch den Anstieg der MFR von Proben aus der Kanisterwand nach 42-tägiger Vorlagerung der 22 I-Kanister dieses Baumusters mit 55%iger Salpetersäure (Ox₃-Werte) sehr gut hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegen oxidativen Abbau bewertet werden. Nach 42-tägiger Vorlagerung mit der 55%igen Salpetersäure steigt die MFR der Kanisterprobe aus dem Formstoff E nur um ca. 3 % an, die des Formstoffes F dagegen um 18 % (siehe Ox₂-Werte in Tab. 16). Die Erhöhung der Vorlagerungszeit auf 42 Tage bewirkt bei den Formstoffen mit niedrigerer Beständigkeit gegen oxidativen Abbau eine erkennbare oxidative Schädigung.

Tab. 16: MFR und Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) von Wandausschnitten aus 22 I-Kanistern (Baumuster 1) nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	MFR (g/10 min) 0 d	MFR (g/10 min) Vorlagerung 42 d	Ox ₃ (%)	MFR (g/10 min) 21 d Vorlagerung + Stapeldruckprüfung		Ox ₄ (%)	
				K 1	K 2	K 1	K 2
E	6,9	7,1	103	10,0	10,5	145	152
F	6,1	7,2	118	10,6	10,5	174	172

Die stärker schädigende 70%ige Salpetersäure zeigt sich in dem Anstieg der MFR der Kanisterprobe aus dem Formstoff E um 15 % und der MFR der Kanisterprobe aus dem Formstoff F um 51 % nach 28-tägiger Vorlagerung bei 40 °C (siehe Ox₅-Werte in Tab. 17). Die in den Tabellen 16 und 17 aufgeführten Ox-Werte zeigen, dass der Formstoff F eine niedrigere Beständigkeit gegenüber oxidativem Abbau als der Formstoff E besitzt.

Tab. 17: MFR und Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) von Wandausschnitten aus 22 I-Kanistern (Baumuster 1) nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure

Formstoff	MFR (g/10 min) 0 d	MFR (g/10 min) Vorlagerung 28 d	Ox ₅ (%)	MFR (g/10 min) 28 d Vorlagerung + Stapeldruckprüfung		Ox ₆ (%)	
				K 1	K 2	K 1	K 2
E	6,9	7,9	115	12,1	11,5	175	166
F	6,1	9,2	151	13,3	11,7	218	192

Die Stapeldruckprüfungen führen in allen Fällen zu einem verstärkten oxidativen Abbau und somit zu höheren Ox-Werten (vgl. Ox₄- und Ox₆-Werte).

22 l-Kanister (Baumuster 2)

Die in Tab. 18 aufgeführten Ox₂-Werte, berechnet aus dem Anstieg der MFR nach 21-tägiger Vorlagerung der Kanister aus den Formstoffen B, D und E mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C zeigen, dass der Formstoff B mit 150 % die geringste Beständigkeit und der Formstoff E mit 109 % die größte Beständigkeit gegen oxidativen Abbau. Die Ox₃-Werte (42 Tage Vorlagerung) und die Ox₄-Werte (21 Tage Vorlagerung und Stapeldruckprüfung) bestätigen diese Aussage.

Tab. 18: MFR und Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) von Wandausschnitten aus 22 l-Kanistern (Baumuster 2) nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

F.	MFR (g/10 min) 0 d	MFR (g/10 min) Vorl. 21 d	Ox ₂ (%)	MFR (g/10 min) Vorl. 42 d	Ox ₃ (%)	MFR (g/10 min) Vorl. und Stapeldruck		Ox ₄ (%)	
						K 1	K 2	K 1	K 2
B	1,0	1,5	150	1,6	160	3,9	4,5	390	450
D	7,1	8,6	121	8,9	125	16,9	26,5	238	373
E	6,4	7,0	109	7,8	122	12,5	13,2	195	206

Die in Tab. 19 aufgeführten Ox₅-Werte, berechnet aus dem Anstieg der MFR nach 28-tägiger Vorlagerung der Kanister aus den Formstoffen B, D und E mit der stärker schädigenden 70%igen Salpetersäure bei 40 °C bestätigen, dass der Formstoff B mit 180 % die geringste Beständigkeit und der Formstoff E mit 153 % die größte Beständigkeit gegen oxidativen Abbau aufweist. Die nach 28-tägiger Vorlagerung und anschließender Stapeldruckprüfung bestimmten Ox₆-Werte bestätigen diese Aussage.

Tab. 19: MFR und Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) von Wandausschnitten aus 22 l-Kanistern (Baumuster 2) nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure

Formst.	MFR (g/10 min) 0 d	MFR (g/10 min) Vorlagerung 28 d	Ox ₅ (%)	MFR (g/10 min) 28 d Vorlagerung und Stapeldruckprüfung		Ox ₆ (%)	
				K 1	K 2	K 1	K 2
B	1,0	1,8	180	4,8	5,6	480	560
D	7,1	11,8	166	17,3	20,3	244	286
E	6,4	9,8	153	26,4	19,6	373	306

6.2.2 Zugeigenschaften

Die Bestimmung der Zugeigenschaften (vgl. Kapl 5.2.7) erfolgte mit 5 Probekörpern pro Formstoff aus Kanisterwandausschnitten nach DIN EN ISO 527 [59]. Die Kontaktzeit ist die Einwirkungsdauer der Salpetersäure auf die Formstoffe während der Vorlagerung und im Stapeldruckversuch bis zum Versagen (siehe Tabellen 20 – 27).

6.2.2.1 Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

6 I-Kanister

Die Zugfestigkeit σ_M und die Bruchdehnung ϵ_B nehmen nach der 21-tägigen Vorlagerung der 6 I-Kanister bei 40 °C mit 55%iger Salpetersäure bei den Formstoffen A, B und F zu, während sie bei den Formstoffen C, D und E abnehmen (siehe Tab. 20).

Tab. 20: Zugfestigkeit σ_M und Bruchdehnung ϵ_B der Probekörper aus 6 I-Kanistern nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	$\Delta\sigma_M$ (%)		$\Delta\epsilon_B$ (%)		Kontaktzeit (d)
	Vorlage- rung 21 d	Vorlagerung und Stapel- druckprüfung	Vorlage- rung 21 d	Vorlagerung und Stapel- druckprüfung	
A	+4	-6	+3	-7	80
B	+17	-13	+2	-15	47
C	-12	-11	-11	-8	70
D	-7	-14	-5	-6	69
E	-6	-4	-3	-5	55
F	+6	-11	+1	-6	49

Diese Zunahme der Zugfestigkeit ist auf eine Zunahme des Kristallisationsgrades durch die Einwirkung der Salpetersäure zurückzuführen (siehe Kap. 3.1.3). Eine weitere Erklärung für diesen Effekt ist in der Entstehung von Rissen im Inneren des Formstoffs zu sehen, denn zwischen dem säuregesättigten und säurefreien Formstoff bildet sich ein Eigenspannungszustand aus (siehe Kapitel 2.1). Dieser bewirkt auch eine Erhöhung der Zugfestigkeit. Erst bei längerer einseitiger Einwirkung der 55%igen Salpetersäure auf die Formstoffe bis zum Versagen der Kanister in der Stapeldruckprüfung (siehe Tab. 20) ist bei allen Formstoffen eine prozentuale Abnahme der Kennwerte aufgrund des oxidativen Abbaues zu verzeichnen. Für den Formstoff B mit der geringsten Beständigkeit gegen oxidativen Abbau wurde mit 15 % die größte Abnahme der Bruchdehnung ϵ_B nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung gemessen. Die detaillierten Messergebnisse sind der Tab. 6 im Anhang I zu entnehmen.

20 I-Kanister

Die Zugfestigkeit σ_M und die Bruchdehnung ϵ_B nehmen nach 21-tägiger Vorlagerung der 20 I-Kanister mit 55%iger Salpetersäure beim Formstoff A ab, während sie bei den beiden anderen Formstoffen infolge Zunahme des Vernetzungsgrades durch fortschreitende Kristallisation zunehmen (siehe Tab. 21). Der Formstoff A zeigt bei diesem Baumuster nach der Vorlagerung mit der Säure ein im Vergleich zu den 6 I-Kanistern unterschiedliches Verhalten. Dieses abweichende Verhalten kann in den Verarbeitungsbedingungen beim Blasformprozess (siehe Kapitel 4.4) der 20 I-Kanister begründet sein. Beim Formstoff F mit der niedrigsten Beständigkeit gegen oxidativen Abbau nehmen die Zugfestigkeit σ_M und die Bruchdehnung ϵ_B nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung (Kontaktzeit: 69 Tage) ab. Die detaillierten Messergebnisse sind der Tab. 7 im Anhang I zu entnehmen.

Tab. 21: Zugfestigkeit σ_M und Bruchdehnung ϵ_B der Probekörper aus 20 l-Kanistern nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	$\Delta\sigma_M$ (%)		$\Delta\epsilon_B$ (%)		Kontaktzeit (d)
	Vorlage- rung 21 d	Vorlagerung und Stapeldruck- prüfung	Vorlage- rung 21 d	Vorlagerung und Stapeldruck- prüfung	
A	-5	-2	-2	+15	155
C	+28	+28	+18	+25	164
F	+16	-5	+16	-6	69

22 l-Kanister (Baumuster 1)

In Tab. 22 ist die Reduzierung der Zugfestigkeit σ_M der Probekörper aus den Formstoffen E und F nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung bis zum Versagen mit der 55%igen Salpetersäure deutlich zu erkennen.

Tab. 22: Zugfestigkeit σ_M und Bruchdehnung ϵ_B der Probekörper aus 22 l-Kanistern (Baumuster 1) nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	$\Delta\sigma_M$ (%)		$\Delta\epsilon_B$ (%)		Kontaktzeit (d)
	Vorlage- rung 42 d	Vorlagerung 21 d und Stapeldruck- prüfung	Vorlage- rung 42 d	Vorlagerung 21 d und Stapeldruck- prüfung	
E	-7	-20	-8	-21	121
F	-3	-13	0	-1	63

Die Abnahme der Zugfestigkeit des Formstoffes F ist aufgrund der Zunahme des Kristallisationsgrades geringfügiger als die des Formstoffes E. Die Bruchdehnung ϵ_B nimmt dagegen nur beim Formstoff E ab. Die detaillierten Messergebnisse sind der Tab. 8 im Anhang I zu entnehmen.

22 l-Kanister (Baumuster 2)

Die Messungen der Zugeigenschaften nach 21-tägiger und 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure in Tab. 23 zeigen, dass mit der Dauer der Vorlagerung die Zugeigenschaften abnehmen. Eine Ausnahme bildet der Formstoff B, dessen Werte der Zugeigenschaften nach der 42-tägigen Vorlagerung infolge Nachkristallisation durch die Einwirkung der Salpetersäure steigen, aber durch die 97-tägige Kontaktzeit mit der Säure während der Vorlagerung und der Stapeldruckprüfung abnehmen. Die detaillierten Messergebnisse sind der Tab. 9 im Anhang I zu entnehmen.

Die Werte der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung des Formstoffs D zeigen bei diesem Baumuster eindeutig, dass die Einwirkungszeit von 21 Tagen durch die 55%ige Salpetersäure zu kurz ist, um den Formstoff erkennbar oxidativ zu schädigen. Die beiden Kennwerte steigen um 1 bzw. 2 % an, bevor sie nach der 42-tägigen Vorlagerung um 2 % abnehmen.

6 Ergebnisse

Tab. 23: Zugfestigkeit σ_M und Bruchdehnung ϵ_B der Probekörper aus 22 l-Kanistern (Baumuster 2) nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	$\Delta\sigma_M$ (%)			$\Delta\epsilon_B$ (%)			Kontaktzeit (d)
	Vorl. 21 d	Vorl. 42 d	21 d Vorl. und Stapel- druckprüfung	Vorl. 21 d	Vorl. 42 d	21 d Vorl. und Stapel- druckprüfung	
B	-3	9	-9	-2	0	-4	97
D	1	-2	-1	2	-2	7	101
E	-1	-1	-4	-4	-1	3	82

6.2.2.2 Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure

6 l-Kanister

Die stärker oxidierende Wirkung der 70%igen Salpetersäure schlägt sich mit zwei Ausnahmen in einer Reduzierung der Zugeigenschaften nieder (siehe Tab. 24). Zu den Ausnahmen zählen die Formstoffe B und F mit einer niedrigeren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau in Höhe von 179 % und 181 % (vgl. Tab. 10 in Kap. 6.1.5). Beim Formstoff B erhöht sich durch Nachkristallisation die Zugfestigkeit um ca. 11 % nach einer Kontaktzeit von 49 Tagen mit der 70%igen Salpetersäure, während die Bruchdehnung um ca. 3 % sinkt. Beim Formstoff F steigen die Zugeigenschaften aufgrund der Zunahme des Kristallisationsgrades nach einer Kontaktzeit von 86 Tagen mit der Säure an. Das langsame Eindringen der 70%igen Salpetersäure in den Formstoff A wird durch die sehr geringe Abnahme der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung nach 54 Tagen Kontaktzeit (Vorlagerung und Stapeldruckprüfung) mit der Säure bestätigt.

Tab. 24: Zugfestigkeit σ_M und Bruchdehnung ϵ_B der Probekörper aus 6 l-Kanistern nach 28-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure

Formstoff	$\Delta\sigma_M$ (%)	$\Delta\epsilon_B$ (%)	Kontaktzeit (d)
A	+1	-4	54
B	+11	-3	49
C	-17	-10	82
D	-25	-9	88
E	-7	-8	60
F	+20	7	86

20 l-Kanister

Die 28-tägige Vorlagerung der 20 l-Kanister mit 70%iger Salpetersäure bei 40 °C führte bei den Probekörpern aus den Formstoffen A und F zu einer Abnahme der Zugfestigkeit σ_M , die nach der Stapeldruckprüfung mit der 70%igen Salpetersäure bis zum Versagen wieder in eine Zunahme der Messwerte der Zugeigenschaften infolge Nachkristallisation umschlägt. Der Formstoff F mit einer niedrigeren Beständigkeit gegenüber oxidativem Abbau von 181 % (siehe Tab. 10 in Kapitel 6.1.5) weist auch die größten Veränderungen in Form der Zunahme der Zugfestigkeit auf (siehe Tab. 25). Die detaillierten Messergebnisse sind der Tab. 11 im Anhang I zu entnehmen.

Tab. 25: Zugfestigkeit σ_M und Bruchdehnung ϵ_B der Probekörper aus 20 I-Kanistern nach 28-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure

Formstoff	$\Delta\sigma_M$ (%)		$\Delta\epsilon_B$ (%)		Kontaktzeit (d)
	Vorlagerung 28 d	Vorlagerung und Stapeldruckprüfung	Vorlagerung 28 d	Vorlagerung und Stapeldruckprüfung	
A	-6	+2	-6	+1	43
C	+1	+3	+9	+1	56
F	-5	+31	+15	+16	36

22 I-Kanister (Baumuster 1)

Nach 28-tägiger Vorlagerung der 22 I-Kanister mit 70%iger Salpetersäure nehmen die Messwerte der Zugeigenschaften, insbesondere die Zugfestigkeit der Probekörper aus Wandausschnitten dieses Baumusters aus den Formstoffen E und F ab, wobei die Abnahme beim Formstoff F größer ist (siehe Tab. 26). Dieser Formstoff hat mit 181 % auch eine niedrigere Beständigkeit gegen oxidativen Abbau im Vergleich zum Formstoff E mit einem Ox-Wert von 153 % (siehe Tab. 10 in Kap. 6.1.5). Die detaillierten Messergebnisse sind der Tab. 12 im Anhang I zu entnehmen.

Tab. 26: Zugfestigkeit σ_M und Bruchdehnung ϵ_B der Probekörper aus 22 I-Kanistern (Baumuster 1) nach 28-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure

Formstoff	$\Delta\sigma_M$ (%)		$\Delta\epsilon_B$ (%)		Kontaktzeit (d)
	Vorlagerung 28 d	Vorlagerung und Stapeldruckprüfung	Vorlagerung 28 d	Vorlagerung und Stapeldruckprüfung	
E	-13	-14	-11	-8	70
F	-25	-19	-15	-6	61

22 I-Kanister (Baumuster 2)

In Analogie zum Baumuster 1 nehmen nach 28-tägiger Vorlagerung der 22 I-Kanister aus den Formstoffen B, D und E mit 70%iger Salpetersäure Zugfestigkeit und Bruchdehnung der Probekörper aus den Formstoffen B, D und E ab (siehe Tab. 27).

Die Zugfestigkeit des Formstoffes B verringert sich um 14 % bzw. die Bruchdehnung um 5 %, während die Abnahme der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung für den Formstoff E mit der höheren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau nur 1 % beträgt. Bei diesem Baumuster zeigt sich deutlich die höhere Beständigkeit gegen oxidativen Abbau der Formstoffe D und E im Vergleich zum Formstoff B in Form der Veränderung der Zugeigenschaften.

6 Ergebnisse

Tab. 27: Zugfestigkeit σ_M und Bruchdehnung ϵ_B der Probekörper aus 22 l-Kanistern (Baumuster 2) nach 28-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure

Formst.	$\Delta\sigma_M$ (%)		$\Delta\epsilon_B$ (%)		Kontaktzeit (d)
	Vorlagerung 28 d	Vorlagerung und Stapeldruckprüfung	Vorlagerung 28 d	Vorlagerung und Stapeldruckprüfung	
B	-14	-48	-5	-8	38
D	-2	-37	2	4	52
E	-1	-45	-1	-3	52

Zusammenfassend kann die Aussage getroffen werden, dass als Folge der bevorzugten Diffusion von Salpetersäure in die amorphen Bereiche des Polyethylens sich die mechanischen Eigenschaften verändern. Die kristallinen Lamellen werden aufgrund der dort dichter gepackten Molekülketten nur wenig angegriffen. Nach erfolgter Formteilherstellung kann die Kristallisation fortschreiten. Dieser Prozess wird bei einigen Baumustern durch die 21-tägige Säureeinwirkung noch begünstigt und führt noch zu einer Erhöhung der Zugfestigkeit und Bruchdehnung. Die Aussagen von Tisinger und Carraher hinsichtlich der Abnahme von Zugfestigkeit und Bruchdehnung mit zunehmender Einwirkzeit der Säure wurden bestätigt; die Formstoffe werden spröde [62]. Die zur Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften von Polyethylen führenden Reaktionen laufen mit geringerer Geschwindigkeit ab als die Säureabsorption. Die Aussage von Grellmann und Seidler [55], dass die Bruchdehnung aufgrund hoher statistischer Streuungen nicht immer physikalisch und technisch verwertbare Kennwerte liefert, wurde durch die Messungen bestätigt.

6.3 Baumusterprüfungen

6.3.1 Stapeldruckprüfungen

Die Stapeldruckprüfungen erfolgten nach DIN EN ISO 16 104 [13], wie in Kap. 5.3.1 dargestellt, mit drei (vier) Prüfmustern pro Baumuster bei 40 °C.

6.3.1.1 Netzmittellösung

6 l-Kanister

Das typische Schadensbild der Stapeldruckprüfung mit Spannungsriß auslösender Netzmittellösung ist ein Mantelriß (siehe Abb. 48). Die in Abb. 12 in Kap. 3.1.4 dargestellte Schädigung wird durch die Prüfungen bestätigt.

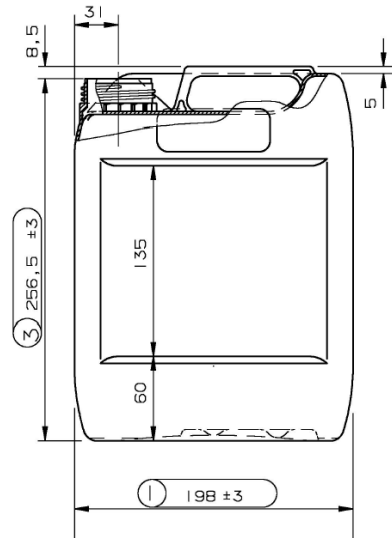


Abb. 48: Schadensbild eines 6 l-Kanisters nach der Stapeldruckprüfung mit 5%iger Netzmittellösung

Die Versagenszeiten der 6 l-Kanister aus den Formstoffen A bis F unterscheiden sich deutlich und spiegeln das Leistungsniveau der Formstoffe hinsichtlich ihrer Spannungsrisssbeständigkeit wider. Wie in Tab. 28 dargestellt, haben die Kanister aus dem Formstoff C bei einer Stapellast von 122 kg (Dichte 1,6 kg/l) mit durchschnittlich 147 Tagen die weitaus beste Spannungsrisssbeständigkeit, während die Kanister aus dem Formstoff A mit durchschnittlich 11 Tagen die niedrigste Spannungsrisssbeständigkeit aufweisen.

Tab. 28: Versagenszeiten der 6 l-Kanister in der Stapeldruckprüfung mit 5%iger Netzmittellösung

Formstoff	\bar{X}	Versagenszeiten (d)			
		1. Versuch	2. Versuch	3. Versuch	4. Versuch
C	147	141	153	145	148
D	86	51	110	89	94
E	54	55	51	57	54
B	20	25	10	16	28
F	14	12	19	13	13
A	11	11	13	11	8

20 l-Kanister

Die Schädigung erfolgte auch bei diesem Baumuster größtenteils in Form von Mantelrissen, einem typischen Schadensbild in der Stapeldruckprüfung mit Netzmittellösung (siehe Abb. 49).

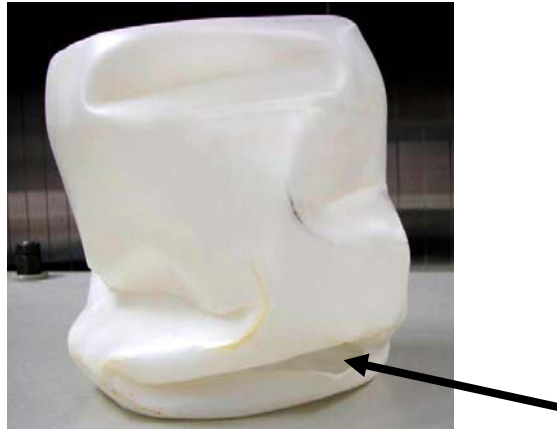


Abb. 49: Schadensbild eines 20 l-Kanisters nach der Stapeldruckprüfung mit 5%iger Netzmittellösung
Die Versagenszeiten der 20 l-Kanister aus den Formstoffen A, C und F unterscheiden sich deutlich in der Stapeldruckprüfung [Stapellast: 200 kg (a); Dichte: 1,5 kg/l]. Die Baumuster aus dem Formstoff C haben mit durchschnittlich 227 Tagen die weitaus größte Spannungsrisssbeständigkeit, während die Baumuster aus dem Formstoff A bereits nach 11 Tagen versagen. Die Versagenszeiten der Kanister führen bei einer Stapellast von 185 kg [Dichte: 1,4 kg/l (b)] zu der gleichen Bewertung der Formstoffe hinsichtlich ihrer Spannungsrisssbeständigkeit (siehe Tab. 29).

Tab. 29: Versagenszeiten der 20 l-Kanister in der Stapeldruckprüfung mit 5%iger Netzmittellösung

Formstoff	Versagenszeiten (d)									
	\bar{X}		1. Versuch		2. Versuch		3. Versuch		4. Versuch	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
C	227	206	240	195	226	198	232	215	210	205
F	31	23	29	25	38	23	28	22	30	23
A	11	8	11	7	10	8	12	9	11	9

22 l-Kanister (Baumuster 1)

Die Kanister aus dem Formstoff E mit der besseren Spannungsrisssbeständigkeit (siehe Tab. 9 in Kap. 6.1.4) erfüllen bei einer Stapellast von 213 kg (Dichte von 1,5 kg/l) die in den internationalen Gefahrgutvorschriften [2] geforderte Standzeit von durchschnittlich 28 Tagen in den Stapeldruckversuchen ohne Leckage, die Kanister aus dem Formstoff F dagegen nicht (siehe Tab. 30).

Tab. 30: Versagenszeiten der 22 l-Kanister (Baumuster 1) in der Stapeldruckprüfung mit 5%iger Netzmittellösung

Formstoff	Versagenszeiten (d)				
	\bar{X}	1. Versuch	2. Versuch	3. Versuch	4. Versuch
E	37	39	28	43	38
F	18	18	17	17	19

Das für eine Stapeldruckprüfung mit Spannungsriss auslösender Netzmittellösung typische Schadensbild in Form eines Mantelrisses (siehe auch Abb. 12 in Kap. 3.1.4) ist auch bei den 22 l-Kanistern zu beobachten (siehe Abb. 50). Infolge einer Benetzung und Diffusion durch die Netzmittellösung, hauptsächlich in den amorphen Bereichen des Polyethylens, kommt es zu einer Quellung. Diese wiederum bewirkt zum einen eine Verminderung der kohäsiven Oberflächenspannung zwischen den Sphärolithen und zum anderen ist durch die mechanische Belastung eine Aufweichung des Polyethylens zu beobachten. Die Quellung erleichtert die Entflechtung der Moleküle im Polyethylen, wodurch die Beweglichkeit der Moleküle in den amorphen Anteilen vergrößert und ein plastisches Fließen erzeugt wird. Das Risswachstum wird drastisch beschleunigt.

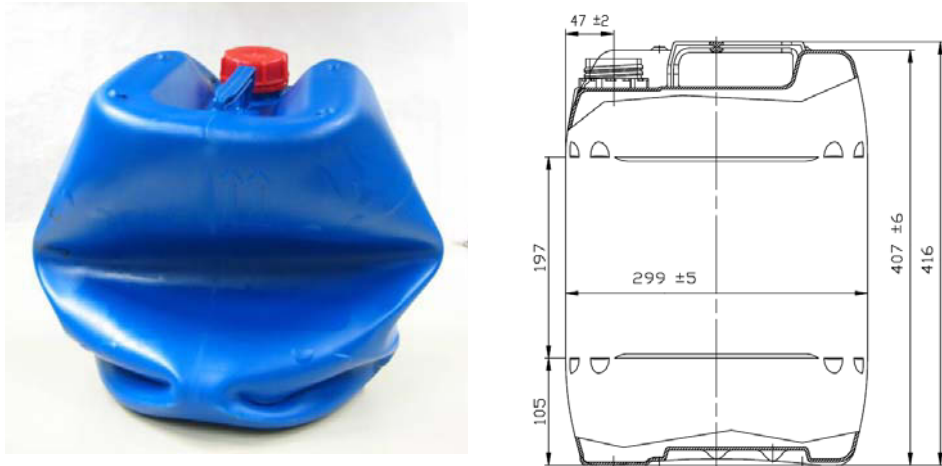


Abb. 50: Schadensbild eines 22 l-Kanisters (Baumuster 1) nach der Stapeldruckprüfung mit 5%iger Netzmittellösung

22 l-Kanister (Baumuster 2)

Die Versagenszeiten der 22 l-Kanister dieser Bauart aus den Formstoffen D und E in der Stapeldruckprüfung mit 5%iger Netzmittellösung bei einer Stapellast von 223 kg (Dichte: 1,5 kg/l) unterscheiden sich mit durchschnittlich 225 Tagen bzw. 184 Tagen sehr von den Versagenszeiten der Kanister aus dem Formstoff B, die mit 18 Tagen die in den internationalen Gefahrgutvorschriften [2 - 6] geforderte Standzeit von 28 Tagen nicht erfüllen (siehe Tab. 31).

Tab. 31: Versagenszeiten der 22 l-Kanister (Baumuster 2) in der Stapeldruckprüfung mit 5%iger Netzmittellösung

Formstoff	\bar{X}	Versagenszeiten (d)			
		1. Versuch	2. Versuch	3. Versuch	4. Versuch
D	225	201	228	211	250
E	184	168	174	203	194
B	18	18	18	19	18

6.3.1.2 n-Butylacetat gesättigte Netzmittellösung

6 I-Kanister

Das Schadensbild dieser Bauart in den Stapeldruckprüfungen mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung bei einer Stapellast von 99 kg (Dichte: 1,5 kg/l) besteht größtenteils in einer Schädigung des Bodens, insbesondere in einem Bodenriss im Eckbereich (BRE). Weitere Schäden sind an der Dichtung (DI) und in Form von Rissen an der Bodennaht (BRN) zu beobachten. Das Leistungsspektrum der Kanister aus den verschiedenen Formstoffen hinsichtlich der Spannungsrisssbeständigkeit und der Beständigkeit gegen Quellung durch die Einwirkung von n-Butylacetat ist breit gefächert. Die Kanister aus dem Formstoff D haben mit durchschnittlich 272 Tagen die höchsten Versagenszeiten, gefolgt von den Kanistern aus dem Formstoff C mit durchschnittlich 167 Tagen. Nur die Kanister aus dem Formstoff A erfüllen die in den internationalen Gefahrgutvorschriften [2 – 6] geforderte Standzeit von 28 Tagen nicht (siehe Tab. 32).

Tab. 32: Versagenszeiten der 6 I-Kanister in der Stapeldruckprüfung mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung

Formstoff	\bar{X}	Versagenszeiten (d)					
		1. Versuch		2. Versuch		3. Versuch	
D	272	383	DI	266	DI	218	BRE
C	167	205	BRE	149	BRN	147	BRN
E	69	36	BRE	48	BRE	124	BRE
F	57	62	BRE	52	BRE	57	BRE
B	38	34	BRE	32	BRE	49	BRE
A	20	14	BRE	24	BRE	22	BRE

20 I-Kanister

Das in Abb. 51 dargestellte Schadensbild dieser Bauart in den Stapeldruckprüfungen mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung bei einer Stapellast von 216 kg (Dichte 1,4 kg/l) besteht in einem Mantelriss (MR) mit Ausnahme der zwei Kanister mit Dichtungsschäden (DI).

Die Kanister dieses Baumusters zeigen bei dieser Baumusterprüfung das gleiche Leistungsvermögen hinsichtlich Spannungsrisss- und Quellungsbeständigkeit der Formstoffe im Vergleich zu den 6 I-Kanistern.

Die Kanister aus dem Formstoff C haben mit durchschnittlich 153 Tagen die höchsten Versagenszeiten, gefolgt von den Kanistern aus dem Formstoff F mit einer um 102 Tage reduzierten durchschnittlichen Versagenszeit. Die Kanister aus dem Formstoff A erfüllen mit durchschnittlich 14 Tagen die in den internationalen Gefahrgutvorschriften [2 - 6] geforderte Standzeit von 28 Tagen nicht (siehe Tab. 33).



Abb. 51: Schadensbild eines 20 l-Kanisters nach der Stapeldruckprüfung mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung

Tab. 33: Versagenszeiten der 20 l-Kanister in der Stapeldruckprüfung mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung

Formstoff	\bar{X}	Versagenszeiten (d)					
		1. Versuch		2. Versuch		3. Versuch	
C	153	117	MR	262	DI	81	DI
F	51	63	MR	34	MR	56	MR
A	14	19	MR	8	MR	15	MR

22 l-Kanister (Baumuster 1)

Die Schädigung dieses Baumusters zeigt sich in den Stapeldruckprüfungen mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung bei einer Stapellast von 216 kg vorwiegend in Form von Bodenrissen an der Naht (BRN) und Mantelrissen (MR), aber auch in Form eines Risses im Bereich der unteren Ecke des Bodens (UBE).

Die Kanister aus dem Formstoff E besitzen bei diesem Baumuster mit durchschnittlich 63 Tagen eine höhere Versagenszeit im Vergleich zu den Kanistern aus dem Formstoff F mit einer durchschnittlichen Versagenszeit von 43 Tagen (siehe Tab. 34).

Tab. 34: Versagenszeiten der 22 l-Kanister (Baumuster 1) in der Stapeldruckprüfung mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung

Formstoff	\bar{X}	Versagenszeiten (d)					
		1. Versuch		2. Versuch		3. Versuch	
E	63	51	UBE	47	MRE	92	BRN
F	43	54	MR	42	MR	34	BRN

6.3.1.3 55%ige Salpetersäure

6 l-Kanister

Die Schädigung der 6 l-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure erfolgte größtenteils in Form eines Mantelrisses (MR) und einer Verfärbung (siehe Abb. 52). Die Oberfläche des Polyethylens wird weich und unangenehmer Geruch entweicht, der auf die Bildung niederer Fettsäuren bei der Oxidation des Polyethylens zurückzuführen ist.

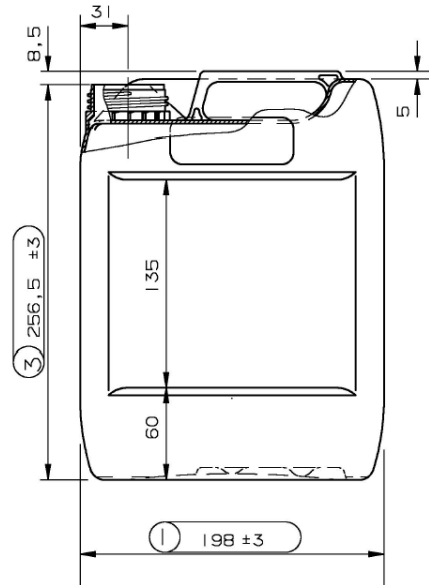


Abb. 52: Schadensbild eines 6 l-Kanisters nach der Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

Salpetersäure diffundiert bevorzugt in die amorphen Bereiche des Polyethylens. Die kristallinen Lamellen werden aufgrund der dort dichter gepackten Molekülketten nur wenig angegriffen. Der Säureangriff ist zunächst mit einer Gewichtszunahme infolge Säureaufnahme verbunden, an die sich aufgrund von Auslaugungsvorgängen der entstehenden Reaktionsprodukte eine Gewichtsabnahme anschließt. Zum Unterschied von der Spannungsrissbildung bei Einwirkung oberflächenaktiver Stoffe ist die Rissbildung des Polyethylens nicht abhängig von einer Änderung seines Molekulargewichts. Die Beständigkeit gegen Spannungsrisskorrosion bei Einwirkung von Salpetersäure steigt mit zunehmendem Orientierungsgrad des Polymerwerkstoffes [10].

Die Kanister aus den Formstoffen A und C stehen mit durchschnittlich 55 Tagen am längsten unter Stapeldruck ohne Leckage, während die Versagenszeit der Kanister aus dem Formstoff B mit einer niedrigen Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (vergleiche Tab. 10 in Kap. 6.1.5) mit durchschnittlich 26 Tagen deutlich niedriger ausfällt (siehe Tab. 35).

Tab. 35: Versagenszeiten der 6 l-Kanister in der Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	\bar{X}	Versagenszeiten (d)					
		1. Versuch		2. Versuch		3. Versuch	
A	55	47	VH	59	BN	59	MR
C	55	70	MR	49	MR	46	MR
D	43	55	BR-E	48	MR	27	OBR
E	33	34	MR	34	MR	30	MR
F	30	28	MR	24	MR	38	MR
B	26	28	DI	25	MR	26	BN

20 I-Kanister

Die mit dem prozentualen Anstieg der MFR bestimmte hohe Beständigkeit gegen oxidativen Abbau des Formstoffes C von 169 % im Vergleich zum Formstoff F von 181 % (siehe Tab. 10 in Kap. 6.1.5) wird durch die langen Standzeiten der Kanister aus dem Formstoff C in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure mit durchschnittlich 130 Tagen bestätigt. Die Kanister aus dem Formstoff F haben mit durchschnittlich 48 Tagen eine um 82 Tage verkürzte Versagenszeit (siehe Tab. 36).

Tab. 36: Versagenszeiten der 20 I-Kanister in der Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	\bar{X}	Versagenszeiten (d)					
		1. Versuch		2. Versuch		3. Versuch	
C	130	143	MR	117	VS	13	DI
A	94	81	MR	134	MRE	67	VS
F	48	7	DI	41	MR	55	MR

Die Versagenszeiten von 7 und 13 Tagen können nicht als relevant bewertet werden, da die 20 I-Kanister vorzeitig durch Dichtungsschaden (DI) undicht wurden.

22 I-Kanister (Baumuster 1)

Die mit dem prozentualen Anstieg der MFR bestimmte höhere Beständigkeit gegen oxidativen Abbau des Formstoffes E im Vergleich zum Formstoff F (siehe Tab. 10 in Kapitel 6.1.5) zeigt sich in der längeren durchschnittlichen Versagenszeit von 110 d in den Stapeldruckprüfungen der 22 I-Kanister aus dem Formstoff E mit 55%iger Salpetersäure. Die Kanister aus dem Formstoff F haben eine um 73 d kürzere Versagenszeit von durchschnittlich 37 d (siehe Tab. 37).

Tab. 37: Versagenszeiten der 22 I-Kanister (Baumuster 1) in der Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	\bar{X}	Versagenszeiten (d)					
		1. Versuch		2. Versuch		3. Versuch	
E	110	100	VS	91	OBR	139	MR
F	37	43	OBE	25	OBE	42	OBR

22 I-Kanister (Baumuster 2)

Die Formstoffe D und E besitzen von den sechs in die Untersuchungen einbezogenen Formstoffen mit 154 % und 153 % die beste Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (siehe Tab. 10 in Kap. 6.1.5), die sich auch in den längeren Versagenszeiten der Kanister aus diesen Formstoffen widerspiegelt (siehe Tab. 38). Der in der Praxis als IBC-Formstoff eingesetzte Formstoff D besitzt eine höhere Steifigkeit im Vergleich zum Formstoff E, einem Kanisterwerkstoff. Diese höhere Steifigkeit erklärt auch die längeren Versagenszeiten dieser Bauart aus dem Formstoff D in den Stapeldruckprüfungen mit einer Stapellast von 228 kg (Dichte: 1,5 kg/l).

6 Ergebnisse

Tab. 38: Versagenszeiten der 22 l-Kanister (Baumuster 2) in der Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	\bar{X}	Versagenszeiten (d)					
		1. Versuch		2. Versuch		3. Versuch	
B	51	36	BN	76	MR	45	MR
D	103	108	MR	80	MR	120	MR
E	71	61	MR	61	VH	90	MR

6.3.1.4 70%ige Salpetersäure

6 l-Kanister

Der mit zunehmender Konzentration der Salpetersäure beschleunigte oxidative Abbau der Formstoffe wird durch die 28-tägige Vorlagerung und die Stapeldruckprüfungen (Stapellast: 106 kg; Dichte: 1,5 kg/l) mit 70%iger Salpetersäure bei 40 °C bestätigt. Während die 6 l-Kanister aus dem Formstoff A in den Stapeldruckprüfungen mit der 55%igen Salpetersäure eine durchschnittliche Versagenszeit von 55 Tagen haben, sinkt diese bei Einsatz der 70%igen Salpetersäure auf 26 Tage. Die Kanister aus dem Formstoff C zeigen mit einer Versagenszeit von durchschnittlich 58 Tagen die größte Beständigkeit in den Stapeldruckversuchen, während die Kanister aus dem Formstoff B mit einer Versagenszeit von durchschnittlich 22 Tagen entsprechend der niedrigeren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (siehe Tab. 10 in Kap. 6.1.5) das „Schlusslicht“ bilden (siehe Tab. 39).

Tab. 39: Versagenszeiten der 6 l-Kanister in der Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure

Formstoff	\bar{X}	Versagenszeiten (d)					
		1. Versuch		2. Versuch		3. Versuch	
C	58	41	DI	54	MR	78	MRE
D	37	60	OBE	30	BR	21	BR
E	34	28	DI	42	BR	32	BR
F	30	27	OBR	35	BR	29	BR
A	26	26	BR	25	BR	28	UBE
B	22	21	BR	28	BR	18	MR

20 l-Kanister

Das Schadensbild der 20 l-Kanister in den Stapeldruckprüfungen (228 kg Stapellast) mit 70%iger Salpetersäure besteht in einem Mantelriss (siehe Abb. 53).

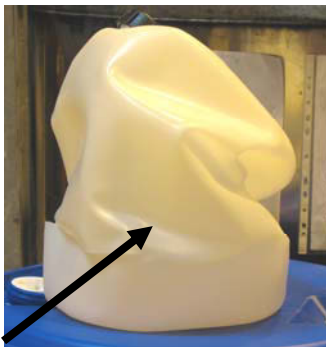


Abb. 53: Schadensbild eines 20 l-Kanisters nach der Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure

Die Kanister dieses Baumusters aus dem Formstoff C besitzen in Analogie zu den 6 I-Kanistern in der Stapeldruckprüfung (228 kg Stapellast) mit der 70%igen Salpetersäure mit einer Versagenszeit von durchschnittlich 31 Tagen die höhere Beständigkeit gegen oxidativen Abbau, während die Kanister aus dem Formstoff F mit einer Versagenszeit von durchschnittlich 9 Tagen ein niedriges Leistungsniveau unter oxidativen Bedingungen haben (siehe Tab. 40).

Tab. 40: Versagenszeiten der 20 I-Kanister in der Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure

Formstoff	\bar{X}	Versagenszeiten (d)		
		1. Versuch	2. Versuch	3. Versuch
C	31	41	28	23
A	18	15	15	23
F	9	6	8	13

Bei diesen Versuchen zeigt sich in Analogie zu den 6 I-Kanistern die gegenüber Formstoff C niedrigere Beständigkeit des Formstoffes A (Ox-Wert: 267 %) gegen oxidativen Abbau (siehe Tab. 10 in Kap. 6.1.5), die sich bei den Stapeldruckversuchen mit der 55%igen Salpetersäure nicht in den Versagenszeiten widerspiegelt hat.

22 I-Kanister (Baumuster 1)

Die Schädigung dieses Baumusters in den Stapeldruckprüfungen (Stapellast: 228 kg; Dichte: 1,5 kg/l) mit 70%iger Salpetersäure erfolgt größtenteils durch Risse im Bereich des Bodens (OBR und OBE).

Die mit dem prozentualen Anstieg der MFR bestimmte höhere Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (siehe Tab. 10 in Kap. 6.1.5) des Formstoffes E gegenüber der des Formstoffes F spiegelt sich auch in den Versagenszeiten in der Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure wider. Die Unterschiede sind jedoch relativ gering. Die Kanister aus dem Formstoff E versagen nach durchschnittlich 41 Tagen, die aus dem Formstoff F nach durchschnittlich 37 Tagen (siehe Tab. 41).

Tab. 41: Versagenszeiten der 22 I-Kanister (Baumuster 1) in der Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure

Formstoff	\bar{X}	Versagenszeiten (d)					
		1. Versuch		2. Versuch		3. Versuch	
E	41	34	OBR	42	OBR	48	BN
F	37	33	OBR	60	MR	20	OBE

22 I-Kanister (Baumuster 2)

Die stärker oxidierend wirkende 70%ige Salpetersäure bewirkt auch bei diesem Baumuster eine Reduzierung der Versagenszeiten in den Stapeldruckprüfungen mit einer Stapellast von 228 kg (siehe Tab. 42).

Tab. 42: Versagenszeiten der 22 I-Kanister (Baumuster 2) in der Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure

Formstoff	\bar{X}	Versagenszeiten (d)					
		1. Versuch		2. Versuch		3. Versuch	
B	17	19	MR	19	ORE	13	ORE
D	20	24	MR	13	ORE	23	ORE
E	30	41	MR	24	MR	25	MR

6 Ergebnisse

Die Kanister aus dem Formstoff E mit der höchsten Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (vergleiche Tab. 10 in Kap. 6.1.5) stehen mit durchschnittlich 24 Tagen auch am längsten unter einem Stapeldruck von 228 kg. Im Vergleich dazu stehen die Kanister aus dem Formstoff B mit einer niedrigen Beständigkeit gegen oxidativen Abbau unter diesen Bedingungen nur durchschnittlich 10 Tagen ohne Leckage im Stapeldruckversuch.

6.3.2 Fallprüfungen

Die Fallprüfungen bei -18°C erfolgten, wie in Kap. 5.3.2 beschrieben, nach DIN EN ISO 16 104 [13] ohne Vorlagerung und mit Vorlagerung mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure.

6.3.2.1 ohne Vorlagerung in Salpetersäure

20 l-Kanister

Die Leckage der 20 l-Kanister mit einem Gewicht von 800 g erfolgte beim senkrechten Fall auf die Seitenwand der Kanister durch Aufreißen der Seitenwand, bedingt durch die geringere Wandstärke dieser Kanister im Vergleich zu den anderen Bauarten. Die Grenzfallhöhen der nicht vorgelagerten Kanister unterscheiden sich nur geringfügig. Während die Kanister aus den Formstoffen A und C mit Grenzfallhöhen von 2,30 m bzw. 1,80 m das in den internationalen Gefahrgutvorschriften [2 – 6] geforderte Leistungsniveau von 1,80 m bestehen, erreichen die Kanister aus dem Formstoff F dieses Niveau nicht (siehe Tab. 1 im Anhang III).

22 l-Kanister (Baumuster 1)

Beim senkrechten Fall auf die Behälterbodenecke sind die 22 l-Kanister dieses Baumusters hauptsächlich durch Risse im Behälterboden, ausgehend von der eingedrückten Ecke, geschädigt worden (siehe Abb. 54)



Abb. 54: Schadensbild eines 22 l-Kanisters (Baumuster 1) nach der Fallprüfung ohne Vorlagerung

Im Vergleich zu den 20 l-Kanistern liegen die Grenzfallhöhen der nicht vorgelagerten 22 l-Kanister dieses Baumusters mit 9,60 m für die Kanister aus dem Formstoff E und mit 8,40 m für Kanister aus dem Formstoff F entsprechend des Einsatzgewichtes von 1100 g in höheren Bereichen (siehe Tab. 2 im Anhang III).

22 l-Kanister (Baumuster 2)

Beim senkrechten Fall auf die diagonale Bodenkante besteht das Schadensbild dieser 22 l-Kanister in einem Riss an der oberen vertikalen Schweißnaht.

Die Grenzfallhöhe der nicht vorgelagerten 22 l-Kanister dieses Baumusters aus dem Fasswerkstoff B liegt mit 8,00 m weit über der Grenzfallhöhe (4,30 m) der Kanister aus dem IBC-Werkstoff D und dem Kanisterwerkstoff E (siehe Tab. 3 im Anhang III).

6.3.2.2 Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

6 l-Kanister

Beim senkrechten Fall auf den Behälterboden sind die 6 l-Kanister durch vertikale Risse in den Behälterseitenwänden geschädigt worden (siehe Abb. 55).



Abb. 55: Schadensbild eines 6 l-Kanisters nach Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure und Fallprüfung

Die in den Fallprüfungen ermittelten Grenzfallhöhen liegen weit über der in den internationalen Gefahrgutvorschriften geforderten Grenzfallhöhe von 1,80 m. Für die Kanister aus den Formstoffen A, C, D, E und F wurden Grenzfallhöhen von 8 bis 9 m ermittelt, wobei die Kanister aus dem Formstoff A mit einer Grenzfallhöhe von 9 m die Spitzenreiter sind. Die 21-tägige Konditionierung mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C wirkt sich nur bei den Kanistern aus dem Formstoff B mit einer Grenzfallhöhe von 5 m aus (siehe Tab. 4 im Anhang III).

20 l-Kanister

Erfahrungen aus der Prüfpraxis haben gezeigt, dass Salpetersäure bevorzugt die Schweißnähte angreift. Dieses Schadensbild wird in den Fallprüfungen mit den vorgelagerten 20 l-Kanistern bestätigt (siehe Abb. 56).



Abb. 56: Schadensbild eines 20 l-Kanisters nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure und Fallprüfung

6 Ergebnisse

Bei diesem Baumuster bewirkt die 21-tägige Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure keine Reduzierung der Grenzfallhöhe der Kanister aus den Formstoffen A, C und F in den Fallprüfungen. Die Grenzfallhöhe der Kanister aus dem Formstoff A beträgt unverändert 2,30 m. Für die Kanister aus den Formstoffen C und F werden noch um 10 cm bzw. 20 cm erhöhte Grenzfallhöhen durch die Nachvernetzung infolge Säureeinwirkung ermittelt (siehe Tab. 5 im Anhang III und Tab. 43).

Tab. 43: Vergleich der Grenzfallhöhen der 20 l-Kanister mit und ohne Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	Grenzfallhöhe (m)	
	Vorlagerung	
	0 d	21 d
A	2,30	2,30
C	1,80	1,90
F	1,70	1,90

22 l-Kanister (Baumuster 1)

Da die 21-tägige Vorlagerung mit der 55%igen Salpetersäure bei den 20 l-Kanistern keine Reduzierung bzw. noch eine geringfügige Erhöhung der Grenzfallhöhe in den Fallprüfungen bewirkte, wurde die Vorlagerungsdauer der 22 l-Kanister des Baumusters 1 auf 42 Tage erhöht.

Das Schadensbild der 22 l-Kanister dieses Baumusters besteht in einem Bodenriss beim senkrechten Fall auf die diagonale Bodenkante (siehe Abb. 57).

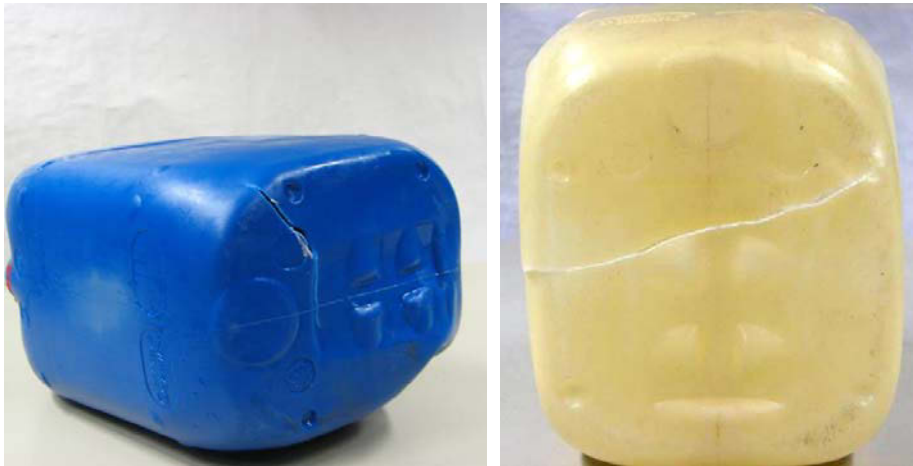


Abb. 57: Schadensbilder der 22 l-Kanister (Baumuster 1) aus dem Formstoff E (links) und dem Formstoff F (rechts) nach Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure und Fallprüfung

Die Verdopplung der Vorlagerungszeit mit der Säure bewirkt bei den Kanistern aus dem Formstoff E keine Reduzierung der Grenzfallhöhe, während bei den Kanistern aus dem Formstoff F die Grenzfallhöhe von 8,40 m auf 7,30 m sinkt. Der Formstoff F besitzt mit 181 % eine niedrigere Beständigkeit gegen oxidativen Abbau im Vergleich zu dem Formstoff E, für den ein Ox-Wert von 153 % (siehe Tab. 10 in Kap. 6.1.5) ermittelt wurde (siehe

Tab. 6 im Anhang III und Tab. 44).

Tab. 44: Vergleich der Grenzfallhöhen der 22 l-Kanister (Baumuster 1) mit und ohne Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	Grenzfallhöhe (m)	
	Vorlagerung	
	0 d	42 d
E	9,60	9,60
F	8,40	7,30

22 l-Kanister (Baumuster 2)

Die Schädigung erfolgte durch Aufreißen der Schweißnaht und Risse auf der oberen Fläche und der Seitenfläche (Formstoff B) der Kanister (siehe Abb. 58).

Die in Tab. 7 und 8 im Anhang III sowie in Tab. 45 dargestellten Untersuchungsergebnisse zeigen auch bei diesem Baumuster eindeutig, dass die 21-tägige Vorlagerung der Kanister mit 55%iger Salpetersäure zu kurz ist und die Nachkristallisation des Polyethylens eine Erhöhung der Grenzfallhöhen in den Fallprüfungen bewirkt. Erst die 42-tägige Vorlagerung bewirkt eine Reduzierung der Grenzfallhöhen.



Abb. 58: Schadensbilder der 22 l-Kanister (Baumuster 2) aus dem Formstoff B (links) und dem Formstoff D (rechts) nach der Fallprüfung

Tab. 45: Vergleich der Grenzfallhöhen der 22 l-Kanister (Baumuster 2) nach Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	Grenzfallhöhe (m)		
	Vorlagerung		
	0 d	21 d	42 d
B	8,00	9,80	6,90
D	4,30	5,40	2,30
E	4,30	5,70	2,90

6.3.2.3 Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure

Die Fallprüfungen bei -18 °C nach der Vorlagerung der Kanister in 70%iger Salpetersäure bei 40 °C über einen Zeitraum von 28 Tagen konnten aufgrund der geringen Anzahl von Prüfmustern der 6 I-Kanister nur mit den 20 I- und 22 I-Kanistern durchgeführt werden,

20 I-Kanister

Die 28-tägige Vorlagerung der 20 I-Kanister mit 70%iger Salpetersäure bewirkt bei den Kanistern aus dem Formstoff A keine Erhöhung der Grenzfallhöhe. Bei den Kanistern aus den Formstoffen C und F ist noch eine weitere Erhöhung der Grenzfallhöhen im Vergleich zu den nicht vorgelagerten und den 21 Tage mit 55%iger Salpetersäure vorgelagerten Kanistern zu verzeichnen. Die Nachkristallisation dieser Formstoffe durch den Säureeinfluss ist somit innerhalb dieses Zeitraumes noch nicht abgeschlossen (siehe Tab. 9 im Anhang III und Tab. 46).

Tab. 46: Vergleich der Grenzfallhöhen der 20 I-Kanister nach Vorlagerung mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure

Formstoff	Grenzfallhöhe (m)		
	0 d	Vorlagerung 21 d (mit 55%iger Salpetersäure)	28 d (mit 70%iger Salpetersäure)
A	2,30	2,30	2,30
C	1,80	1,90	2,05
F	1,70	1,90	2,20

22 I-Kanister (Baumuster 1)

Das Schadensbild der 22 I-Kanister dieses Baumusters besteht in den Fallprüfungen zum größten Teil in einem Bodenriss beim senkrechten Fall auf die diagonale Bodenkante (siehe Abb. 57).

Die Grenzfallhöhen der Kanister aus dem Formstoff F sinken mit steigender Einwirkungs-dauer der 55%igen Salpetersäure und der Erhöhung der Konzentration der Salpetersäure von 55 % auf 70 % (siehe Tab. 47).

Tab. 47: Vergleich der Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (Baumuster 1) nach Vorlagerung mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure

Formstoff	Grenzfallhöhe (m)		
	0 d	Vorlagerung 42 d (mit 55%iger Salpetersäure)	28 d (mit 70%iger Salpetersäure)
E	9,60	9,60	9,60
F	8,40	7,30	5,90

Der Vergleich der Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (Baumuster 1) bei der Fallprüfung nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure zeigt eindeutig, dass selbst eine Vorlagerungszeit von 28 Tagen mit 70%iger Salpetersäure bei den

Kanistern aus dem Formstoff E nicht ausreicht, um diesen Formstoff oxidativ zu schädigen und die Grenzfallhöhe in den Fallprüfungen herabzusetzen. Formstoff E besitzt auch die höhere Beständigkeit gegen oxidativen Abbau im Vergleich zum Formstoff F.

22 I-Kanister (Baumuster 2)

Die Schädigung erfolgte durch Aufreißen der Schweißnaht (Formstoffe D und E) und Risse auf der oberen Fläche und der Seitenfläche (Formstoff B) der Kanister (siehe Abb. 58).

Der in Tab. 48 geführte Vergleich der Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister dieses Baumusters nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure zeigt auch bei diesem Baumuster, dass die 21-tägige Vorlagerung der Kanister mit 55%iger Salpetersäure nicht zu einer oxidativen Schädigung der Kanister führt. Die Nachvernetzung bewirkt eine Erhöhung der Festigkeit der Kanisterwand und zu einer Erhöhung der Grenzfallhöhe. Erst die 42-tägige Vorlagerung führt zur Reduzierung der Grenzfallhöhen. Die Einwirkung der 70%igen Salpetersäure über einen Zeitraum von 28 Tagen hat somit einen geringeren Einfluss auf die Grenzfallhöhe im Vergleich zur 42-tägigen Kontaminierung der Kanisterinnenwand durch die 55%ige Salpetersäure.

Tab. 48: Vergleich der Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (Baumuster 2) nach Vorlagerung mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure

Formstoff	Grenzfallhöhe (m)			
	Vorlagerung			
	0 d	21 d (55%ige Salpetersäure)	42 d (55%ige Salpetersäure)	28 d (70%ige Salpetersäure)
B	8,00	9,80	6,90	7,80
D	4,30	5,40	2,30	3,40
E	4,30	5,70	2,90	3,80

6.4 Kompressionsprüfungen

Die Kompressionsprüfungen wurden entsprechend dem in Kap. 5.4 vorgestellten Prüfverfahren nach DIN EN ISO 12048 [60] mit 6 I- und 20 I-Kanistern durchgeführt.

6.4.1 6 I-Kanister

Die Abb. 59 veranschaulicht deutlich sichtbar, dass der mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C vorgelagerte 6 I-Kanister weniger stark komprimiert wird als der Kanister, der nicht einer Vorlagerung unterzogen wird.

Die Kompressionsversuche mit 6 I-Kanistern mit und ohne 21-tägige Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure sind der Tab. 12, Anhang III und der Tab. 49 zu entnehmen. Sie zeigen durch die Erhöhung der Druckkraft, die zur Leckage der mit Wasser gefüllten Kanister führt, dass die Salpetersäure in den 21 Tagen der Vorlagerung eine Erhöhung der Festigkeit des Formstoffs durch Nachkristallisation bewirkt. Die Druckkraft, die zur Leckage der Kanister aus dem Formstoff C führt, erhöht sich sogar um ca. 10 kN. Eine Ausnahme bilden die Kanister aus dem Formstoff B, der die geringste Beständigkeit gegen oxidativen Abbau besitzt (siehe auch Tab. 10 in Kap. 6.1.5).



Abb. 59: Schadensbild eines nicht vorgelagerten 6 l-Kanisters (links) und eines mit 55%iger Salpetersäure vorgelagerten 6 l-Kanisters (rechts) nach Kompressionsprüfungen

Tab. 49: Vergleich von Druckkraft und Druckverformung von 6 l-Kanistern mit und ohne Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff Messgröße		A	B	C	D	E	F
DK (kN)	ohne Vorlagerung	16,5	17,8	27,2	18,1	19,0	17,0
DK (kN)	mit Vorlagerung	19,2	17,7	37,3	18,2	20,7	17,9
DV (mm)	ohne Vorlagerung	163,9	172,6	186,5	171,4	176,6	166,0
DV (mm)	mit Vorlagerung	168,2	171,9	200,1	178,4	179,1	168,4

6.4.2 20 l-Kanister

In Analogie zu den Kompressionsversuchen mit 6 l-Kanistern zeigen die Kompressionsversuche mit 20 l-Kanistern aus den Formstoffen A, C und F mit und ohne 21-tägige Vorlagerung bei 40 °C mit 55%iger Salpetersäure (siehe Tab. 13 im Anhang III und Tab. 50) den Einfluss der 21-tägigen Säurevorlagerung.

Tab. 50: Vergleich von Druckkraft und Druckverformung von 20 l-Kanistern mit und ohne Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff Messgröße		A	C	F
Druckkraft (kN)	ohne Vorlagerung	18,0	13,5	13,2
Druckkraft (kN)	mit Vorlagerung	18,5	14,0	13,5
Druckverformung (mm)	ohne Vorlagerung	230,0	200,6	188,0
Druckverformung (mm)	mit Vorlagerung	225,1	201,7	188,3

Die Erhöhung der Festigkeit der 20 l-Kanister durch Nachkristallisation bewirkt eine Erhöhung der Druckkraft und Druckverformung bei den Kanistern. Eine Ausnahme bilden die Kanister aus dem Formstoff A, deren Druckkraft zwar nach der Vorlagerung zunimmt, nicht aber die Druckverformung. Die Kompressionsprüfung führt auch bei den 20 l-Kanistern zu einem Aufreißen der Kanisterwand (siehe Abb. 60).



Abb. 60: Schadensbild eines nicht vorbelasteten 20 l-Kanisters nach Kompressionsprüfung

6.5 Fourier-Transformation-IR-Spektroskopie (FTIR)

Die Beständigkeit der Formstoffe gegen oxidativen Abbau wird, entsprechend der in Kap. 5.5 vorgestellten FTIR als Untersuchungsmethode, durch die Bestimmung der Eindringtiefe der Salpetersäure und der Extinktionswerte charakteristischer IR-Banden untersucht.

6.5.1 Bestimmung der Eindringtiefen von Salpetersäure

Die Messungen der IR-Absorptionsspektren von Microtom-Schnitten aus der Wandung der Prüfmuster mit dem Fourier-IR-Spektrometer zeigen die Veränderungen in der Struktur der PE-HD-Formstoffe durch 55%ige und 70%ige Salpetersäure und können zur Bestimmung der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau der Formstoffe herangezogen werden. In Abb. 61 sind die IR-Spektren von der Kanisterinnenseite (blau) und der Kanisteraußenseite (rot) des Formstoffes D nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C dargestellt.

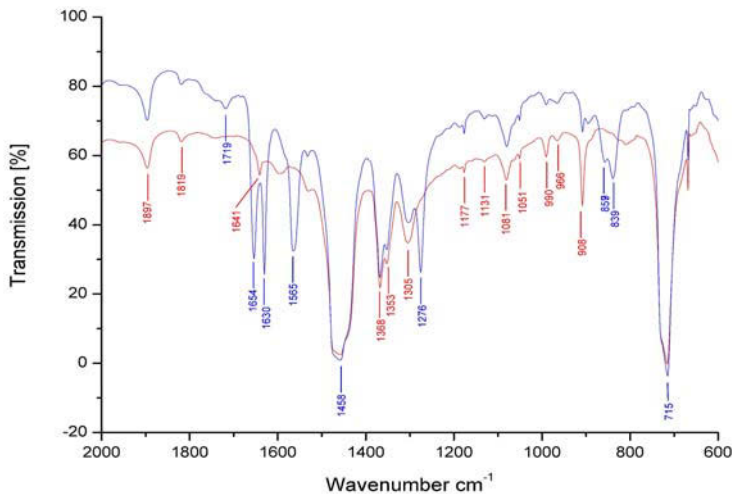


Abb. 61: IR-Absorptionsspektrum des 6 l-Kanisterwandausschnittes aus dem Formstoff D nach Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure (Innenseite: blau, Außenseite: rot)

6 Ergebnisse

Bereits die Untersuchungen von Illers aus dem Jahre 1968 haben gezeigt, dass die Entstehung von Oxydations- und Nitrierungsprodukten bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Polyethylen stark von der Temperatur, der Konzentration der Salpetersäure und der Reaktionszeit abhängt. Bei Einwirkung von verdünnter Salpetersäure entstehen nitrierte Produkte, während bei Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure bevorzugt Oxydationsprodukte gebildet werden [73].

Die Carbonylbande bei 1710 cm^{-1} ist aufgrund der niedrigen Temperatur von 40 °C und der nach 21 Tagen noch geringen Schädigung der Formstoffe nicht für den Formstoffvergleich hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegen oxidativen Abbau geeignet. In den Abb. 61 und 62 ist zu erkennen, dass sich infolge Einwirkung der Salpetersäure die IR-Banden bei 1565 cm^{-1} ($-\text{NO}_2$), 1630 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{C}$) und 1654 cm^{-1} ($\text{O}-\text{NO}_2$) bilden. Die starke Zunahme der Intensität der ($-\text{C}=\text{C}$)-Bande im Bereich von $1630 - 1690\text{ cm}^{-1}$ ist auf Kettenbrüche durch die Säureeinwirkung und damit verbunden auf die Entstehung von $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen zurückzuführen [74, 75, 76]. Ein etwas erhöhtes Molekulargewicht und ein möglichst linearer Kettenaufbau mit wenigen Seitenketten fördern die Eigenverstärkung der Formstoffe (siehe Kap. 3.3.1). Durch die Zerstörung der Ketten und die Bildung von Seitenketten infolge der Säureeinwirkung über einen längeren Zeitraum wird die Eigenverstärkung der Formstoffe vermindert.

Nach 28-tägiger Vorlagerung der 20 l-Kanister mit 70%iger Salpetersäure wird die schädigende Wirkung der Säure noch deutlicher sichtbar. Die IR-Banden des Formstoffes C zeigen IR-Banden bei 1565 cm^{-1} ($-\text{NO}_2$), 1630 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{C}$) und 1654 cm^{-1} ($\text{O}-\text{NO}_2$) mit einer höheren Extinktion, selbst die Carbonylbande ist unter diesen Vorlagerungsbedingungen intensiver (siehe Abb. 62).

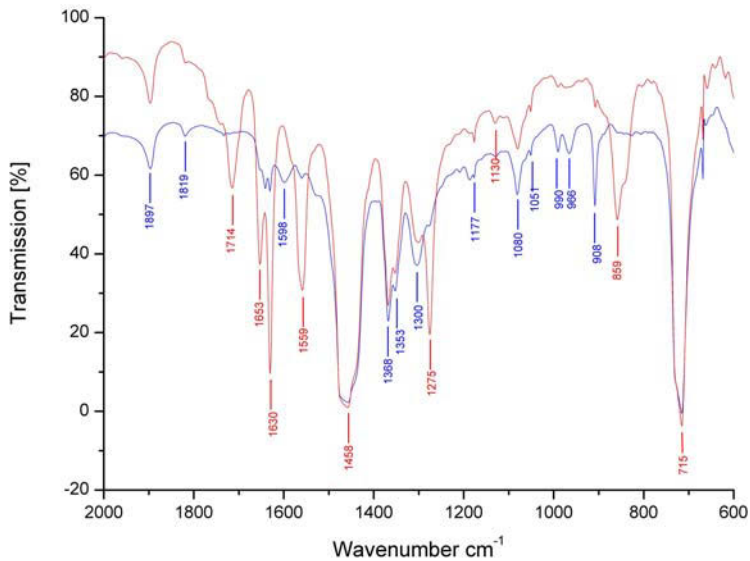


Abb. 62: IR-Absorptionsspektrum des 20 l-Kanisterwandausschnittes aus dem Formstoff C nach Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure (Innenseite: rot, Außenseite: blau).

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass mit Hilfe der sogenannten Mappingmessungen die Intensität einer Wellenzahl oder eines Wellenzahlbereiches über der Fläche abgebildet werden kann. Die Eindringtiefe der 55%igen und 70%igen Salpetersäure nach 21-tägiger bzw. 28-tägiger Vorlagerung der 6 l-, 20 l- und 22 l-Kanister mit der Säure bei 40 °C und die beginnende oxidative Schädigung werden sichtbar.

6.5.1.1 55%ige Salpetersäure

6 l-Kanister

Abb. 63 zeigt die Mappingmessung des Kanisterwandungsquerschnittes aus dem Formstoff A nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C. In die rot gekennzeichneten Bereiche ist Salpetersäure bereits eingedrungen. Bei 21-tägiger Vorlagerung der 6 l-Kanister ist die 55%ige Salpetersäure noch nicht vollständig in die Wand der Kanister aus den sechs Formstoffen eingedrungen, so dass die Eindringtiefen miteinander verglichen werden können.

Der in Tab. 51 geführte Vergleich der prozentualen Eindringtiefen der 55%igen Salpetersäure in die Kanisterwand zeigt Unterschiede, die auf die unterschiedliche Beständigkeit gegen oxidativen Abbau der Formstoffe zurückzuführen sind. Die Kanisterwand aus dem Formstoff A wird nur zu 52 % durchdrungen, während die Kanisterwand aus dem Formstoff B, dem Formstoff mit der niedrigsten Beständigkeit gegen oxidativen Abbau, bereits zu 98 % von der Säure durchdrungen wurde.

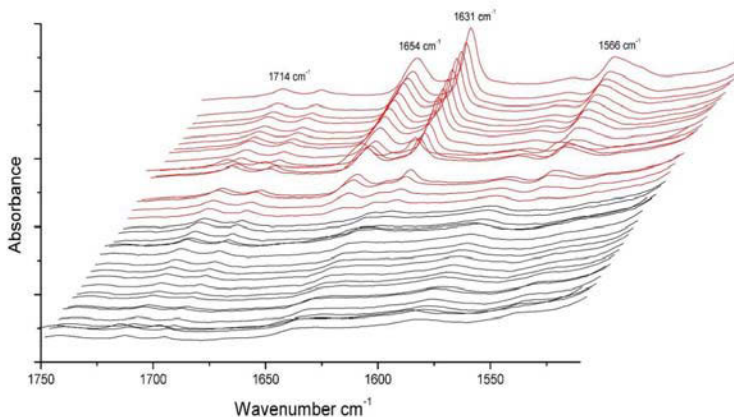


Abb. 63: IR-Aufnahme des Wandungsquerschnittes des 6 l-Kanisters aus dem Formstoff A nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Nach Vorlagerung und anschließender Stapeldruckprüfung mit der 55%igen Salpetersäure sind die Kanisterwände von allen geprüften Formstoffen von der Salpetersäure vollständig durchdrungen worden. Es können demzufolge keine Eindringtiefen der Säure in den Formstoff mehr ermittelt werden. Abb. 64 zeigt die IR-Aufnahme des Wandungsquerschnittes des 6 l-Kanisters aus dem Formstoff A nach 21-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung bis zum Versagen mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C. Die Kontaktzeit mit der Säure beträgt insgesamt 80 Tage.

Die Mappingmessungen der Wandungsquerschnitte der 6 l-Kanister aus den Formstoffen B, C, D, E und F nach 21-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure sind dem Anhang II zu entnehmen.

6 Ergebnisse

Tab. 51: Eindringtiefen von 55%iger Salpetersäure in die Wand der 6 I-Kanister nach 21-tägiger Vorlagerung

Formstoff	Eindringtiefe (mm)		Eindringtiefe (%) zur Behälterwanddicke
B	1,25	1,28*	98
D	1,06	1,50*	71
E	1,04	1,60*	65
C	1,08	1,90*	57
F	0,86	1,50*	57
A	0,78	1,50*	52

* Dicke der Kanisterwand (mm)

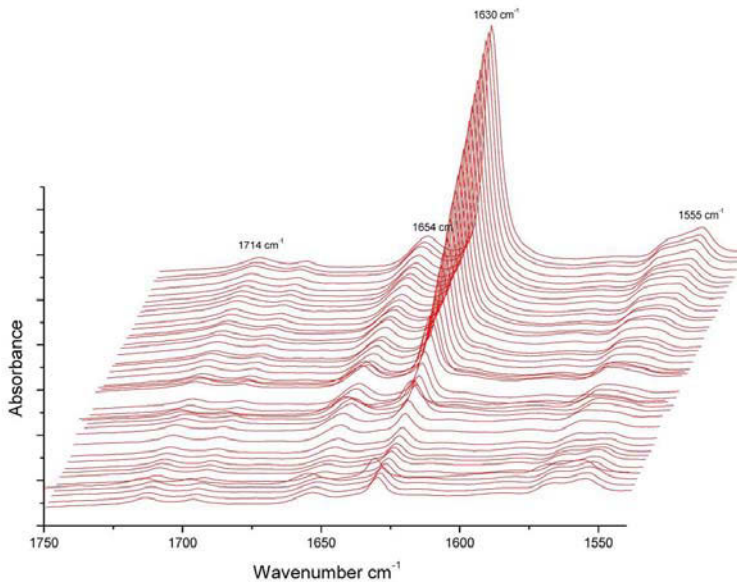


Abb. 64: IR-Aufnahme des Wandungsquerschnittes des 6 I-Kanisters aus dem Formstoff A nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

22 I-Kanister (Baumuster 1)

Die in Tab. 52 aufgeführten Eindringtiefen der 55%igen Salpetersäure nach der 42-tägigen Vorlagerung in die 22 I-Kanister aus den Formstoffen E und F unterscheiden sich (siehe Abb. 65 und 66). Die Kanisterwand aus dem Formstoff E wurde zu 46 % durchdrungen, die aus dem Formstoff F nur zu 25 %, obwohl dieser die niedrigere Beständigkeit gegen oxidativen Abbau besitzt (siehe Tab. 10 in Kap. 6.1.5).

Tab. 52: Eindringtiefen von 55%iger Salpetersäure in die Wand der 22 I-Kanister (Baumuster 1) nach 42-tägiger Vorlagerung

Formstoff	Eindringtiefe (mm)		Eindringtiefe (%) zur Behälterwanddicke
E	0,92	2,0*	46
F	0,48	1,9*	25

* Dicke der Kanisterwand (mm)

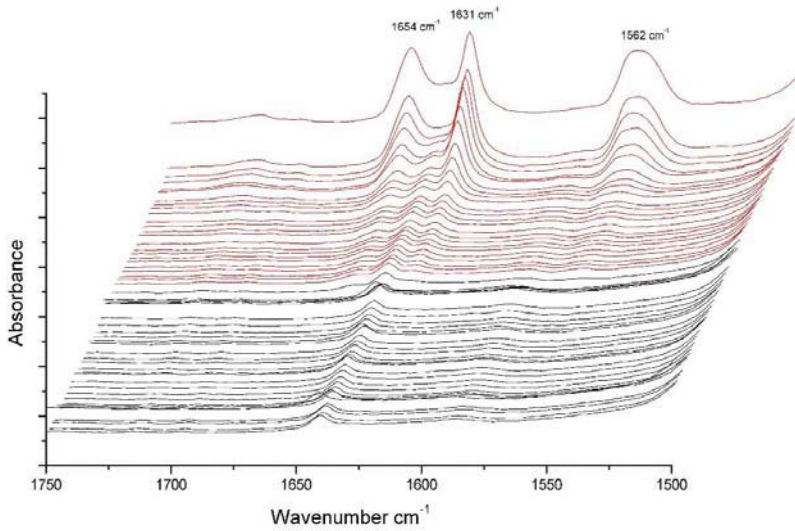


Abb. 65: IR-Aufnahme des Wandungsquerschnittes des 22 l-Kanisters aus dem Formstoff E nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

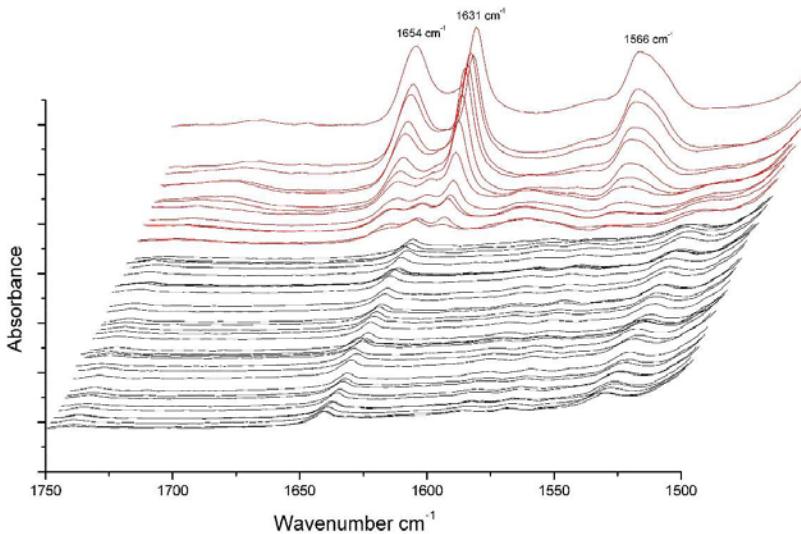


Abb. 66: IR-Aufnahme des Wandungsquerschnittes des 22 l-Kanisters aus dem Formstoff F nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

6.5.1.2 70%ige Salpetersäure

Bei Vorlagerung mit der 70%igen Salpetersäure ist die Behälterwand der 20 l-Kanister aus dem Formstoff A bereits nach 28 Tagen vollständig durchdrungen (siehe Abb. 67), weshalb sich die Ermittlung von Eindringtiefen erübrigt.

Die Mappingmessungen der Wandungsquerschnitte der 20 l-Kanister aus den Formstoffen C und F nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure bei 40 °C sind dem Anhang II zu entnehmen.

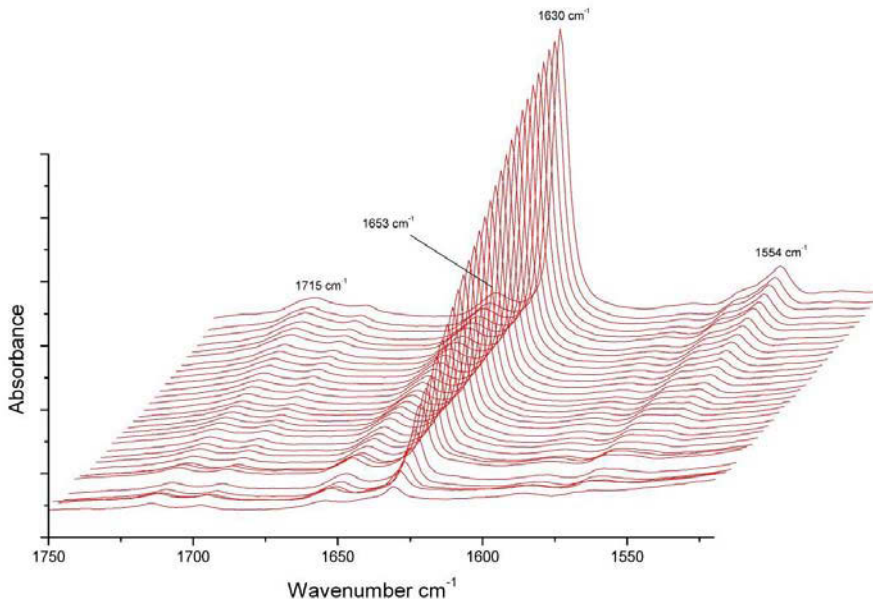


Abb. 67: IR-Aufnahme des Wandungsquerschnittes des 20 l-Kanisters aus dem Formstoff A nach Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure

6.5.2 Bestimmung der Extinktionswerte charakteristischer IR-Banden

Mit steigender Kontaktzeit der Formstoffe mit der Salpetersäure steigen die Intensitäten der IR-Banden bei 1566 cm^{-1} ($-\text{NO}_2$), 1630 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{C}$) und 1654 cm^{-1} ($-\text{O}-\text{NO}_2$) infolge der oxidativen Schädigung durch die Salpetersäure. Deshalb wurden zum Vergleich der Formstoffe hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegen oxidativen Abbau die Extinktionswerte dieser IR-Banden herangezogen.

6.5.2.1 55%ige Salpetersäure

6 l-Kanister

Die Abb. 68 zeigt die Änderung der Extinktion der IR-Bande bei 1630 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{C}$) der Formstoffe A, B, C, D, E und F von der Innenseite zur Außenseite der 6 l-Kanister nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure bei $40\text{ }^\circ\text{C}$. Die Änderung der Extinktion der IR-Banden bei 1566 cm^{-1} und bei 1654 cm^{-1} ist im Anhang II dargestellt. Die Unterschiede in der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau zwischen den Formstoffen werden durch diese Form der Darstellung sehr gut sichtbar.

Der in Tab. 53 geführte Vergleich der Extinktion der IR-Banden bei 1566 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} und 1654 cm^{-1} von Wandausschnitten aus 6 l-Kanistern nach 21-tägiger Vorlagerung sowie nach 21-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure bis zum Versagen beweist, dass der Formstoff A mit der geringsten Eindringtiefe der Säure auch die niedrigsten Extinktionswerte dieser IR-Banden hat und die Kontaktzeit mit der Säure von 21 Tagen zu kurz ist, um die Formstoffe oxidativ zu schädigen (siehe Abb. 69 und 70).

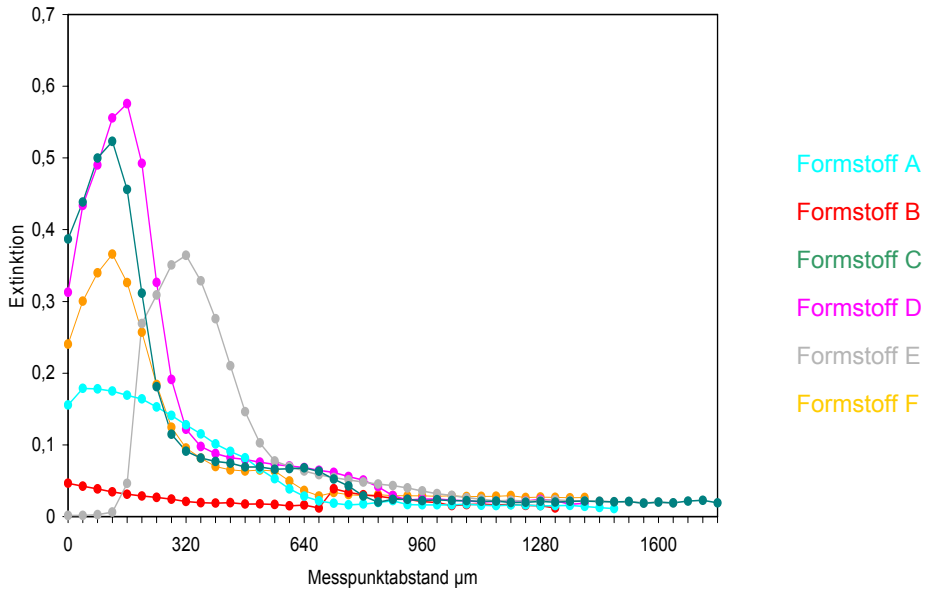


Abb. 68: Extinktion der IR-Bande bei 1630 cm^{-1} von der Innenwand zur Außenwand der 6 I-Kanister nach Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Tab. 53: Extinktion charakteristischer IR-Banden von Wandausschnitten aus 6 I-Kanistern nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

Formst.	Extinktion der IR-Bande					
	1630 cm^{-1} 1*	1630 cm^{-1} 2*	1654 cm^{-1} 1*	1654 cm^{-1} 2*	1566 cm^{-1} 1*	1566 cm^{-1} 2*
A	0,17	0,04	0,10	0,10	0,06	0,10
C	0,41	0,92	0,32	0,32	0,23	0,75
D	0,44	0,74	0,38	0,30	0,30	0,74
E	0,35	0,64	0,24	0,32	0,19	0,70
F	0,28	0,69	0,28	0,24	0,20	0,60
B	0,40	0,59	0,26	0,23	0,19	0,53

1* = 21-tägige Vorlagerung

2* = 21-tägige Vorlagerung und Stapeldruckprüfung

Aufgrund der längeren Standzeiten der 6 I-Kanister aus den Formstoffen C (55 d), D (43 d) und E (33 d) (siehe Tab. 35 in Kap. 6.3.1.3) im Stapeldruckversuch haben die IR-Banden bei 1566 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} und 1654 cm^{-1} höhere Werte im Vergleich zu denen der Formstoffe F (30 d) und B (26 d). Mit steigender Kontaktzeit der Formstoffe mit der 55%igen Salpetersäure nehmen auch die Extinktionswerte dieser IR-Banden zu (siehe Abb. 71 und 72).

6 Ergebnisse

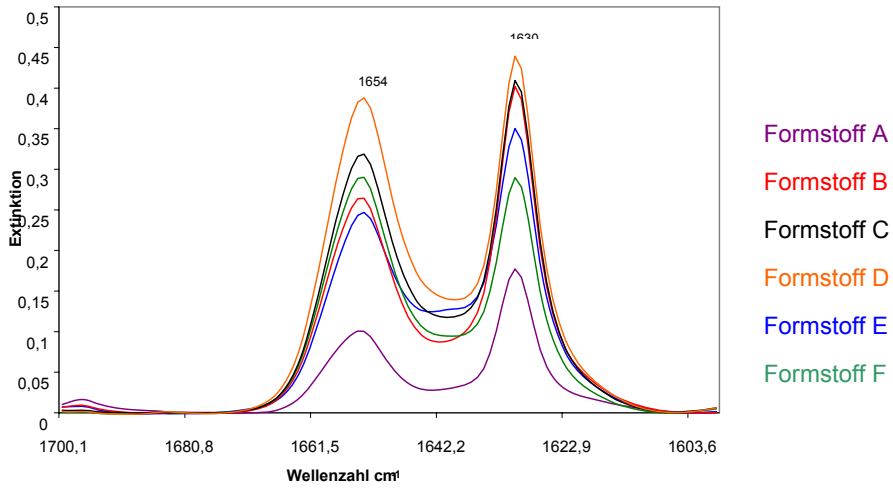


Abb. 69: Vergleich der Extinktion der IR-Banden bei 1654 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} von Wandausschnitten aus 6 I-Kanistern nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

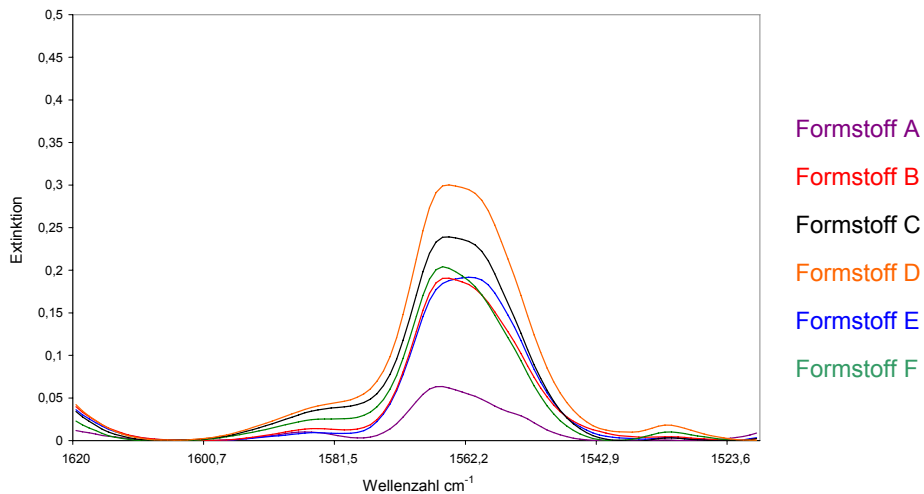


Abb. 70: Vergleich der Extinktion der IR-Banden bei 1566 cm^{-1} von Wandausschnitten aus 6 I-Kanistern nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

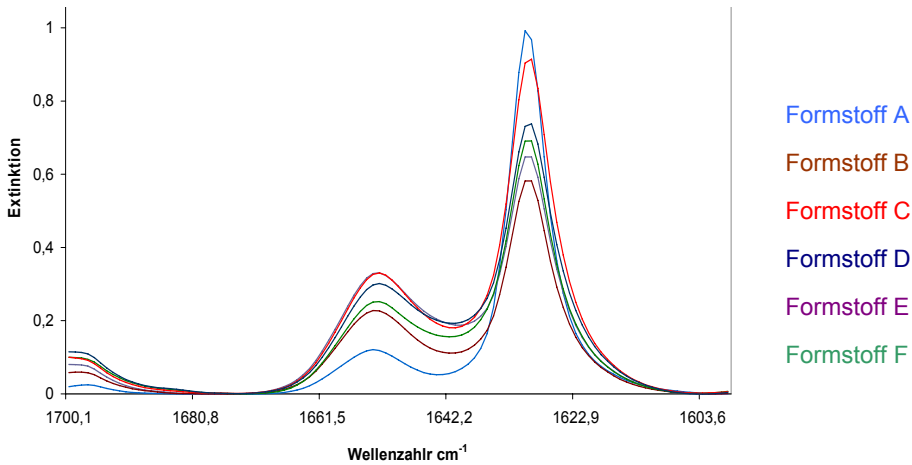


Abb. 71: Vergleich der Extinktion der IR-Banden bei 1654 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} von Wandausschnitten aus 6 I-Kanistern nach 21-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

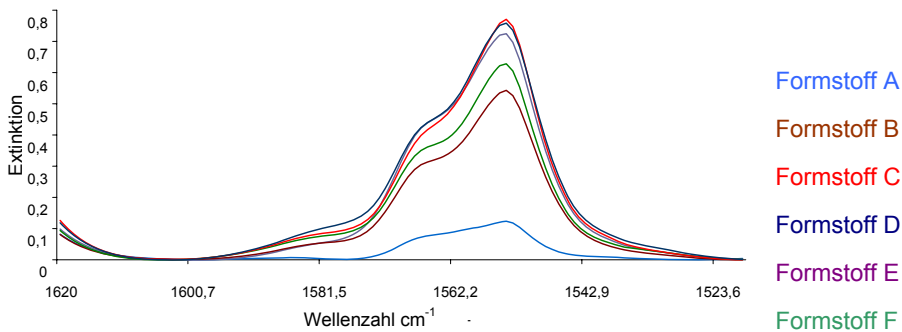


Abb. 72: Vergleich der Extinktion der IR-Banden bei 1566 cm^{-1} von Wandausschnitten aus 6 I-Kanistern nach 21-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

22 I-Kanister (Baumuster 1)

Die Abb. 73 zeigt den Verlauf der Extinktion der IR-Banden bei 1630 cm^{-1} der Formstoffe E und F von der Innenseite zur Außenseite der 22 I-Kanister nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C . Es ist deutlich anhand der Extinktion dieser IR-Bande zu erkennen, dass die Schädigung der Formstoffe in Form von Kettenbrüchen infolge der Säureeinwirkung und damit verbunden in Form der Entstehung von C=C-Bindungen von der Innenseite zur Außenseite der Kanister abnimmt.

Die Abbildungen mit dem Verlauf der Extinktion der IR-Banden bei 1566 cm^{-1} und bei 1654 cm^{-1} sind im Anhang II enthalten.

6 Ergebnisse

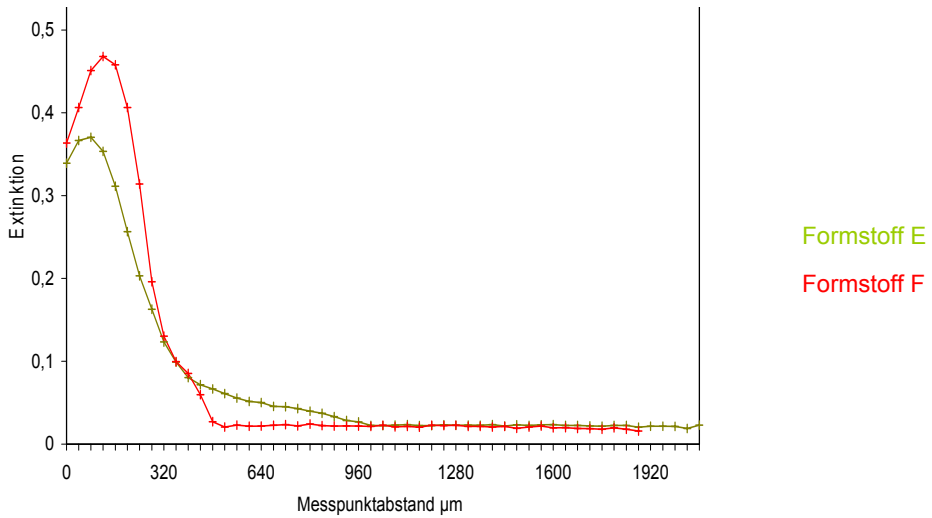


Abb. 73: Extinktion der IR-Bande bei 1630 cm^{-1} von der Innenseite zur Außenseite der 22 l-Kanister (BM 1) nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Der in Abb. 74 und 75 dargestellte Vergleich der Extinktion der IR-Banden bei 1566 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} und 1654 cm^{-1} von Wandausschnitten aus 22 l-Kanistern nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ zeigt, dass der Formstoff F stärker von der Säure im Vergleich zum Formstoff E oxidativ geschädigt wird (siehe Tab. 10 in Kap. 6.1.5).

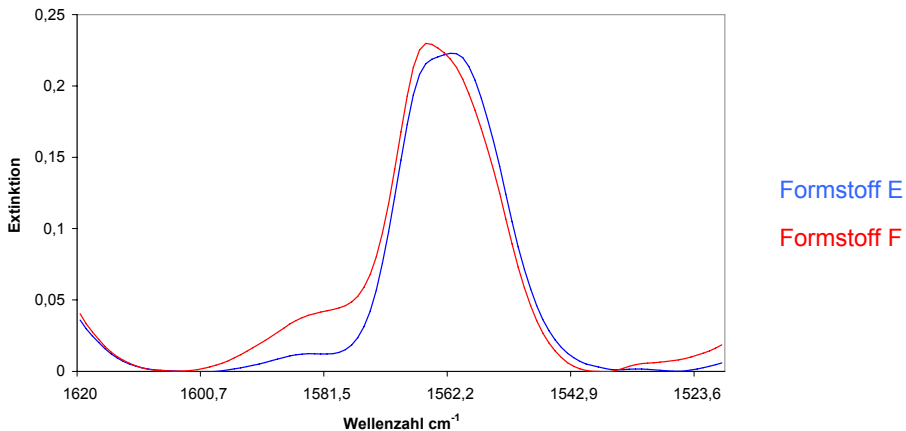


Abb. 74: Vergleich der Extinktion der IR-Banden bei 1566 cm^{-1} von Wandausschnitten der 22 l-Kanister (BM 1) nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

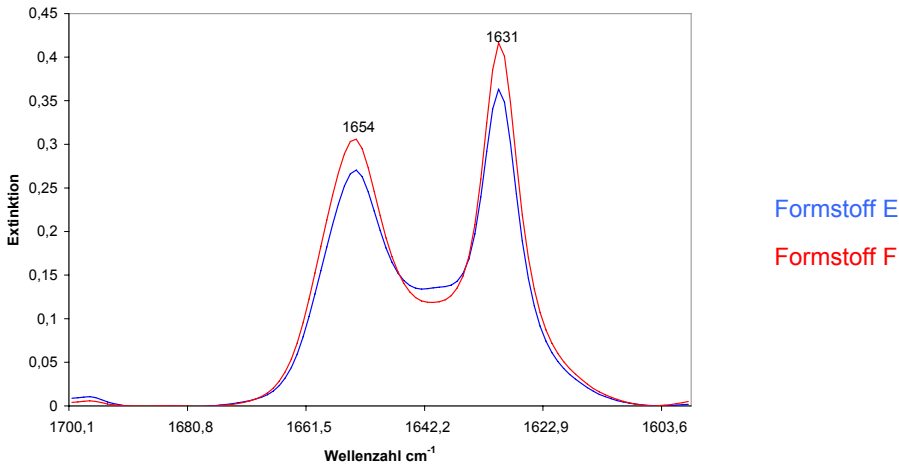


Abb. 75: Vergleich der Extinktion der IR-Banden bei 1630 und 1654 cm^{-1} von Wandausschnitten der 22 l-Kanister (BM 1) nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Der in Tab. 54 geführte Vergleich der Extinktionswerte der IR-Banden bei 1566 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} und 1654 cm^{-1} von Wandausschnitten der 22 l-Kanister aus den Formstoffen E und F nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure zeigt höhere Extinktionswerte der IR-Bande bei 1630 cm^{-1} . Die Verdopplung der Vorlagerungsdauer bewirkt stärkere Polymerkettenbrüche und somit eine Zunahme der -C=C- Bindungen. Diese IR-Bande kann bei dieser Vorlagerungsdauer für einen Vergleich der Formstoffe herangezogen werden. Der Formstoff E mit der höheren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau von 153 % (siehe Tab. 10 in Kap. 6.1.5) hat auch niedrigere Extinktionswerte.

Tab. 54: Vergleich der Extinktion charakteristischer IR-Banden von Wandausschnitten der 22 l-Kanister (Baumuster 1) aus den Formstoffen E und F nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	Extinktion der IR-Bande		
	1566 cm^{-1}	1630 cm^{-1}	1654 cm^{-1}
E	0,225	0,36	0,27
F	0,235	0,42	0,30

6.5.2.2 70%ige Salpetersäure

Die Extinktion der IR-Bande bei 1630 cm^{-1} (-C=C-) hat durch die Zerstörung der Polymerketten und Bildung von Seitenketten deutlich sichtbar zugenommen. Die Intensitäten der IR-Banden bei 1566 cm^{-1} (-NO_2) und 1654 cm^{-1} (O-NO_2) nehmen durch die stärkere oxidative schädigende Wirkung der 70%igen Salpetersäure zu, aber in geringerem Maße als die der IR-Bande bei 1630 cm^{-1} . Die Abb. 76 zeigt den Verlauf der Extinktion der IR-Bande bei 1630 cm^{-1} der Formstoffe A, C und F von der Innenseite zur Außenseite der 22 l-Kanister nach Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure.

6 Ergebnisse

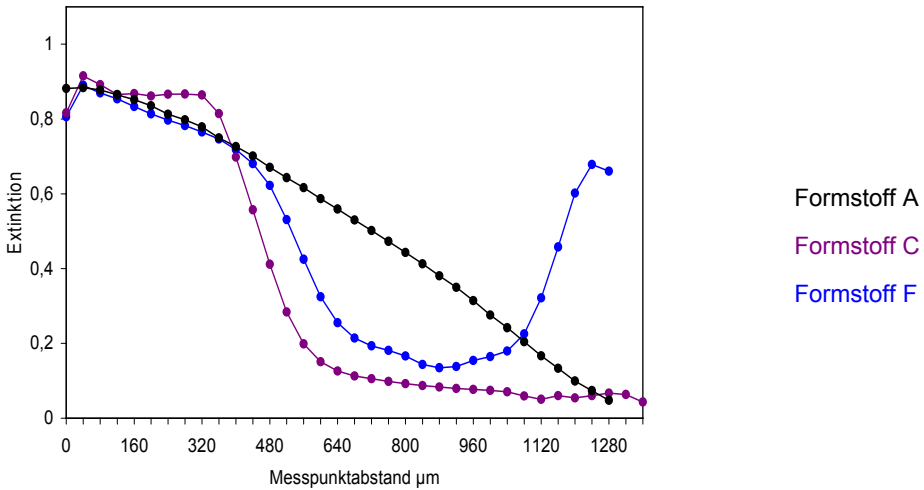


Abb. 76: Extinktion der IR-Bande bei 1630 cm^{-1} von der Innen- zur Außenseite der 20 I-Kanister nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure

Die Abbildungen mit dem Verlauf der Extinktion der IR-Banden bei 1566 cm^{-1} und bei 1654 cm^{-1} sind im Anhang II enthalten.

Der in den Abb. 77 und 78 sowie in der Tab. 55 geführte Vergleich der Extinktion der IR-Banden bei 1566 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} und 1654 cm^{-1} von Wandausschnitten aus 20 I-Kanistern nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ zeigt Unterschiede in der Extinktion der $(-\text{NO}_2)$ -Bande bei 1566 cm^{-1} und der $(-\text{O}-\text{NO}_2)$ -Bande bei 1654 cm^{-1} der drei Formstoffe. Formstoff A mit der niedrigsten Extinktion dieser Banden wird aufgrund der geringeren Eindringtiefe auch am geringsten durch Nitrierung geschädigt.

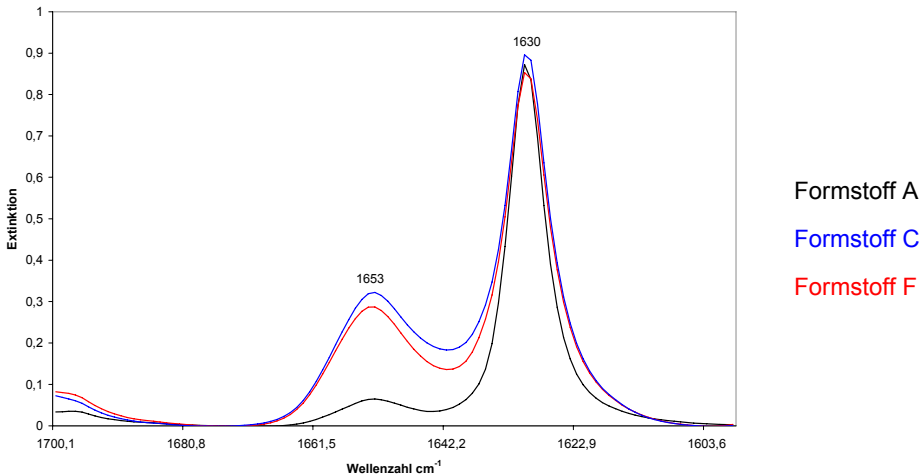


Abb. 77: Vergleich der Extinktion der IR-Banden bei 1654 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} von Wandausschnitten der 20 I-Kanister nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure

Die Extinktionswerte der -C=C- Banden bei 1630 cm^{-1} der drei Formstoffe unterscheiden sich nur geringfügig, da die stärker oxidierend wirkende 70%ige Salpetersäure bei allen Formstoffen zu einer größeren Anzahl von Kettenbrüchen und zur Bildung von -C=C- Bindungen führt.

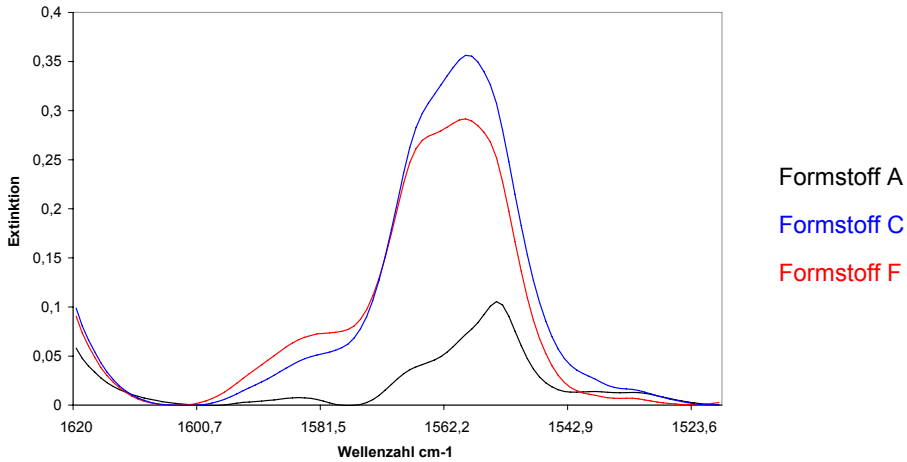


Abb. 78: Vergleich der Extinktion der IR-Bande bei 1566 cm^{-1} von Wandausschnitten der 20 l-Kanister nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure

Tab. 55: Vergleich der Extinktion der IR-Banden bei 1566 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} und 1654 cm^{-1} von Wandausschnitten der 20 l-Kanister nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure

Formstoff	Extinktion der IR-Bande		
	1566 cm^{-1} (Schulter)	1630 cm^{-1}	1654 cm^{-1}
A	0,11	0,87	0,08
F	0,29	0,86	0,28
C	0,36	0,90	0,33

7 Vergleich der Materialkennwerte und der Versagenszeiten von Verpackungen in Baumusterprüfungen

In diesem Kapitel werden die in Kap. 6.1 und 6.2 ermittelten Materialkennwerte der Polyethylenformstoffe mit den Versagensgrenzen der Prüfmuster aus diesen Formstoffen in den Stapeldruckprüfungen bei 40 °C und in den Fallprüfungen bei -18 °C verglichen.

7.1 Vergleich der Kerbschlagzähigkeit mit den Grenzfallhöhen der Fallprüfungen

Die Kerbschlagzähigkeit wird in entscheidendem Maße durch den gewählten Kerbradius und das Verfahren der Kerbeinbringung beeinflusst. Sie ist dazu geeignet, den Formstoff in Bezug auf sein Zähigkeitsverhalten einzustufen und nach dieser Einstufung mit anderen Formstoffen zu vergleichen. Die Kerbschlagzähigkeit kann einen qualitativen Hinweis darauf geben, ob bei dem Baumuster unter Stoßbeanspruchung mit einem Versagen zu rechnen ist.

Die mit Prüfkörpern aus gepressten Platten bestimmte Kerbschlagzähigkeit a_{cN} bei -30 °C der Polyethylenformstoffe steht gemäß den Festlegungen in der BAM-GGR 003 (siehe Kap. 2.2.1) in direktem Zusammenhang mit der Fallprüfung der Baumuster aus diesen Formstoffen bei -18 °C, wobei die Baumuster einer Vorschädigung mit der Standardflüssigkeit 55%ige Salpetersäure bei 40 °C über einen Zeitraum von 21 Tagen unterzogen werden. Mit steigender Kerbschlagzähigkeit müssten auch die Grenzfallhöhen der Baumuster steigen. Diese Vorschädigung wirkt sich auf die Höhe der Grenzfallhöhen und somit auf den Vergleich der Kerbschlagzähigkeit mit den Grenzfallhöhen aus. Deshalb wird zur Interpretation der Versuchsergebnisse die Beständigkeit gegen oxidativen Abbau der Formstoffe in den Vergleich einbezogen.

In den Tabellen 56 - 62 und in den Abbildungen 79 - 85 sind die Formstoffe nach den Grenzfallhöhen geordnet. Der Formstoff mit der höchsten Grenzfallhöhe wird zuerst genannt, der mit der niedrigsten Grenzfallhöhe bildet das Schlusslicht.

Die Werte der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox_1 beziehen sich auf die in Kap. 6.1.5 und die Werte Ox_2 , Ox_3 und Ox_5 auf die in Kap. 6.2.1 ermittelten Werte.

7.1.1 Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

6 l-Kanister

Die Messwerte der Kerbschlagzähigkeit der Polyethylenformstoffe bei -30 °C stehen mit Ausnahme des Messwertes für den Formstoff B mit den in den Fallprüfungen bei -18 °C ermittelten Grenzfallhöhen der 6 l-Kanister aus diesen Formstoffen im Zusammenhang (siehe Tab. 56 und Abb. 79). Formstoff B hat mit 96,4 kJ/m² die höchste Kerbschlagzähigkeit, aber eine im Vergleich zu den Formstoffen C, D und E niedrigere Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox_1 von 179 % (siehe Kap. 6.1.5). Die Vorlagerung mit der 55%igen Salpetersäure bewirkt deshalb bei den Kanistern aus diesem Formstoff ein Absenken der Grenzfallhöhe auf 5 m, während für die Kanister aus den anderen Formstoffen Grenzfallhöhen im Bereich von 8,00 m bis 9,00 m ermittelt wurden. Die Werte der Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C der Formstoffe C, D und E liegen in einem sehr engen Bereich (27,4 - 30,3 kJ/m²) in Übereinstimmung mit den ermittelten Grenzfallhöhen (8,00 - 8,20 m).

Bei diesem Vergleich ist zu berücksichtigen, dass für die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit die gleichen Chargen der Formstoffe verwendet wurden wie für die Fertigung der 6 l-Kanister. Werden nur die Messwerte der Kerbschlagzähigkeit und die Grenzfallhöhen der Fallprüfung von den zwei IBC-Formstoffen C und D, den zwei Fassformstoffen A und B und den zwei Kanisterformstoffen E und F miteinander verglichen, ist mit Ausnahme der Formstoffe A und B eine Übereinstimmung zwischen diesem Materialkennwert und der Versagensgrenze der Baumusterprüfung zu verzeichnen.

Der Ox₂-Wert des Formstoffes A von 104 % (siehe Kap. 6.2.1), der aus dem Anstieg der MFR von Proben aus der Kanisterwand nach 21 Tagen Vorlagerung der Kanister mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C im Vergleich zur MFR ohne Vorlagerung berechnet wurde, zeigt deutlich, dass die 55%ige Salpetersäure diesen Formstoff nur gering oxidativ geschädigt hat. Die langsame Permeation der 55%igen Salpetersäure in den Formstoff A wird durch die Messungen der Eindringtiefe der Salpetersäure in die Kanisterwand mittels bildgebender Infrarotmikroskopie nachgewiesen (siehe Kap. 6.5.1.1).

Tab. 56: Vergleich der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} der Formstoffe mit den Grenzfallhöhen der 6 l-Kanister nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	Dichte bei 23 °C (g/cm ³)	MFR (g/10 min)	a_{cN} (-30 °C) (kJ/m ²)	Ox ₁ (%)	Ox ₂ (%)	Grenzfallhöhe (m)
A	0,951	1,8	69,7	267	104	9,00
E	0,951	6,2	27,4	153	106	8,40
D	0,947	6,7	30,3	154	138	8,20
F	0,949	5,2	58,9	181	109	8,20
C	0,945	5,2	28,0	169	117	8,00
B	0,947	1,3	96,4	179	127	5,00

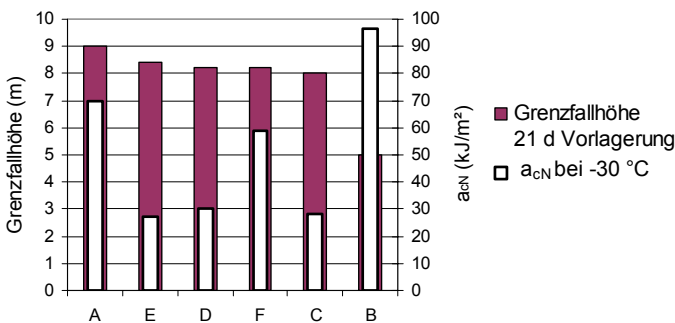


Abb. 79: Vergleich der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} der Formstoffe mit den Grenzfallhöhen der 6 l-Kanister nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

20 l-Kanister

Die 20 l-Kanister besitzen mit 0,8 kg im Vergleich zu den anderen Baumustern ein für ihr Volumen geringeres Einsatzgewicht und somit ein niedriges Leistungsniveau (siehe Tab. 4 in Kap. 5.1). Die Messwerte der Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C dieser Formstoffe stehen, bedingt durch die 21-tägige Konditionierung mit der 55%igen Salpetersäure, nur teilweise mit den Grenzfallhöhen der Kanister aus diesen Formstoffen in den Fallprüfungen im Zu-

7 Vergleich der Materialkennwerte und der Versagenszeiten

sammenhang. Formstoff F hat mit 181 % eine niedrigere Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox_1 im Vergleich zum Formstoff C, dafür aber eine deutlich höhere Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C (siehe Kap. 6.1.5).

Die Grenzfallhöhen der 20 l-Kanister bestätigen auch bei diesem Baumuster das langsame Eindringen der 55%igen Salpetersäure in den Formstoff A (siehe Tab. 57 und Abb. 80). Die Grenzfallhöhe liegt mit 2,30 m um 40 cm über der der Kanister aus den Formstoffen C und F, obwohl für den Formstoff A eine niedrigere Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox_1 (267 %) ermittelt wurde. Die 21-tägige Vorlagerung mit der 55%igen Salpetersäure bei 40 °C bewirkt bei den 20 l-Kanistern aus den Formstoffen C und F eine Erhöhung der Festigkeit durch Erhöhung des Kristallisationsgrades und somit eine Erhöhung der Grenzfallhöhe um 10 cm bzw. 20 cm (1,90 m) im Vergleich zu den nicht vorgelagerten Kanistern.

Tab. 57: Vergleich der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} mit den Grenzfallhöhen der 20 l-Kanister nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	Dichte bei 23 °C (g/cm^3)	MFR ($\text{g}/10\text{ min}$)	a_{cN} -30 °C (kJ/m^2)	Ox_1 (%)	Ox_2 (%)	Grenzfallhöhe (m)	
						Vorlagerung 0 d	21 d
A	0,951	1,8	69,7	267	100	2,30	2,30
C	0,945	5,2	28,0	169	121	1,80	1,90
F	0,949	5,2	58,9	181	121	1,70	1,90

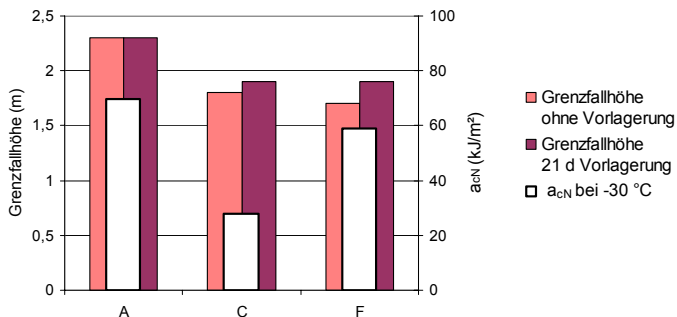


Abb. 80: Vergleich der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} mit den Grenzfallhöhen der 20 l-Kanister nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Die Ox_2 -Werte, die aus dem Anstieg der MFR von Proben aus der Kanisterwand nach 21 Tagen Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C im Vergleich zur MFR ohne Vorlagerung berechnet wurden (siehe Kap. 6.2.1), beweisen, dass der Zeitraum der Vorlagerung von 21 Tagen zu kurz für eine oxidative Schädigung ist. Die Grenzfallhöhe des Baumusters aus dem Formstoff A wird durch die 21-tägige Vorlagerung nicht reduziert. Der mit Proben aus der Kanisterwand bestimmte Ox_2 -Wert von 100 % bestätigt diese Aussage.

22 l-Kanister (Baumuster 1)

Aufgrund der Ergebnisse der Fallprüfungen mit den 20 l-Kanistern wurde die Vorlagerungszeit dieses Baumusters mit 55%iger Salpetersäure von 21 Tagen auf 42 Tage erhöht. Die Werte der Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C der Formstoffe E und F stehen sowohl bei den nicht konditionierten Behältern als auch bei den über einen Zeitraum von 42 Tagen mit der

Säure konditionierten Behältern nicht mit der Grenzfallhöhe im Zusammenhang. Ein in Kap. 4.1 beschriebener höherer Orientierungs- und Eigenspannungszustand könnte die Ursache hierfür sein (siehe Tab. 58 und Abb. 81).

Tab. 58: Vergleich der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} der Formstoffe mit den Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 1) nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	Dichte bei 23 °C (g/cm ³)	MFR (g/10 min)	a_{cN} -30 °C (kJ/m ²)	Ox ₁ (%)	Ox ₃ (%)	Grenzfallhöhe (m)	
						Vorlagerung 0 d	42 d
E	0,951	6,2	27,4	153	103	9,60	9,60
F	0,949	5,2	58,9	181	118	8,40	7,30

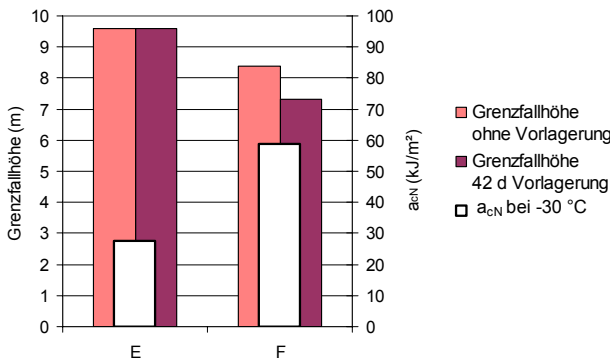


Abb. 81: Vergleich der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} der Formstoffe mit den Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 1) nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Die Verlängerung der Vorlagerungszeit mit der 55%igen Salpetersäure schlägt sich nur in der Reduzierung der Grenzfallhöhe der 22 I-Kanister aus dem Formstoff F von 8,40 m auf 7,30 m nieder, da dieser Formstoff mit Ox₁-Wert von 181 % eine niedrigere Beständigkeit gegen oxidativen Abbau besitzt (siehe Kap. 6.1.5). Die 42-tägige Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure hat dagegen keinen Einfluss auf die Grenzfallhöhe der Kanister aus dem Formstoff E.

22 I-Kanister (Baumuster 2)

Zum weiteren Vergleich des Einflusses unterschiedlicher Vorlagerungszeiten der Baumuster mit der 55%igen Salpetersäure auf die Grenzfallhöhen der Fallprüfungen wurden die 22 I-Kanister dieses Baumusters 21 Tage und 42 Tage mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C vorgelagert. Die Werte der Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C der Formstoffe B, D und E stehen mit den in den Fallprüfungen ermittelten Grenzfallhöhen der Kanister im Zusammenhang. Die Kanister aus dem Formstoff B mit der höchsten Kerbschlagzähigkeit (96,4 kJ/m²) besitzen auch die höchsten Grenzfallhöhen. Diese Aussage trifft sowohl für die nicht vorgeschädigten Kanister als auch für die 21 Tage und 42 Tage mit 55%iger Salpetersäure vorgeschädigten Kanister zu (siehe Tab. 59 und Abb. 82).

7 Vergleich der Materialkennwerte und der Versagenszeiten

Tab. 59: Vergleich der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} der Formstoffe mit den Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 2) nach Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	MFR (g/10 min)	a_{cN} -30 °C (kJ/m ²)	Ox ₁ (%)	Ox ₂ (%)	Ox ₃ (%)	Grenzfallhöhe (m)		
						Vorlagerung		
						0 d	21 d	42 d
B	1,3	96,4	179	150	160	8,00	9,80	6,90
D	6,7	30,3	154	121	125	4,30	5,40	2,30
E	6,2	27,4	153	109	122	4,30	5,70	2,90

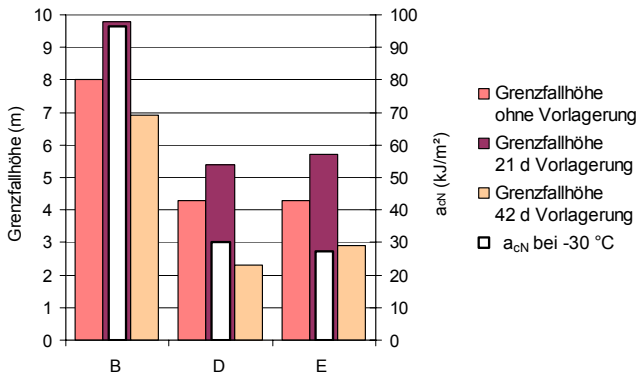


Abb. 82: Vergleich der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} der Formstoffe mit den Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 2) nach Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Die 21-tägige Vorlagerung bewirkt auch bei diesem Baumuster infolge Nachkristallisation der Formstoffe eine Erhöhung der Grenzfallhöhe, während erst die 42-tägige Vorlagerung zu einer oxidativen Schädigung bei allen Formstoffe und damit verbunden zu einer Verminderung der Grenzfallhöhen führt.

Die Fallversuche bei -18 °C haben gezeigt, dass zum Vergleich der Formstoffe durch die Bestimmung der Grenzfallhöhen die 21-tägige Vorlagerung der Baumuster mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C nicht erforderlich ist.

7.1.2 Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure

20 I-Kanister

Die ermittelten Grenzfallhöhen stehen bei diesem Baumuster mit den Werten der Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure bei 40 °C im Zusammenhang (siehe Tab. 60 und Abb. 83).

Tab. 60: Vergleich der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} mit den Grenzfallhöhen der 20 I-Kanister nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure

Formstoff	Dichte bei 23 °C (g/cm ³)	MFR (g/10 min)	a_{cN} -30 °C (kJ/m ²)	Ox ₁ (%)	Ox ₅ (%)	Grenzfallhöhe (m)	
						Vorlagerung	
						0 d	28 d
A	0,951	1,8	69,7	267	138	2,30	2,30
F	0,949	5,2	58,9	181	230	1,70	2,20
C	0,945	5,2	28,0	169	191	1,80	2,05

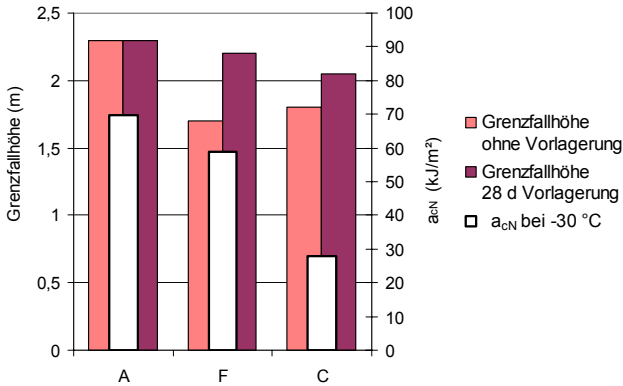


Abb. 83: Vergleich der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} mit den Grenzfallhöhen der 20 I-Kanister nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure

Die Erhöhung der Konzentration der Salpetersäure auf 70 % bewirkt bei den 20 I-Kanistern aus den Formstoffen C und F eine weitere Erhöhung der Grenzfallhöhen in den Fallprüfungen und somit des Leistungsniveaus im Vergleich zu den Grenzfallhöhen nach Konditionierung mit 55%iger Salpetersäure. Die Grenzfallhöhe des Kanisters aus dem Formstoff A bleibt unverändert.

22 I-Kanister (Baumuster 1)

Die Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C der Formstoffe E und F steht auch bei Vorlagerung der 22 I-Kanister mit der stärker oxidierend wirkenden 70%igen Salpetersäure nicht mit den Grenzfallhöhen der Fallprüfungen im Zusammenhang (siehe Tab. 61).

Tab. 61: Vergleich der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} mit den Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 1) nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure

Formstoff	Dichte bei 23 °C (g/cm ³)	MFR (g/10 min)	a_{cN} -30 °C (kJ/m ²)	Ox ₁ (%)	Ox ₅ (%)	Grenzfallhöhe (m)	
						Vorlagerung	
						0 d	28 d
E	0,951	6,2	27,4	153	115	9,60	9,60
F	0,949	5,2	58,9	181	151	8,40	5,90

Die niedrigere Beständigkeit gegen oxidativen Abbau des Formstoffes F mit einem Ox₁-Wert von 181 % (siehe Kap. 6.1.5) und einem Ox₅-Wert von 151 % (siehe Kap. 6.2.1) wirkt sich bei der 28-tägigen Konditionierung mit der 70%igen Salpetersäure in einer gegenüber der 55%igen Salpetersäure noch deutlicheren Reduzierung der Grenzfallhöhe von 8,40 m auf 5,90 m aus. Bei den Kanistern aus dem Formstoff E hat selbst die 28-tägige Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure keinen Einfluss auf die Grenzfallhöhe von 9,60 m, denn dieser Formstoff hat mit Ox₁-Wert von 153 % (Prüfkörper) und einem Ox₅-Wert von 115 % (Kanisterwand) eine höhere Beständigkeit gegen oxidativen Abbau als Formstoff F (siehe Abb. 84).

7 Vergleich der Materialkennwerte und der Versagenszeiten

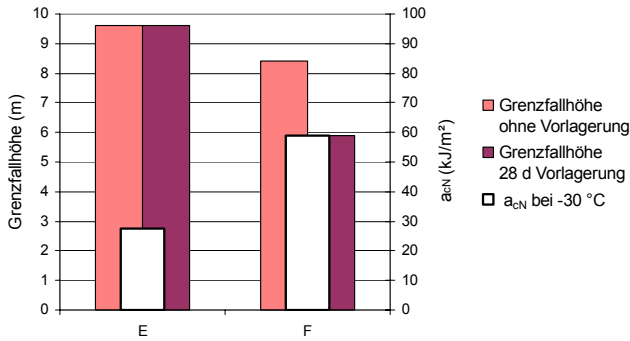


Abb. 84: Vergleich der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} mit den Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 1) nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure

22 I-Kanister (Baumuster 2)

Bei diesem Baumuster besteht ein Zusammenhang zwischen der Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C der Formstoffe B, D und E und den in den Fallprüfungen der Kanister aus diesen Formstoffen nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure bei 40 °C ermittelten Grenzfallhöhen. Die stärker oxidierend wirkende 70%ige Salpetersäure bewirkt insbesondere bei den Kanistern aus den Formstoffen D und E eine deutliche Reduzierung der Grenzfallhöhen (siehe Tab. 62 und Abb. 85). Auffällig ist, dass die Grenzfallhöhe der Kanister aus dem Formstoff B mit der niedrigsten Beständigkeit gegen oxidativen Abbau von 179 % (siehe Tab. 5 in Kap. 6.1.5) nur um 20 cm reduziert wird. Die höhere Kerbschlagzähigkeit dieses Formstoffes könnte die Erklärung hierfür sein.

Tab. 62: Vergleich der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} mit den Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 2) nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure

Formstoff	Dichte bei 23 °C (g/cm ³)	MFR (g/10 min)	a_{cN} -30 °C (kJ/m ²)	Ox ₁ (%)	Ox ₅ (%)	Grenzfallhöhe (m)	
						Vorlagerung 0 d	Vorlagerung 28 d
B	0,947	1,3	96,4	179	180	8,00	7,80
D	0,947	6,7	30,3	154	166	4,30	3,40
E	0,951	6,2	27,4	153	153	4,30	3,80

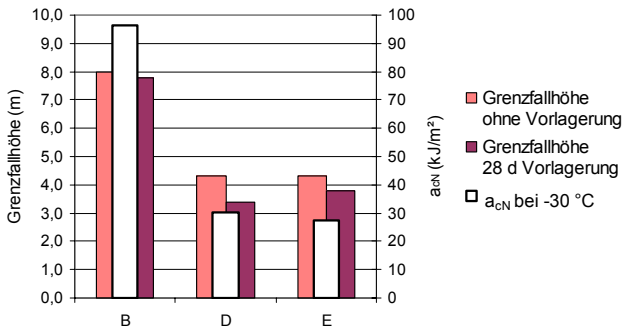


Abb. 85: Vergleich der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} mit den Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 2) nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure

7.2 Vergleich der Spannungsrisssbeständigkeit mit den Versagenszeiten in den Stapeldruckprüfungen

Die mit dem FNCT an Probekörpern aus formgepressten Platten bestimmte Spannungsrisssbeständigkeit stellt den Bezug zur Leistungsfähigkeit von Verpackungen und Großpackmitteln (IBC) her und steht gemäß den Festlegungen in der BAM-GGR 003 (siehe Kap. 2.2.1) in direktem Zusammenhang mit den Stapeldruckprüfungen mit den Standardflüssigkeiten 5%ige Netzmittellösung und mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung (Vorlagerung 21 Tage mit n-Butylacetat bei 40 °C). Mit steigender Spannungsrisssbeständigkeit steigen die Versagenszeiten.

Die Formstoffe sind in den Tabellen 63 – 69 und in 86 – 92 in der Rangfolge sinkender Versagenszeiten geordnet. Der Formstoff mit der längsten Versagenszeit steht an erster Stelle.

7.2.1 Netzmittellösung

6 l-Kanister

Die Versagenszeiten bei 6 l-Kanistern in der Stapeldruckprüfung mit 5%iger Netzmittellösung stehen mit der Spannungsrisssbeständigkeit (FNCT) von Probekörpern, die aus der gleichen Charge wie die Kanister hergestellt wurden, im Zusammenhang. Mit zunehmender Spannungsrisssbeständigkeit steigen auch die Versagenszeiten in den Stapeldruckprüfungen. Formstoff C besitzt mit einem FNCT-Wert von 42,2 h die höchste Spannungsrisssbeständigkeit und die Kanister aus diesem Formstoff stehen mit 147 Tagen auch am längsten unter Stapeldruck bei 40 °C. Es gibt eine Ausnahme: Formstoff B besitzt einen FNCT-Wert von nur 11,6 h. Für die Kanister aus diesem Formstoff wurde eine durchschnittliche Versagenszeit von 20 Tagen in den Stapeldruckprüfungen mit 5%iger Netzmittellösung ermittelt. Formstoff F besitzt mit einem FNCT-Wert von 13,8 h zwar eine bessere Spannungsrisssbeständigkeit, die sich aber nicht in einer längeren Standzeit der Kanister aus diesem Formstoff niederschlägt (siehe Tab. 63 und Abb. 86).

Die Kompressionsprüfungen (siehe Tab. 49) mit unbelasteten 6 l-Kanistern haben gezeigt, dass zur Leckage des Kanisters aus dem Fassformstoff B mit einer höheren Steifigkeit eine höhere Druckkraft (17,84 kN) aufgebracht werden muss als für den Kanister aus dem Kanisterformstoff F (16,95 kN).

Tab. 63: Vergleich der Spannungsrisssbeständigkeit mit den Versagenszeiten der 6 l-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 5%iger Netzmittellösung

Formstoff	Dichte bei 23 °C (g/cm ³)	MFR (g/10 min)	FNCT (h)	Versagenszeit (d)
C	0,946	5,1	42,2	147
D	0,950	6,7	33,3	86
E	0,950	6,2	23,2	54
B	0,947	1,3	11,6	20
F	0,949	5,2	13,8	14
A	0,945	1,8	5,9	11

7 Vergleich der Materialkennwerte und der Versagenszeiten

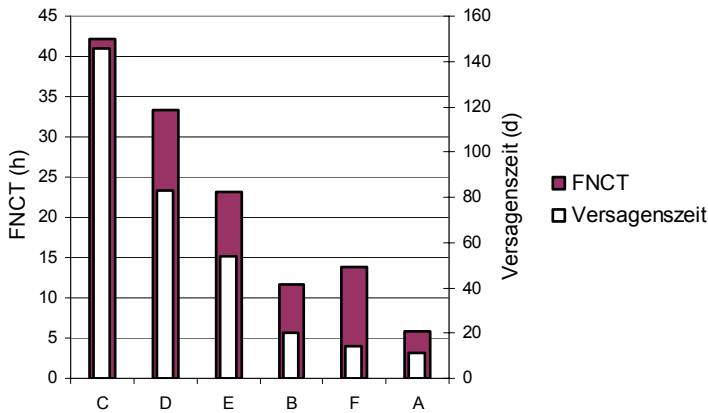


Abb. 86: Vergleich der Spannungsrisssbeständigkeit mit den Versagenszeiten der 6 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 5%iger Netzmittellösung

Die Ergebnisse dieser Prüfungen bestätigen die Aussage von Michler, wonach mit zunehmendem Molekulargewicht die Standzeit unter Netzmitteleinfluss steigt. Die sich in den zwischenlamellaren, amorphen Bereichen befindlichen Verbindungsmoleküle und Molekülverschlaufungen werden als wesentlich angesehen. Infolge der Benetzung, Diffusion und Quellung durch die oberflächenaktive Netzmittellösung wird die Beweglichkeit in diesen amorphen Anteilen vergrößert und ein leichteres plastisches Fließen erreicht. Die Formstoffe A und F mit relativ wenigen Verbindungsmolekülen zwischen den Lamellen sind empfindlicher gegenüber Schädigung durch Spannungsrisse als die Formstoffe C und D mit einer hohen Konzentration dieser Verbindungsmoleküle oder Verschlaufungen [77].

20 I-Kanister

Durch die Untersuchungen wurde bestätigt, dass die Versagenszeiten der 20 I-Kanister aus den Formstoffen A, C und F in den Stapeldruckprüfungen mit 5%iger Netzmittellösung mit der Bewertung der Spannungsrisssbeständigkeit dieser Formstoffe mit dem FNCT im Zusammenhang stehen. Mit zunehmender Spannungsrisssbeständigkeit steigen die Versagenszeiten in den Stapeldruckprüfungen an (siehe Tab. 64 und Abb. 87).

Sowohl bei einer Stapellast von 185 kg (Dichte 1,4 kg/l) als auch bei einer Stapellast von 200 kg (Dichte: 1,5 kg/l) schlagen die Kanister aus dem Formstoff C entsprechend dem FNCT-Wert von 42,2 h (siehe Tab. 9 in Kap. 6.1.4) erst nach 227 d bzw. 206 d leck. Der Formstoff A besitzt mit 5,9 h im FNCT die niedrigste Spannungsrisssbeständigkeit und für die Kanister aus diesem Formstoff wurden in den Stapeldruckprüfungen auch die niedrigsten Versagenszeiten von durchschnittlich 11 d bzw. 8 d ermittelt.

Tab. 64: Vergleich der Spannungsrisssbeständigkeit mit den Versagenszeiten der 20 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 5%iger Netzmittellösung

Formstoff	Dichte bei 23 °C (g/cm ³)	MFR (g/10 min)	FNCT (h)	Versagenszeit (d)	
				Dichte	
				1,4 kg/l	1,5 kg/l
C	0,946	5,1	42,2	227	206
F	0,949	5,2	13,8	32	23
A	0,945	1,8	5,9	11	8

7 Vergleich der Materialkennwerte und der Versagenszeiten

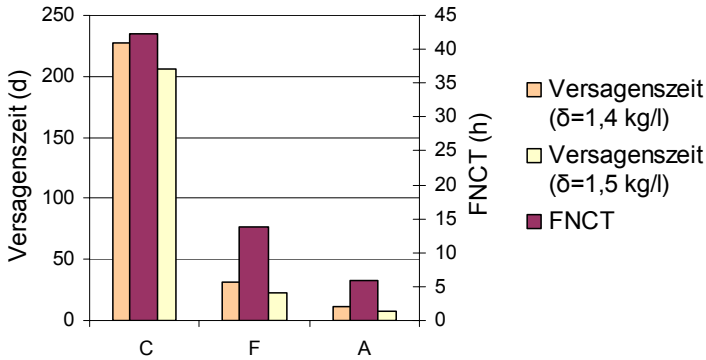


Abb. 87: Vergleich der Spannungsrisssbeständigkeit mit den Versagenszeiten der 20 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 5%iger Netzmittellösung

22 I-Kanister (Baumuster 1)

Der Vergleich der Spannungsrisssbeständigkeit (FNCT) der Kanisterformstoffe E und F mit den Versagenszeiten der 22 I-Kanister aus diesen Formstoffen in der Stapeldruckprüfung mit 5%iger Netzmittellösung bei 40 °C bestätigt den Zusammenhang zwischen Materialkennwert und Baumusterverhalten. Die Kanister aus Formstoffen mit einer höheren Spannungsrisssbeständigkeit haben auch längere Versagenszeiten in den Stapeldruckprüfungen (siehe Tab. 65 und Abb. 88).

Tab. 65: Vergleich der Spannungsrisssbeständigkeit mit den Versagenszeiten der 22 I-Kanister (BM 1) in den Stapeldruckprüfungen mit 5%iger Netzmittellösung

Formstoff	Dichte bei 23 °C (g/cm ³)	MFR (g/10 min)	FNCT (h)	Versagenszeit (d)
E	0,950	6,2	23,2	37
F	0,949	5,2	13,8	17

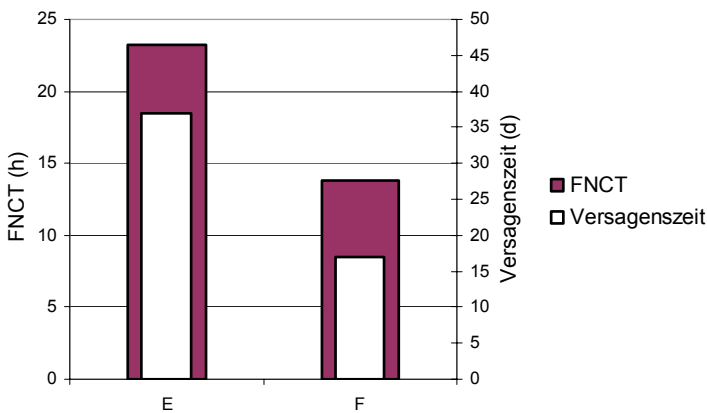


Abb. 88: Vergleich der Spannungsrisssbeständigkeit mit den Versagenszeiten der 22 I-Kanister (BM 1) in den Stapeldruckprüfungen mit 5%iger Netzmittellösung

7 Vergleich der Materialkennwerte und der Versagenszeiten

Für den Formstoff F wurde im FNCT eine Spannungsrisssbeständigkeit von 13,8 h ermittelt (siehe Tab. 9 in Kap. 6.1.4). Die 22 I-Kanister aus diesem Formstoff haben in den Stapeldruckprüfungen (Stapellast: 213 kg) eine Versagenszeit von durchschnittlich 17 Tagen (siehe Tab. 30 in Kap. 6.3.1.1). Der Formstoff E besitzt mit einem FNCT-Wert von 23,2 h eine höhere Spannungsrisssbeständigkeit, die sich in der höheren Versagenszeit von durchschnittlich 37 Tagen in den Stapeldruckprüfungen der Kanister aus diesem Formstoff mit 5%iger Netzmittellösung widerspiegelt.

22 I-Kanister (Baumuster 2)

Der Zusammenhang zwischen der Spannungsrisssbeständigkeit (FNCT) und den Versagenszeiten der Stapeldruckprüfungen mit 5%iger Netzmittellösung bei 40 °C wird durch die Stapeldruckprüfungen mit 22 I-Kanistern dieses Baumusters aus den Formstoffen B, D und E bestätigt. Die Versagenszeiten verringern sich vom Formstoff D über den Formstoff E bis zum Formstoff B mit abnehmender Spannungsrisssbeständigkeit in hohem Maße (siehe Tab. 66 und Abb. 89).

Die Kanister aus dem Formstoff D mit einem FNCT-Wert von 33,3 h (siehe Tab. 9 in Kap. 6.1.4) stehen mit 225 Tagen auch die längste Zeit unter einem Stapeldruck von 223 kg, während die Kanister aus dem Formstoff B mit einem FNCT-Wert von 11,6 h eine Versagenszeit von nur 18 Tagen unter diesen Bedingungen haben.

Tab. 66: Vergleich der Spannungsrisssbeständigkeit (FNCT) mit den Versagenszeiten der 22 I-Kanister (BM 2) in den Stapeldruckprüfungen mit 5%iger Netzmittellösung

Formstoff	Dichte bei 23 °C (g/cm ³)	MFR (g/10 min)	FNCT (h)	Versagenszeit (d)
D	0,950	6,7	33,3	225
E	0,950	6,2	23,2	184
B	0,947	1,3	11,6	18

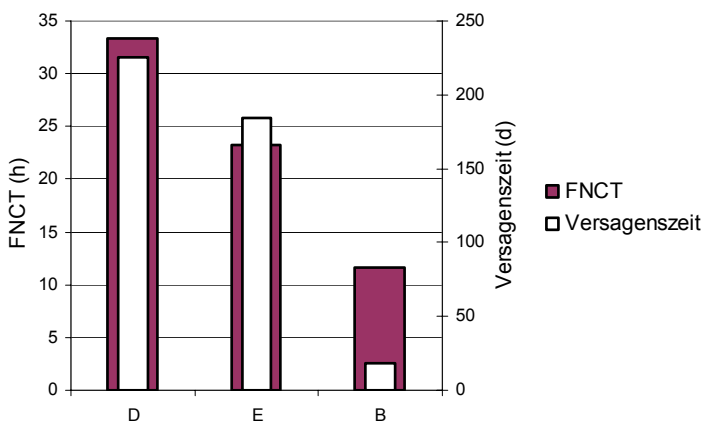


Abb. 89: Vergleich der Spannungsrisssbeständigkeit mit den Versagenszeiten der 22 I-Kanister (BM 2) in den Stapeldruckprüfungen mit 5%iger Netzmittellösung

7.2.2 n-Butylacetat gesättigte Netzmittellösung

6 I-Kanister

Der Vergleich der Versagenszeiten der 6 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen (Stapel-last: 99 kg) mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung (21-tägige Vorlagerung mit n-Butylacetat) mit der Spannungsrisssbeständigkeit (FNCT) der Formstoffe bestätigt mit Ausnahme des Formstoffes D erneut den Zusammenhang zwischen Materialkennwert und Baumusterverhalten unter Berücksichtigung des Quellverhaltens (siehe Tab. 67 und Abb. 90).

Formstoff D besitzt eine höhere Beständigkeit gegen Quellung im Vergleich zum Formstoff C, die sich in der Standzeit von 242 Tagen der Kanister aus dem Formstoff D in den Stapeldruckprüfungen mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung widerspiegelt. Die Versagenszeiten der Kanister verringern sich in der Reihenfolge D, C, E, F, B bis A. Es zeigt sich eindeutig, dass die Kanister aus den beiden IBC-Formstoffen C und D am längsten unter diesen Bedingungen unter Stapeldruck stehen, gefolgt von den Kanistern aus den beiden Kanisterformstoffen E und F. Die Schlusslichter bilden die beiden Fasswerkstoffe A und B.

Tab. 67: Vergleich der Spannungsrisssbeständigkeit mit den Versagenszeiten der 6 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung

Formstoff	Dichte bei 23 °C (g/cm ³)	MFR (g/10 min)	FNCT (h)	Versagenszeit (d)
D	0,950	6,7	33,3	242
C	0,946	5,1	42,2	167
E	0,950	6,2	23,2	69
F	0,949	5,2	13,8	57
B	0,947	1,3	11,6	38
A	0,945	1,8	5,9	20

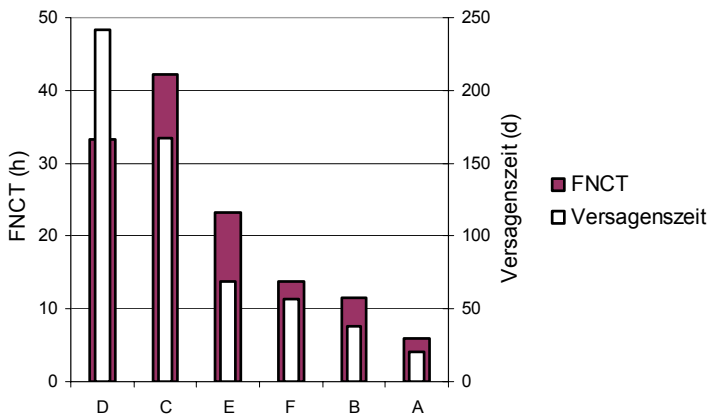


Abb. 90: Vergleich der Spannungsrisssbeständigkeit mit den Versagenszeiten der 6 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung

7 Vergleich der Materialkennwerte und der Versagenszeiten

20 I-Kanister

Die Bewertung der Spannungsrisssbeständigkeit der Formstoffe A, C und F mit dem FNCT ist identisch mit der Bewertung anhand der Versagenszeiten der 20 I-Kanister aus diesen Formstoffen in den Stapeldruckprüfungen mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung bei 40 °C (siehe Tab. 68 und Abb. 91).

Tab. 68: Vergleich der Spannungsrisssbeständigkeit mit den Versagenszeiten der 20 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung

Formstoff	Dichte bei 23 °C (g/cm ³)	MFR (g/10 min)	FNCT (h)	Versagenszeit (d)
C	0,946	5,1	42,2	153
F	0,949	5,2	13,8	51
A	0,945	1,8	5,9	14

Die Prüfkörper aus dem IBC-Formstoff C haben mit 42,2 h im FNCT (siehe Tab. 9 im Kap.6.1.4) die höchste Spannungsrisssbeständigkeit und die Kanister aus diesem Formstoff stehen mit durchschnittlich 153 Tagen (siehe Tab. 33 im Kap. 6.3.1.2) die längste Zeit in der Stapeldruckprüfung. Für die Prüfkörper aus dem Fassformstoff A wurde mit 5,9 h die niedrigste Spannungsrisssbeständigkeit ermittelt. Die Kanister aus diesem Formstoff haben mit durchschnittlich 14 Tagen auch die kürzeste Standzeit in den Stapeldruckprüfungen.

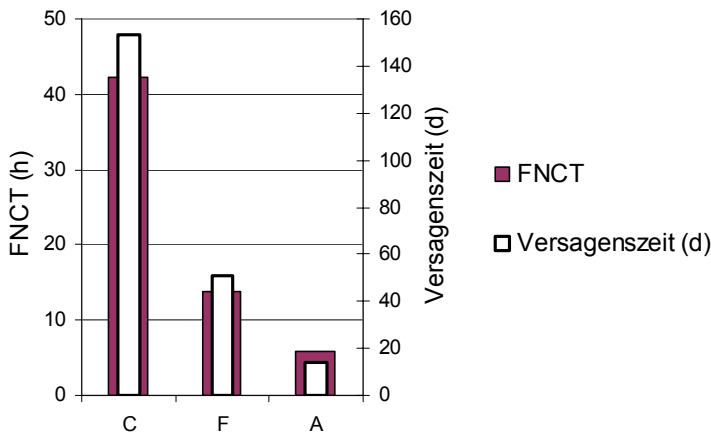


Abb. 91: Vergleich der Spannungsrisssbeständigkeit mit den Versagenszeiten der 20 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung

22 I-Kanister (Baumuster 1)

Die Bewertung der Spannungsrisssbeständigkeit der Kanisterformstoffe E und F mit dem FNCT stimmt mit der Bewertung anhand der Versagenszeiten der Kanister aus diesen Formstoffen in den Stapeldruckprüfungen mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung (Vorlagerung in n-Butylacetat 21 Tage) bei 40 °C überein (siehe Tab. 69 und Abb. 92).

Tab. 69: Vergleich der Spannungsrissbeständigkeit mit den Versagenszeiten der 22 l-Kanister (Baumuster 1) in den Stapeldruckprüfungen mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung

Formstoff	Dichte bei 23 °C (g/cm ³)	MFR (g/10 min)	FNCT (h)	Versagenszeit (d)
E	0,950	6,2	23,2	63
F	0,949	5,2	13,8	43

Die Versagenszeit der 22 l-Kanister aus dem Formstoff E mit einem FNCT-Wert von 23,2 h liegt in den Stapeldruckprüfungen mit durchschnittlich 63 Tagen noch um 20 Tage über der Versagenszeit der Kanister aus dem Formstoff F mit einem FNCT-Wert von 13,8 h (siehe Tab. 9 in Kap. 6.1.4).

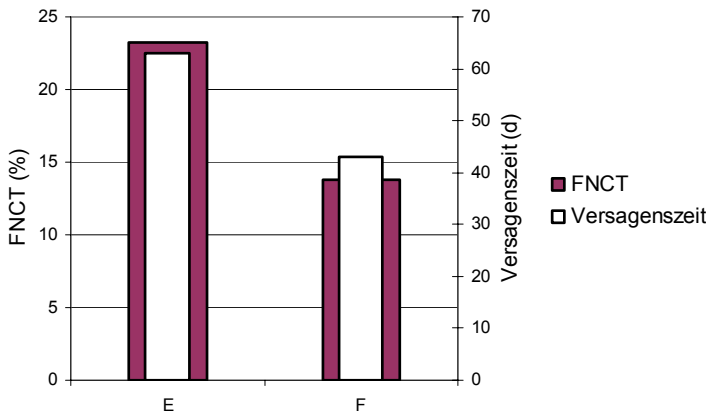


Abb. 92: Vergleich der Spannungsrissbeständigkeit mit den Versagenszeiten der 22 l-Kanister (Baumuster 1) in den Stapeldruckprüfungen mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung

7.3 Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau mit den Versagenszeiten in den Stapeldruckprüfungen

Die Beständigkeit gegen oxidativen Abbau, bestimmt durch den prozentualen Anstieg der MFR, stellt den Bezug zur Leistungsfähigkeit von Verpackungen und Großpackmitteln (IBC) her und steht gemäß den Festlegungen in der BAM-GGR 003 (siehe Kap. 2.2.1) in direktem Zusammenhang mit der Stapeldruckprüfung nach 21-tägiger Konditionierung mit der Standardflüssigkeit 55%ige Salpetersäure bei 40 °C. Die Beständigkeit gegen oxidativen Abbau ist umso größer, je niedriger die Ox-Werte und je höher die Versagenszeiten sind.

Die Formstoffe sind in den Tabellen 70 – 79 und in den Abbildungen 93-101 nach sinkenden Versagenszeiten geordnet.

Die Werte der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox₁ beziehen sich auf die in Kap. 6.1.5 und die Werte Ox₂, Ox₃, Ox₄, Ox₅ und Ox₆ auf die in Kap. 6.2.1 ermittelten Werte.

7.3.1 55%ige Salpetersäure

6 l-Kanister

Die Ox₁-Werte der Formstoffe (siehe Tab. 10 in Kap. 6.1.5) stehen nicht in jedem Fall mit den Versagenszeiten der 6 l-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C im reziproken Zusammenhang (siehe Tab. 70 und Abb. 93).

Werden nur die Ox₁-Werte und die Versagenszeiten des Baumusters von den Formstoffen, die in der Praxis für die Herstellung von IBC's (Formstoffe C und D), von Fässern (Formstoffe A und B) und von Kanistern (Formstoffe E und F) verglichen, so ist mit Ausnahme des Formstoffes A eine gute Korrelation zwischen Materialkennwert und der Versagenszeit in der Baumusterprüfung zu verzeichnen.

Tab. 70: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 6 l-Kanister in der Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	Dichte bei 23 °C (g/cm ³)	MFR (g/10 min)	Ox ₁ (%)	Ox ₂ (%)	Ox ₄ (%)	Versagenszeit (d)
C	0,945	5,1	169	117	208	55
A	0,951	1,8	267	104	152	55
D	0,950	6,7	154	138	250	43
E	0,950	6,2	153	106	181	33
F	0,952	5,2	181	109	211	30
B	0,952	1,3	179	127	273	26

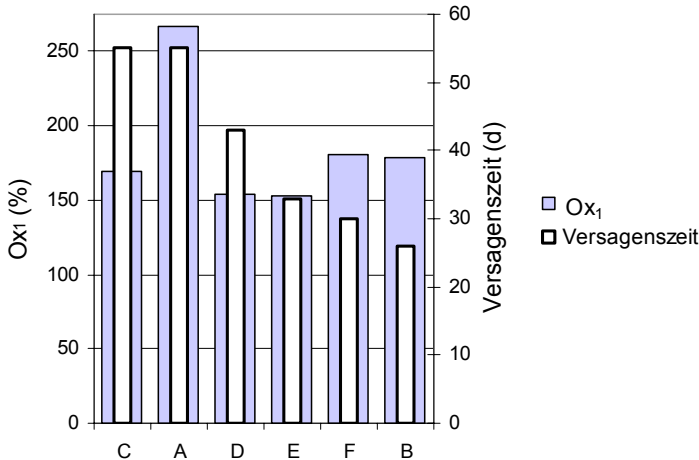


Abb. 93: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 6 l-Kanister in der Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

Der Formstoff B hat wie der Formstoff F eine niedrigere Beständigkeit gegen oxidativen Abbau, die sich in niedrigeren Versagenszeiten der Kanister aus diesen Formstoffen in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C in Höhe von 26 Tagen (Formstoff B) und 30 Tagen (Formstoff F) zeigt. Die Kanister aus dem Formstoff B sind die einzigen, die die in den internationalen Gefahrgutvorschriften [2-6] geforderte Standzeit der Kanister von 28 Tagen nicht erfüllen.

Die Versagenszeit der Kanister aus dem Formstoff A stimmt nicht mit der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau durch den Anstieg der MFR des Formstoffes A in Höhe von 267 % (Ox_1 -Wert) überein. Dieser Wert wurde durch vollständiges Eintauchen der Probekörper in 55%ige Salpetersäure über einen Zeitraum von 42 Tagen im Vergleich zum unbelasteten Probekörper ermittelt und spiegelt somit nicht das reale Bauteilverhalten wider. Die Beständigkeit gegen oxidativen Abbau des Formstoffes A in Höhe von 104 % (Ox_2 -Wert), der aus dem Anstieg der MFR einer Probe aus der Kanisterwand nach 21 Tagen Vorlagerung der Kanister mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C im Vergleich zur MFR ohne Vorlagerung bestimmt wurde, zeigt, dass die 55%ige Salpetersäure den Formstoff in diesem Zeitraum nur gering oxidativ geschädigt hat (siehe Tab. 70).

Die Abweichungen lassen sich durch die Anwendung anderer Untersuchungsmethoden, wie der FTIR-Spektroskopie (siehe Kap. 5.5) und der Kompressionsprüfung (siehe Kap. 5.4), erklären. Der IBC-Formstoff C hat mit 169 % (Ox_1 -Wert) nicht die höchste Beständigkeit gegen oxidativen Abbau, aber die Kanister aus diesem Formstoff haben neben den Kanistern aus dem Fassformstoff A die höchste Steifigkeit. Die Kompressionsprüfungen mit unbelasteten und mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C über einen Zeitraum von 21 Tagen konditionierten 6 l-Kanistern zeigten deutlich, dass für die Kanister aus dem Formstoff C mit 27,24 kN die höchste Druckkraft im Vergleich zu den 6 l-Kanistern aus den anderen Formstoffen bis zum Bruch erforderlich war. Diese Druckkraft erhöht sich noch nach der 21-tägigen Vorlagerung mit der 55%igen Salpetersäure bei 40 °C infolge einer starken Erhöhung des Kristallisationsgrades auf 37,31 kN (siehe Tab. 71).

Tab. 71: Vergleich der Änderung der Druckkraft mit/ohne Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure bei der Kompressionsprüfung der 6 l-Kanister mit der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox)

Formstoff	Dichte bei 23 °C (g/cm^3)	MFR (g/10 min)	Druckkraft (kN)		Ox_1 (%)
			ohne Vorlagerung	21 d Vorlagerung:	
C	0,945	5,1	27,24	37,31	169
A	0,951	1,8	16,52	19,16	267
D	0,950	6,7	18,09	18,22	154
E	0,950	6,2	18,95	20,69	153
F	0,952	5,2	16,95	17,92	181
B	0,952	1,3	17,84	17,74	179

Die Messungen der Eindringtiefen in die Kanisterwand mittels bildgebender Infrarotmikroskopie beweisen, dass die 55%ige Salpetersäure nur langsam in den Formstoff A eindringt (siehe Abb. 63 in Kapitel 6.5.1.1).

Die mittels Proben aus der Kanisterwand ermittelten Werte der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau fallen niedriger aus, da die Salpetersäure nur einseitig in den Formstoff eindringt. Die unterschiedliche Beständigkeit gegen oxidativen Abbau der Formstoffe kann durch die Ox_4 -Werte nachgewiesen werden, die aus dem Anstieg des MFR von Proben aus der Kanisterwand nach 21 Tagen Vorlagerung und Stapeldruckprüfung der Kanister mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C im Vergleich zum MFR ohne Vorlagerung (siehe Tab. 70)

7 Vergleich der Materialkennwerte und der Versagenszeiten

berechnet wurden. Der Formstoff B hat bereits nach 26 Tagen im Stapeldruckversuch einen Ox₄-Wert von 273 %, während für den Formstoff A nach 55 Tagen ein Ox₄-Wert von 152 % bestimmt wurde.

20 I-Kanister

Die Werte der mit Probekörpern aus der gepressten Platte ermittelten Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox₁) des IBC-Formstoffs C und des Kanisterformstoffs F stehen mit den Versagenszeiten der 20 I-Kanister aus diesen Formstoffen in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C in reziprokem Zusammenhang (siehe Tab. 72 und Abb. 94).

Tab. 72: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 20 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	Dichte bei 23 °C (g/cm ³)	MFR (g/10 min)	Ox ₁ (%)	Ox ₂ (%)	Ox ₄ (%)	Versagenszeit (d)
C	0,945	5,1	169	121	197	130
A	0,951	1,8	267	100	171	94
F	0,952	5,2	181	121	207	48

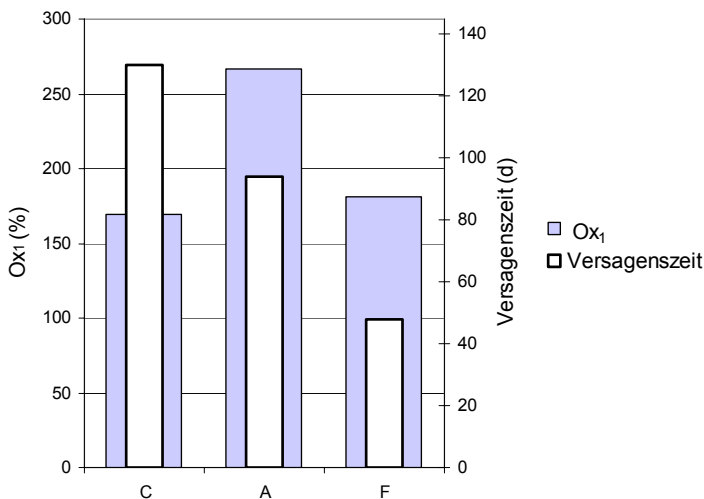


Abb. 94: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 20 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff C besitzt von den drei Formstoffen mit einem Ox₁-Wert von 169 % (siehe Tab. 10 in Kap. 6.1.5.) die höchste Beständigkeit gegen oxidativen Abbau und die Kanister aus diesem Formstoff stehen mit durchschnittlich 130 Tagen (siehe Tab. 36 in Kap. 6.3.1.3) auch die längste Zeit unter einem Stapeldruck von 228 kg (Dichte: 1,5 kg/l). Formstoff F hat mit 181 % eine niedrigere Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox₁ und die Kanister aus dem Formstoff F haben mit durchschnittlich 48 Tagen auch die niedrigste Versagenszeit in den Stapeldruckprüfungen. Aufgrund des langsamen Eindringens der 55%igen Salpetersäure in den Formstoff A liegt die Versagenszeit der Kanister aus diesem Formstoff in Höhe von durchschnittlich 94 Tagen noch über der Versagenszeit der Kanister aus dem Formstoff F, obwohl für diesen Formstoff ein Ox₁-Wert von 267 % ermittelt wurde.

22 I-Kanister (Baumuster 1)

Die Werte der mit Probekörpern aus der gepressten Platte ermittelten Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox_1 der Kanisterformstoffe E und F stehen mit den Versagenszeiten in den Stapeldruckprüfungen der 22 I-Kanister aus diesen Formstoffen mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C in reziprokem Zusammenhang (siehe Tab. 73 und Abb. 95).

Tab. 73: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 22 I-Kanister (BM 1) in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	Dichte bei 23 °C (g/cm ³)	MFR (g/10 min)	Ox ₁ (%)	Ox ₂ (%)	Ox ₄ (%)	Versagenszeit (d)
E	0,950	6,2	153	103	145	110
F	0,952	5,2	181	118	174	37

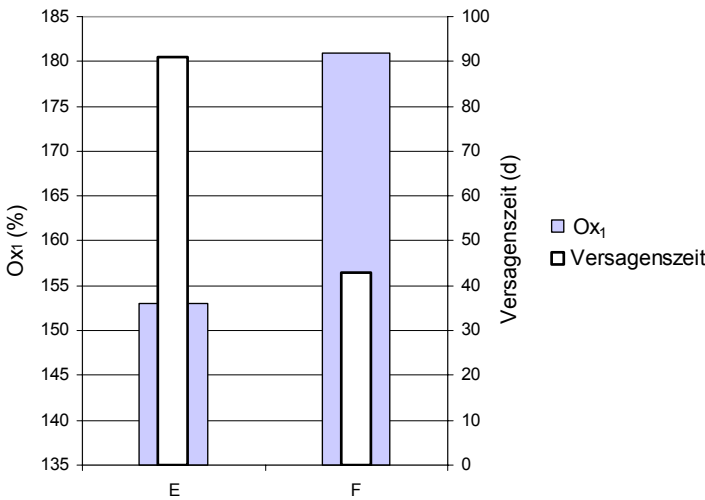


Abb. 95: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 22 I-Kanister (BM 1) in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure

Die Kanister aus dem Formstoff E mit der höheren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (niedriger Ox-Wert) stehen mit durchschnittlich 110 Tagen dreimal so lange unter Stapeldruck mit 55%iger Salpetersäure wie die Kanister aus dem Formstoff F mit der niedrigeren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (hoher Ox-Wert).

Die Ox₂-Werte, die aus dem Anstieg des MFR nach 21 Tagen Vorlagerung der Kanister mit 55%iger Salpetersäure im Vergleich zum MFR ohne Vorlagerung berechnet wurden und die Ox₄-Werte, die aus dem Anstieg des MFR nach 21 Tagen Vorlagerung und Stapeldruckprüfung bis zum Versagen der Kanister mit 55%iger Salpetersäure im Vergleich zum MFR ohne Vorlagerung und Stapeldruckprüfung berechnet wurden, spiegeln die Schädigung des Formstoffes in realistischerer Weise wider als das vollständige Eintauchen der Probekörper in die Salpetersäure.

22 I-Kanister (Baumuster 2)

Der Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox_1 (siehe Tab. 10 in Kap. 6.1.5) mit den Versagenszeiten dieses Baumusters aus den Formstoffen B, D und E zeigt, dass

7 Vergleich der Materialkennwerte und der Versagenszeiten

mit steigendem Ox₁-Wert (sinkender Beständigkeit gegen oxidativen Abbau) kürzere Versagenszeiten für die Prüfmuster in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure ermittelt wurden. Die Steifigkeit der Formstoffe ist jedoch bei der Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen. Die Kanister aus dem Formstoff B mit der niedrigsten Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox₁ (179 %) stehen auch mit durchschnittlich 51 Tagen die kürzeste Zeit in den Stapeldruckprüfungen (siehe Tab. 74 und Abb. 96).

Tab. 74: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 22 l-Kanister (Baumuster 2) in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	Dichte bei 23 °C (g/cm ³)	MFR (g/10 min)	Ox ₁ (%)	Ox ₂ (%)	Ox ₄ (%)	Versagenszeit (d)
D	0,950	6,7	154	121	238	103
E	0,950	6,2	153	109	195	71
B	0,952	1,3	179	150	390	51

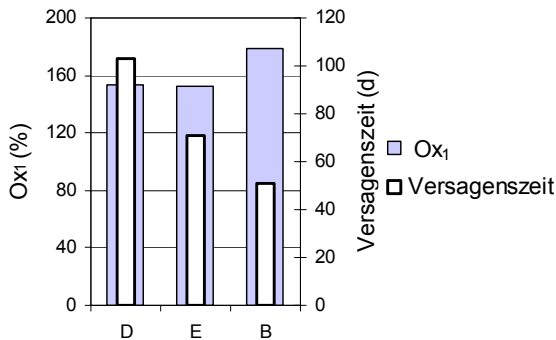


Abb. 96: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 22 l-Kanister (Baumuster 2) in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure

Die Kanister aus dem Formstoff D, die in der Praxis für die Herstellung von IBC's eingesetzt werden, stehen mit durchschnittlich 103 Tagen 32 Tage länger in den Stapeldruckprüfungen mit der 55%igen Salpetersäure als die Kanister aus dem in der Praxis zur Herstellung von Kanistern eingesetzten Formstoff E. Die Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox₁ von beiden Formstoffen ist mit 154 % und 153 % vergleichbar, nur die Steifigkeit des Formstoffs D ist größer.

7.3.2 70%ige Salpetersäure

6 l-Kanister

Die Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox₁, berechnet aus dem Anstieg der MFR nach 42-tägiger Auslagerung der Prüfkörper in 55%iger Salpetersäure bei 40 °C im Vergleich zur MFR ohne Auslagerung (vergleiche Tab. 10 in Kap. 6.1.5), stehen mit den Versagenszeiten der 6 l-Kanister aus diesen Formstoffen in den Stapeldruckprüfungen nach 28-tägiger Vorlagerung mit der stärker als die 55%ige Salpetersäure oxidierend wirkenden 70%igen Salpetersäure bei 40 °C tendenziell im Zusammenhang (siehe Tab. 75 und Abb. 97).

Die Formstoffe sind in der Tab. 75 nach den Versagenszeiten geordnet. Der Formstoff C mit der längsten durchschnittlichen Versagenszeit von 58 d steht an erster Stelle und der Formstoff B mit der kürzesten durchschnittlichen Versagenszeit von 22 d an letzter Stelle.

7 Vergleich der Materialkennwerte und der Versagenszeiten

Tab. 75: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 6 l-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 70%iger Salpetersäure

Formstoff	Dichte bei 23 °C (g/cm ³)	MFR (g/10 min)	Ox ₁ (%)	Ox ₆ (%)	Versagenszeit (d)
C	0,945	5,1	169	236	58
D	0,950	6,7	154	229	37
E	0,950	6,2	153	188	34
F	0,952	5,2	181	224	30
A	0,951	1,8	267	344	26
B	0,952	1,3	179	282	22

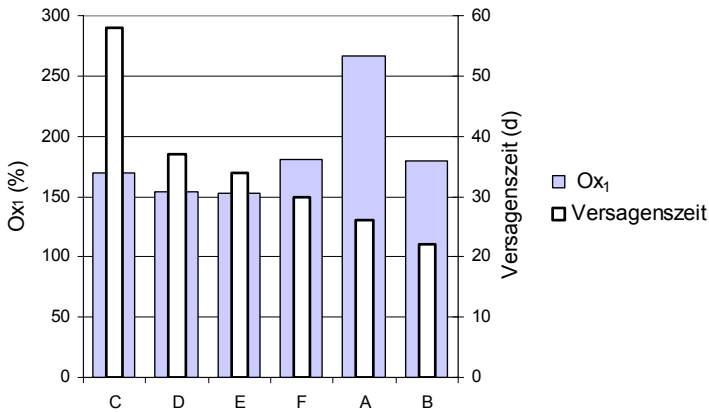


Abb. 97: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 6 l-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 70%iger Salpetersäure

In der höheren Steifigkeit des Formstoffs C liegt der Grund für die höhere Versagenszeit (58 Tage) der Kanister aus diesem Formstoff im Vergleich zu den Kanistern aus dem Formstoff D (37 Tage), der mit 154 % eine höhere Beständigkeit gegen oxidativen Abbau hat (siehe 7.3.1).

Die Ox₁-Werte, die aus dem Anstieg der MFR nach 42-tägiger Auslagerung der Prüfkörper in 55%iger Salpetersäure bei 40 °C im Vergleich zur MFR ohne Auslagerung berechnet wurden (siehe Tab. 10 in Kap. 6.1.5), stimmen besser mit den Versagenszeiten der 6 l-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 70%iger Salpetersäure überein als mit den Versagenszeiten der 6 l-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure. Der Formstoff A besitzt mit 267 % den höchsten Ox₁-Wert und somit die niedrigste Beständigkeit gegen oxidativen Abbau. In den Stapeldruckprüfungen mit 70%iger Salpetersäure stehen die Kanister aus diesem Formstoff nur durchschnittlich 26 Tage ohne Leckage (siehe Tab. 76 und Abb. 98).

7 Vergleich der Materialkennwerte und der Versagszeiten

Tab. 76: Vergleich der Versagszeiten der 6 l-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure und mit 70%iger Salpetersäure im Zusammenhang mit dem Ox-Wert (%)

Formstoff	Ox ₁ -Wert (%)	Versagszeit (d)	
		55%ige HNO ₃	70%ige HNO ₃
C	169	55	58
D	154	43	37
E	153	33	34
F	181	30	30
A	267	55	26
B	179	26	22

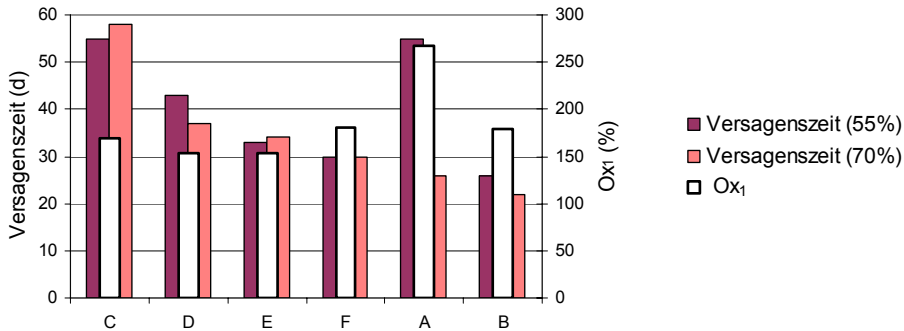


Abb. 98: Vergleich der Versagszeiten der 6 l-Kanister in der Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure und 70%iger Salpetersäure im Zusammenhang mit dem Ox-Wert (%)

20 l-Kanister

Die in Kap. 6.1.5 in der Tab. 10 aufgeführten Werte der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox₁ für die Formstoffe A, C und F stehen mit Ausnahme des Wertes für den Formstoff A mit den Versagszeiten der 20 l-Kanister aus diesen Formstoffen in den Stapeldruckprüfungen mit 70%iger Salpetersäure im Zusammenhang (siehe Tab. 77 und Abb. 99). Die Kanister aus dem Formstoff C haben bei Zugrundelegung einer Dichte von 1,5 kg/l mit 31 Tagen als einzige die in den Gefahrgutvorschriften [2-6] geforderten 28 Tage überschritten. Der IBC-Formstoff C besitzt mit 169 % auch die höchste Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox₁. Die Kanister aus dem Kanisterformstoff F mit einer niedrigen Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox₁ in Höhe von 181 % (siehe Tab. 10 in Kap. 6.1.5) versagen unter diesen Prüfbedingungen bereits nach durchschnittlich 9 Tagen.

Tab. 77: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagszeiten der 20 l-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 70%iger Salpetersäure

Formstoff	Dichte bei 23 °C (g/cm ³)	MFR (g/10 min)	Ox ₁ (%)	Ox ₅ (%)	Ox ₆ (%)	Versagszeit (d)
C	0,945	5,1	169	230	291	31
A	0,951	1,8	267	138	148	18
F	0,952	5,2	181	191	219	9

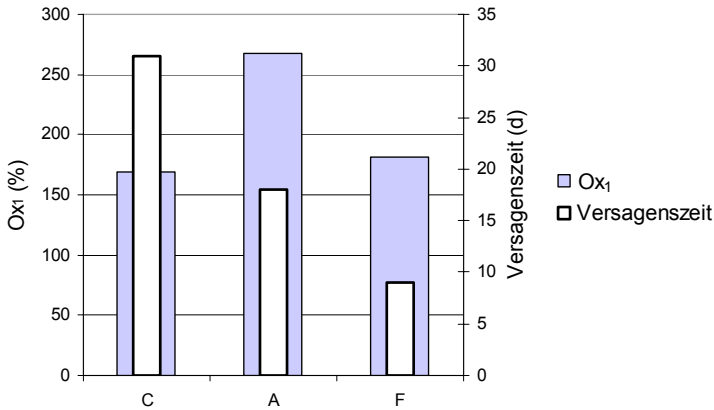


Abb. 99: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 20 l-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 70%iger Salpetersäure

Wie bereits in Kap. 7.1 erörtert, dringt die 70%ige Salpetersäure nur sehr langsam in den Faßformstoff A ein, weshalb dieses Baumuster trotz der niedrigsten Beständigkeit gegen oxidativen Abbau der drei Formstoffe mit durchschnittlich 18 Tagen noch eine längere Standzeit als das Baumuster aus dem Formstoff F hat.

22 l-Kanister (Baumuster 1)

Die in Kap. 6.1.5 ermittelten Werte der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox₁ für die Kanisterformstoffe E und F stehen tendenziell mit den Versagenszeiten der 22 l-Kanister aus diesen Formstoffen in den Stapeldruckprüfungen mit 70%iger Salpetersäure im Zusammenhang (siehe Tab. 78 und Abb. 100).

Tab. 78: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 22 l-Kanister (BM 1) in den Stapeldruckprüfungen mit 70%iger Salpetersäure

Formstoff	Dichte bei 23 °C (g/cm ³)	MFR (g/10 min)	Ox ₁ (%)	Ox ₅ (%)	Ox ₆ (%)	Versagenszeit (d)
E	0,950	6,2	153	115	175	41
F	0,952	5,2	181	151	218	37

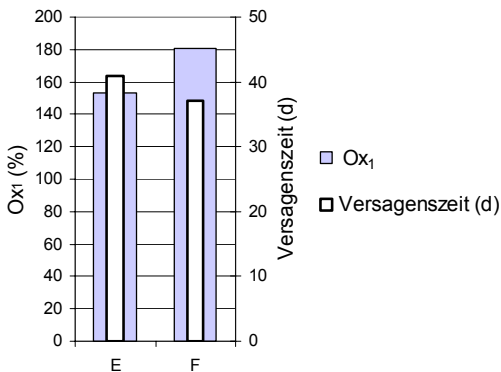


Abb. 100: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 22 l-Kanister (BM 1) in den Stapeldruckprüfungen mit 70%iger Salpetersäure

7 Vergleich der Materialkennwerte und der Versagenszeiten

Der Formstoff E hat von beiden Formstoffen mit 153 % (Ox_1 -Wert) die bessere Beständigkeit gegen oxidativen Abbau; die Kanister aus diesem Formstoff stehen auch durchschnittlich 4 Tage länger in den Stapeldruckprüfungen als die Kanister aus dem Formstoff F.

22 I-Kanister (Baumuster 2)

Die in Kap. 6.1.5 ermittelten Werte der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox_1 für die Formstoffe B, D und E stehen nur teilweise mit den Versagenszeiten dieses Baumusters in den Stapeldruckprüfungen mit 70%iger Salpetersäure in reziprokem Zusammenhang. Die Versuchsergebnisse bestätigen die sehr gute Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox_1 des Formstoffes E in Höhe von 153 % (siehe Tab. 10 in Kap. 6.1.5). Im Gegensatz zu den Stapeldruckversuchen mit der 55%igen Salpetersäure stehen die Kanister aus dem Formstoff E durchschnittlich 10 Tage länger ohne Leckage unter Stapeldruck im Vergleich zu den Kanistern aus dem Formstoff D, der mit 154 % eine vergleichbar gute Beständigkeit gegen oxidativen Abbau besitzt. Die Kanister aus dem Formstoff B mit einer niedrigeren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau von 179 % haben auch die niedrigsten Versagenszeiten (siehe Tab. 79 und Abb. 101).

Tab. 79: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 22 I-Kanister (BM 2) in den Stapeldruckprüfungen mit 70%iger Salpetersäure

Formstoff	Dichte bei 23 °C (g/cm^3)	MFR (g/10 min)	Ox_1 (%)	Ox_5 (%)	Ox_6 (%)	Versagenszeit (d)
E	0,950	6,2	153	153	373	30
D	0,950	6,7	154	166	286	20
B	0,947	1,3	179	180	480	17

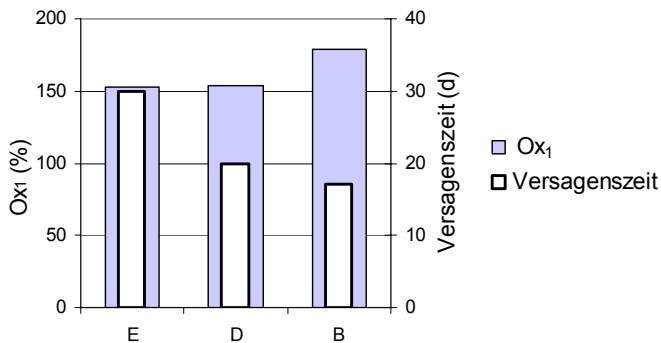


Abb. 101: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 22 I-Kanister (BM 2) in den Stapeldruckprüfungen mit 70%iger Salpetersäure

7.4 Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau mit den Grenzfallhöhen in den Fallprüfungen

Die Beständigkeit gegen oxidativen Abbau steht gemäß den Festlegungen in der BAM-GGR 003 (siehe Kap. 2.2.1) in direktem Zusammenhang mit den Fallprüfungen bei -18 °C nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure. Je höher die Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (je niedriger der Ox -Wert) ist, umso höher müssten auch die in den Fallprüfungen ermittelten Grenzfallhöhen sein.

Der Vergleich zwischen der in Kap. 6.1.5 ermittelten Beständigkeit gegen oxidativen Abbau der Formstoffe und den in den Fallprüfungen ermittelten Grenzfallhöhen der Kanister aus diesen Formstoffen wurde bereits in den Vergleich der Kerbschlagzähigkeit bei - 30 °C mit den Grenzfallhöhen der Kanister in den Fallprüfungen einbezogen.

Die Werte der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox1 beziehen sich auf die in Kap. 6.1.5 und die Werte Ox2, Ox3, Ox4, Ox5 und Ox6 auf die in Kap. 6.2.1 ermittelten Werte.

Die Formstoffe sind in den Tabellen 80 – 83 und in den Abbildungen 102 – 110 nach den Grenzfallhöhen geordnet. Der Formstoff mit der höchsten Grenzfallhöhe steht an erster Stelle, der mit der niedrigsten Grenzfallhöhe an letzter Stelle.

7.4.1 Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

6 l-Kanister

Bei diesem Baumuster stehen mit Ausnahme der Formstoffe A und F die in Kap. 6.1.5 bestimmten Werte der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox₁ der Formstoffe mit den Grenzfallhöhen der Kanister aus diesen Formstoffen in den Fallprüfungen bei -18 °C nach 21-tägiger Vorschädigung mit 55%iger Salpetersäure im reziprokem Zusammenhang (siehe Tab. 80 und Abb. 102). Je niedriger die Ox-Werte der Formstoffe sind, umso höhere Grenzfallhöhen der Kanister wurden in den Fallprüfungen bestimmt.

Tab. 80: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Grenzfallhöhen der 6 l-Kanister nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	Dichte bei 23 °C (g/cm ³)	MFR (g/10 min)	Ox ₁ (%)	Ox ₂ (%)	Grenzfallhöhe (m)
A	0,945	1,8	267	104	9,00
E	0,950	6,2	153	106	8,40
D	0,950	6,7	157	138	8,20
F	0,949	5,2	181	109	8,20
C	0,946	5,2	165	117	8,00
B	0,947	1,3	179	127	5,00

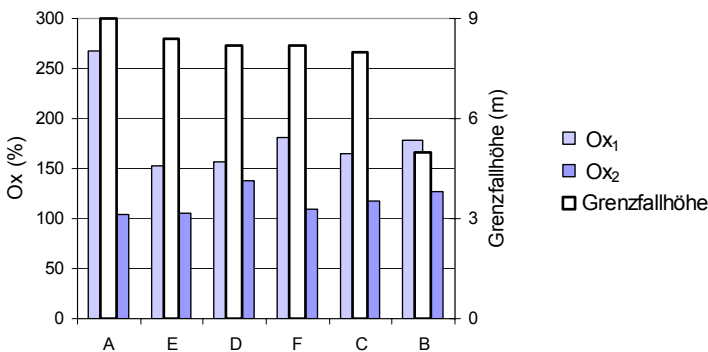


Abb. 102: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Grenzfallhöhen der 6 l-Kanister nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

7 Vergleich der Materialkennwerte und der Versagenszeiten

Für den Kanister aus dem Formstoff B mit einer niedrigeren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox_1 in Höhe von 179 % wurde die niedrigste Grenzfallhöhe (5 m) in den Fallprüfungen ermittelt. Die Grenzfallhöhen der Kanister aus den Formstoffen C, D und E liegen mit 8,00 - 8,40 m in Übereinstimmung mit den Ox_1 -Werten in Höhe von 153 % - 165 % in einem engen Bereich. Für die Kanister aus dem Formstoff F wurde eine Grenzfallhöhe von 8,20 m ermittelt, die auch in diesem Bereich liegt. Der Ox_1 -Wert, der mit Prüfkörpern aus der gepressten Platte ermittelt wurde, fällt mit 181 % höher aus im Vergleich zu den Ox_1 -Werten der Formstoffe C, D und E. Der mit Proben aus der Kanisterwand nach der Vorlagerung bestimmte Ox_2 -Wert in Höhe von 109 % spiegelt dagegen die geringe oxidative Schädigung der Kanister aus dem Formstoff F wieder. Der Ox_2 -Wert des Formstoffes A in Höhe von 104 %, der aus dem Anstieg der MFR von Kanisterwandausschnitten nach 21 Tagen Vorlagerung der Kanister mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C berechnet wurde, die Grenzfallhöhe der Kanister aus dem Formstoff A in Höhe von 9,00 m und die Messungen der Eindringtiefen in die Kanisterwand mittels FTIR (siehe Kap. 6.5) zeigen deutlich, dass die 55%ige Salpetersäure diesen Formstoff nur sehr gering oxidativ geschädigt hat.

20 I-Kanister

Die in Kap. 6.1.5 ermittelten Werte der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) stehen nicht tendenziell mit den Grenzfallhöhen der 20 I-Kanister nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C im Zusammenhang. Die Ox_2 -Werte, die aus dem Anstieg der MFR von Ausschnitten aus der Kanisterwand nach 21 Tagen Vorlagerung der Kanister mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C bestimmt worden sind, korrespondieren besser mit den in den Fallprüfungen ermittelten Grenzfallhöhen der 20 I-Kanister im Vergleich zu den mit Prüfkörpern aus der gepressten Platte bestimmten Ox_1 -Werten. Die einseitige realitätsgetreue Einwirkung der Salpetersäure auf den Formstoff ist ein Grund für diese gute Übereinstimmung der Beständigkeit gegenüber dem oxidativen Abbau mit den Grenzfallhöhen des Baumusters (siehe Tab. 81 und Abb. 103).

Die aus Kanisterwandausschnitten bestimmten Ox_2 -Werte in Tab. 81 zeigen eindeutig, dass die 21-tägige Vorlagerung mit der 55%igen Salpetersäure bei 40 °C nicht zu einer erkennbaren oxidativen Schädigung der Formstoffe führt. Infolge Erhöhung des Kristallisationsgrades der Formstoffe resultiert eine Erhöhung der Grenzfallhöhe und somit des Leistungsniveaus der Kanister aus den Formstoffen C und F.

Tab. 81: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Grenzfallhöhen der 20 I-Kanister ohne Vorlagerung und nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	Dichte bei 23 °C (g/cm ³)	MFR (g/10 min)	Ox_1 (%)	Ox_2 (%)	Vorlagerung	
					0 d	21 d
A	0,945	1,8	267	100	2,30	2,30
C	0,946	5,2	165	121	1,80	1,90
F	0,949	5,2	181	121	1,70	1,90

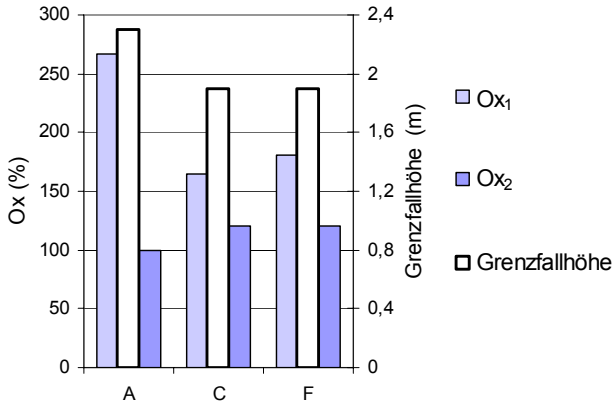


Abb. 103: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Grenzfallhöhen der 20 I-Kanister ohne Vorlagerung und nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

22 I-Kanister (Baumuster 1)

Die in Kap. 6.1.5 ermittelten Ox₁-Werte stehen mit den Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister dieses Baumusters nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C im reziproken Zusammenhang. Diese Grenzfallhöhen liegen weit über den in den internationalen Gefahrgutvorschriften [2-6] geforderten Fallhöhen (siehe Tab. 82 und Abb. 104).

Die Ox₃-Werte, die aus dem Anstieg der MFR von Proben aus der Kanisterwand nach 42 Tagen Vorlagerung der Kanister mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C bestimmt wurden, beweisen, warum sich die Grenzfallhöhe bei der Einwirkung der 55%igen Salpetersäure auf den Formstoff E bei einer Erhöhung der Vorlagerungszeit auf 42 Tage nicht verändert. Die Salpetersäure hat den Formstoff E in diesem Zeitraum noch nicht oxidativ geschädigt. Der Formstoff F wurde mit einem Ox₃-Wert von 118 % geringfügig geschädigt. Diese aus der Kanisterwand bestimmten Ox₃-Werte stimmen sehr gut mit den in den Fallprüfungen ermittelten Grenzfallhöhen (siehe Kapitel 6.3.2) überein.

Tab. 82: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 1) nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	Dichte bei 23 °C (g/cm ³)	MFR (g/10 min)	Ox ₁ (%)	Ox ₃ (%)	Grenzfallhöhe (m)	
					Vorlagerung	
					0 d	42 d
E	0,950	6,2	153	103	9,60	9,60
F	0,949	5,2	181	118	8,40	7,30

7 Vergleich der Materialkennwerte und der Versagenszeiten

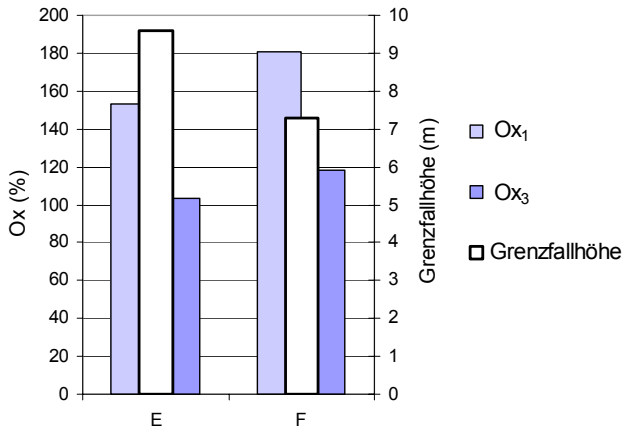


Abb. 104: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 1) nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

22 I-Kanister (Baumuster 2)

Die in Kap. 6.1.5 ermittelten Ox₁-Werte der Formstoffe B, D und E stimmen nicht tendenziell mit den in den Fallprüfungen ermittelten Grenzfallhöhen der Kanister aus diesen Formstoffen nach 21-tägiger und 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure überein (siehe Tab. 83 und Abb. 105).

Die aufgrund der niedrigen Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox₁ des Formstoffes B in Höhe von 179 % erwartete niedrigere Grenzfallhöhe des Baumusters aus diesem Formstoff im Vergleich zu den Baumustern aus den beiden anderen Formstoffen wurde durch die Versuche nicht bestätigt. Die 21-tägige Vorlagerung dieses Baumusters mit der 55%igen Salpetersäure bei 40 °C bewirkt in Analogie zu den Fallprüfungen der 20 I-Kanister eine Erhöhung der Grenzfallhöhe im Vergleich zu den nicht konditionierten Kanistern, bedingt durch die Erhöhung des Kristallisationsgrades infolge Salpetersäureeinwirkung. Die Versuche haben gezeigt, dass erst eine Erhöhung der Vorlagerungszeit mit der 55%igen Salpetersäure auf 42 Tage infolge der beginnenden oxidativen Schädigung eine Reduzierung der Grenzfallhöhen in den Fallprüfungen bewirkt.

Tab. 83: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 2) nach 21-tägiger und 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Formst.	MFR (g/10 min)	Ox ₁ (%)	Ox ₂ (%)	Ox ₃ (%)	Grenzfallhöhe (m)		
					Vorlagerung		
					0 d	21 d	42 d
B	1,3	179	150	160	8,00	9,80	6,90
D	6,7	157	121	125	4,30	5,40	2,30
E	6,2	153	109	122	4,30	5,70	2,90

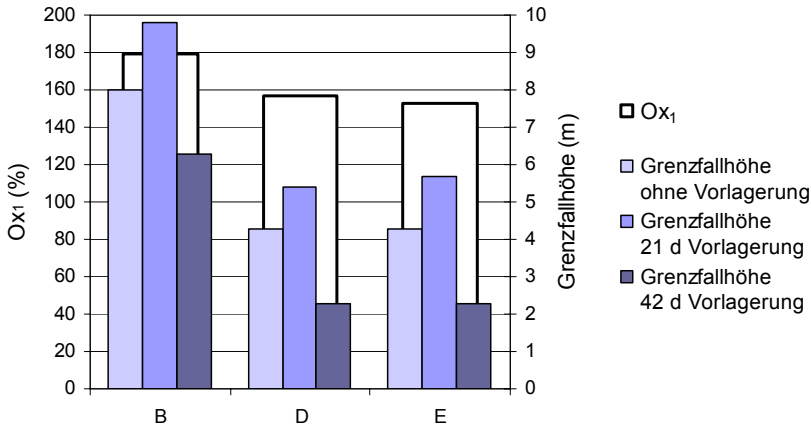


Abb. 105: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 2) nach 21-tägiger und 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

7.4.2 Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure

20 I-Kanister

Die in Kap. 6.1.5 ermittelten Werte der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox₁ stehen nicht tendenziell mit den Grenzfallhöhen der 20 I-Kanister nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure bei 40 °C im Zusammenhang.

Die 28-tägige Konditionierung mit der 70%igen Salpetersäure führt in Analogie zu der 21-tägigen Konditionierung mit der 55%igen Salpetersäure zu einer weiteren Erhöhung des Kristallisationsgrades der Formstoffe C und F und somit zu einer Erhöhung der Grenzfallhöhen der 20 I-Kanister auf 2,20 m (Formstoff F) und 2,05 m (Formstoff C). Die Grenzfallhöhe der Kanister aus dem Formstoff A in Höhe von 2,30 m verändert sich auch durch die Einwirkung der stärker oxidierend wirkenden 70%igen Salpetersäure nicht (siehe Tab. 84 und Abb. 106).

Tab. 84: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Grenzfallhöhen der 20 I-Kanister nach Vorlagerung mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure

Formstoff	MFR (g/10 min)	Ox ₁ (%)	Ox ₅ (%)	Grenzfallhöhe (m)		
				Vorlagerung		
				0 d	21 d (55 %)	28 d (70 %)
A	1,8	267	138	2,30	2,30	2,30
F	5,2	181	191	1,70	1,90	2,20
C	5,2	165	230	1,80	1,90	2,05

7 Vergleich der Materialkennwerte und der Versagenszeiten

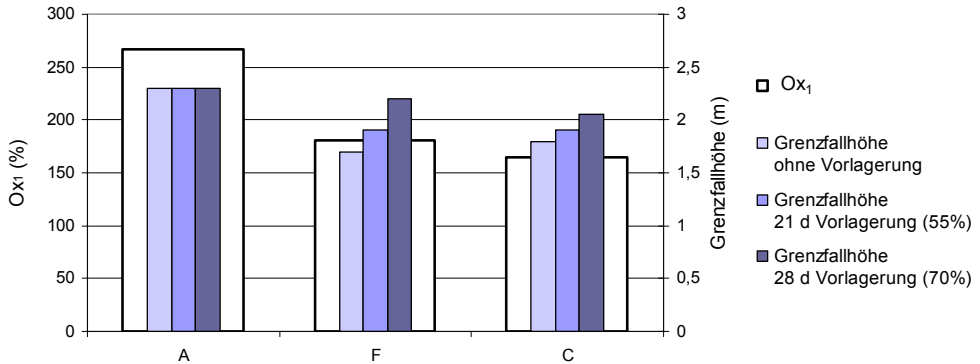


Abb. 106: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Grenzfallhöhen der 20 I-Kanister nach Vorlagerung mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure

22 I-Kanister (Baumuster 1)

Die in Kap. 6.1.5 ermittelten Werte der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) stehen tendenziell mit den Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 1) nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure bei 40 °C im Zusammenhang.

Die 28-tägige Vorlagerung der 22 I-Kanister dieses Baumusters aus dem Formstoff E bei 40 °C führt in Analogie zur 42-tägigen Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure nicht zu einer Reduzierung der Grenzfallhöhe in den Fallprüfungen. Die Bestimmung der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox_5 , berechnet aus dem Anstieg der MFR von Proben aus der Kanisterwand nach 28 Tagen Vorlagerung der Kanister mit 70%iger Salpetersäure bei 40 °C, bestätigt dieses Ergebnis. Die Messung der MFR der Kanisterprobe aus dem Formstoff E ergab einen um 15 % erhöhten Wert, während für die Kanisterprobe aus dem Formstoff F eine Erhöhung der MFR um 50 % gemessen wurde. Diese Erhöhung spiegelt sich in der Reduzierung der Grenzfallhöhe von 8,40 m auf 5,90 m wider. Der Formstoff F hat auch mit einem Ox_1 -Wert von 181 % gegenüber dem Formstoff E mit einem Ox_1 -Wert von 153 % eine niedrigere Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (siehe Tab. 85 und Abb. 107).

Tab. 85: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 1) nach Vorlagerung mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure

Formstoff	MFR (g/10 min)	Ox_1 (%)	Ox_5 (%)	Grenzfallhöhe (m)		
				Vorlagerung		
				0 d	42 d (55 %)	28 d (70 %)
E	6,2	153	115	9,60	9,60	9,60
F	5,2	181	151	8,40	7,30	5,90

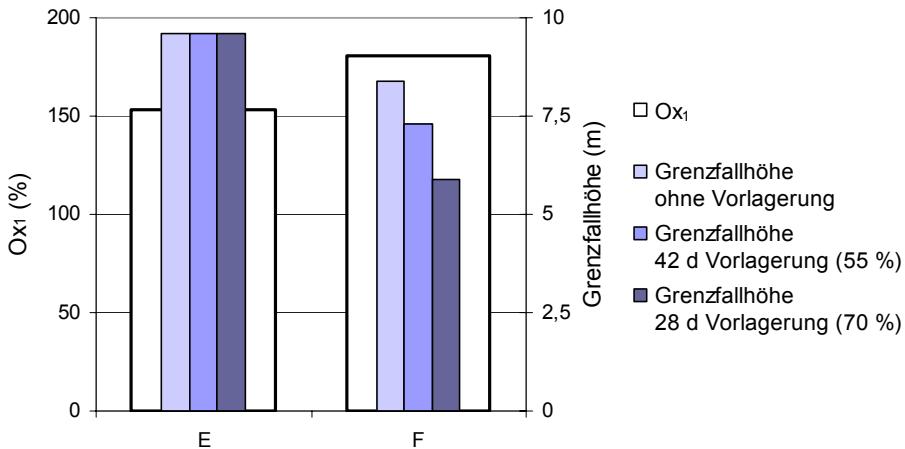


Abb. 107: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 1) nach Vorlagerung mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure

22 I-Kanister (Baumuster 2)

Der Vergleich der in den Fallprüfungen ermittelten Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister dieses Baumusters nach 28-tägiger Konditionierung mit 70%iger Salpetersäure mit den Grenzfallhöhen nach 21-tägiger und 42-tägiger Konditionierung mit 55%iger Salpetersäure in Tab. 86 zeigt, dass die 70%ige Salpetersäure im Zeitraum von 28 Tagen die Formstoffe B, D und E weniger schädigt als die 55%ige Salpetersäure im Zeitraum von 42 Tagen. Die mit einem Ox₁-Wert von 179 % niedrigere Beständigkeit gegen oxidativen Abbau des Formstoffes B spiegelt sich nicht in einer im Vergleich mit den anderen Formstoffen stärker reduzierten Grenzfallhöhe wider (siehe Tab. 86 und Abb. 108). Die Ox₁-Werte der Formstoffe D und E (154 % und 153 %), berechnet aus dem Anstieg der MFR nach 42 Tagen Vorlagerung der Probekörper aus der gepressten Platte in 55%iger Salpetersäure, stehen mit den Grenzfallhöhen der Kanister aus diesen Formstoffen in den Fallprüfungen nach 28-tägiger Konditionierung mit 70%iger Salpetersäure im Zusammenhang.

Tab. 86: Vergleich der Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 2) nach Vorlagerung mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure

Formstoff	Ox ₁ (%)	Ox ₅ (%)	Grenzfallhöhe (m)			
			Vorlagerung			
			0 d	21 d (55 %)	42 d (55 %)	28 d (70 %)
B	179	180	8,00	9,80	6,90	7,80
E	153	153	4,30	5,40	2,30	3,80
D	154	166	4,30	5,70	2,90	3,40

7 Vergleich der Materialkennwerte und der Versagenszeiten

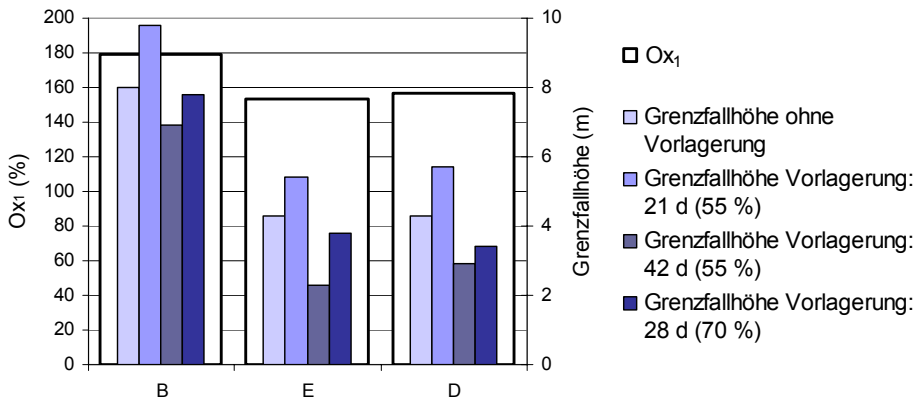


Abb. 108: Vergleich der Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 2) nach Vorlagerung mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure

7.5 Vergleich der Eindringtiefen von Salpetersäure — Extinktionswerte charakteristischer IR-Banden mit den Versagenszeiten in den Stapeldruckprüfungen

7.5.1 Vergleich der Eindringtiefen von Salpetersäure mit den Versagenszeiten in den Stapeldruckprüfungen

6 I-Kanister

Der Vergleich der absoluten und prozentualen Eindringtiefen mit den Versagenszeiten der 6 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C in der Tab. 87 und in der Abb. 109 zeigt, dass die Kanister aus den Formstoffen A, C und B im Stapeldruckversuch umso länger ohne Leckage stehen, je geringer die Eindringtiefe der Säure in die Kanisterwand nach der 21-tägigen Vorlagerung der Kanister ist. Somit ist ein Zusammenhang zwischen den beiden Messgrößen nur teilweise gegeben. Die Messergebnisse in der Tabelle 87 und in der Abbildung 109 sind nach dem Kriterium sinkender Versagenszeiten in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure geordnet.

Bei den 6 I-Kanistern aus dem Formstoff B ist die Wand nach der Vorlagerung bereits zu 98 % durchdrungen. Die Versagenszeit der Kanister aus diesem Formstoff in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure betrug durchschnittlich 26 Tage. Die 6 I-Kanister aus den Fassformstoff A und dem IBC-Formstoff C haben mit Eindringtiefen von 52 % bzw. 57 % auch mit 55 Tagen die längsten Versagenszeiten in der Stapeldruckprüfung (siehe Tab. 35 in Kap. 6.3.1.3). Bei den Kanistern aus dem IBC-Formstoff D mit einer hohen Steifigkeit wurden Eindringtiefen von 71 % und eine Versagenszeit von durchschnittlich 43 Tagen in den Stapeldruckprüfungen ermittelt.

7 Vergleich der Materialkennwerte und der Versagenszeiten

Tab. 87: Vergleich der Eindringtiefen (mm und %) von 55%iger Salpetersäure nach 21-tägiger Vorlagerung der 6 I-Kanister mit den Versagenszeiten der Stapeldruckprüfungen

Formstoff	Eindringtiefe (mm)	Eindringtiefe (%)	Versagenszeit (d)
A	0,78	52	55
C	1,08	57	55
D	1,06	71	43
E	1,04	65	33
F	0,86	57	30
B	1,25	98	26

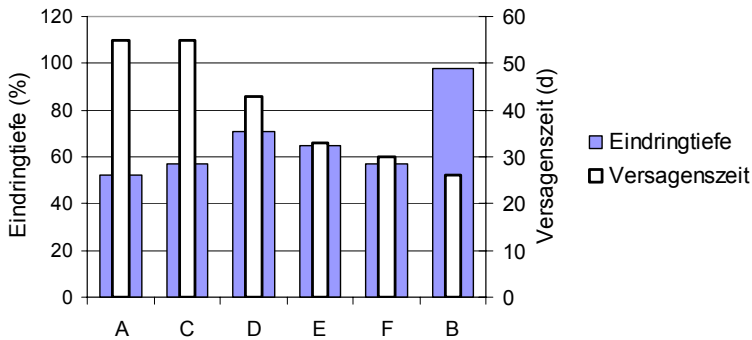


Abb. 109: Vergleich der Eindringtiefen (%) von 55%iger Salpetersäure nach 21-tägiger Vorlagerung der 6 I-Kanister mit den Versagenszeiten der Stapeldruckprüfungen

22 I-Kanister (Baumuster 1)

Der Vergleich der absoluten und zur Behälterwanddicke prozentualen Eindringtiefen mit den Versagenszeiten der 22 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure in der Tab. 88 und in der Abb. 110 zeigt, dass die 22 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen umso länger stehen, je größer die Eindringtiefe der Säure in die Kanisterwand nach der 42-tägigen Vorlagerung der Kanister ist. Der Zusammenhang zwischen der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau und den Eindringtiefen der Salpetersäure in die Kanisterwand ist jedoch nicht gegeben. Mit steigender Beständigkeit gegen oxidativen Abbau müssten die Eindringtiefen sinken. Die Wand der Kanister aus dem Formstoff F mit der niedrigsten Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox_1 von 181 % (siehe Tab. 10 in Kap. 6.1.5) und der kürzeren Versagenszeit von 37 Tagen ist nach der 42-tägigen Vorlagerung mit der 55%igen Salpetersäure nur zu 25 % durchdrungen. Dagegen ist die Säure bereits mit 46 % in die Kanisterwand aus dem Formstoff E mit der höchsten Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox_1 von 153 % eingedrungen.

Die Messergebnisse in der Tabelle 88 und in der Abbildung 110 sind nach dem Kriterium sinkender Versagenszeiten in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure geordnet.

7 Vergleich der Materialkennwerte und der Versagenszeiten

Tab. 88: Vergleich der Eindringtiefen (mm und %) von 55%iger Salpetersäure nach 42-tägiger Vorlagerung der 22 l-Kanister (Baumuster 1) mit den Versagenszeiten der Stapeldruckprüfungen

Formstoff	Eindringtiefe (mm)	Eindringtiefe (%)	Versagenszeit (d)
E	0,92	46	110
F	0,48	25	37

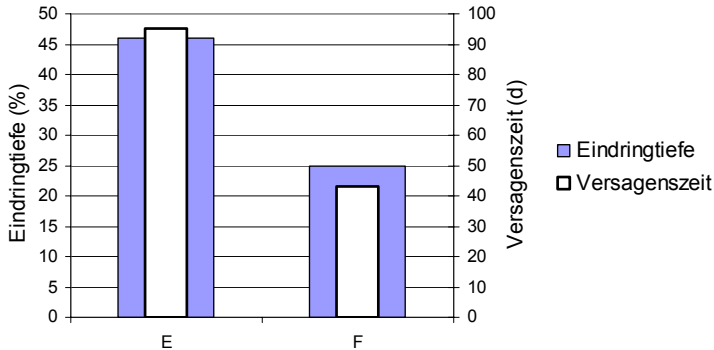


Abb. 110: Vergleich der Eindringtiefen (%) von 55%iger Salpetersäure nach 42-tägiger Vorlagerung der 22 l-Kanister (Baumuster 1) mit den Versagenszeiten der Stapeldruckprüfungen

7.5.2 Vergleich der Extinktionswerte charakteristischer IR-Banden mit den Versagenszeiten in den Stapeldruckprüfungen

Durch die Einwirkung der Salpetersäure wird Polyethylen einerseits oxidiert, andererseits nitriert. Bei niedrigen Temperaturen überwiegt der oxidative Abbau, während bei höheren Temperaturen Oxidation und Nitrierung nebeneinander ablaufen [68]. Diese Aussage wird durch die Messung der Extinktion der IR-Banden 1630 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{C}$) und 1654 cm^{-1} ($-\text{O}-\text{NO}_2$) bestätigt. Die Extinktion der durch den Nitrierungsprozess entstehenden ($-\text{O}-\text{NO}_2$)-Bande ist bei 40 °C noch niedrig, während die Extinktion der durch die Aufspaltung der Polyethylenketten entstehenden ($-\text{C}=\text{C}$)-Bande höher ist. Der Vergleich der Extinktionswerte dieser IR-Banden nach 21-tägiger Vorlagerung sowie nach 21-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C mit den Versagenszeiten der 6 l-Kanister zeigt, dass die Messwerte miteinander in einem Zusammenhang stehen (siehe Tab. 89 und Abb. 111).

Da die Salpetersäure, wie durch die Messung der Eindringtiefe in den Formstoff A bestätigt (siehe Kap. 6.5.1), sehr langsam in den Formstoff eindringt, hat auch die Extinktion der ($-\text{O}-\text{NO}_2$)-Bande im Vergleich zu den anderen Formstoffen mit 0,1 einen niedrigeren Wert.

Die Extinktionswerte der IR-Banden 1630 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{C}$) und 1654 cm^{-1} ($-\text{O}-\text{NO}_2$) der Formstoffe B, C, D, E und F unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander, da die Schädigung durch Oxidation und Nitrierung mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C noch nicht fortgeschritten ist. Je länger die Formstoffe in Kontakt mit der 55%igen Salpetersäure sind, desto höher fallen die Extinktionswerte der IR-Banden aus.

Tab. 89: Vergleich der Extinktion charakteristischer IR-Banden mit den Versagenszeiten der 6 l-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	Extinktion				Versagenszeit (d)
	IR-Bande 1630 cm ⁻¹	IR-Bande 1630 cm ⁻¹	IR-Bande 1654 cm ⁻¹	IR-Bande 1654 cm ⁻¹	
	1)	2)	1)	2)	
A	0,17	1,04	0,10	0,10	55
C	0,41	0,92	0,32	0,32	55
D	0,44	0,74	0,38	0,30	43
E	0,35	0,64	0,24	0,32	33
F	0,28	0,69	0,28	0,24	30
B	0,40	0,59	0,26	0,23	26

- 1) nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure
- 2) nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure und Stapeldruckprüfung

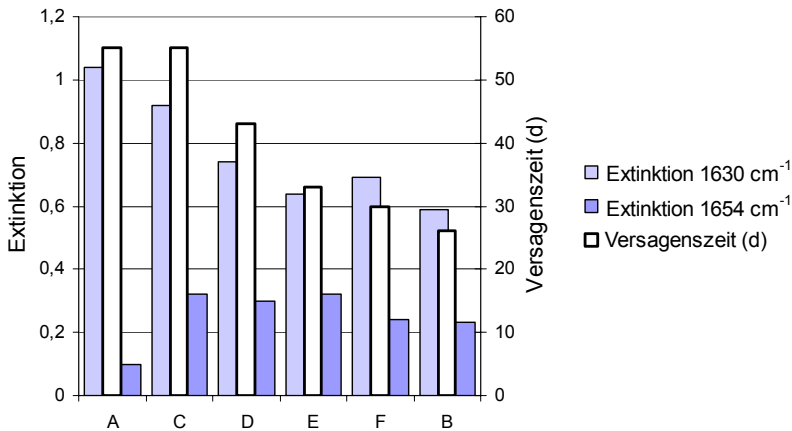


Abb. 111: Vergleich der Extinktion charakteristischer IR-Banden mit den Versagenszeiten der 6 l-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure

7.6 Vergleich der Eindringtiefen von Salpetersäure — Extinktionswerte charakteristischer IR-Banden mit den Grenzfallhöhen in den Fallprüfungen

7.6.1 Vergleich der Eindringtiefen von Salpetersäure mit den Grenzfallhöhen der Baumuster in den Fallprüfungen

6 l-Kanister

Bei diesem in der Tab. 90 und Abb. 112 geführten Vergleich der Eindringtiefen (mm und %) von 55%iger Salpetersäure nach 21 Tagen Vorlagerung bei 40 °C in die Wand der 6 l-Kanister mit den Grenzfallhöhen der Fallprüfungen der 6 l-Kanister nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure ist zu erkennen, dass die Messwerte nur teilweise in einem reziproken Zusammenhang stehen. Werden nur die Eindringtiefen und die Grenzfallhöhen des Baumusters von den je zwei Formstoffen, die in der Praxis für die Herstellung von IBC's (Formstoffe C und D), von Fässern (Formstoffe A und B) und von Kanistern

7 Vergleich der Materialkennwerte und der Versagenszeiten

(Formstoffe E und F) verglichen, so ist eine gute Korrelation zwischen Eindringtiefe der Salpetersäure in die Formstoffe und der Grenzfallhöhe der Baumuster aus diesen Formstoffen in den Kältefallprüfungen zu verzeichnen.

Die Formstoffe sind in der Tabelle 90 und in der Abbildung 112 nach den Grenzfallhöhen geordnet. Der Formstoff mit der höchsten Grenzfallhöhe steht an erster Stelle.

Tab. 90: Vergleich der Eindringtiefen (mm und %) von 55%iger Salpetersäure nach 21-tägiger Vorlagerung in die Wand der 6 l-Kanister mit den Grenzfallhöhen

Formstoff	Eindringtiefe (mm)	Eindringtiefe (%)	Grenzfallhöhe (m)
A	0,78	52	9,00
E	1,04	65	8,40
F	0,86	57	8,20
D	1,06	57	8,20
C	1,08	71	8,00
B	1,25	98	5,00

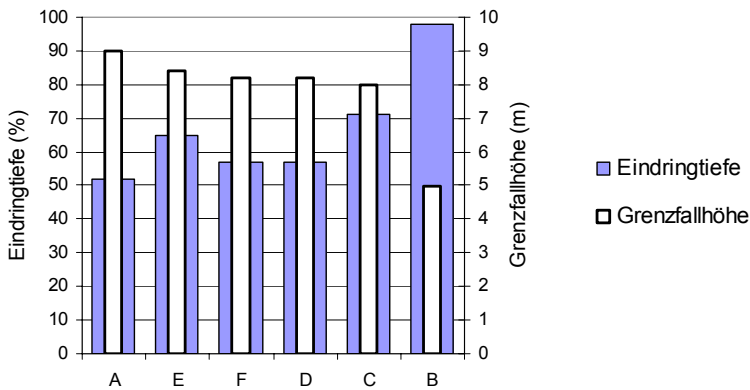


Abb. 112: Vergleich der Eindringtiefen (%) von 55%iger Salpetersäure nach 21-tägiger Vorlagerung in die Wand der 6 l-Kanister mit den Grenzfallhöhen

Die Kanister aus dem Formstoff B mit der größten prozentualen Eindringtiefe (98 %) der 55%igen Salpetersäure besitzen auch die niedrigste Grenzfallhöhe in den Fallprüfungen. Die Kanister aus dem Formstoff A mit der niedrigsten prozentualen Eindringtiefe (52 %) der 55%igen Salpetersäure weisen mit 9 m die höchste Grenzfallhöhe auf. Die Grenzfallhöhen der Formstoffe C, D, E und F liegen mit 8,00 m bis 8,40 m in einem engen Bereich in Übereinstimmung mit den mittels FTIR bestimmten prozentualen Eindringtiefen (57 - 71 %) in die Kanisterwand.

22 l-Kanister (Baumuster 1)

Bei diesem Baumuster ist der Zusammenhang zwischen den Eindringtiefen (mm und %) von 55%iger Salpetersäure nach 42 Tagen Vorlagerung bei 40 °C in die Wand der 22 l-Kanister mit den Grenzfallhöhen der Fallprüfungen bei -18 °C nicht gegeben.

Der 22 l-Kanister aus dem Formstoff E besitzt trotz der mit 46 % höheren prozentualen Eindringtiefe in die Kanisterwand mit 9,60 m die höhere Grenzfallhöhe im Vergleich zum Formstoff F, der „nur“ 7,30 m schafft (siehe Tab. 91 und Abb. 113). Der Formstoff E

(152 %) besitzt im Vergleich zum Formstoff F (181 %) die höhere Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (siehe Tab. 10 in Kap. 6.1.5).

Diese Grenzfallhöhen liegen aber weit über den in den internationalen Gefahrgutgesetzen [2-6] geforderten Fallhöhen. Es kann die Aussage getroffen werden, dass sowohl der Formstoff E als auch der Formstoff F nach 42 Tagen Vorlagerung mit der 55%igen Salpetersäure nicht bzw. geringfügig durch oxidativen Abbau geschädigt werden, da die prozentualen Eindringtiefen unter 50 % liegen.

Tab. 91: Vergleich der Eindringtiefen (mm und %) von 55%iger Salpetersäure nach 42-tägiger Vorlagerung in die Wand der 22 l-Kanister (BM 1) mit den Grenzfallhöhen

Formstoff	Eindringtiefe (mm)	Eindringtiefe (%)	Grenzfallhöhe (m)
E	0,92	46	9,60
F	0,48	25	7,30

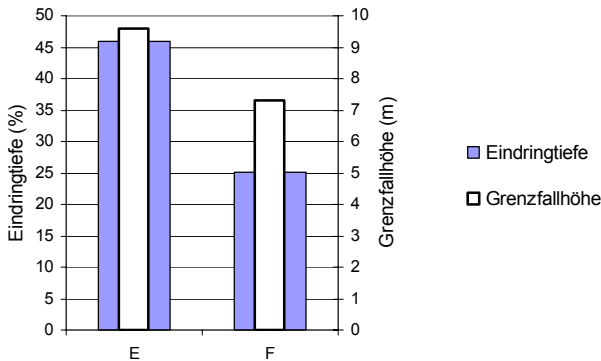


Abb. 113: Vergleich der Eindringtiefen (%) von 55%iger Salpetersäure nach 42-tägiger Vorlagerung in die Wand der 22 l-Kanister (BM 1) mit den Grenzfallhöhen

7.6.2 Vergleich der Extinktionswerte charakteristischer IR-Banden mit den Grenzfallhöhen in den Fallprüfungen

6 l-Kanister

Der Vergleich der Extinktionswerte der IR-Banden bei 1630 cm^{-1} (-C=C) und 1654 cm^{-1} (-O-NO_2) nach 21-tägiger Vorlagerung der 6 l-Kanister mit 55%iger Salpetersäure bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ mit den Grenzfallhöhen dieser Kanister in den Fallprüfungen bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ in Tab. 92 und Abb. 114 zeigt, dass die Messwerte miteinander in einem reziproken Zusammenhang stehen. Je niedriger die Extinktionswerte dieser IR-Banden ausfallen, umso höhere Grenzfallhöhen der Kanister wurden bestimmt. Die Formstoffe sind in der Tabelle 92 und in der Abbildung 114 nach abnehmenden Grenzfallhöhen geordnet.

Aufgrund der geringen Eindringtiefe der 55%igen Salpetersäure in den Formstoff A (siehe Kap. 7.5.1) fallen die Extinktionswerte der (-C=C)-Bande und der (-O-NO_2)-Bande im Vergleich zu den anderen Formstoffen mit 0,17 und 0,11 niedriger aus. Die ermittelte Grenzfallhöhe der Kanister aus dem Formstoff A ist mit 9,00 m die höchste. Die Messwerte zeigen, dass die Extinktion der (-O-NO_2)-Bande für einen Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau geeigneter ist als die (-C=C)-Bande, da die Zerstörung der (-C-C)-Ketten durch die Salpetersäure bei den meisten Formstoffen bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ dominiert.

7 Vergleich der Materialkennwerte und der Versagenszeiten

Tab. 92: Vergleich der Extinktion charakteristischer IR-Banden mit den Grenzfallhöhen der 6 I-Kanister nach Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	Extinktion		Grenzfallhöhe (m)
	IR-Bande 1630 cm ⁻¹	IR-Bande 1654 cm ⁻¹	
A	0,17	0,11	9,00
E	0,35	0,24	8,40
D	0,44	0,38	8,20
F	0,28	0,28	8,20
C	0,41	0,32	8,00
B	0,40	0,26	5,00

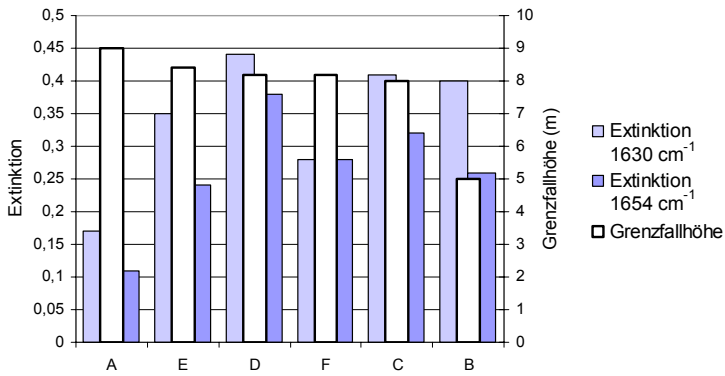


Abb. 114: Vergleich der Extinktion charakteristischer IR-Banden mit den Grenzfallhöhen der 6 I-Kanister nach Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

20 I-Kanister

Die Unterschiede in der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau der Formstoffe zeigen sich bei diesem Baumuster im Vergleich der Extinktionswerte der (-O-NO₂)-Bande bei 1654 cm⁻¹, die mit den Grenzfallhöhen der 20 I-Kanister aus diesen Formstoffen im reziproken Zusammenhang stehen. Die Grenzfallhöhe der Kanister sinkt mit steigender Extinktion der (-O-NO₂)-Bande (siehe Tab. 93 und Abb. 115).

Tab. 93: Vergleich der Extinktion charakteristischer IR-Banden mit den Grenzfallhöhen der 20 I-Kanister nach Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure

Formstoff	Extinktion		Grenzfallhöhe (m)
	IR-Bande 1630 cm ⁻¹	IR-Bande 1654 cm ⁻¹	
A	0,87	0,08	2,30
F	0,86	0,28	2,20
C	0,90	0,33	2,05

Die stärker oxidierende Wirkung der 70%igen Salpetersäure zeigt sich bei allen drei Formstoffen in Form der höheren Extinktionswerte der (-C=C)-Bande bei 1630 cm⁻¹.

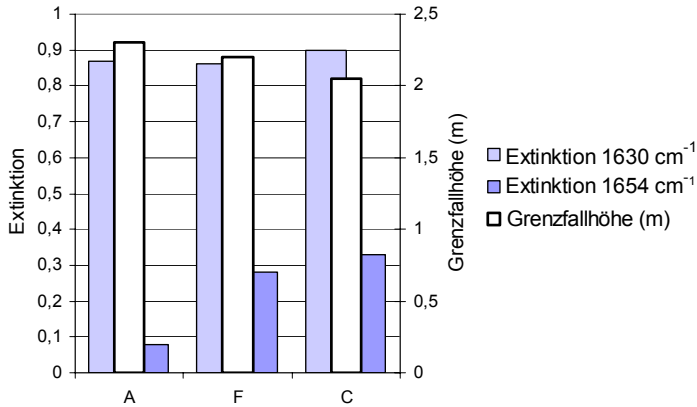


Abb. 115: Vergleich der Extinktion charakteristischer IR-Banden mit den Grenzfallhöhen der 20 l-Kanister nach Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure

7.7 Vergleich der Zugeigenschaftsänderungen mit den Versagenszeiten in den Stapeldruckprüfungen

In diesem Kapitel werden die prozentualen Werte der Abnahme bzw. der Zunahme der Zugfestigkeit σ_M und der Bruchdehnung ε_B von Probekörpern aus der Baumusterwand nach 21-tägiger (28-tägiger) Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure und 70%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten in den Stapeldruckprüfungen und der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau verglichen. Die in den Tabellen 94 – 101 aufgeführten Versagenszeiten beziehen sich auf die Baumuster, aus deren Wand die Probekörper gefertigt sind.

7.7.1 Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

Die in den Tabellen 94 - 97 und in den Abbildungen 116 – 119 aufgeführten Veränderungen der Zugeigenschaften σ_M und ε_B sind wie folgt definiert:

- σ_{M-1} und ε_{B-1} nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C (siehe Tabellen 20, 21 und 23 in Kap. 6.2.2.1)
- σ_{M-2} und ε_{B-2} nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C (siehe Tabellen 22 und 23 in Kap. 6.2.2.1)
- σ_{M-3} und ε_{B-3} nach 21-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C (siehe Tabellen 20, 21, 22 und 23 in Kap. 6.2.2.1)

Die Werte der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox_1 beziehen sich auf die in Kap. 6.1.5 und die Werte Ox_2 , Ox_3 und Ox_4 auf die in Kap. 6.2.1 ermittelten Werte.

Die Formstoffe sind in den Tabellen 94 – 97 und in den Abbildungen 116 – 119 nach den Versagenszeiten geordnet.

7 Vergleich der Materialkennwerte und der Versagenszeiten

6 I-Kanister

Die in Tab. 94 aufgeführten prozentualen Werte der Abnahme der Zugfestigkeit σ_M und der Bruchdehnung ϵ_B von Probekörpern aus der Wand der 6 I-Kanister nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure stehen mit den Versagenszeiten der 6 I-Kanister und der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox_1 im Zusammenhang. Mit sinkenden Versagenszeiten der Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure und somit mit abnehmender Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox_1 steigen die prozentualen Werte der Abnahme der Zugeigenschaften.

Tab. 94: Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung nach Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten von 6 I-Kanistern

Formstoff	$\Delta\sigma_{M-1}$ (%)	$\Delta\epsilon_{B-1}$ (%)	$\Delta\sigma_{M-3}$ (%)	$\Delta\epsilon_{B-3}$ (%)	Ox_1 (%)	Versagenszeit (d)
A	4	3	-6	-7	267	55
C	-12	-11	-11	-8	169	55
D	-7	-5	-14	-6	154	43
E	-6	-3	-5	-5	153	33
F	6	2	-11	-6	181	30
B	17	2	-13	-14	179	26

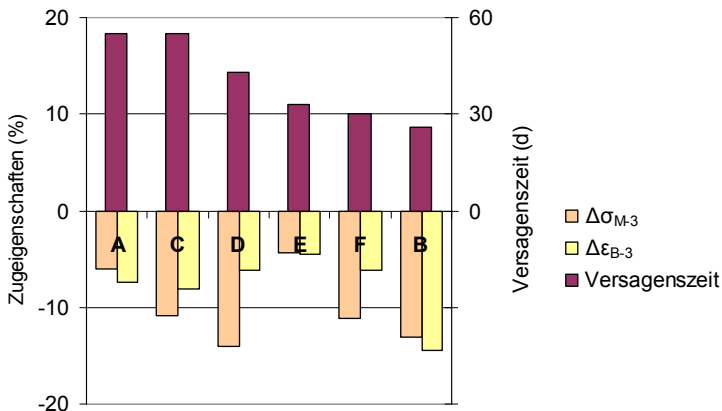


Abb. 116: Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung nach Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten von 6 I-Kanistern

Die Abnahme der Bruchdehnung ist ein Indikator für die Zunahme der Kettenbrüche im Polyethylen durch die Einwirkung der Salpetersäure (siehe Kap. 3.1.3). Die Probekörper aus dem Formstoff B verlieren bereits 13 % der Zugfestigkeit und 14 % der Bruchdehnung nach 21 Tagen Vorlagerung und 26 Tagen unter Stapeldruck mit 55%iger Salpetersäure, während die Probekörper aus dem Formstoff A aufgrund der geringen Eindringgeschwindigkeit der Säure in diesen Formstoff nur 6 % der Zugfestigkeit und 7 % der Bruchdehnung nach 21 Tagen Vorlagerung und 55 Tagen unter Stapeldruck mit 55%iger Salpetersäure verlieren (siehe Abb. 116).

20 I-Kanister

Der Vergleich der prozentualen Abnahme bzw. Zunahme der Zugfestigkeit σ_M und der Bruchdehnung ϵ_B von Probekörpern aus der Wand der 20 I-Kanister nach Vorlagerung und

Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten und der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau zeigt, dass der Formstoff F mit der geringsten Beständigkeit gegen oxidativen Abbau von 181 % (siehe Tab. 10 in Kap. 6.1.5) nach einer Versagenszeit von 41 Tagen 5 % der Zugfestigkeit und 6 % der Bruchdehnung verliert. Bei den Kanistern aus dem Formstoff C wurde nach einer Versagenszeit von 143 Tagen eine Erhöhung der Zugfestigkeit und Bruchdehnung gemessen, die auf die Zunahme des Kristallisationsgrades des Formstoffes zurückzuführen ist (siehe Tab. 95 und Abb. 117).

Tab. 95: Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung nach Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten von 20 I-Kanistern

Formstoff	$\Delta\sigma_{M-1}$ (%)	$\Delta\varepsilon_{B-1}$ (%)	$\Delta\sigma_{M-3}$ (%)	$\Delta\varepsilon_{B-3}$ (%)	Ox ₁ (%)	Versagenszeit (d)
C	28	18	28	25	169	143
A	-5	-2	-2	15	267	134
F	16	16	-5	-6	181	41

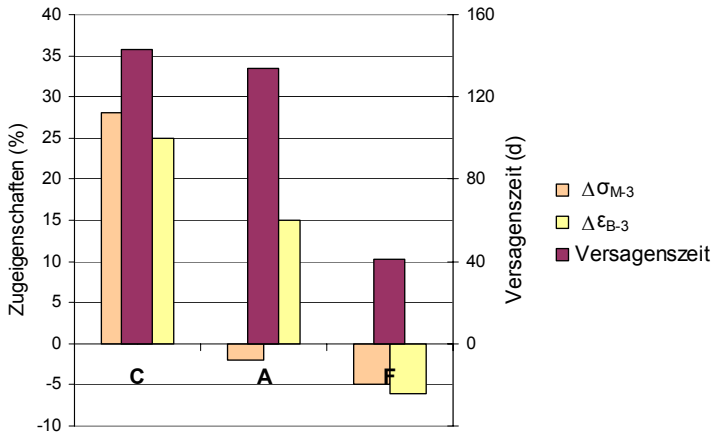


Abb. 117: Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung nach Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten von 20 I-Kanistern

22 I-Kanister (Baumuster 1)

Die Messwerte der prozentualen Abnahme der Zugfestigkeit σ_M und der Bruchdehnung ε_{Bruch} von Probekörpern aus der Wand der 22 I-Kanister (Baumuster 1) nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C in Tab. 96 und Abb. 118 zeigen, dass mit steigenden Versagenszeiten in den Stapeldruckprüfungen Zugfestigkeit und Bruchdehnung abnehmen. Die Probekörper aus dem Formstoff F mit der niedrigeren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau in Höhe von 181 % (siehe Tab. 10 in Kap. 6.1.5) verlieren 13 % der Zugfestigkeit und 1 % der Bruchdehnung nach einer Versagenszeit der Kanister von 43 Tagen, während die Probekörper aus dem Formstoff E mit der höheren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau eine um 20 % verringerte Zugfestigkeit und eine um 21 % verringerte Bruchdehnung nach einer Versagenszeit der Kanister von 100 Tagen besitzen. Diese Messwerte bestätigen den Zusammenhang zwischen den mechanischen Kennwerten und den Versagenszeiten sowie der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau.

7 Vergleich der Materialkennwerte und der Versagenszeiten

Tab. 96: Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung von Probekörpern aus 22 I-Kanistern (BM 1) nach Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten

Formstoff	$\Delta\sigma_{M-2}$ (%)	$\Delta\varepsilon_{B-2}$ (%)	$\Delta\sigma_{M-3}$ (%)	$\Delta\varepsilon_{B-3}$ (%)	Ox ₁ (%)	Versagenszeit (d)
E	-7	-8	-20	-21	153	100
F	-3	0	-13	-1	181	43

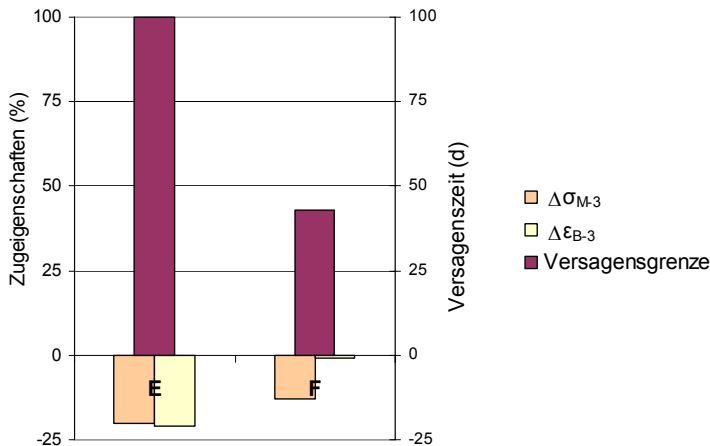


Abb. 118: Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung von Probekörpern aus 22 I-Kanistern (BM 1) nach Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten

22 I-Kanister (Baumuster 2)

Der Zusammenhang zwischen der Änderung der Zugeigenschaften und den Versagenszeiten in den Stapeldruckprüfungen der Kanister dieses Baumusters mit 55%iger Salpetersäure und der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau konnte nachgewiesen werden (siehe Tab. 97 und Abb. 119).

Tab. 97: Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung von Probekörpern aus 22 I-Kanistern (BM 2) nach Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten

Formstoff	$\Delta\sigma_{M-1}$ (%)	$\Delta\varepsilon_{B-1}$ (%)	$\Delta\sigma_{M-2}$ (%)	$\Delta\varepsilon_{B-2}$ (%)	$\Delta\sigma_{M-3}$ (%)	$\Delta\varepsilon_{B-3}$ (%)	Ox ₂ (%)	Ox ₃ (%)	Ox ₄ (%)	VGZ (d)
D	1	3	-3	-1	-1	7	121	125	238	80
E	-2	-4	3	-1	-4	3	109	122	195	61
B	-3	-2	9	-0	-9	-4	150	160	390	36

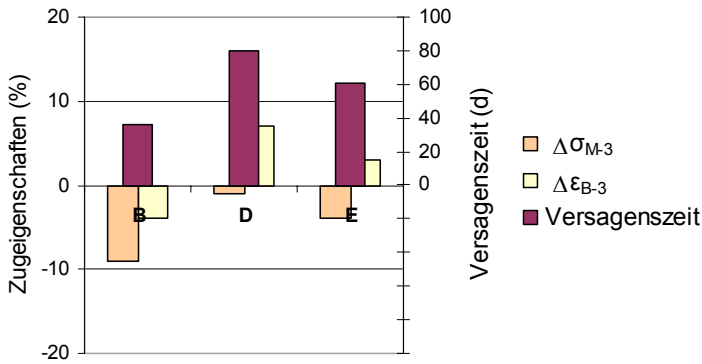


Abb. 119: Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung von Probekörpern aus 22 I-Kanistern (BM 2) nach Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten

Bei den Probekörpern aus den Kanistern aus dem Formstoff B mit der niedrigsten Beständigkeit gegen oxidativen Abbau in Höhe von 179 % (siehe Tab. 10 in Kap. 6.1.5) und der niedrigsten Versagenszeit von 36 Tagen wurden die größte Abnahme der Zugfestigkeit (-9 %) und der Bruchdehnung (-4 %) gemessen

7.7.2 Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure

Die in den Tabellen 98 - 101 und in den Abbildungen 120 – 122 aufgeführten Veränderungen der Zugeigenschaften σ_M und ε_B sind wie folgt definiert:

σ_{M-4} und ε_{B-4} nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure bei 40 °C (siehe Tabellen 24, 25, 26 und 27 in Kap. 6.2.2.2)

σ_{M-5} und ε_{B-5} nach 28-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure bei 40 °C (siehe Tabellen 24, 25, 26 und 27 in Kap. 6.2.2.2)

Die Werte der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox_1 beziehen sich auf die in Kap. 6.1.5 und die Werte Ox_5 und Ox_6 auf die in Kap. 6.2.1 ermittelten Werte.

Die Formstoffe sind in den Tabellen 94 – 97 und in den Abbildungen 116 – 122 nach den Versagenszeiten geordnet.

6 I-Kanister

Der Zusammenhang zwischen der Änderung der Zugfestigkeit sowie der Bruchdehnung und den Versagenszeiten in den Stapeldruckprüfungen mit der stärker oxidierend wirkenden 70%igen Salpetersäure und der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau besteht tendenziell, da bei den Formstoffen mit niedrigerer Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox_1) die größten Veränderungen der Zugeigenschaften gemessen wurden. Die Bruchdehnung der Probekörper aus dem Formstoff B mit einer Versagenszeit der Kanister von 22 Tagen verringert sich um 9 %, während die Bruchdehnung der Probekörper aus dem Formstoff C sich erst nach 58 Tagen der Kanister im Stapeldruckversuch um 10 % verringert (siehe Tab. 98 und Abb. 120).

7 Vergleich der Materialkennwerte und der Versagenszeiten

Tab. 98: Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung von Probekörpern aus 6 I-Kanistern nach Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten

Formstoff	$\Delta\sigma_{M-5}$ (%)	$\Delta\varepsilon_{B-5}$ (%)	Ox ₁ (%)	Versagenszeit (d)
C	-17	-10	169	58
D	-25	-9	154	37
E	-7	-8	153	34
F	20	7	181	30
A	1	-4	267	26
B	10	-9	179	22

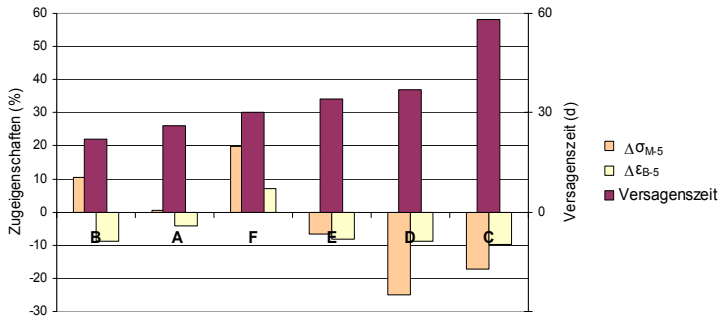


Abb. 120: Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung von Probekörpern aus 6 I-Kanistern nach Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten

20 I-Kanister

Die Zugeigenschaften der Probekörper aus diesem Baumuster stehen mit den Versagenszeiten dieses Baumusters in den Stapeldruckprüfungen mit 70%iger Salpetersäure und der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau in der Form im Zusammenhang, dass bei den Kanistern aus dem Formstoff F mit der niedrigsten Beständigkeit gegen oxidativen Abbau von 181 % (Ox₁) und der niedrigsten Versagenszeit in den Stapeldruckprüfungen von 9 Tagen die stärkste Zunahme der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung infolge Erhöhung des Kristallisationsgrades durch die Säureeinwirkung ermittelt wurde (siehe auch Kap. 3.1.3). Bei den Kanistern aus dem Formstoff C mit der höheren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau von 169 % (siehe Tab. 10 in Kap. 6.1.5) ist nach 31 Tagen Standzeit im Stapeldruckversuch eine Zunahme von 3 % der Zugfestigkeit und 1 % der Bruchdehnung zu verzeichnen (siehe Tab. 99).

Tab. 99: Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung von Probekörpern aus 20 I-Kanistern nach Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten

Formstoff	$\Delta\sigma_{M-4}$ (%)	$\Delta\varepsilon_{B-4}$ (%)	$\Delta\sigma_{M-5}$ (%)	$\Delta\varepsilon_{B-5}$ (%)	Ox ₁ (%)	Versagenszeit (d)
C	1	4	3	1	169	31
A	-6	-6	3	1	267	18
F	-5	15	31	16	181	9

22 I-Kanister (Baumuster 1)

Die prozentualen Werte der Abnahme von Zugfestigkeit und Bruchdehnung der Probekörper aus der Wand der 22 I-Kanister aus den Formstoffen E und F stehen mit den Versagenszeiten in den Stapeldruckprüfungen dieser Kanister mit 70%iger Salpetersäure und der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau tendenziell im Zusammenhang (siehe Tab. 100 und Abb. 121). Insbesondere die unterschiedliche Verringerung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung der Probekörper nach der 28-tägigen Vorlagerung mit der 70%igen Salpetersäure (siehe σ_{M-4} und ϵ_{B-4} in Tab. 100) bestätigt diesen Zusammenhang

Tab. 100: Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung von Probekörpern aus 22 I-Kanistern (BM 1) nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten

Formstoff	$\Delta\sigma_{M-4}$ (%)	$\Delta\epsilon_{B-4}$ (%)	$\Delta\sigma_{M-5}$ (%)	$\Delta\epsilon_{B-5}$ (%)	Ox ₁ (%)	Versagenszeit (d)
E	-13	-11	-14	-8	153	41
F	-26	-15	-19	-8	181	37

Für die Probekörper der Kanister aus dem Formstoff F mit der geringeren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau in Höhe von 181 % (siehe Tab. 10 in Kap. 6.1.5) und der niedrigeren Versagenszeit in den Stapeldruckprüfungen von durchschnittlich 37 Tagen wurde auch die größte Abnahme der Zugfestigkeit von 19 % gemessen.

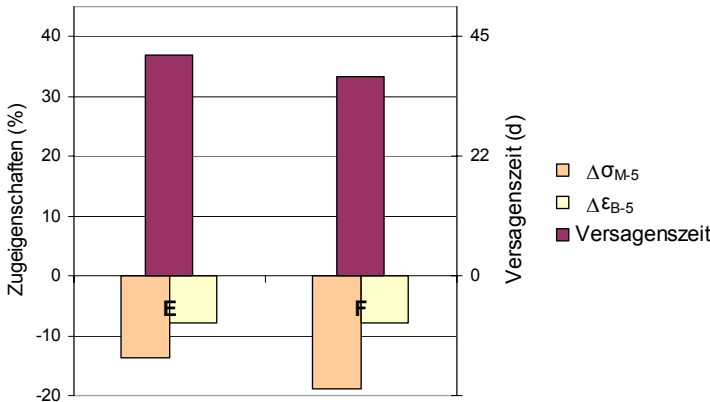


Abb. 121: Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung von Probekörpern aus 22 I-Kanistern (BM 1) nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten

22 I-Kanister (Baumuster 2)

Die Abnahme von Zugfestigkeit und Bruchdehnung der Probekörper aus der Wand der 22 I-Kanister aus den Formstoffen B, D und E stehen tendenziell mit den Versagenszeiten in den Stapeldruckprüfungen dieser Kanister mit 70%iger Salpetersäure und der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau im Zusammenhang. Je höher die prozentualen Werte der Abnahme dieser Zugeigenschaften ausfallen, umso niedriger ist die Beständigkeit gegen oxidativen Abbau.

7 Vergleich der Materialkennwerte und der Versagenszeiten

Die Probekörper aus dem Kanister aus Formstoff B mit der geringsten Beständigkeit gegen oxidativen Abbau der drei Formstoffe in Höhe von 179 % (Ox_1) weisen nach der 28-tägigen Vorlagerung der Kanister mit 70%iger Salpetersäure auch die höchste Abnahme der Zugfestigkeit (-14 %) und der Bruchdehnung (-5 %) auf. Zugfestigkeit und Bruchdehnung der Probekörper aus den Formstoffen D und E mit der höheren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau in Höhe von 154 % bzw. 153 % (Ox_1) verringern sich dagegen nur um 2 % bzw. 1 % (siehe Tab. 101 und Abb. 122).

Tab. 101: Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung von Probekörpern aus 22 I-Kanistern (BM 2) nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten

Formstoff	$\Delta\sigma_{M-4}$ (%)	$\Delta\varepsilon_{B-4}$ (%)	$\Delta\sigma_{M-5}$ (%)	$\Delta\varepsilon_{B-5}$ (%)	Ox_1 (%)	Ox_5 (%)	Ox_6 (%)	VGZ (d)
B	-14	-5	-48	-8	179	180	480	19
D	-2	2	-37	4	154	166	286	24
E	-1	-1	-45	-3	153	153	306	24

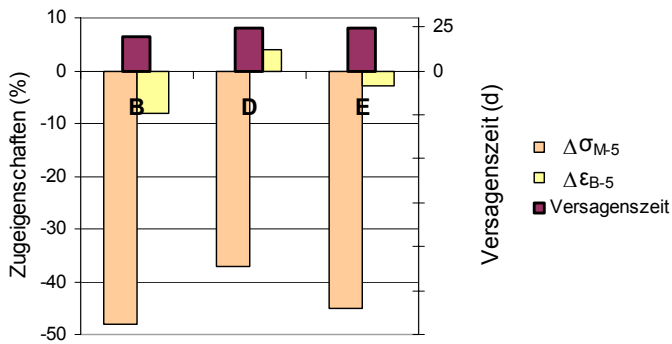


Abb. 122: Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung von Probekörpern aus 22 I-Kanistern (BM 2) nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten

8 Zusammenfassung und Ausblick

Mit dieser Arbeit wurde nachgewiesen, dass sich die Bewertung des Leistungsniveaus der Polyethylenformstoffe mit Hilfe von Materialkennwerten auch in der Bewertung des Leistungsniveaus von Verpackungen aus diesen Formstoffen zum Transport von Gefahrgütern in den Bauartprüfungen widerspiegelt, die in den internationalen Vorschriften zum Transport von Gefahrgütern gefordert werden. Die für die BAM-GGR 003 herausgegriffenen Formstoffeigenschaften Schmelze-Massefließrate, Dichte, Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C , Spannungsrisssbeständigkeit (FNCT) und Beständigkeit gegen oxidativen Abbau sollten bei der vergleichenden Bewertung mit Verpackungen aus diesen Formstoffen anhand der mit den genannten Materialkennwerten in Verbindung stehenden Versagenszeiten und Grenzfalldhöhen von ausgewählten Verpackungen in Prüfungen (Stapeldruckprüfung bei 40 °C und Fallprüfung bei -18 °C) nach Vorlagerung mit ausgewählten schädigenden Standardflüssigkeiten tendenziell zur gleichen Aussage führen. Die Verifizierung dieser begründeten Annahme ist für den Antragsteller auf Zulassung der Gefahrgutverpackungen durch den teilweisen Verzicht auf Bauartprüfungen letztendlich mit einer Kosten- und Zeitersparnis verbunden. Für Verpackungshersteller ist bei häufig auftretendem Formstoffwechsel die Möglichkeit des Formstoffvergleichs mittels Materialkennwerten eine große Hilfestellung bei der Bewertung des Leistungsniveaus neuer Formstoffe und dient damit zum Teil zu deren Vorauswahl.

Diese Untersuchungen dienen letztendlich der Erhöhung der Sicherheit beim Transport von Gefahrgütern in Verpackungen aus Kunststoffen beim Einsatz neuer Formstoffe für bereits zugelassene Baumuster und sind dem Schwerpunkt: Sicherer Umgang mit Gefahrstoffen und Gefahrgütern, Beständigkeit von Materialien gegen chemische, mechanische und korrosive Beanspruchung im aktuellen Forschungsprogramm der BAM zuzuordnen.

Die Formstoffeigenschaften in der Verpackungsbauart werden durch eine Vielzahl von Einflussfaktoren - den Formmasseeigenschaften, der Formteilgestaltung, der Werkzeuggestaltung bei der Verarbeitung, den Verarbeitungsbedingungen und der zeitabhängigen Alterung - bestimmt. Die wesentlichen Kenngrößen, welche die innere Struktur des Formstoffs beschreiben, sind die Molmassenverteilung, die chemische Struktur und Zusammensetzung im Formstoff, der Kristallisationsgrad, die Morphologie, die Orientierungen und die Eigenspannungen.

Die Verarbeitung der Polyethylene im Blasformprozess wird durch das Scherströmungsverhalten in Abhängigkeit von der mittleren Molmasse, der Molmassenverteilung und den Langkettenverzweigungen bestimmt.

Von entscheidender Bedeutung für die Alterung des Kunststoffes sind die Temperatur und die Umgebungsatmosphäre, wobei vor allem der Sauerstoffgehalt einen großen Einfluss ausübt. Die Temperatur beschleunigt dabei den oxidativen Angriff. Die äußere Alterung durch Spannungsrisse, Ermüdungsrisse, thermo-oxidativen Abbau oder Quellung beruht auf physikalischen oder chemischen Einwirkungen der Umgebung auf den Kunststoff, insbesondere in Form der Füllgüter, und ist beim Gefahrguttransport in Verpackungen und IBC aus Gründen der öffentlichen Sicherheit in besonderer Weise relevant. Zur Untersuchung dieses Einflusses seitens der Füllgüter auf Polyethylenformstoffe sind Standardflüssigkeiten entwickelt worden, die bestimmte Schädigungsmechanismen repräsentieren.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Es stellt sich die Frage, wie sich diese Einflussfaktoren, gepaart mit dem Einfluss von Chemikalien in Form der Standardflüssigkeiten: 5%ige Netzmittellösung, n-Butyl-acetat gesättigte Netzmittellösung und 55%ige Salpetersäure sowie in Form von 70%iger Salpetersäure auf das Verhalten der Verpackungsbauart aus Polyethylenen bei den Baumusterprüfungen auswirken.

Für die Bestimmung der Formstoffeigenschaften gemäß BAM-GGR 003 und für die vergleichenden Baumusterprüfungen von Verpackungen aus diesen Formstoffen zur Ermittlung der Versagensgrenzen wurden sechs PE-HD-Formstoffe ausgewählt, die ein unterschiedliches Leistungsspektrum aufweisen und demzufolge auch für die Herstellung unterschiedlicher Bauarten (Kanister, Fässer oder IBC) in der Praxis eingesetzt werden.

Für die Baumusterprüfungen wurden vier verschiedene Baumuster aus diesen Formstoffen mit dem Extrusionsblasformverfahren in verschiedenen Produktionsstätten hergestellt, wobei nicht für jedes Baumuster aus produktionstechnischen Gründen alle sechs Formstoffe eingesetzt werden konnten.

Zur Führung dieses Nachweises wurden insgesamt:

- a) 68 *Stapeldruckprüfungen* mit der Standardflüssigkeit 5%ige Netzmittellösung (Handelsname Lutensol) ohne Vorlagerung,
- b) 33 *Stapeldruckprüfungen* mit der Standardflüssigkeit n-Butylacetat gesättigte Netzmittellösung (Vorlagerung: 21 Tage mit n-Butylacetat bei 40 °C),
- c) 42 *Stapeldruckprüfungen* mit der Standardflüssigkeit 55%ige Salpetersäure (Vorlagerung: 21 Tage bei 40 °C) und
- d) 42 *Stapeldruckprüfungen* mit 70%iger Salpetersäure (Vorlagerung: 28 Tage bei 40 °C)

nach DIN EN ISO 16104 bis zum Versagen der Prüfmuster bei 40 °C durchgeführt.

Insgesamt wurden 495 *Fallprüfungen* nach DIN EN ISO 16104 bei -18 °C durchgeführt. Die Prüfmuster wurden mit 55%iger Salpetersäure 21 (42) Tage und mit 70%iger Salpetersäure 28 Tage bei 40 °C vorgelagert.

Der Vergleich der Bewertung der Polyethylenformstoffe anhand der Formstoffeigenschaften und der Vergleich der Bewertung des Leistungsniveaus von Verpackungen aus diesen Formstoffen in den Baumusterprüfungen führen zu folgenden Aussagen:

Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C

Die Kerbschlagzähigkeit der Polyethylenformstoffe bei -30 °C soll gemäß den Annahmen in der BAM-GGR 003 in direktem Zusammenhang mit den Versagenszeiten der Baumuster aus diesen Formstoffen in den Fallprüfungen bei -18 °C nach Vorschädigung bei 40 °C über einen Zeitraum von 21 Tagen mit der Standardflüssigkeit Salpetersäure (55 %) stehen.

Die in den Fallprüfungen nach Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure ermittelten Grenzfallohöhen stehen aber nur zum Teil, in Abhängigkeit vom Baumuster, mit den Kerbschlagzähigkeitswerten bei -30 °C im Zusammenhang.

Bei thermoplastischen Polymeren unterscheiden sich die aus einem Werkstoff hergestellten Probekörper und Formteile in den verarbeitungsbedingten inneren Zuständen, wie im unterschiedlichen Orientierungszustand, Eigenspannungszustand und unterschiedlicher Morphologie. Durch hohe Orientierungen können bei den teilkristallinen Polyethylenformstoffen die Deformationsreserven reduziert werden. Eine höhere Orientierung führt somit zu einer Verminderung der Schlagzähigkeit.

Die Kerbschlagprüfung ist also nur dazu geeignet, den Formstoff in Bezug auf sein Zähigkeitsverhalten einzustufen und nach dieser Einstufung mit anderen Formstoffen zu vergleichen. Die Kerbschlagzähigkeit kann somit einen qualitativen Hinweis darauf geben, ob beim Versagen von Bauteilen unter Stoßbeanspruchung mit einem mehr oder weniger spröden oder duktilen Verhalten zu rechnen ist.

Die 21-tägige „Vorschädigung“ mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C, die in der DIN EN ISO 16101: 2004 - Verpackung - Verpackungen zur Beförderung gefährlicher Güter – Verträglichkeitsprüfung vorgesehen wird, bewirkte bei den meisten Prüfmustern sogar eine Erhöhung der Grenzfallhöhe in den Fallprüfungen im Vergleich zu den Baumustern ohne Vorlagerung und könnte somit zu einer falschen Bewertung beim alleinigen Vergleich der Formstoffkennwerte führen. Der Zeitraum der Vorlagerung ist offensichtlich zu kurz, um eine signifikante Schädigung der Prüfmuster zu erreichen, da die Salpetersäure bevorzugt in die amorphen Bereiche der Polyethylenformstoffe eindringt und somit eine Erhöhung des Kristallisationsgrades bewirkt. Unter diesen Bedingungen könnten die geforderten Prüfungen nach 21-tägiger Vorlagerung der Baumuster mit der 55%igen Salpetersäure entfallen, um die Baumuster hinsichtlich ihrer Kältefallbeständigkeit zu vergleichen. Eine Alternative wäre eine Verschärfung der Prüfvorschriften durch die Erhöhung der Vorlagerungszeit mit der 55%igen Salpetersäure bei 40 °C auf 42 Tage, da die Grenzfallhöhen in den Fallprüfungen bei -18 °C nach diesem Vorlagerungszeitraum aufgrund der fortschreitenden oxidativen Zerstörung des Polyethylens durch die Säureeinwirkung nicht mehr ansteigen.

Die Baumuster wurden zum Vergleich zusätzlich mit der stärker oxidierend wirkenden 70%igen Salpetersäure 28 Tage bei 40 °C vorgelagert. Diese Vorlagerungsbedingungen führten zu einer geringeren Reduzierung der Grenzfallhöhe in den Fallprüfungen im Vergleich zur 42-tägigen Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure.

Der Einfluss der Vorlagerungszeit auf Formstoff und Prüfmuster von Verpackungen wurde durch folgende Messungen untersucht:

- a) die Bestimmung der praxisnahen Beständigkeit gegen oxidativen Abbau, berechnet aus dem Anstieg der MFR von Proben aus der Kanisterwand nach 21-tägiger und 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C im Vergleich zur MFR ohne Vorlagerung,
- b) die Bestimmung der Druckkraft und Druckverformung durch Kompressionsprüfungen von mit 55%iger Salpetersäure über einen Zeitraum von 21 Tagen bei 40 °C vorgelagerten Kanistern und von nicht vorgelagerten Kanistern,
- c) die Bestimmung der Änderung der Zugfestigkeit σ_M und der Bruchdehnung ϵ_{Bruch} von Proben aus der Kanisterwand nach 21-tägiger und 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C im Vergleich zu Proben ohne Vorlagerung und

- d) die Messung der Eindringtiefen der Salpetersäure in die Polyethylenformstoffe mit Fourier-Transformation-IR-Spektroskopie (FTIR) nach 21-tägiger Vorlagerung der Baumuster mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C.

Spannungsrißbeständigkeit

Die Bestimmung der Spannungsrißbeständigkeit mit dem Kriechversuch an Probekörpern mit umlaufender Kerbe (FNCT) soll nach BAM-GGR 003 in direktem Zusammenhang mit der Leistungsfähigkeit von Verpackungen in Stapeldruckprüfungen mit den Standardflüssigkeiten 5%ige Netzmittellösung und mit n-Butylacetat gesättigte Netzmittellösung (Vorlagerung 21 Tage mit n-Butylacetat) bei 40 °C stehen.

Die Untersuchungen haben ergeben, dass die Messwerte an den Polyethylenformstoffen mit Hilfe des FNCT tatsächlich mit der Leistungsfähigkeit von Verpackungen, ermittelt anhand der Versagenszeiten von Prüfmustern aus diesen Formstoffen in Stapeldruckprüfungen mit 5%iger Netzmittellösung (ohne Vorlagerung) und mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung (Vorlagerung mit n-Butylacetat) bei 40 °C in direktem Zusammenhang stehen. Diese Untersuchungen haben den Nachweis erbracht, dass der FNCT sich sehr gut für die Bewertung der Spannungsrißbeständigkeit der Polyethylenformstoffe unter Berücksichtigung der Steifigkeit eignet, die ohne Einschränkungen auf Verpackungen aus diesen Formstoffen übertragen werden kann.

Beständigkeit gegen oxidativen Abbau

Die Bestimmung der Beständigkeit der Formstoffe gegen oxidativen Abbau, die durch den Vergleich des prozentualen Anstiegs der MFR der Materialproben nach 42-tägiger Lagerung in 55%iger Salpetersäure bei 40 °C mit dem prozentualen Anstieg der MFR der nicht ausgelagerten Probe ermittelt wird, soll gemäß BAM-GGR 003 in direktem Zusammenhang mit der Leistungsfähigkeit von Verpackungen bei folgenden Baumusterprüfungen stehen:

- a) Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C und
b) Fallprüfung bei -18 °C nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C.

Für alle Baumusterprüfungen kann die Aussage getroffen werden, dass die Beständigkeit gegen oxidativen Abbau, berechnet aus dem Anstieg der MFR von Proben aus der Kanisterwand nach Kontakt mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure oder berechnet aus dem Anstieg der MFR von Probekörpern aus der gepressten Platte im Zusammenhang mit dem Leistungsvermögen der Verpackungen steht und zu einem Vergleich der Formstoffe herangezogen werden kann.

Stapeldruckprüfungen mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure

Die durch den prozentualen Anstieg der MFR sowohl der Probekörper aus gepressten Platten als auch der Kanisterwandausschnitte nach Kontakt mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C bestimmte Beständigkeit gegen oxidativen Abbau steht, wenn Steifigkeitsparameter der Formstoffe und die mittels FTIR bestimmten Eindringtiefen der 55%igen (70%igen) Salpetersäure in die Formstoffe in die Bewertung einbezogen werden, mit den Versagenszeiten unterschiedlicher Baumuster aus diesen Polyethylenformstoffen in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger (und 70%iger) Salpetersäure bei 40 °C in reziprokem Zusammenhang.

Der oxidative Abbau als Materialkennwert in der hier definierten Weise ist also grundsätzlich dazu geeignet, für die Verpackungen aus den entsprechenden Polyethylenformstoffen positive oder negative Voraussagen über deren Leistungsfähigkeit bezüglich der Stapeldruckfestigkeit unter oxidierenden Bedingungen zu treffen.

Fallprüfungen bei -18 °C nach Vorlagerung mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure bei 40 °C

Wie bereits bei dem Vergleich der Kerbschlagzähigkeit mit den Versagenszeiten der Baumuster in den Fallprüfungen bei -18 °C dargelegt, bewirkte die 21-tägige Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure bei den meisten Baumustern eine Erhöhung der Grenzfallhöhe in den Fallprüfungen infolge der Erhöhung des Kristallisationsgrades und damit verbunden der Erhöhung der Steifigkeit der Formstoffe. Der Vergleich der Formstoffe mit den Grenzfallhöhen der Fallprüfungen nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure führt damit zu einer falschen Bewertung der Formstoffe hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegen oxidativen Abbau. Der mit 22 l-Kanistern des Baumusters 2 geführte Vergleich der Grenzfallhöhen der Fallprüfungen nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55%iger Salpetersäure und 70%iger Salpetersäure zeigte, dass erst die 42-tägige Konditionierung der Kanister mit 55%iger Salpetersäure zu einer signifikanten Reduzierung der Grenzfallhöhen führt. Diese in der BAM-GGR 003 geforderte selektive Baumusterprüfung wäre also für den Vergleich der Formstoffe hinsichtlich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau nur bei 42-tägiger Konditionierung in Analogie zur 42-tägigen Vorlagerungszeit der Probekörper bei der Bestimmung der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau geeignet.

Für den Vergleich der Polyethylenformstoffe hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegen oxidativen Abbau ist aus den genannten Gründen der Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure (21 Tage Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure) bei 40 °C der Vorzug zu geben.

Zusätzliche Untersuchungsmethoden und Materialkennwerte zur Bewertung der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau

Bestimmung der Eindringtiefen von Salpetersäure mit FTIR

Die Messungen der IR-Absorptionsspektren von Mikrotom-Schnitten aus der Wandung der Prüfmuster mit dem Fourier-IR-Spektrometer zeigten die Veränderungen in der Struktur der Polyethylenformstoffe durch die eindringende 55%ige und 70%ige Salpetersäure.

Mit Hilfe sogenannter Mappingmessungen kann die Intensität einer Wellenzahl oder eines Wellenzahlbereiches über der Fläche abgebildet werden. Das Eindringverhalten der 55%igen und 70%igen Salpetersäure nach 21-tägiger bzw. 28-tägiger Vorlagerung der 6 l-, 20 l- und 22 l-Kanister mit der Säure bei 40 °C mit der damit zusammenhängenden oxidativen Schädigung ist deutlich zu erkennen.

Die mittels FTIR gemessenen Eindringtiefen der 55%igen Salpetersäure in die Polyethylenformstoffe eignen sich grundsätzlich für eine Bewertung der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau von Polyethylenformstoffen nach 21-tägiger Vorlagerung der Baumuster aus diesen Formstoffen mit 55%iger Salpetersäure, da diese in diesem Zeitraum die Kanisterwand noch nicht vollständig durchdrungen hat.

Die Eindringtiefen standen mit den in den Fallprüfungen ermittelten Grenzfallhöhen und mit den in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure bestimmten Versagenszeiten

bei den meisten Baumustern in reziprokem Zusammenhang, wobei einzelne Baumuster von diesem Verhalten abwichen. Hier müsste durch weitere Untersuchungen herausgefunden werden, welche anderen Materialkennwerte in die Bewertung einbezogen werden können. Diese Methode ist durch erweiterte Untersuchungen an verschiedenen Baumustern auf ihre generelle Anwendbarkeit zu überprüfen.

Bestimmung der Extinktionswerte charakteristischer IR-Banden mit FTIR

Mit steigender Kontaktzeit mit der Salpetersäure steigen die Intensitäten der IR-Banden bei 1565 cm^{-1} ($-\text{NO}_2$), 1630 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{C}$) und 1654 cm^{-1} ($-\text{O}-\text{NO}_2$) infolge der oxidativen Schädigung durch die Salpetersäure. Deshalb wurden zum Vergleich der Formstoffe hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegen oxidativen Abbau die Extinktionswerte dieser IR-Banden herangezogen. Die starke Zunahme der Intensität der ($-\text{C}=\text{C}$)-Bande im Bereich von $1630 - 1690\text{ cm}^{-1}$ ist auf Kettenbrüche infolge der Säureeinwirkung und damit verbunden auf die Entstehung von $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen zurückzuführen. Die Extinktion der durch den Nitrierungsprozess entstehenden ($-\text{O}-\text{NO}_2$)-Bande ist bei der Prüftemperatur von 40 °C noch niedrig, während die Extinktion der durch die Aufspaltung der Polyethylenketten entstehende ($-\text{C}=\text{C}$)-Bande höher ist.

Der Vergleich der Extinktionswerte dieser IR-Banden mit den Versagenszeiten der 6 l-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure bei 40 °C nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure zeigte, dass diese Messwerte miteinander im reziproken Zusammenhang stehen. Diese Bewertungsmethode ist ein Kandidat auf generelle Anwendbarkeit, wenn sie durch weitere Untersuchungen an verschiedenen Baumustern aus verschiedenen Polyethylenformstoffen verifiziert werden kann.

Bestimmung der Zugeigenschaftsänderungen nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure bei 40 °C

Als Folge der Diffusion von Salpetersäure in die Polyethylenformstoffe und ihrer Reaktion mit den Polymeren verändern sich die mechanischen Eigenschaften. Die Messung der Zugeigenschaften eignet sich grundsätzlich ebenfalls zum Vergleich der Polyethylenformstoffe hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegen oxidativen Abbau. Bedingt durch die nicht konstanten Abmessungen der Probekörper und die Unterschiede der Kanisterwanddicken wurden hohe statistische Streuungen der Zugeigenschaften gemessen. Die Zugeigenschaften werden aber nicht bei allen Formstoffen bereits nach 21 Tagen Vorlagerung in 55%iger Salpetersäure reduziert, sondern erst mit zunehmender Einwirkzeit der Salpetersäure. Die zur Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften von Polyethylen führenden Reaktionen laufen mit geringerer Geschwindigkeit ab als die Säureabsorption im Formstoff.

Die prozentualen Werte der Abnahme der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung von Probekörpern aus der Seitenwand der Baumuster nach 21-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure sowie nach 28-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure bei 40 °C stehen größtenteils mit den Versagenszeiten in den Stapeldruckprüfungen im Zusammenhang und eignen sich für die Bewertung der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau der Polyethylenformstoffe. Für Probekörper aus dem Kanister des Formstoffs mit geringer Beständigkeit gegen oxidativen Abbau und niedrigen Versagenszeiten in den Stapeldruckprüfungen wurde eine äquivalente Abnahme der Zugeigenschaften, insbesondere der Zugfestigkeit, gemessen.

Revision von Normen

Es ist beabsichtigt, die mit den Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse in die anstehende Revision der DIN EN ISO 16101 [7] bzw. in die zukünftige Revision der neuen DIN EN 15507: 2009 – Verpackung – Verpackungen zur Beförderung gefährlicher Güter – Vergleichende Werkstoffprüfung von Polyethylensorten einzubringen [78]. Die Normen werden voraussichtlich in den internationalen Gefahrgutvorschriften als alternative Verträglichkeitsnachweise in Bezug genommen.

Literaturverzeichnis

- [1] Simon, C.-J. und Ch. Lindner: Stabile und hohe Verwertung bestätigt - Consulting-Studie 2005. Carl Hanser Verlag, München, Kunststoffe Jahrgang 97(2007) 2, S. 30-33
- [2] Recommendations on the transport of dangerous goods - Model Regulations, Fifteenth revised edition, United Nations, New York and Geneva, 2007
- [3] Europäisches Übereinkommen vom 30. September 1957 über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße (ADR), 18. ADR-Änderungsverordnung vom 1. Januar 2007
- [4] Ordnung für die internationale Eisenbahnbeförderung gefährlicher Güter (RID), 13. Änderungsverordnung vom 1. Januar 2007
- [5] Internationaler Code für die Beförderung von gefährlichen Gütern mit Seeschiffen (IMDG-Code), Amendment 33-2006
- [6] Technische Vorschriften der Internationalen zivilen Luftfahrt-Organisation für den sicheren Transport gefährlicher Güter im Luftverkehr (ICAO-TI 2005-2006)
- [7] DIN EN ISO 16101: 2004 - Verpackung - Verpackungen zur Beförderung gefährlicher Güter - Verträglichkeitsprüfung
- [8] DIN EN ISO 23667: 2007 - Verpackung - Verpackungen zur Beförderung gefährlicher Güter - Starre Kunststoff-IBC und Kombinations-IBC mit Kunststoffinnenbehälter - Verträglichkeitsprüfung
- [9] Menges, G.; Haberstroh, E.; Michaeli, W. und E. Schmachtenberg: Werkstoffkunde Kunststoffe. Carl Hanser Verlag, München, Wien, 2002, S. 383
- [10] Dolezel, B.: Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi. Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1978
- [11] DIN EN ISO 1133: 2005 – Kunststoffe – Bestimmung der Schmelze-Massefließrate (MFR) und der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) von Thermoplasten
- [12] DIN EN ISO 1183-1: 2004 – Kunststoffe – Verfahren zur Bestimmung der Dichte von nicht verschäumten Kunststoffen – Teil 1: Eintauchverfahren, Verfahren mit Flüssigkeitspyknometer und Titrationsverfahren
- [13] DIN EN ISO 16104: 2003 - Verpackung – Verpackungen zur Beförderung gefährlicher Güter – Prüfverfahren
- [14] DIN EN ISO 16467: 2003 - Verpackung – Verpackungen für die Beförderung gefährlicher Güter – Prüfverfahren für IBC
- [15] DIN EN ISO 179 –1: 2006 – Kunststoffe - Bestimmung der Charpy-Schlageigenschaften - Teil 1: Nicht instrumentierte Schlagzähigkeitsprüfung (ISO 179-1:2000 Amd. 1: 2005)

- [16] ISO 16770: 2004 - Plastics – Determination of environmental stress cracking (ESC) of polyethylene (PE) – Full Notch Creep Test (FNCT)
- [17] Wegener, G. und Meyer, H.: Grundlagen und Überblick der Polymere. In Schaumburg: Polymere. B.G. Teubner Verlag, Stuttgart, 1997
- [18] Wunderlich, B.: Macromolecular Physics, Vol. 1: Crystal Structure, Morphology, Defects. Academic Press, New York, 1973
- [19] Boeing, H.-V.: Structure and Properties of Polymers. Georg Thieme Publ., Stuttgart, 1973
- [20] Bunn, C.W.: Determination of Polymeric Structures by X-ray-Diffraction Methods. In: Molecular Behaviour and the Development of Polymeric Materials. Chapman and Hall, London, 1975
- [21] Hendus, H.: Physikalische Struktur, in: Kunststoff-Handbuch, Bd. 4. Carl Hanser Verlag, München, 1969
- [22] Elias, H.-G.: Polymere – Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen. Hüthig Wepf Verlag, Heidelberg, 1996
- [23] Schwarzl, F.R.: Polymermechanik. Springer-Verlag, Berlin, 1990
- [24] Weber, A. und Ehrenstein, G.W.: Eigenverstärkte Profile aus PE und PP. Z. Gummi, Fasern, Kunststoffe (GAK) 50 (1997) 11, S. 892/6
- [25] BASF-Kunststoffe: Lupolen Sortimentbeschreibung B 578 d. Ludwigshafen, 1989
- [26] Hosemann, R.: Parakristalle. Umschau 72 (1972) 23, S. 749-755
- [27] Kanig, G.: Direkte Beobachtung von PE-Feinstrukturen und ihre Veränderungen beim Verstrecken und Tempern. Journal of Crystal Growth 48 (1980), S. 303-320
- [28] Ehrenstein, G.W.: Polymer-Werkstoffe - Struktur - Eigenschaften - Anwendung. 2. überarbeitete Auflage, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1999
- [29] Michaeli, W.: Kunststoffe im Automobilbau. VDI-K, Düsseldorf, 1998
- [30] Holzmüller, W.: Struktur der makromolekularen Körper, in Holzmüller/Altenburg: Physik der Kunststoffe. Akademie Verlag Berlin, 1961
- [31] Enderle, H.F.: PE-HD-Werkstoffe mit ungewöhnlicher Eigenschaftskombination. In: Aufbereiten von Polymeren mit neuartigen Eigenschaften. VDI-Kunststoff-Tagung. VDI-Verlag Düsseldorf, 1995
- [32] Retting, W.: Mechanik der Kunststoffe. Carl Hanser Verlag München, Wien, 1991
- [33] Oberbach, K.: Prüfen von Fertigbauteilen. In: Becker/Braun Kunststoffhandbuch, Bd. 1, Die Kunststoffe. Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1990

- [34] Hay, I.L. und Keller, A.: Polymer Deformation in Terms of Spherulites. Z. Kolloid und Polymere 204 (1965) 1, S. 43-74
- [35] Schultz, J.: Polymer Materials Science. Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1974
- [36] Kanig, G.: Neue elektronische Untersuchungen über die Morphologie von Polyethylen. Progr. Colloid & Polymer Sci. 57 (1976), pp. 176-191
- [37] Schmiedel, H.: Handbuch der Kunststoffprüfung. Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1992
- [38] Oberbach, K.; Baur, E.; Brinkmann, S. und E. Schmachtenberg: Saechtling Kunststoff Taschenbuch. Carl Hanser Verlag, München, Wien, 2004
- [39] Michaeli, W.: Einführung in die Kunststoffverarbeitung. Carl Hanser Verlag München, Wien, 1999
- [40] BASF Kunststoffe: Extrusionsblasformen. Ludwigshafen, Juli 1996
- [41] Pongratz, S.: Alterung von Kunststoffen während der Verarbeitung und im Gebrauch. Dissertation, Universität Erlangen Nürnberg, 2000
- [42] Ries, H.: Veränderung von Werkstoff- und Formteilstruktur beim Spritzgießen von Thermoplasten. Diss. RWTH Aachen, IKV, 1988
- [43] Kirchner, K.: Chemische Reaktionen bei der Kunststoffverarbeitung. Carl Hanser Verlag, München, 1982
- [44] Menges, G.; Haberstroh, E.; Michaeli, W. und E. Schmachtenberg: Werkstoffkunde Kunststoffe, 5. völlig überarbeitete Auflage. Carl Hanser Verlag München, Wien, 2002
- [45] Schatt, W.: Einführung in die Werkstoffwissenschaft. 5. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1984.
- [46] Ramsteiner, R.: Zur Spannungsrissbildung in Thermoplasten durch flüssige Umgebungsmedien. Kunststoffe 80 (1990) 6, S. 695 -700
- [47] Krebs, Chr. und M.-A. Avondet: Langzeitverhalten von Thermoplasten. Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1999
- [48] Voigt, J.: Die Stabilisierung der Kunststoffe gegen Licht und Wärme In: Chemie, Physik und Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen. Springer-Verlag, 1998, S. 494-511
- [49] Gächter, R. und H. Müller: Kunststoff-Additive. Carl Hanser Verlag; München, Wien, 1990
- [50] Affolter, Samuel: Langzeitverhalten von Thermoplasten. Interstaatliche Hochschule für Technik NTB, Buchs, Schweiz, 2004
- [51] DIN EN ISO 293: 2005 - Kunststoffe - Formgepresste Probekörper aus Thermoplasten

- [52] DIN EN ISO 1872-2 : 2000 - Polyethylen(PE)-Formmassen, Teil 2: Herstellung von Probekörpern und Bestimmung von Eigenschaften
- [53] DIN EN ISO 2818. 1997 - Kunststoffe - Herstellung von Probekörpern durch mechanische Bearbeitung
- [54] DIN EN ISO 291: 2006 - Kunststoffe - Normalklimate für Konditionierung und Prüfung
- [55] Grellmann, W. und S. Seidler: Kunststoffprüfung. Carl Hanser Verlag, München, Wien, 2005
- [56] Pinter, G.; Haager, M.; Balika, W. and R. W. Lang: Fatigue crack growth in pipe grade PE-HD. *Plastics, Rubber and Composites* 34 (2005), pp. 1-9
- [57] Pinter, G. and R.W. Lang: Creep Crack Growth in High Density Polyethylene. 8 pages, ESIS Publication, 33, Elsevier, 2003
- [58] Pinter, G.; Haager, M.; Balika, W. and R. W. Lang: Cyclic crack growth tests with CRB specimen for the evaluation of long-term performance of PE pipe grades. *Polymer Testing* 26, pp 180-188 (2007)
- [59] DIN EN ISO 527: 1996 - Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften. Teil 1: Allgemeine Grundsätze, Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen
- [60] DIN EN ISO 12048: 2001 - Versandfertige Packstücke – Kompressions- und Stapeldruckprüfung unter Verwendung einer Kompressionsprüfmaschine
- [61] Kämpf, G.: Industrielle Methoden der Kunststoff-Charakterisierung. Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1996
- [62] Tisinger, L. G. and C. E. Carraher: Nitric Acid Induced Degradation of High Density and Linear Density Medium Polyethylene: Physical Property Sensing Techniques. *Geosynthetics: Microstructure and Performance*, ASTM STP 1076, I. D. Peggs, Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1990, pp. 48-56
- [63] Brüll, R. und St. Schüßler: Neue Methoden zur Ermittlung des Medieneinflusses bei Polyolefinen. GfKorr-Seminar Kunststoffe. Frankfurt/Main, Oktober 2005
- [64] Brüll, R.: Moderne Schadensanalytik. *GIT Labor-Fachzeitschrift* 6, S. 581-582 (2006)
- [65] Brüll, R.: Innovative methods to monitor the media-influence on polyolefins. *EUROCORR 2006*, Maastricht, September 2006
- [66] Brüll, R.; Geertz, G; Rudschuk, M.; Wüst, J.; Engelsing, K. und M. Wenzel: Studying the Ageing Behaviour of PP-pipes using Imaging Techniques. *EUROCORR 2007*, Freiburg, September 2007
- [67] Wilkie, Ch. A.: TGA/FTIR: An extremely useful technique for studying polymer degradation. *Polymer Degradation and Stability* 66, pp. 301-306 (1999)

- [68] Painter, P.C.; Havens, J.; Hart, W. and L. Koenig: A Fourier Transform Infrared Spectroscopic Investigation of Polyethylene Single Crystals. II. Fine Structure of the CH₂ Rocking Mode. *Journal of Polymer Science* 15, pp. 1237-1249 (1977)
- [69] DIN 53 383, Teil 2: 1983 - Prüfung der Oxidationsstabilität durch Ofenalterung - Polyethylen hoher Dichte, Infrarotspektroskopie, Bestimmung des Carbonyl-Gehaltes
- [70] Keller, A. and Y. Udagawa: Preparation of Long-Chain Paraffins from Nitric Acid Degradation Products of Polyethylene; Some Consequences for Polymer Crystal Structure Studies. *Journal of Polymer Science: Part A-2*, Vol. 8, pp.19-34 (1970)
- [71] Rueda, D.R.; Cagiao, E. und F.J. Balta-Calleja: Degradation of Bulk Polyethylene by Nitric Acid, 1. IR Study of Oxidized Groups. *Die Makromolekulare Chemie* 182, S. 2705-2713 (1981)
- [72] Cagiao, E., Rueda, D.R. und F.J. Balta-Calleja: Degradation of Nitric-Treated Bulk Polyethylene, 2. Selective Removal of Chain Defects. *Polymer Bulletin* 3, 305-310 (1980)
- [73] Illers, K.-H.: Abbau von aus der Schmelze kristallisiertem Polyethylen durch Salpetersäure. *Die Makromolekulare Chemie* 118, S. 88 – 127 (1968)
- [74] Melby, L.R.: Nitric acid oxidation of high-density Polyethylene – organic chemical aspects. *Macromolecules* 11(1), pp. 50-56 (1978)
- [75] Pretsch, E.; Clerc, Th.; Seibl, J. und W. Simon: Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1976, S. B90
- [76] Yamada-Onodera, K.; Mukumoto, H.; Katsuyaya, Y., Saiganji, A. and Y. Tani: Degradation of polyethylene by a fungus, *Penicillium simplicium*. *Degradation and Stability*, 72 (2), pp. 323-327 (2001)
- [77] Michler, G.H.: Kunststoffmikromechanik – Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen. Carl Hanser Verlag, München, Wien 1992
- [78] DIN EN 15507: 2009 – Verpackung – Verpackungen zur Beförderung gefährlicher Güter – Vergleichende Werkstoffprüfung von Polyethylensorten

Abkürzungsverzeichnis

a_{cN}	[kJ/m ²]	Kerbschlagzähigkeit
ADR		Europäisches Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße
BAM		Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BAM-GGR		BAM-Gefahrgutregel
BM		Baumuster
BN		Bodennaht
BR		Bodenriss
BRE		Bodenriss an Ecke
BRN		Bodenriss an Naht
CH ₂ -Gruppe		Kohlenstoff-Wasserstoff-Gruppe
d		Tag
DI		Dichtung
DIN		Deutsches Institut für Normung bzw. Norm
DK	[kN]	maximale Druckkraft
DV	[mm]	Druckverformung
EN		Europäische Norm
FNCT		full notch creep test
E	[N/mm ²]	E-Modul
E _c	[N/mm ²]	Kriechmodul
E _o	[N/mm ²]	Elastizitätsmodul
E _s	[N/mm ²]	Sekantenmodul
E _t	[N/mm ²]	Tangentenmodul
Formst.		Formstoff
FTIR		Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie
HDPE		high-density polyethylen
IBC		Intermediate Bulk Container
ICAO		International Civil Aviation Organization (Internationale zivile Luftfahrtorganisation)

IMDG-Code		Internationaler Code für die Beförderung von gefährlichen Gütern mit Seeschiffen
ISO		International Organization for Standardization (Internationale Normungsorganisation)
K		Kanister
KZ	[d]	Kontaktzeit
mPE		Metallocen-Polyethylen
MFR	[g/10 min]	Schmelze-Massefließrate
MR		Mantelriss
MRE		Mantelriss an Ecke
Mw		Messwert
M _w		Massenmittelwert des Molekulargewichts
OBE		Riss an Oberbodenecke
OBR		Oberbodenriss
Ox	[%]	Beständigkeit gegen oxidativen Abbau
PET		Polyethylenterephthalat
PE-HD		hochmolekulares Polyethylen
PE-MD		mittelmolekulares Polyethylen
PE-LD		niedrigmolekulares Polyethylen
P _j		Polymerisationsgrad
RID		Ordnung für die internationale Eisenbahnbeförderung gefährlicher Güter
Stapeldruck.		Stapeldruckprüfung
T	[°C]	Temperatur
t		Tonne
T _g	[°C]	Glasübergangstemperatur
T _c	[°C]	Kristallisationstemperatur
T _m	[°C]	Schmelztemperatur
UBE		Unterbodenecke
VGZ	[d]	Versagenszeit
VH		Verschluss ist undicht
VS		Verschluss ist undicht

Abkürzungsverzeichnis

UN		United Nations
UV-Strahlung		ultraviolette Strahlung
Vorl.		Vorlagerung
W_{el}	[J]	elastische Energie
W_R	[J/g]	Reißenergie
\bar{X}		Mittelwert
σ		Standardabweichung
σ_M	[MPa]	Zugfestigkeit
σ_B	[MPa]	Bruchspannung
σ_y	[MPa]	Streckspannung
$\sigma_{x\%}$	[%]	x %-Dehnspannung
ϵ_B	[%]	Bruchdehnung
$\epsilon_{F\max}$	[%]	Dehnung bei der Zugfestigkeit
ϵ_R	[%]	Reißdehnung
ϵ_S	[%]	Streckdehnung
ρ	[g/cm ³]	Dichte

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Kalottenmodell eines Abschnitts eines linearen Polyethylenmakromoleküls	31
Abb. 2:	Knäuelform des Polyethylenmakromoleküls	31
Abb. 3:	Schematische Darstellung des Kettenaufbaus von Polyethylen	31
Abb. 4:	Mögliche Richtungen der Bindungsachsen (C-C) eines Polyethylens	32
Abb. 5:	Anordnung der Atome und Bindungsachsen im Polyethylen	32
Abb. 6:	Kristalline Strukturen von Polyethylen	32
Abb. 7:	Temperaturabhängigkeit der Keimbildungs- und der Kristallitwachstumsgeschwindigkeit beim Abkühlen aus der Schmelze	33
Abb. 8:	Polymerkeime	33
Abb. 9:	Strömungsinduzierte Keimbildung in der Düse mit anschließend zu Shis-Kebab aufwachsenden Lamellen	34
Abb. 10:	Anordnung eines einzelnen PE-Makromoleküls in mehreren kristallinen Lamellen und amorphen Zwischenschichten	34
Abb. 11:	Lamellenstruktur im teilkristallinen Polyethylen	35
Abb. 12:	Spannungsriß in kristallisiertem PE-HD	36
Abb. 13:	Aufbau kompakter Shish-Kebab-Strukturen	36
Abb. 14:	Verteilungsfunktionen des Molekulargewichts (schematisch)	38
Abb. 15:	Einfluss des Massenmittelwertes M_w des Molekulargewichts auf die Eigenschaften von PE-HD	38
Abb. 16:	Einfluss der Schergeschwindigkeit auf die Viskosität von Polyethylen	39
Abb. 17:	Konventionelle und bimodale Verteilung bei PE und deren Auswirkung auf die Eigenschaften im Gebrauch und bei der Verarbeitung	40
Abb. 18:	Molekularer Hintergrund des unterschiedlichen Verformungsverhaltens von Polymerwerkstoffen	41
Abb. 19:	Festigkeitskennwerte aus Spannungs-Dehnungskurven im Zugversuch	42
Abb. 20:	Begriffe und Kennwerte der mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen am Beispiel des Zugversuches	42
Abb. 21:	Verformung von Sphärolithen des Polyethylens in dünnen Filmen im polarisierten Licht	43
Abb. 22:	Mikrorissbildung zwischen Sphärolithen des Polyethylens im Bereich homogener Verformung - rechts: vergrößerter Ausschnitt	43

Abbildungsverzeichnis

Abb. 23:	Verstrecken von Lamellen mit zwischengelagerten amorphen Bereichen -Modellvorstellung	44
Abb. 24:	Einflussgrößen, die das Eigenschaftsbild des Formstoffs im Formteil beeinflussen	45
Abb. 25:	Bruch entlang starker Orientierung in der Quetschnaht im Boden eines geblasenen Behälters aus PE-HD	46
Abb. 26:	Aufbau einer Maschine für das Extrusionsblasformen	49
Abb. 27:	Blaswerkzeug – Anordnung der Trennfläche	49
Abb. 28:	Blaswerkzeug – verschiedene Quetschzonen	50
Abb. 29:	Führungselemente	50
Abb. 30:	Gewichtung der Abbaumechanismen (Abbau bezogen auf die Molekülmasse des Granulats)	53
Abb. 31:	Schädigungsmechanismen von Polymerwerkstoffen durch Chemikalien	53
Abb. 32:	Durchgang von Molekülen durch eine Polymermembran	56
Abb. 33:	Effekte physikalischer Alterung von Kunststoffen	57
Abb. 34:	Effekte chemischer Alterung von Kunststoffen durch Wärme und Sauerstoff	58
Abb. 35:	Zeichnung der 6 l-Kanister	60
Abb. 36:	Zeichnung der 22 l-Kanister (Baumuster 1)	60
Abb. 37:	Messgerät zur Bestimmung der Schmelze-Massefließrate	62
Abb. 38:	Pendelschlagwerk	63
Abb. 39:	Schlagbeanspruchung bei der CHARPY-Anordnung	63
Abb. 40:	Hebelbelastungsvorrichtung des FNCT	65
Abb. 41:	Bruchoberflächen der Prüfkörper beim FNCT	65
Abb. 42:	Zugprüfeinrichtung vom Typ Zwick Z 005	67
Abb. 43:	Geführter Stapeldruckversuch mit 22 l-Kanistern	69
Abb. 44:	Fallprüfeinrichtung mit 22 l-Kanister in Haltevorrichtung	70
Abb. 45:	Fallprüfeinrichtung mit Kühltisch	70
Abb. 46:	Kompressionsprüfmaschine Instron	71
Abb. 47:	Aufbau eines FT-IR-Spektrometers	72
Abb. 48:	Schadensbild eines 6 l-Kanisters nach der Stapeldruckprüfung mit 5%iger Netzmittellösung	85

Abb. 49:	Schadensbild eines 20 l-Kanisters nach der Stapeldruckprüfung mit 5%iger Netzmittellösung	86
Abb. 50:	Schadensbild eines 22 l-Kanisters (Baumuster 1) nach der Stapeldruckprüfung mit 5%iger Netzmittellösung	87
Abb. 51:	Schadensbild eines 20 l-Kanisters nach der Stapeldruckprüfung mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung	89
Abb. 52:	Schadensbild eines 6 l-Kanisters nach der Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure	90
Abb. 53:	Schadensbild eines 20 l-Kanisters nach der Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure	92
Abb. 54:	Schadensbild eines 22 l-Kanisters (Baumuster 1) nach der Fallprüfung ohne Vorlagerung	94
Abb. 55:	Schadensbild eines 6 l-Kanisters nach Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure und Fallprüfung	95
Abb. 56:	Schadensbild eines 20 l-Kanisters nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure und Fallprüfung	95
Abb. 57:	Schadensbilder der 22 l-Kanister (Baumuster 1) aus dem Formstoff E (links) und dem Formstoff F (rechts) nach Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure und Fallprüfung	96
Abb. 58:	Schadensbilder der 22 l-Kanister (Baumuster 2) aus dem Formstoff B (links) und dem Formstoff D (rechts) nach der Fallprüfung	97
Abb. 59:	Schadensbild eines nicht vorgelagerten 6 l-Kanisters (links) und eines mit 55%iger Salpetersäure vorgelagerten 6 l-Kanisters (rechts) nach Kompressionsprüfungen	100
Abb. 60:	Schadensbild eines nicht vorbelasteten 20 l-Kanisters nach Kompressionsprüfung	101
Abb. 61:	IR-Absorptionsspektrum des 6 l-Kanisterwandausschnittes aus dem Formstoff D nach Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure (Innenseite: blau, Außenseite: rot)	101
Abb. 62:	IR-Absorptionsspektrum des 20 l-Kanisterwandausschnittes aus dem Formstoff C nach Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure (Innenseite: rot, Außenseite: blau).	102
Abb. 63:	IR-Aufnahme des Wandungsquerschnittes des 6 l-Kanisters aus dem Formstoff A nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	103
Abb. 64:	IR-Aufnahme des Wandungsquerschnittes des 6 l-Kanisters aus dem Formstoff A nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure	104

Abbildungsverzeichnis

Abb. 65:	IR-Aufnahme des Wandungsquerschnittes des 22 I-Kanisters aus dem Formstoff E nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	105
Abb. 66:	IR-Aufnahme des Wandungsquerschnittes des 22 I-Kanisters aus dem Formstoff F nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	105
Abb. 67:	IR-Aufnahme des Wandungsquerschnittes des 20 I-Kanisters aus dem Formstoff A nach Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure	106
Abb. 68:	Extinktion der IR-Bande bei 1630 cm^{-1} von der Innenwand zur Außenwand der 6 I-Kanister nach Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	107
Abb. 69:	Vergleich der Extinktion der IR-Banden bei 1654 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} von Wandausschnitten aus 6 I-Kanistern nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	108
Abb. 70:	Vergleich der Extinktion der IR-Banden bei 1566 cm^{-1} von Wandausschnitten aus 6 I-Kanistern nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	108
Abb. 71:	Vergleich der Extinktion der IR-Banden bei 1654 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} von Wandausschnitten aus 6 I-Kanistern nach 21-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure	109
Abb. 72:	Vergleich der Extinktion der IR-Banden bei 1566 cm^{-1} von Wandausschnitten aus 6 I-Kanistern nach 21-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure	109
Abb. 73:	Extinktion der IR-Bande bei 1630 cm^{-1} von der Innenseite zur Außenseite der 22 I-Kanister (BM 1) nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	110
Abb. 74:	Vergleich der Extinktion der IR-Banden bei 1566 cm^{-1} von Wandausschnitten der 22 I-Kanister (BM 1) nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	110
Abb. 75:	Vergleich der Extinktion der IR-Banden bei 1630 und 1654 cm^{-1} von Wandausschnitten der 22 I-Kanister (BM 1) nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	111
Abb. 76:	Extinktion der IR-Bande bei 1630 cm^{-1} von der Innen- zur Außenseite der 20 I-Kanister nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure	112
Abb. 77:	Vergleich der Extinktion der IR-Banden bei 1654 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} von Wandausschnitten der 20 I-Kanister nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure	112
Abb. 78:	Vergleich der Extinktion der IR-Bande bei 1566 cm^{-1} von Wandausschnitten der 20 I-Kanister nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure	113

Abb. 79:	Vergleich der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} der Formstoffe mit den Grenzfalhhöhen der 6 I-Kanister nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	115
Abb. 80:	Vergleich der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} mit den Grenzfalhhöhen der 20 I-Kanister nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	116
Abb. 81:	Vergleich der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} der Formstoffe mit den Grenzfalhhöhen der 22 I-Kanister (BM 1) nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	117
Abb. 82:	Vergleich der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} der Formstoffe mit den Grenzfalhhöhen der 22 I-Kanister (BM 2) nach Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	118
Abb. 83:	Vergleich der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} mit den Grenzfalhhöhen der 20 I-Kanister nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure	119
Abb. 84:	Vergleich der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} mit den Grenzfalhhöhen der 22 I-Kanister (BM 1) nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure	120
Abb. 85:	Vergleich der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} mit den Grenzfalhhöhen der 22 I-Kanister (BM 2) nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure	120
Abb. 86:	Vergleich der Spannungsrissbeständigkeit mit den Versagenszeiten der 6 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 5%iger Netzmittellösung	122
Abb. 87:	Vergleich der Spannungsrissbeständigkeit mit den Versagenszeiten der 20 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 5%iger Netzmittellösung	123
Abb. 88:	Vergleich der Spannungsrissbeständigkeit mit den Versagenszeiten der 22 I-Kanister (BM 1) in den Stapeldruckprüfungen mit 5%iger Netzmittellösung	123
Abb. 89:	Vergleich der Spannungsrissbeständigkeit mit den Versagenszeiten der 22 I-Kanister (BM 2) in den Stapeldruckprüfungen mit 5%iger Netzmittellösung	124
Abb. 90:	Vergleich der Spannungsrissbeständigkeit mit den Versagenszeiten der 6 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung	125
Abb. 91:	Vergleich der Spannungsrissbeständigkeit mit den Versagenszeiten der 20 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung	126
Abb. 92:	Vergleich der Spannungsrissbeständigkeit mit den Versagenszeiten der 22 I-Kanister (Baumuster 1) in den Stapeldruckprüfungen mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung	127

Abbildungsverzeichnis

Abb. 93:	Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 6 I-Kanister in der Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure	128
Abb. 94:	Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 20 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure	130
Abb. 95:	Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 22 I-Kanister (BM 1) in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure	131
Abb. 96:	Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 22 I-Kanister (Baumuster 2) in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure	132
Abb. 97:	Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 6 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 70%iger Salpetersäure	133
Abb. 98:	Vergleich der Versagenszeiten der 6 I-Kanister in der Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure und 70%iger Salpetersäure im Zusammenhang mit dem Ox-Wert (%)	134
Abb. 99:	Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 20 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 70%iger Salpetersäure	135
Abb. 100:	Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 22 I-Kanister (BM 1) in den Stapeldruckprüfungen mit 70%iger Salpetersäure	135
Abb. 101:	Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 22 I-Kanister (BM 2) in den Stapeldruckprüfungen mit 70%iger Salpetersäure	136
Abb. 102:	Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Grenzfallhöhen der 6 I-Kanister nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	137
Abb. 103:	Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Grenzfallhöhen der 20 I-Kanister ohne Vorlagerung und nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	139
Abb. 104:	Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 1) nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	140
Abb. 105:	Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 2) nach 21-tägiger und 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	141

Abb. 106:	Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Grenzfallhöhen der 20 I-Kanister nach Vorlagerung mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure	142
Abb. 107:	Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 1) nach Vorlagerung mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure	143
Abb. 108:	Vergleich der Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 2) nach Vorlagerung mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure	144
Abb. 109:	Vergleich der Eindringtiefen (%) von 55%iger Salpetersäure nach 21-tägiger Vorlagerung der 6 I-Kanister mit den Versagenszeiten der Stapeldruckprüfungen	145
Abb. 110:	Vergleich der Eindringtiefen (%) von 55%iger Salpetersäure nach 42-tägiger Vorlagerung der 22 I-Kanister (Baumuster 1) mit den Versagenszeiten der Stapeldruckprüfungen	146
Abb. 111:	Vergleich der Extinktion charakteristischer IR-Banden mit den Versagenszeiten der 6 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure	147
Abb. 112:	Vergleich der Eindringtiefen (%) von 55%iger Salpetersäure nach 21-tägiger Vorlagerung in die Wand der 6 I-Kanister mit den Grenzfallhöhen	148
Abb. 113:	Vergleich der Eindringtiefen (%) von 55%iger Salpetersäure nach 42-tägiger Vorlagerung in die Wand der 22 I-Kanister (BM 1) mit den Grenzfallhöhen	149
Abb. 114:	Vergleich der Extinktion charakteristischer IR-Banden mit den Grenzfallhöhen der 6 I-Kanister nach Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	150
Abb. 115:	Vergleich der Extinktion charakteristischer IR-Banden mit den Grenzfallhöhen der 20 I-Kanister nach Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure	151
Abb. 116:	Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung nach Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten von 6 I-Kanistern	152
Abb. 117:	Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung nach Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten von 20 I-Kanistern	153
Abb. 118:	Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung von Probekörpern aus 22 I-Kanistern (BM 1) nach Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten	154

Abbildungsverzeichnis

Abb. 119:	Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung von Probekörpern aus 22 I-Kanistern (BM 2) nach Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten	155
Abb. 120:	Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung von Probekörpern aus 6 I-Kanistern nach Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten	156
Abb. 121:	Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung von Probekörpern aus 22 I-Kanistern (BM 1) nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten	157
Abb. 122:	Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung von Probekörpern aus 22 I-Kanistern (BM 2) nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten	158

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Selektives Prüfverfahren in der BAM-GGR 003	29
Tab. 2:	Struktur und Eigenschaften verschiedener Polyethylene	39
Tab. 3:	Vergleich der mechanischen Kennwerte der Formstoffe	59
Tab. 4:	Auswahl der Baumuster für die Baumusterprüfungen	60
Tab. 5:	Stapellast der Baumuster in den Stapeldruckprüfungen	68
Tab. 6:	Dichte	74
Tab. 7:	Schmelze-Massefließrate (MFR)	74
Tab. 8:	Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C	74
Tab. 9:	Spannungsrisssbeständigkeit	74
Tab. 10:	Beständigkeit gegen oxidativen Abbau	75
Tab. 11:	Vergleich der Materialkennwerte unterschiedlicher Chargen	75
Tab. 12:	MFR und Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) von Wandausschnitten der 6 l-Kanister nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure	76
Tab. 13:	MFR und Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) von Wandausschnitten aus 6 l-Kanistern nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure	77
Tab. 14:	MFR und Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) von Wandausschnitten aus 20 l-Kanistern nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure	77
Tab. 15:	MFR und Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) von Wandausschnitten aus 20 l-Kanistern nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure	78
Tab. 16:	MFR und Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) von Wandausschnitten aus 22 l-Kanistern (Baumuster 1) nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure	78
Tab. 17:	MFR und Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) von Wandausschnitten aus 22 l-Kanistern (Baumuster 1) nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure	78
Tab. 18:	MFR und Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) von Wandausschnitten aus 22 l-Kanistern (Baumuster 2) nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure	79
Tab. 19:	MFR und Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) von Wandausschnitten aus 22 l-Kanistern (Baumuster 2) nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure	79

Tabellenverzeichnis

Tab. 20:	Zugfestigkeit σ_M und Bruchdehnung ε_B der Probekörper aus 6 I-Kanistern nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure	80
Tab. 21:	Zugfestigkeit σ_M und Bruchdehnung ε_B der Probekörper aus 20 I-Kanistern nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure	81
Tab. 22:	Zugfestigkeit σ_M und Bruchdehnung ε_B der Probekörper aus 22 I-Kanistern (Baumuster 1) nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure	81
Tab. 23:	Zugfestigkeit σ_M und Bruchdehnung ε_B der Probekörper aus 22 I-Kanistern (Baumuster 2) nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure	82
Tab. 24:	Zugfestigkeit σ_M und Bruchdehnung ε_B der Probekörper aus 6 I-Kanistern nach 28-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure	82
Tab. 25:	Zugfestigkeit σ_M und Bruchdehnung ε_B der Probekörper aus 20 I-Kanistern nach 28-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure	83
Tab. 26:	Zugfestigkeit σ_M und Bruchdehnung ε_B der Probekörper aus 22 I-Kanistern (Baumuster 1) nach 28-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure	83
Tab. 27:	Zugfestigkeit σ_M und Bruchdehnung ε_B der Probekörper aus 22 I-Kanistern (Baumuster 2) nach 28-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure	84
Tab. 28:	Versagenszeiten der 6 I-Kanister in der Stapeldruckprüfung mit 5%iger Netzmittellösung	85
Tab. 29:	Versagenszeiten der 20 I-Kanister in der Stapeldruckprüfung mit 5%iger Netzmittellösung	86
Tab. 30:	Versagenszeiten der 22 I-Kanister (Baumuster 1) in der Stapeldruckprüfung mit 5%iger Netzmittellösung	86
Tab. 31:	Versagenszeiten der 22 I-Kanister (Baumuster 2) in der Stapeldruckprüfung mit 5%iger Netzmittellösung	87
Tab. 32:	Versagenszeiten der 6 I-Kanister in der Stapeldruckprüfung mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung	88
Tab. 33:	Versagenszeiten der 20 I-Kanister in der Stapeldruckprüfung mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung	89
Tab. 34:	Versagenszeiten der 22 I-Kanister (Baumuster 1) in der Stapeldruckprüfung mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung	89
Tab. 35:	Versagenszeiten der 6 I-Kanister in der Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure	90

Tab. 36:	Versagenszeiten der 20 I-Kanister in der Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure	91
Tab. 37:	Versagenszeiten der 22 I-Kanister (Baumuster 1) in der Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure	91
Tab. 38:	Versagenszeiten der 22 I-Kanister (Baumuster 2) in der Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure	92
Tab. 39:	Versagenszeiten der 6 I-Kanister in der Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure	92
Tab. 40:	Versagenszeiten der 20 I-Kanister in der Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure	93
Tab. 41:	Versagenszeiten der 22 I-Kanister (Baumuster 1) in der Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure	93
Tab. 42:	Versagenszeiten der 22 I-Kanister (Baumuster 2) in der Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure	93
Tab. 43:	Vergleich der Grenzfallhöhen der 20 I-Kanister mit und ohne Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	96
Tab. 44:	Vergleich der Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (Baumuster 1) mit und ohne Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	97
Tab. 45:	Vergleich der Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (Baumuster 2) nach Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	97
Tab. 46:	Vergleich der Grenzfallhöhen der 20 I-Kanister nach Vorlagerung mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure	98
Tab. 47:	Vergleich der Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (Baumuster 1) nach Vorlagerung mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure	98
Tab. 48:	Vergleich der Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (Baumuster 2) nach Vorlagerung mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure	99
Tab. 49:	Vergleich von Druckkraft und Druckverformung von 6 I-Kanistern mit und ohne Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	100
Tab. 50:	Vergleich von Druckkraft und Druckverformung von 20 I-Kanistern mit und ohne Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	100
Tab. 51:	Eindringtiefen von 55%iger Salpetersäure in die Wand der 6 I-Kanister nach 21-tägiger Vorlagerung	104
Tab. 52:	Eindringtiefen von 55%iger Salpetersäure in die Wand der 22 I-Kanister (Baumuster 1) nach 42-tägiger Vorlagerung	104
Tab. 53:	Extinktion charakteristischer IR-Banden von Wandausschnitten aus 6 I-Kanistern nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure	107

Tabellenverzeichnis

Tab. 54:	Vergleich der Extinktion charakteristischer IR-Banden von Wandausschnitten der 22 I-Kanister (Baumuster 1) aus den Formstoffen E und F nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	111
Tab. 55:	Vergleich der Extinktion der IR-Banden bei 1566 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} und 1654 cm^{-1} von Wandausschnitten der 20 I-Kanister nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure	113
Tab. 56:	Vergleich der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} der Formstoffe mit den Grenzfallhöhen der 6 I-Kanister nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	115
Tab. 57:	Vergleich der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} mit den Grenzfallhöhen der 20 I-Kanister nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	116
Tab. 58:	Vergleich der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} der Formstoffe mit den Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 1) nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	117
Tab. 59:	Vergleich der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} der Formstoffe mit den Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 2) nach Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	118
Tab. 60:	Vergleich der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} mit den Grenzfallhöhen der 20 I-Kanister nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure	118
Tab. 61:	Vergleich der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} mit den Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 1) nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure	119
Tab. 62:	Vergleich der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} mit den Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 2) nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure	120
Tab. 63:	Vergleich der Spannungsrißbeständigkeit mit den Versagenszeiten der 6 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 5%iger Netzmittellösung	121
Tab. 64:	Vergleich der Spannungsrißbeständigkeit mit den Versagenszeiten der 20 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 5%iger Netzmittellösung	122
Tab. 65:	Vergleich der Spannungsrißbeständigkeit mit den Versagenszeiten der 22 I-Kanister (BM 1) in den Stapeldruckprüfungen mit 5%iger Netzmittellösung	123
Tab. 66:	Vergleich der Spannungsrißbeständigkeit (FNCT) mit den Versagenszeiten der 22 I-Kanister (BM 2) in den Stapeldruckprüfungen mit 5%iger Netzmittellösung	124
Tab. 67:	Vergleich der Spannungsrißbeständigkeit mit den Versagenszeiten der 6 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung	125

Tab. 68:	Vergleich der Spannungsrisssbeständigkeit mit den Versagenszeiten der 20 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung	126
Tab. 69:	Vergleich der Spannungsrisssbeständigkeit mit den Versagenszeiten der 22 I-Kanister (Baumuster 1) in den Stapeldruckprüfungen mit n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung	127
Tab. 70:	Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 6 I-Kanister in der Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure	128
Tab. 71:	Vergleich der Änderung der Druckkraft mit/ohne Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure bei der Kompressionsprüfung der 6 I-Kanister mit der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox)	129
Tab. 72:	Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 20 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure	130
Tab. 73:	Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 22 I-Kanister (BM 1) in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure	131
Tab. 74:	Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 22 I-Kanister (Baumuster 2) in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure	132
Tab. 75:	Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 6 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 70%iger Salpetersäure	133
Tab. 76:	Vergleich der Versagenszeiten der 6 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure und mit 70%iger Salpetersäure im Zusammenhang mit dem Ox-Wert (%)	134
Tab. 77:	Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 20 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 70%iger Salpetersäure	134
Tab. 78:	Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 22 I-Kanister (BM 1) in den Stapeldruckprüfungen mit 70%iger Salpetersäure	135
Tab. 79:	Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Versagenszeiten der 22 I-Kanister (BM 2) in den Stapeldruckprüfungen mit 70%iger Salpetersäure	136
Tab. 80:	Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Grenzfallhöhen der 6 I-Kanister nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	137

Tabellenverzeichnis

Tab. 81: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Grenzfallhöhen der 20 I-Kanister ohne Vorlagerung und nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	138
Tab. 82: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 1) nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	139
Tab. 83: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 2) nach 21-tägiger und 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	140
Tab. 84: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Grenzfallhöhen der 20 I-Kanister nach Vorlagerung mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure	141
Tab. 85: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) mit den Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 1) nach Vorlagerung mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure	142
Tab. 86: Vergleich der Grenzfallhöhen der 22 I-Kanister (BM 2) nach Vorlagerung mit 55%iger und 70%iger Salpetersäure	143
Tab. 87: Vergleich der Eindringtiefen (mm und %) von 55%iger Salpetersäure nach 21-tägiger Vorlagerung der 6 I-Kanister mit den Versagenszeiten der Stapeldruckprüfungen	145
Tab. 88: Vergleich der Eindringtiefen (mm und %) von 55%iger Salpetersäure nach 42-tägiger Vorlagerung der 22 I-Kanister (Baumuster 1) mit den Versagenszeiten der Stapeldruckprüfungen	146
Tab. 89: Vergleich der Extinktion charakteristischer IR-Banden mit den Versagenszeiten der 6 I-Kanister in den Stapeldruckprüfungen mit 55%iger Salpetersäure	147
Tab. 90: Vergleich der Eindringtiefen (mm und %) von 55%iger Salpetersäure nach 21-tägiger Vorlagerung in die Wand der 6 I-Kanister mit den Grenzfallhöhen	148
Tab. 91: Vergleich der Eindringtiefen (mm und %) von 55%iger Salpetersäure nach 42-tägiger Vorlagerung in die Wand der 22 I-Kanister (BM 1) mit den Grenzfallhöhen	149
Tab. 92: Vergleich der Extinktion charakteristischer IR-Banden mit den Grenzfallhöhen der 6 I-Kanister nach Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure	150
Tab. 93: Vergleich der Extinktion charakteristischer IR-Banden mit den Grenzfallhöhen der 20 I-Kanister nach Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure	150

Tab. 94: Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung nach Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten von 6 I-Kanistern	152
Tab. 95: Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung nach Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten von 20 I-Kanistern	153
Tab. 96: Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung von Probekörpern aus 22 I-Kanistern (BM 1) nach Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten	154
Tab. 97: Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung von Probekörpern aus 22 I-Kanistern (BM 2) nach Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten	154
Tab. 98: Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung von Probekörpern aus 6 I-Kanistern nach Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten	156
Tab. 99: Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung von Probekörpern aus 20 I-Kanistern nach Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten	156
Tab. 100: Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung von Probekörpern aus 22 I-Kanistern (BM 1) nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten	157
Tab. 101: Vergleich der Änderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung von Probekörpern aus 22 I-Kanistern (BM 2) nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure mit den Versagenszeiten	158

Anhang I: Materialkennwerte

Tab. 1: Dichte der Formstoffe

Formstoff	Granulat				Platte			
	Dichte (g/cm ³)	Mw (g/cm ³)	\bar{X} (g/cm ³)	σ (g/cm ³)	Dichte (g/cm ³)	Mw (g/cm ³)	\bar{X} (g/cm ³)	σ (g/cm ³)
A	0,945	0,9470	0,9452	0,0024	0,951	0,9499	0,9505	0,0006
		0,9461				0,9505		
		0,9425				0,9510		
B	0,947	0,9488	0,9473	0,0018	0,952	0,9516	0,9516	0,0002
		0,9478				0,9515		
		0,9452				0,9518		
C	0,946	0,9468	0,9459	0,0009	0,945	0,9453	0,9452	0,0003
		0,9450				0,9454		
		0,9460				0,9449		
D	0,950	0,9496	0,9498	0,0002	0,950	0,9502	0,9501	0,0001
		0,9499				0,9502		
		0,9501				0,9500		
E	0,950	0,9499	0,9503	0,0004	0,950	0,9498	0,9500	0,0002
		0,9506				0,9500		
		0,9505				0,9502		
F	0,949	0,9492	0,9488	0,0028	0,952	0,9514	0,9519	0,0005
		0,9458				0,9519		
		0,9514				0,9524		

Tab. 2: Schmelze-Massefließrate der Formstoffe

Formstoff	MFR (g/10 min)-Granulat				MFR (g/10 min)-Platte			
	1. Mw	2. Mw	\bar{X}	σ	1. Mw	2. Mw	\bar{X}	σ
A	2,10	1,68	1,8	0,098	1,74	1,80	1,8	0,037
	1,88	1,79			1,86	1,79		
	1,89	1,70			1,73	1,73		
	1,87	1,70			1,80	1,73		
	1,86	1,76			1,80	1,79		
	1,85	1,71			1,82	1,79		
	1,83	1,73			1,82	1,73		
	1,79	1,76			1,79	1,79		
	1,72	1,79			1,73	1,81		
	1,71	1,81			1,77	1,81		
B	1,22	1,22	1,3	0,03	1,34	1,31	1,3	
	1,26	1,26			1,27	1,28		
	1,31	1,31			1,34	1,28		
	1,31	1,31			1,27	1,27		
	1,32	1,32			1,31	1,31		
	1,30	1,30			1,28	1,28		
	1,32	1,32			1,28	1,31		
	1,31	1,31			1,10	1,11		
	1,28	1,28			1,29	1,34		
	1,29	1,29						
C	4,75	5,01	5,1	0,273	5,18	5,28	5,2	0,210
	4,64	5,01			5,12	5,21		
	5,02	5,06			5,33	4,72		
	5,10	5,11			5,36	5,14		
	5,47	5,08			5,41	5,21		
	5,57	5,09			5,38	5,35		
	5,27	5,02			5,36	5,48		
	4,79	5,28			5,00	5,41		
	4,53	5,30			4,98	5,40		
	5,43	5,34			4,88	4,95		
	5,26	5,35			5,12	5,32		
D	6,74	6,66	6,7	0,198	6,71	7,70	6,9	0,297
	6,86	6,26			7,08	6,88		
	6,96	6,61			6,99	7,51		
	6,60	6,69			6,71	6,88		
	6,20	6,61			7,19	6,90		
	6,82	6,78			6,67	6,63		
	6,97	6,75			7,63	6,65		
	6,86	6,65			6,94	6,53		
	6,79	6,81			6,67	6,50		
	6,88	6,68			6,89	6,85		
					7,13	7,09		

Anhang I: Materialkennwerte

Formstoff	MFR (g/10 min)-Granulat				MFR (g/10 min)-Platte			
	1. Mw	2. Mw	\bar{X}	σ	1. Mw	2. Mw	\bar{X}	σ
E	6,49	6,15	6,2	0,138	6,11	6,25	6,1	0,258
	6,45	6,11			6,27	6,26		
	6,32	6,14			5,84	6,27		
	6,29	6,11			5,92	5,96		
	6,30	6,10			5,85	5,95		
	6,39	6,25			6,26	5,97		
	6,18	6,09			6,64	6,00		
	6,11	6,14			6,79	6,00		
	6,47	6,17			6,07	6,01		
F	5,21	5,16	5,2	0,072	5,24	5,30	5,3	0,075
	5,15	5,12			5,16	5,34		
	5,26	5,28			5,27	5,36		
	5,04	5,06			5,26	5,14		
	5,20	5,22			5,20	5,29		
	5,20	5,23			5,23	5,35		
	5,30	5,27			5,26	5,39		
	5,20	5,29			5,15	5,35		
	5,14	5,16			5,17	5,30		
	5,14	5,22			5,22	5,23		
					5,34	5,06		

Tab. 3: Kerbschlagzähigkeit der Formstoffe bei -30 °C

Formstoff	Kerbschlagzähigkeit a_{cN} bei -30 °C (kJ/m ²)	Messwerte (kJ/m ²)	σ (kJ/m ²)
A	69,7	65,578	2,5
		71,347	
		71,993	
		69,734	
		70,038	
B	96,4	97,512	1,7
		95,556	
		94,897	
		95,293	
C	28,0	98,872	2,1
		31,179	
		31,514	
		27,001	
		26,466	
		27,222	
		26,593	
		27,005	
		26,340	
26,725			
29,983			

Formstoff	Kerbschlagzähigkeit a_{cN} bei -30 °C (kJ/m ²)	Messwerte (kJ/m ²)	σ (kJ/m ²)
D	30,3	30,207	1,1
		30,873	
		29,533	
		30,993	
		31,775	
		30,638	
		30,499	
		27,571	
		30,710	
		29,983	
E	27,4	29,782	2,0
		31,399	
		26,935	
		26,009	
		26,828	
		26,237	
		25,770	
		25,835	
		26,301	
		28,996	
F	58,9	60,107	3,2
		56,025	
		56,728	
		57,652	
		63,891	

Tab. 4: Spannungsrissbeständigkeit der Formstoffe

Formstoff	berechnete Standzeit bei 9 MPa Belastung in 2 % Arkopal (h)	Nennbelastungswerte (MPa)	tatsächlich wirkende Belastung (auf den Probenquerschnitt bezogen) (MPa)	Ausfallzeit (h)
A	5,9	8,25	8,04	5,90
		8,75	9,94	5,10
		8,75	9,79	5,80
		9,25	9,10	6,00
		9,75	9,59	5,60
B	11,6	8,25	9,31	10,70
		8,75	9,23	10,70
		8,75	9,54	10,10
		9,25	9,68	9,50
C	42,2	8,25	8,70	49,30
		8,75	8,97	40,80
		8,75	9,42	39,50
		9,25	9,13	34,20
		9,75	9,99	27,50
D	33,3	8,25	9,22	28,00
		8,75	9,77	21,20
		8,75	9,86	25,00
		9,25	9,95	24,40
		9,75	10,50	18,00
E	23,2	8,25	9,33	19,60
		8,75	9,22	23,10
		8,75	10,87	17,30
		9,25	10,10	18,90
		9,75	10,12	18,60
F	13,8	8,25	8,27	13,90
		8,75	8,58	15,20
		8,75	8,98	13,60
		9,25	9,61	12,60
		9,75	10,07	10,60

Tab. 5: Beständigkeit gegen oxidativen Abbau der Formstoffe

Formstoff	MFR (g/10 min)				MFR (g/10 min)				Ox (%)
	1.Mw	2.Mw	\bar{X}	σ	1.Mw	2.Mw	\bar{X}	σ	
A	1,74	1,80	1,8	0,037	5,52	4,97	4,8	0,382	267
	1,86	1,79			5,21	4,96			
	1,73	1,73			5,01	4,27			
	1,80	1,73			5,01	4,31			
	1,80	1,79			4,99	4,16			
	1,82	1,79			4,99	4,50			
	1,82	1,73			4,98	4,50			
	1,79	1,79			4,97	4,45			
	1,73	1,81							
	1,77	1,81							
	1,79								
B	1,34	1,31	1,3	0,1	2,35	2,28	2,3	0,054	179
	1,27	1,28			2,28	2,44			
	1,34	1,28			2,29	2,31			
	1,27	1,27			2,34	2,43			
	1,31	1,31			2,29	2,30			
	1,28	1,28			2,28	2,31			
	1,28	1,31			2,30	2,30			
	1,10	1,11			2,33	2,40			
	1,29	1,34			2,30	2,36			
					2,44	2,32			
C	5,18	5,28	5,2	0,210	9,50	8,67	8,8	0,322	169
	5,12	5,21			9,24	8,49			
	5,33	4,72			8,93	8,43			
	5,36	5,14			8,49	9,00			
	5,41	5,21			8,58	9,29			
	5,38	5,35			8,66	8,67			
	5,36	5,48			9,09	8,65			
	5,00	5,41			8,77	8,60			
	4,98	5,40							
	4,88	4,95							
5,12	5,32								
D	6,71	7,70	6,9	0,297	11,09	10,69	10,6	0,389	154
	7,08	6,88			11,20	10,40			
	6,99	7,51			10,05	10,52			
	6,71	6,88			10,85	10,28			
	7,19	6,90			10,40	10,42			
	6,67	6,63			11,01	10,79			
	7,63	6,65			11,03	10,13			
	6,94	6,53			11,16	10,18			
	6,67	6,50							
	6,89	6,85							
	7,13	7,09							

Anhang I: Materialkennwerte

Formstoff	MFR (g/10 min)		0 d		MFR (g/10 min)		42 d		Ox (%)
	1.Mw	2.Mw	\bar{X}	σ	1.Mw	2.Mw	\bar{X}	σ	
E	6,11	6,25	6,1	0,258	9,08	9,57	9,3	0,525	153
	6,27	6,26			9,82	9,07			
	5,84	6,27			8,23	8,75			
	5,92	5,96			9,25	9,89			
	5,85	5,95			9,08	9,35			
	6,26	5,97			9,96	9,98			
	6,64	6,00			9,12	9,23			
	6,79	6,00			9,61	9,31			
	6,07	6,01			8,26	9,83			
F	5,24	5,30	5,3	0,075	10,10	9,60	9,6	0,282	181
	5,16	5,34			9,45	9,78			
	5,27	5,36			10,00	9,84			
	5,26	5,14			9,61	10,35			
	5,20	5,29			9,68	9,42			
	5,23	5,35			9,31	9,33			
	5,26	5,39			9,52	9,48			
	5,15	5,35			9,51	9,63			
	5,17	5,30			9,49	9,87			
	5,22	5,23			9,32				
	5,34	5,06							

Tab. 6: Zugeigenschaften der Probekörper aus 6 I-Kanistern nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	Kenngröße	a	b	c	b-a	b-a (%)	c-a	c-a (%)	Kontaktzeit (d)
A	σ_M (N)	236	245	222	9	4	-14	-6	80
	σ_B (N)	236	242	221	6	3	-15	-6	
	ϵ_B (%)	536	553	496	17	3	-40	-7	
	$\epsilon_{F \max}$ (%)	535	553	495	17	3	-40	-7	
B	σ_M (N)	214	250	186	36	17	-28	-13	47
	σ_B (N)	214	247	185	33	15	-29	-14	
	ϵ_B (%)	537	547	459	10	2	-78	-15	
	$\epsilon_{F \max}$ (%)	536	547	459	11	2	-77	-15	
C	σ_M (N)	249	219	222	-30	-12	-27	-11	70
	σ_B (N)	249	215	220	-34	-14	-29	-12	
	ϵ_B (%)	585	519	538	-66	-11	-47	-8	
	$\epsilon_{F \max}$ (%)	585	518	538	-67	-11	-47	-8	
D	σ_M (N)	239	222	205	-17	-7	-34	-14	69
	σ_B (N)	238	217	204	-21	-9	-34	-14	
	ϵ_B (%)	579	551	544	-28	-5	-35	-6	
	$\epsilon_{F \max}$ (%)	579	551	543	-28	-5	-36	-6	

Formstoff	Kenngröße	a	b	c	b-a	b-a (%)	c-a	c-a (%)	Kontaktzeit (d)
E	σ_M (N)	227	214	217	-13	-6	-10	-4	55
	σ_B (N)	224	211	217	-13	-6	-7	-3	
	ϵ_B (%)	590	572	563	-18	-3	-27	-5	
	$\epsilon_{F \max}$ (%)	589	571	563	-18	-3	-26	-5	
F	σ_M (N)	216	229	192	12	6	-24	-11	49
	σ_B (N)	215	227	191	12	6	-24	-11	
	ϵ_B (%)	549	557	515	8	1	-34	-6	
	$\epsilon_{F \max}$ (%)	548	557	515	9	2	-33	-6	

a: unbelastete Prüfkörper

b: Prüfkörper nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

c: Prüfkörper nach 21-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

Tab. 7: Zugeigenschaften der Probekörper aus 20 l-Kanistern nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	Kenngröße	a	b	c	b-a	b-a (%)	c-a	c-a (%)	Kontaktzeit (d)
A	σ_M (N)	184	175	180	-10	-5	-4	-2	155
	σ_B (N)	181	173	178	-7	-4	-3	-2	
	ϵ_B (%)	442	435	510	-7	-2	58	15	
	$\epsilon_{F \max}$ (%)	441	434	510	-7	-2	69	15	
C	σ_M (N)	163	208	209	45	28	46	28	164
	σ_B (N)	160	207	206	47	29	46	29	
	ϵ_B (%)	462	543	579	81	18	117	25	
	$\epsilon_{F \max}$ (%)	460	543	579	83	18	119	26	
F	σ_M (N)	153	178	145	25	16	8	-5	69
	σ_R (N)	149	176	143	27	18	6	-4	
	ϵ_B (%)	421	488	396	67	16	25	-6	
	$\epsilon_{F \max}$ (%)	420	487	395	67	16	25	-6	

a: unbelastete Prüfkörper

b: Prüfkörper nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

c: Prüfkörper nach 21-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

Tab. 8: Zugeigenschaften der Probekörper aus 22 I-Kanistern (BM 1) nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	Kenngröße	a	b	c	b-a	b-a (%)	c-a	c-a (%)	Kontaktzeit (d)
E	σ_M (N)	323	302	260	-21	-7	-63	-20	121
	σ_B (N)	323	301	257	-22	-7	-66	-20	
	ϵ_B (%)	639	590	566	-51	-8	-73	-21	
	$\epsilon_{F \max}$ (%)	639	589	565	-50	-8	-74	-22	
F	σ_M (N)	355	346	308	-9	-3	-47	-13	63
	σ_B (N)	353	341	304	-13	-4	-49	-14	
	ϵ_B (%)	602	604	597	2	0	-5	-1	
	$\epsilon_{F \max}$ (%)	602	604	597	2	0	-5	-1	

a: unbelastete Prüfkörper

b: Prüfkörper nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

c: Prüfkörper nach 21-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

Tab. 9: Zugeigenschaften der Probekörper aus 22 I-Kanistern (BM 2) nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	Kenngr.	a	b	c	d	b-a	b-a (%)	c-a	c-a (%)	d-a	d-a (%)	KZ (d)
B	σ_M (N)	280	272	305	254	-8	-3	25	9	-26	-9	76
	σ_B (N)	280	270	304	250	-10	-4	24	9	-30	-1	
	ϵ_B (%)	493	482	492	473	-11	-2	-1	0	-20	-4	
	$\epsilon_{F \max}$ (%)	493	482	492	473	-11	-2	-1	0	-20	-4	
D	σ_M (N)	270	271	266	268	1	0	-4	-2	-2	-1	80
	σ_B (N)	269	267	264	268	-2	0	-5	-2	-1	-1	
	ϵ_B (%)	564	578	576	601	14	2	-12	-2	37	7	
	$\epsilon_{F \max}$ (%)	563	578	576	601	15	3	-13	-2	38	7	
E	σ_M (N)	290	286	286	234	-4	-1	-4	-1	-56	-19	61
	σ_B (N)	288	285	284	233	-3	-1	-4	-1	-55	-19	
	ϵ_B (%)	584	559	580	567	-25	-4	-4	-1	-17	-3	
	$\epsilon_{F \max}$ (%)	583	559	580	566	-25	-4	-3	-1	-17	-3	

a: unbelastete Prüfkörper

b: Prüfkörper nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

c: Prüfkörper nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

d: Prüfkörper nach 21-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure

Tab. 10: Zugeigenschaften der Probekörper aus 6 I-Kanistern nach Vorlagerung (a) und Stapeldruckprüfung (b) mit 70%iger Salpetersäure

Formstoff	Kenngroße	a	b	b-a	b-a (%)	Kontaktzeit (d)
A	σ_M (N)	236	238	2	1	54
	σ_B (N)	236	236	0	0	
	ϵ_B (%)	536	513	-23	-4	
	$\epsilon_{F \max}$ (%)	535	513	-22	-4	
B	σ_M (N)	214	237	23	11	49
	σ_B (N)	214	229	15	7	
	ϵ_B (%)	537	520	-17	-3	
	$\epsilon_{F \max}$ (%)	536	519	-17	-3	
C	σ_M (N)	249	207	-42	-17	82
	σ_B (N)	249	206	-43	-17	
	ϵ_B (%)	585	527	-58	-10	
	$\epsilon_{F \max}$ (%)	585	526	-59	-10	
D	σ_M (N)	239	179	-60	-25	88
	σ_B (N)	239	179	-60	-25	
	ϵ_B (%)	579	528	-51	-9	
	$\epsilon_{F \max}$ (%)	579	528	-51	-9	
E	σ_M (N)	227	212	-15	-7	60
	σ_B (N)	224	208	-16	-7	
	ϵ_B (%)	590	541	-49	-8	
	$\epsilon_{F \max}$ (%)	589	540	-49	-8	
F	σ_M (N)	216	259	43	20	86
	σ_B (N)	215	257	42	20	
	ϵ_B (%)	549	588	39	7	
	$\epsilon_{F \max}$ (%)	548	588	40	7	

Tab. 11: Zugeigenschaften der Probekörper aus 20 I-Kanistern nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure

Formstoff	Kenngroße	a	b	c	b-a	b-a (%)	c-a	c-a (%)	Kontaktzeit (d)
A	σ_M (N)	184	173	188	-11	-6	4	2	43
	σ_B (N)	181	169	186	-12	-7	5	3	
	ϵ_B (%)	442	415	448	-27	-6	6	1	
	$\epsilon_{F \max}$ (%)	441	414	447	-27	-6	6	1	
C	σ_M (N)	163	165	168	2	1	5	3	56
	σ_B (N)	160	162	166	2	1	6	3	
	ϵ_B (%)	462	505	466	43	9	4	1	
	$\epsilon_{F \max}$ (%)	460	504	464	44	10	4	1	
F	σ_M (N)	153	146	200	-7	-5	47	31	36
	σ_B (N)	149	142	197	-7	-5	48	32	
	ϵ_B (%)	421	485	488	64	15	67	16	
	$\epsilon_{F \max}$ (%)	420	483	487	63	15	67	16	

a: unbelastete Prüfkörper

b: Prüfkörper nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure

c: Prüfkörper nach 28-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure

Anhang I: Materialkennwerte

Tab. 12: Zugeigenschaften der Formstoffprobekörper aus 22 l-Kanistern (BM 1) nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure

Formstoff	Kenngroße	a	b	c	b-a	b-a (%)	c-a	c-a (%)	Kontaktzeit (d)
E	σ_M (N)	323	282	279	-41	-13	-44	-14	70
	σ_B (N)	323	282	277	-41	-13	-46	-14	
	ϵ_B (%)	639	571	589	-68	-11	-51	-8	
	$\epsilon_{F \max}$ (%)	639	571	588	-68	-11	-51	-8	
F	σ_M (N)	355	265	288	-90	-25	-67	-19	61
	σ_B (N)	353	262	288	-91	-25	-65	-19	
	ϵ_B (%)	602	512	565	-90	-15	-37	-6	
	$\epsilon_{F \max}$ (%)	602	511	565	-91	-15	-37	-6	

a: unbelastete Prüfkörper

b: Prüfkörper nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure

c: Prüfkörper nach 28-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure

Tab. 13: Zugeigenschaften der Probekörper aus 22 l-Kanistern (BM 2) nach Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure

Formstoff	Kenngroße	a	b	c	b-a	b-a (%)	c-a	c-a (%)	Kontaktzeit (d)
B	σ_M (N)	280	242	146	-38	-14	-134	-48	38
	σ_B (N)	280	241	146	-39	-14	-134	-48	
	ϵ_B (%)	493	469	454	-24	-5	-39	-8	
	$\epsilon_{F \max}$ (%)	493	469	454	-24	-5	-39	-8	
D	σ_M (N)	270	266	169	-4	-2	-101	-37	52
	σ_B (N)	269	264	167	-5	-2	-102	-38	
	ϵ_B (%)	564	576	586	12	2	23	4	
	$\epsilon_{F \max}$ (%)	563	576	586	13	2	23	4	
E	σ_M (N)	290	286	159	-4	-1	-131	-45	52
	σ_B (N)	288	284	158	-4	-1	-130	-45	
	ϵ_B (%)	584	580	566	-4	-1	-18	-3	
	$\epsilon_{F \max}$ (%)	583	580	565	-3	-1	-18	-3	

a: unbelastete Prüfkörper

b: Prüfkörper nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure

c: Prüfkörper nach 28-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 70%iger Salpetersäure

Anhang II: IR-Spektren

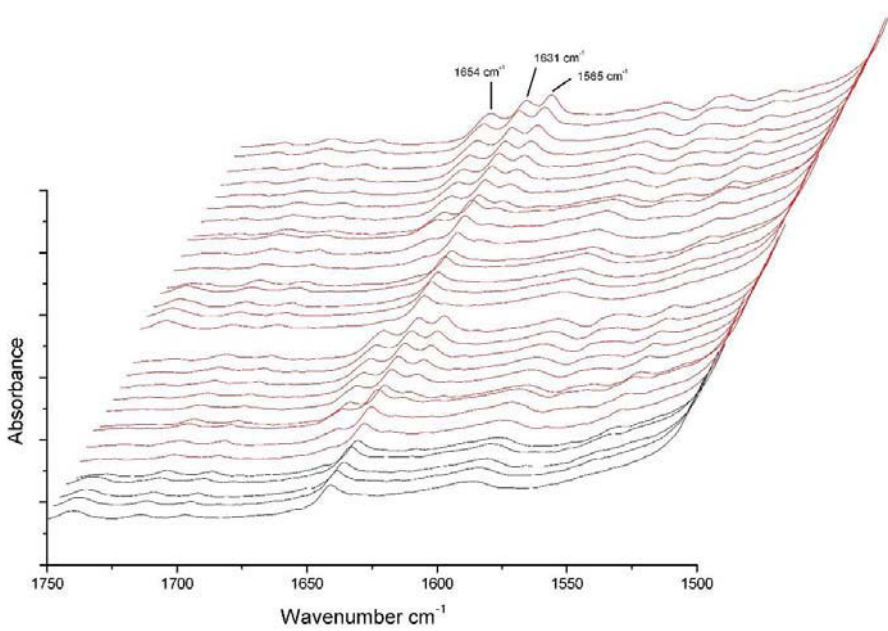


Abb. 1: IR-Aufnahme des Wandungsquerschnittes eines 6 l-Kanisters aus dem Formstoff B nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

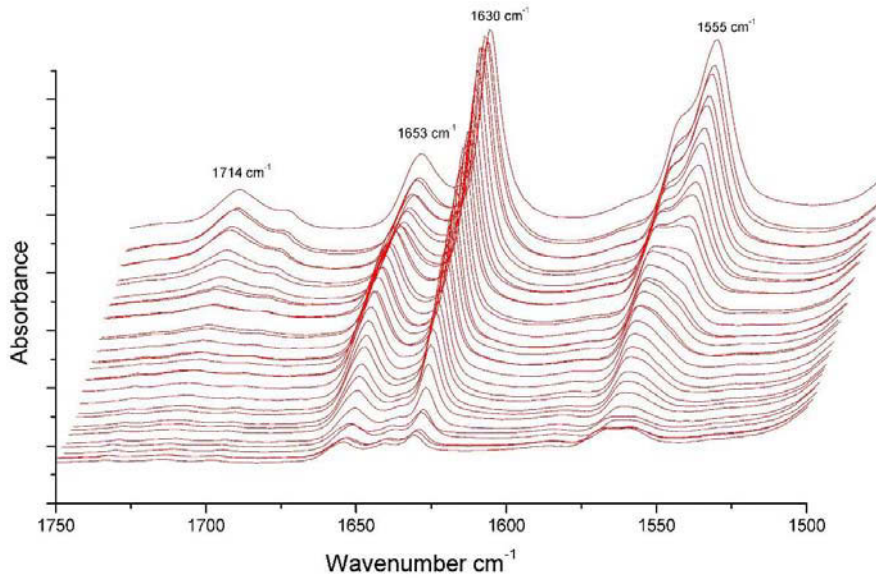


Abb. 2: IR-Aufnahme des Wandungsquerschnittes eines 6 l-Kanisters aus dem Formstoff B nach 21-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure (Kontaktzeit: 47 Tage)

Anhang II: IR-Spektren

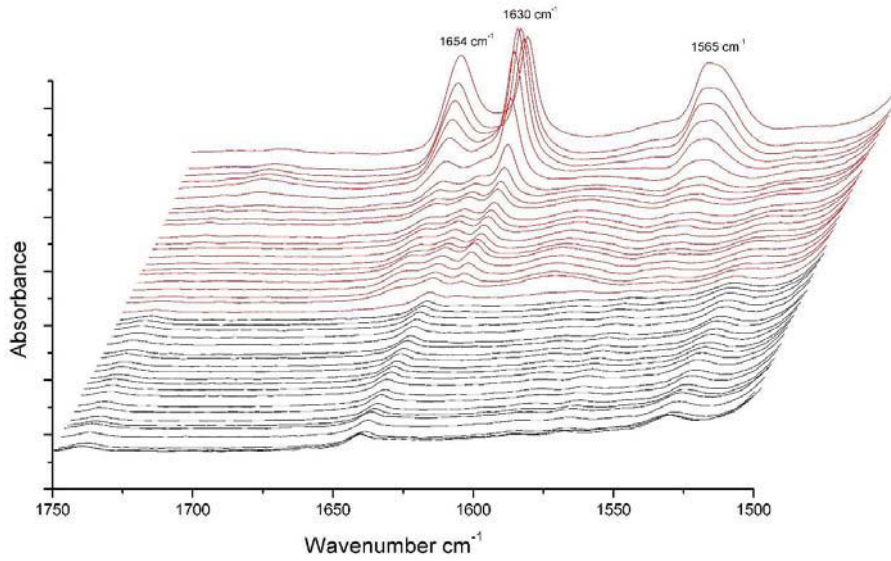


Abb. 3: IR-Aufnahme des Wandungsquerschnittes eines 6 l-Kanisters aus dem Formstoff C nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

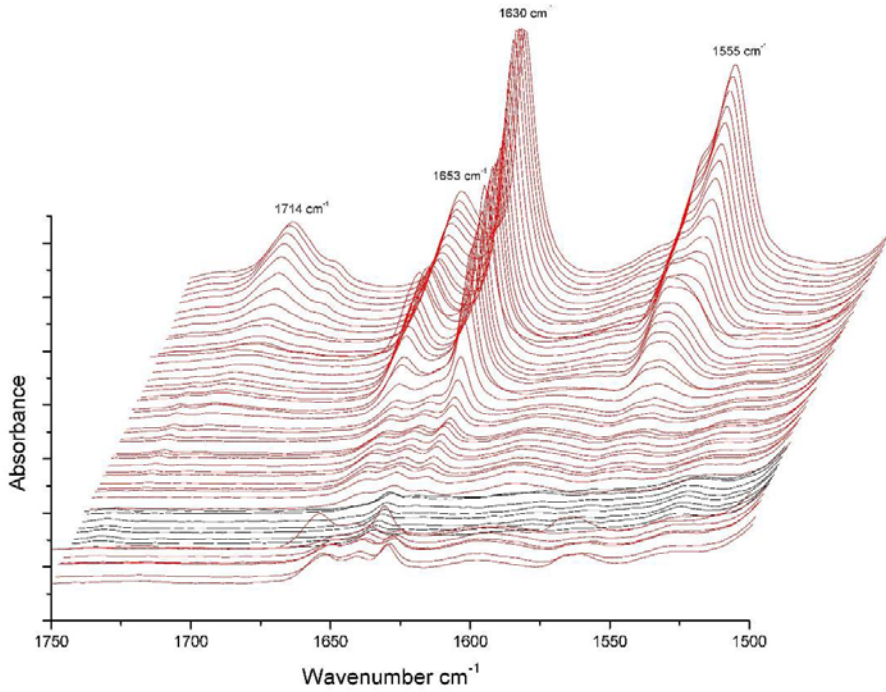


Abb. 4: IR-Aufnahme des Wandungsquerschnittes eines 6 l-Kanisters aus dem Formstoff C nach 21-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure (Kontaktzeit: 70 Tage)

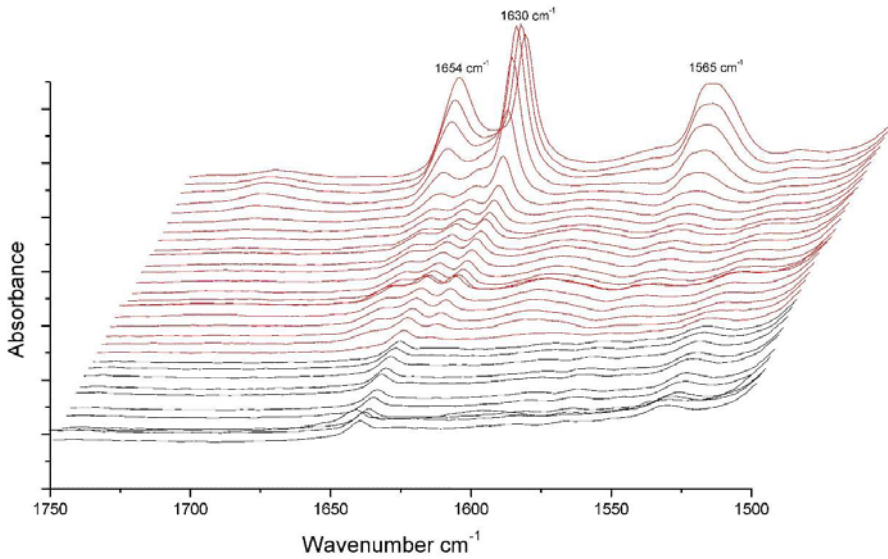


Abb. 5: IR-Aufnahme des Wandungsquerschnittes eines 6 l-Kanisters aus dem Formstoff D nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

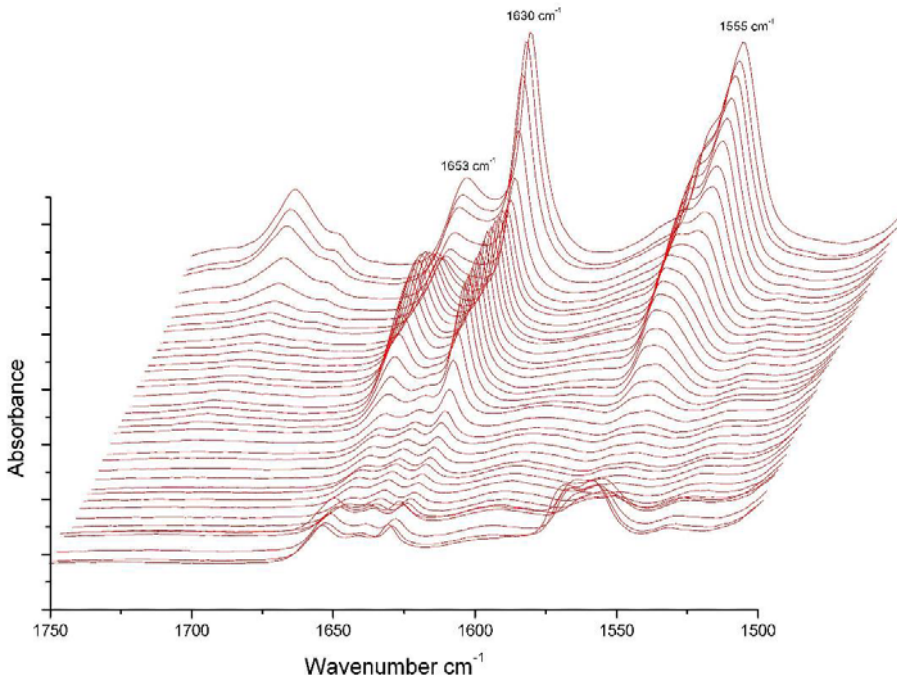


Abb. 6: IR-Aufnahme des Wandungsquerschnittes eines 6 l-Kanisters aus dem Formstoff D nach 21-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure (Kontaktzeit: 69 Tage)

Anhang II: IR-Spektren

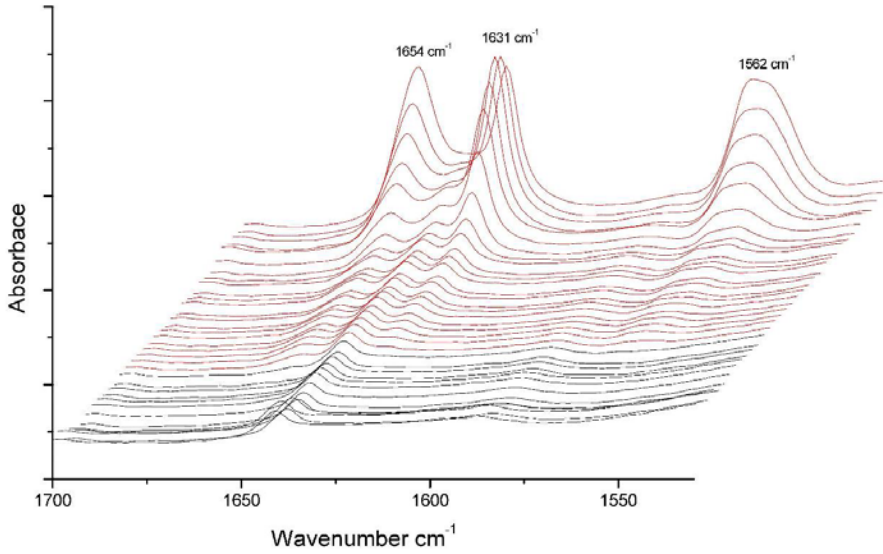


Abb. 7: IR-Aufnahme des Wandungsquerschnittes eines 6 l-Kanisters aus dem Formstoff E nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

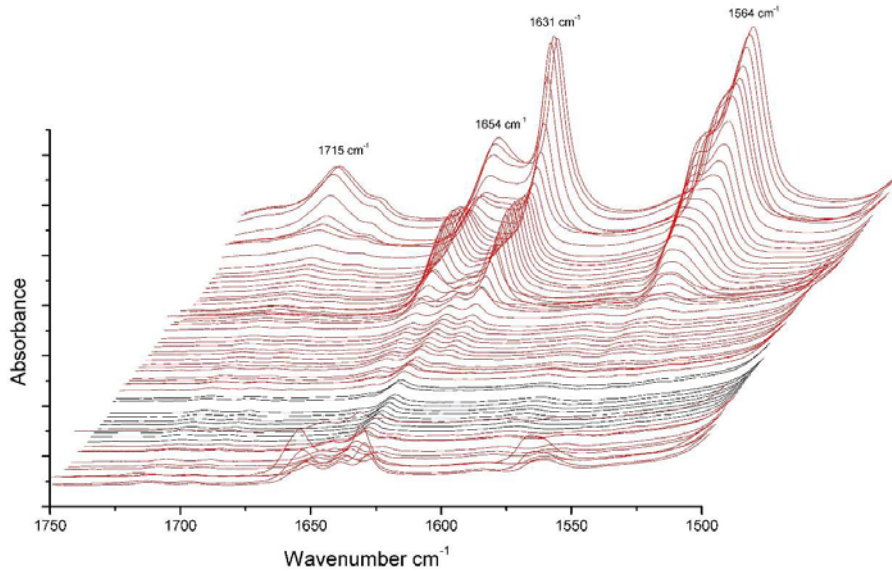


Abb. 8: IR-Aufnahme des Wandungsquerschnittes eines 6 l-Kanisters aus dem Formstoff E nach 21-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure (Kontaktzeit: 55 Tage)

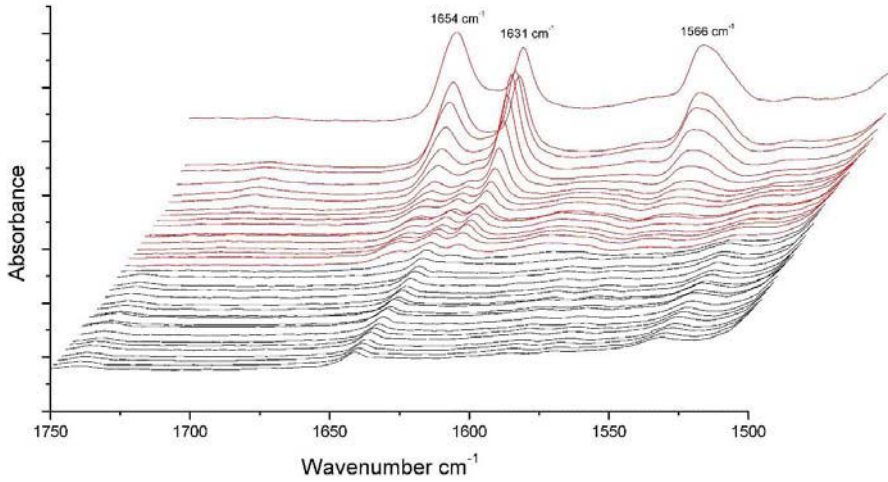


Abb. 9: IR-Aufnahme des Wandungsquerschnittes eines 6 l-Kanisters aus dem Formstoff F nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

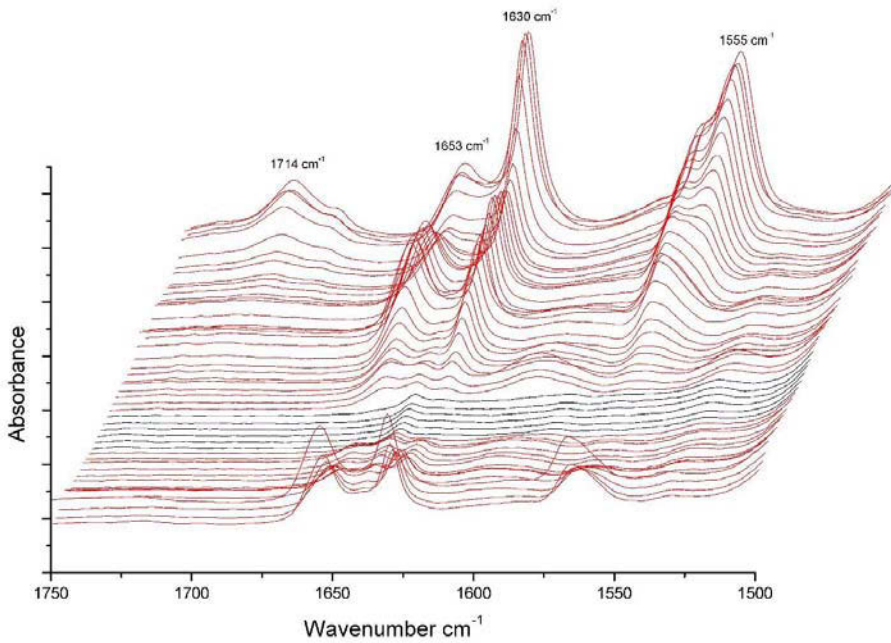


Abb. 10: IR-Aufnahme des Wandungsquerschnittes eines 6 l-Kanisters aus dem Formstoff F nach 21-tägiger Vorlagerung und Stapeldruckprüfung mit 55%iger Salpetersäure (Kontaktzeit: 49 Tage)

Anhang II: IR-Spektren

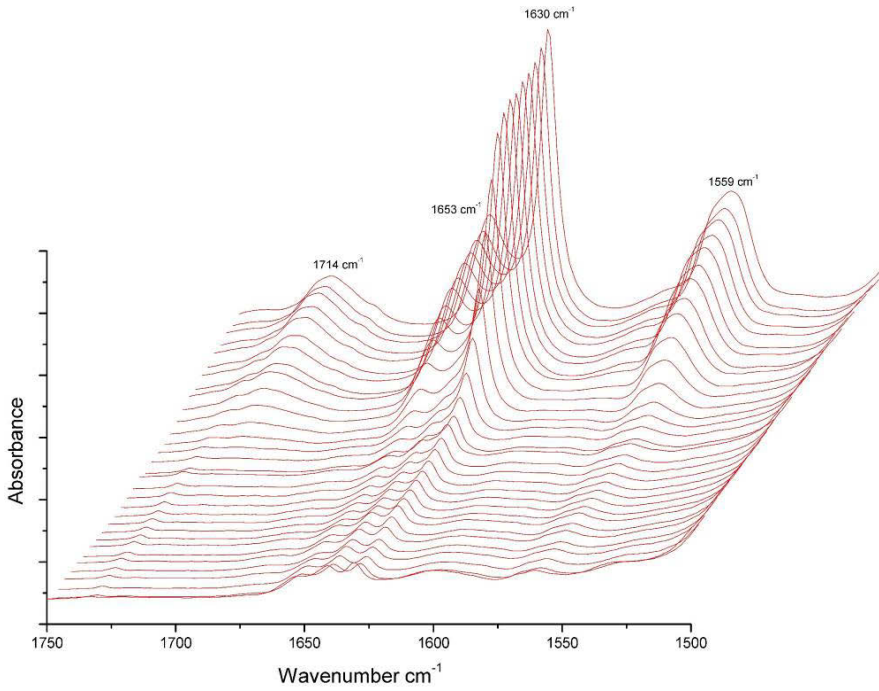


Abb. 11: IR-Aufnahme des Wandungsquerschnittes eines 20 l-Kanisters aus dem Formstoff C nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure

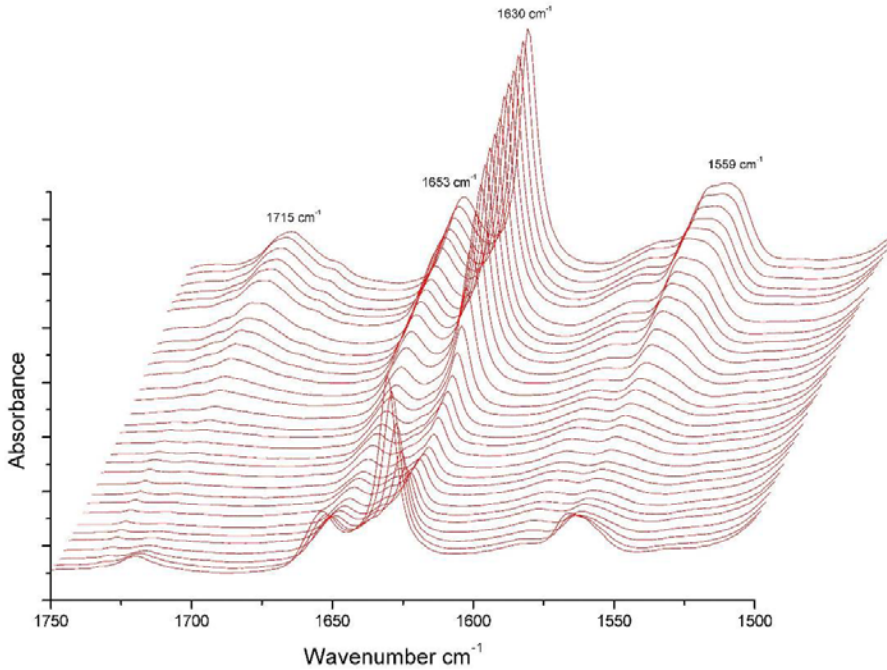


Abb. 12: IR-Aufnahme des Wandungsquerschnittes eines 20 l-Kanisters aus dem Formstoff F nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure

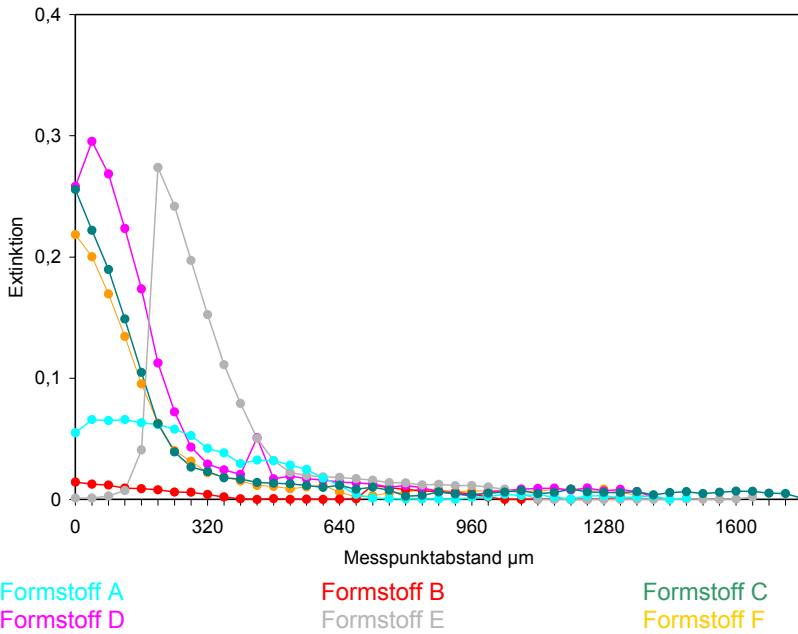


Abb. 13: Extinktion der IR-Bande bei 1566 cm^{-1} der Formstoffe A, B, C, D, E und F von der Innenseite zur Außenseite der 6 I-Kanister nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

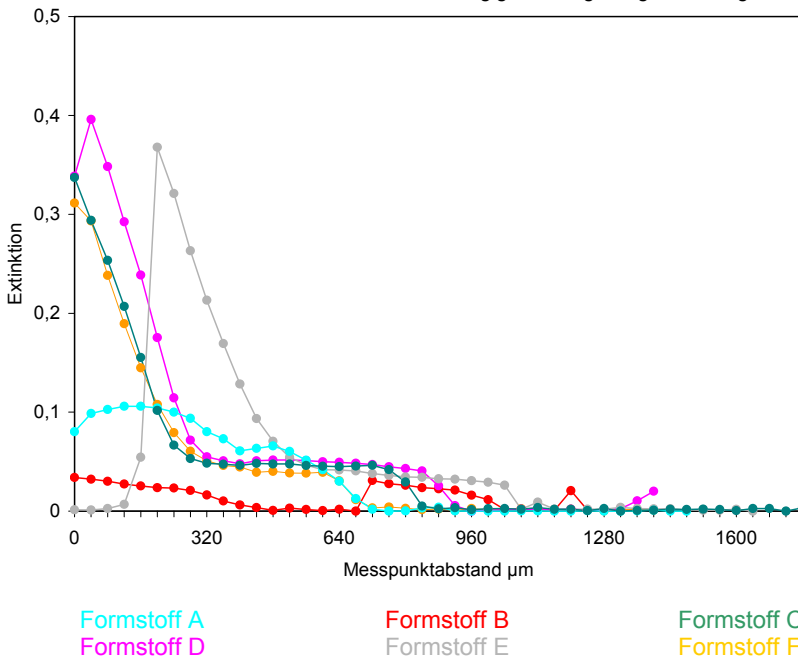
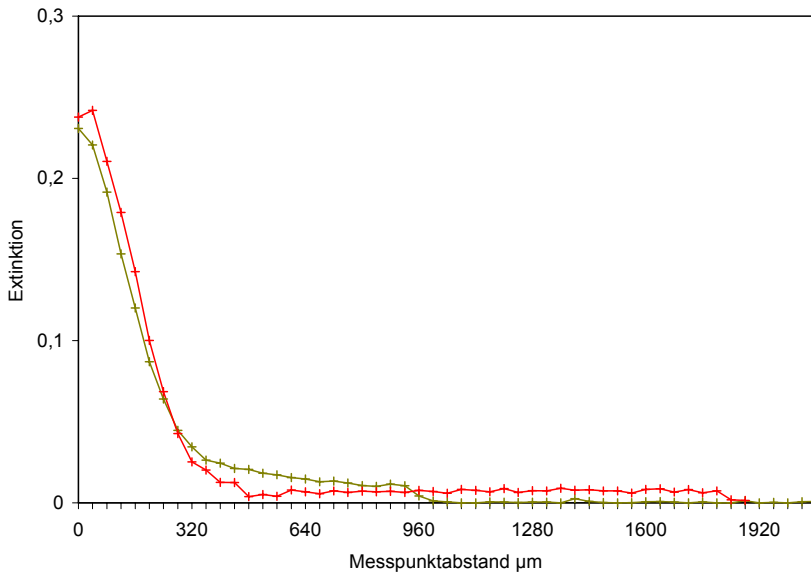


Abb. 14: Extinktion der IR-Bande bei 1654 cm^{-1} der Formstoffe A, B, C, D, E und F von der Innenseite zur Außenseite der 6 I-Kanister nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

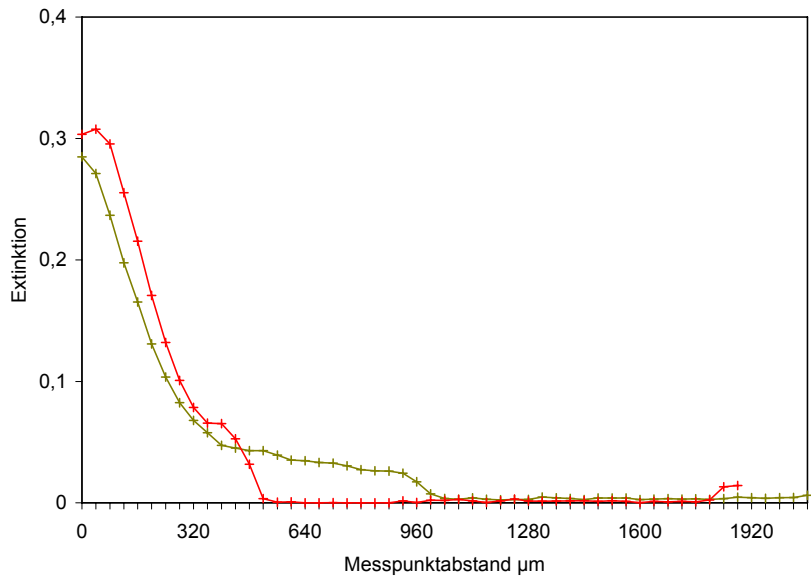
Anhang II: IR-Spektren



Formstoff E

Formstoff F

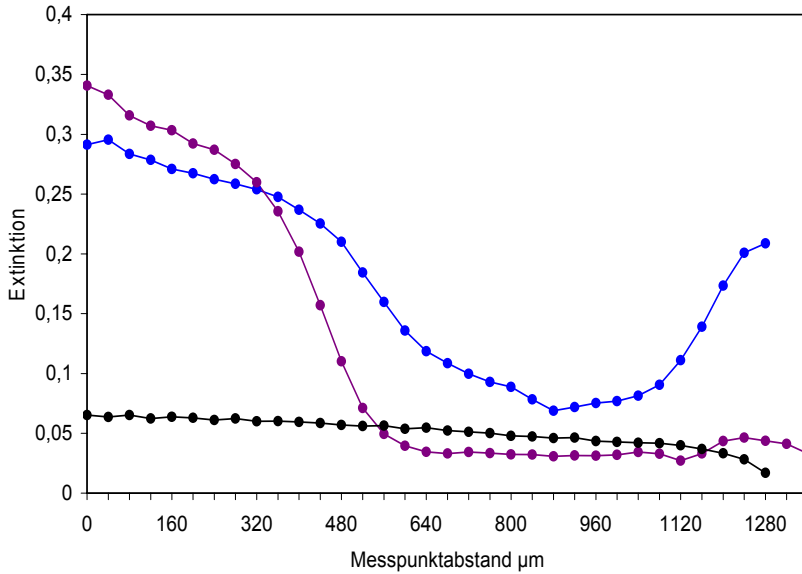
Abb. 15: Extinktion der IR-Bande bei 1566 cm^{-1} der Formstoffe E und F von der Innenseite zur Außenseite der 22 l-Kanister nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure



Formstoff E

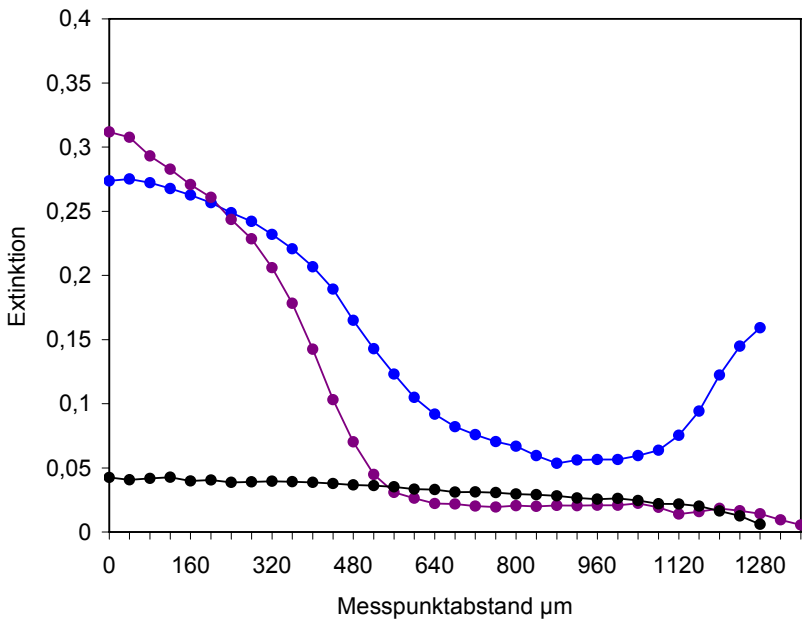
Formstoff F

Abb. 16: Extinktion der IR-Bande bei 1654 cm^{-1} der Formstoffe E und F von der Innenseite zur Außenseite der 22 l-Kanister nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure



Formstoff A Formstoff C Formstoff F

Abb. 17: Extinktion der IR-Bande bei 1654 cm^{-1} der Formstoffe A, C und F von der Innenseite zur Außenseite der 20 l-Kanister nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure



Formstoff A Formstoff C Formstoff F

Abb. 18: Extinktion der IR-Bande bei 1565 cm^{-1} der Formstoffe A, C und F von der Innenseite zur Außenseite der 20 l-Kanister nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure

Anhang III: Fallprüfungen und Kompressionsprüfungen

Tab. 1: Ergebnisse der Fallprüfungen bei -18 °C mit 20 l-Kanistern ohne Vorlagerung

Fallhöhe (m)	Formstoff A	Formstoff C	Formstoff F
1,70			Grenzfallhöhe
1,70			keine Leckage
1,70			keine Leckage
1,70			keine Leckage
1,70			Keine Leckage
1,75			Leckage
1,80		Grenzfallhöhe	keine Leckage
1,80		keine Leckage	keine Leckage
1,80		keine Leckage	Leckage
1,80		keine Leckage	Leckage
1,80		keine Leckage	Leckage
1,80			Leckage
1,85		Leckage	
1,85		Leckage	
1,90		Leckage	Leckage
1,90		Leckage	Leckage
1,90		Leckage	Leckage
2,00		Leckage	
2,00		Leckage	
2,10		Leckage	
2,20		Leckage	
2,30		Leckage	
2,30	Grenzfallhöhe		
2,30	keine Leckage		
2,30	keine Leckage		
2,30	keine Leckage		
2,30	keine Leckage		
2,35	Leckage		
2,35	Leckage		
2,40	Leckage		
2,40	Leckage		
2,40	Leckage		
2,50	keine Leckage		
2,50	Leckage		
2,60	Leckage		
2,70	Leckage		
3,00	Leckage		

Tab. 2: Ergebnisse der Fallprüfungen bei -18 °C mit 22 I-Kanistern (Baumuster 1) ohne Vorlagerung

Fallhöhe (m)	Formstoff E	Formstoff F
8,00		keine Leckage
8,10		keine Leckage
8,20		keine Leckage
8,30		keine Leckage
8,30		keine Leckage
8,40		Grenzfallhöhe
8,40		keine Leckage
8,40		keine Leckage
8,40		keine Leckage
8,40		keine Leckage
8,50		Leckage
8,50		keine Leckage
8,50		Leckage
8,50		Leckage
8,50		Leckage
9,60	Grenzfallhöhe	
9,60	keine Leckage	
9,60	keine Leckage	
9,60	keine Leckage	
9,60	keine Leckage	
9,70	Leckage	
9,70	keine Leckage	
9,70	Leckage	
9,70	Leckage	
9,80	Leckage	
9,80	Leckage	
9,80	Leckage	
9,80	Leckage	
9,90	Leckage	
9,90	Leckage	
10,00	Leckage	

Tab. 3: Ergebnisse der Fallprüfungen bei -18 °C mit 22 I-Kanistern (Baumuster 2) ohne Vorlagerung

Fallhöhe (m)	Formstoff B	Formstoff D	Formstoff E
4,00		keine Leckage	keine Leckage
4,10		keine Leckage	keine Leckage
4,20		keine Leckage	keine Leckage
4,20		keine Leckage	keine Leckage
4,20		keine Leckage	keine Leckage
4,30		Grenzfallhöhe	Grenzfallhöhe
4,30		keine Leckage	keine Leckage
4,30		keine Leckage	keine Leckage
4,30		keine Leckage	
4,40		Leckage	Leckage
4,50		Leckage	Leckage
4,60		Leckage	Leckage
4,70		Leckage	Leckage
4,80		Leckage	Leckage

Anhang III: Fallprüfungen und Kompressionsprüfungen

Fallhöhe (m)	Formstoff B	Formstoff D	Formstoff E
5,00		Leckage	Leckage
5,00			Leckage
7,50	keine Leckage		
7,80	Keine Leckage		
7,90	keine Leckage		
7,90	keine Leckage		
7,90	keine Leckage,		
8,00	Grenzfallhöhe		
8,00	keine Leckage		
8,00	keine Leckage		
8,00	keine Leckage		
8,10	Leckage		
8,20	Leckage		
8,30	Leckage		
8,50	Leckage		
9,00	Leckage		
10,00	Leckage		

Tab. 4: Ergebnisse der Fallprüfungen bei -18 °C mit 6 I-Kanistern nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Formst.	A	B	C	D	E	F
Fallhöhe (m)						
2,50			k. L.			
4,50						
4,80						
4,90						
5,00		Grenzfall.	k. L.			
5,00						
5,00						
5,00						
5,10						
5,20						
5,50						
6,50						
7,00			k. L.			k. L.
7,50			k. L.			
7,80			k. L.			
7,90			k. L.			
7,90			k. L.			
8,00			Grenzfall.		k. L.	k. L.
8,00			k. L.			
8,00			k. L.			
8,00			k. L.	k. L.		
8,10			Leckage	k. L.	k. L.	k. L.
8,10				k. L.		
8,20			Leckage	Grenzfall.	k. L.	Grenzfall.

Anhang III: Fallprüfungen und Kompressionsprüfungen

Formst.	A	B	C	D	E	F
Fallhöhe (m)						
8,20				k. L.		k. L.
8,20				k. L.		k. L.
8,20				k. L.		
8,20				k. L.		
8,25				Leckage		
8,25				Leckage		
8,25				Leckage		
8,30				Leckage	k. L.	Leckage
8,30				Leckage	k. L.	
8,30					k. L.	
8,40					Grenzfall.	Leckage
8,40					k. L.	Leckage
8,40					k. L.	
8,40					k. L.	
8,45					Leckage	
8,50	k. L.		Leckage	Leckage	Leckage	
8,50			Leckage		Leckage	Leckage
8,50					Leckage	Leckage
8,60						Leckage
8,60						Leckage
8,70					Leckage	Leckage
8,70						Leckage
8,80	k. L.					
8,90	k. L.					
9,00	Grenzfall.					
9,00	k. L.					
9,00	k. L.					
9,00	k. L.					
9,00	k. L.					
9,05	Leckage					
9,10	Leckage					
9,10	Leckage					
9,20	Leckage					
9,30	Leckage					
9,40	Leckage					
9,50	Leckage					

Tab. 5: Ergebnisse der Fallprüfungen bei -18 °C mit 20 l-Kanistern nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Fallhöhe (m)	Formstoff A	Formstoff C	Formstoff F
1,90		Grenzfallhöhe	Grenzfallhöhe
1,90		keine Leckage	keine Leckage
1,90		keine Leckage	keine Leckage
1,90		keine Leckage	keine Leckage
1,90		keine Leckage	keine Leckage
1,95			Leckage

Anhang III: Fallprüfungen und Kompressionsprüfungen

Fallhöhe (m)	Formstoff A	Formstoff C	Formstoff F
1,95			Leckage
2,00		keine Leckage	keine Leckage
2,00		Leckage	Leckage
2,10			Leckage
2,10			Leckage
2,20		keine Leckage	Leckage
2,20		Leckage	Leckage
2,20		Leckage	
2,30	Grenzfallhöhe	Leckage	
2,30	keine Leckage		Leckage
2,30	keine Leckage		
2,30	keine Leckage		
2,30	keine Leckage		
2,40	keine Leckage	Leckage	
2,40	keine Leckage		
2,40	Leckage		
2,40	Leckage		
2,40	Leckage		
2,40	Leckage		
2,50	Leckage	Leckage	
2,50	keine Leckage	Leckage	Leckage
2,70	Leckage		
3,00	Leckage		
3,00	Leckage	Leckage	
3,50	Leckage		

Tab. 6: Ergebnisse der Fallprüfungen bei -18 °C mit 22 l-Kanistern (Baumuster 1) nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Fallhöhe (m)	Formstoff E	Formstoff F
6,00		keine Leckage
6,50		keine Leckage
7,00	keine Leckage	keine Leckage
7,30		Grenzfallhöhe
7,30		keine Leckage
7,30		keine Leckage
7,30		keine Leckage
7,30		keine Leckage
7,30		keine Leckage
7,40		keine Leckage
7,40		Leckage
7,40		Leckage
7,50		Leckage
7,50		Leckage
8,00		Leckage
8,10		
8,20		
8,30		
8,40		
8,40		
8,40		

Anhang III: Fallprüfungen und Kompressionsprüfungen

Fallhöhe (m)	Formstoff E	Formstoff F
8,40		
8,40		
8,50	keine Leckage	
8,50		
8,50		
8,50		
8,50		
9,00	keine Leckage	
9,50	keine Leckage	
9,60	Grenzfallhöhe	
9,60	keine Leckage	
9,60	keine Leckage	
9,60	keine Leckage	
9,60	keine Leckage	
9,70	keine Leckage	
9,70	Leckage	
9,80	Leckage	
9,80	Leckage	
9,80	Leckage	

Tab. 7: Ergebnisse der Fallprüfungen bei -18 °C mit 22 l-Kanistern (Baumuster 2) nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Fallhöhe (m)	Formstoff B	Formstoff D	Formstoff E
4,00			keine Leckage
4,10			
4,20			
4,20			
4,20			
4,30			
4,30			
4,30			
4,30			
4,40			
4,50		keine Leckage	keine Leckage
4,60			
4,70			
4,80			
5,00		keine Leckage	
5,00		keine Leckage	keine Leckage
5,40		Grenzfallhöhe	
5,40		keine Leckage	
5,40		keine Leckage	
5,50		keine Leckage	
5,50		Leckage	keine Leckage
5,60			keine Leckage
5,70		Leckage	keine Leckage
5,70			Grenzfallhöhe
5,70			keine Leckage
5,70			keine Leckage

Anhang III: Fallprüfungen und Kompressionsprüfungen

Fallhöhe (m)	Formstoff B	Formstoff D	Formstoff E
5,80		Leckage	keine Leckage
5,80		Leckage	keine Leckage
5,80			Leckage
5,85			Leckage
5,90		Leckage	Leckage
6,00		Leckage	Leckage
6,00		Leckage	
6,00		Leckage	
7,50	keine Leckage		
7,80	keine Leckage		
7,90	keine Leckage		
7,90	keine Leckage		
7,90	keine Leckage		
8,00	keine Leckage		
8,10	keine Leckage		
8,20	keine Leckage		
8,30	keine Leckage		
8,50	keine Leckage		
9,00	keine Leckage		
9,50	keine Leckage		
9,70	keine Leckage		
9,80	Grenzfallhöhe		
9,80	keine Leckage		
9,90	keine Leckage		
10,00	Leckage		

Tab. 8: Ergebnisse der Fallprüfungen bei -18 °C mit 22 l-Kanistern (Baumuster 2) nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Fallhöhe (m)	Formstoff B	Formstoff D	Formstoff E
2,00		keine Leckage	
2,20		keine Leckage	
2,30		Grenzfallhöhe	
2,30		keine Leckage	
2,30		keine Leckage	
2,40		Leckage	
2,50		Leckage	
2,90			Grenzfallhöhe
2,90			keine Leckage
2,90			keine Leckage
3,00		Leckage	Leckage
3,00			keine Leckage
3,00			keine Leckage
3,00			Leckage
3,10			Leckage
3,20			Leckage
3,30			Leckage
3,50		Leckage	Leckage
3,70			Leckage
4,00		Leckage	Leckage

Anhang III: Fallprüfungen und Kompressionsprüfungen

Fallhöhe (m)	Formstoff B	Formstoff D	Formstoff E
4,10			
4,20			
4,20			
4,20			
4,30			
4,30			
4,30			
4,30			
4,40			
4,50		keine Leckage	Leckage
4,60		Leckage	
4,80		Leckage	
5,00		Leckage	Leckage
5,60		Leckage	
6,00	keine Leckage		
6,50	keine Leckage		
6,80	keine Leckage		
6,80	keine Leckage		
6,90	Grenzfallhöhe		
6,90	keine Leckage		
6,90	keine Leckage		
6,90	keine Leckage		
7,00	keine Leckage		
7,00	Leckage		
7,50	Leckage		
8,00	Leckage		
8,50	Leckage		
8,70	Leckage		
9,00	Leckage		

Tab. 9: Ergebnisse der Fallprüfungen bei -18 °C mit 20 l-Kanistern nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure

Fallhöhe (m)	Formstoff A	Formstoff C	Formstoff F
1,90			keine Leckage
1,90			keine Leckage
1,90			keine Leckage
2,00		keine Leckage	
2,00		keine Leckage	Leckage
2,05		Grenzfallhöhe	
2,05		keine Leckage	
2,05		keine Leckage	
2,05		keine Leckage	
2,05		keine Leckage	
2,10		keine Leckage	
2,10		Leckage	Leckage
2,10		Leckage	Leckage
2,10		Leckage	
2,20		Leckage	Grenzfallhöhe
2,20	keine Leckage		keine Leckage

Anhang III: Fallprüfungen und Kompressionsprüfungen

Fallhöhe (m)	Formstoff A	Formstoff C	Formstoff F
2,20			keine Leckage
2,20			keine Leckage
2,25			Leckage
2,25			Leckage
2,25	keine Leckage		Leckage
2,30	Grenzfallhöhe	Leckage	Leckage
2,30	keine Leckage		
2,30	keine Leckage		
2,30	keine Leckage		
2,30	keine Leckage		
2,35	Leckage		
2,35	Leckage		
2,35	Leckage		
2,35	Leckage		
2,40	Leckage		Leckage
2,40	Leckage		
2,40	Leckage		
2,50	Leckage	Leckage	
3,00		Leckage	

Tab. 10: Ergebnisse der Fallprüfungen bei -18 °C mit 22 I-Kanistern (Baumuster 1) nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure

Fallhöhe (m)	Formstoff E	Formstoff F
5,00		keine Leckage
5,50		keine Leckage
5,60	keine Leckage	keine Leckage
5,70		keine Leckage
5,80		keine Leckage
5,90		Grenzfallhöhe
5,90		keine Leckage
5,90		keine Leckage
5,90		keine Leckage
6,00		Leckage
6,00		Leckage
6,00		Leckage
6,00		Leckage
6,10		Leckage
8,00	keine Leckage	
8,50		
9,60	Grenzfallhöhe	
9,60		
9,60		
9,60		
9,70		
9,70		
9,70	keine Leckage	
8,80		
8,80		
9,90		

Anhang III: Fallprüfungen und Kompressionsprüfungen

Tab. 11: Ergebnisse der Fallprüfungen bei -18 °C mit 22 I-Kanistern (Baumuster 2) nach 28-tägiger Vorlagerung mit 70%iger Salpetersäure

Fallhöhe (m)	Formstoff B	Formstoff D	Formstoff E
3,20		keine Leckage	
3,30		keine Leckage	
3,40		Grenzfallhöhe	
3,40		keine Leckage	
3,40		keine Leckage	
3,40		keine Leckage	
3,50		keine Leckage	
3,50		Leckage	keine Leckage
3,60		keine Leckage	keine Leckage
3,60		Leckage	
3,70		keine Leckage	keine Leckage
3,70		Leckage	
3,80		Leckage	Grenzfallhöhe
3,80			keine Leckage
3,80			keine Leckage
3,85			Leckage
3,90			Leckage
4,00		Leckage	Leckage
4,20		Leckage	Leckage
4,40		Leckage	Leckage
4,60			Leckage
4,80			Leckage
4,50			Leckage
4,60			Leckage
4,80			Leckage
5,00			Leckage
5,60			
6,00	keine Leckage		
7,00	keine Leckage		
7,50	keine Leckage		
7,50	keine Leckage		
7,80	Grenzfallhöhe		
7,80	keine Leckage		
7,80	keine Leckage		
7,80	keine Leckage		
7,90	keine Leckage		
8,00	Leckage		
8,10	Leckage		
8,20	Leckage		
8,30	Leckage		
8,40	Leckage		
8,50	Leckage		

Anhang III: Fallprüfungen und Kompressionsprüfungen

Tab. 12: Druckkraft und Druckverformung von 6 I-Kanistern ohne Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	DK (kN)	DV (mm)	DK (kN)	DV (mm)	DK (kN)	DV (mm)	DK (kN)	DV (mm)	DK (kN)	DV (mm)
A	17,10	164,6	17,92	165,8	14,86	160,8	16,17	164,3	16,53	164,1
B	14,64	157,9	19,87	181,9	18,88	175,6	18,17	177,4	17,65	170,2
C	27,85	187,4	27,28	186,7	26,55	185,6	26,96	185,9	27,55	187,1
D	15,75	161,4	17,24	170,8	22,29	180,4	18,15	172,5	17,5	171,7
E	19,24	177,2	19,96	175,4	18,16	170,9	18,6	183,3	18,8	176,3
F	17,67	166,3	16,64	169,5	17,21	165,5	16,39	160,80	16,82	167,4

Tab. 13: Druckkraft und Druckverformung von 20 I-Kanistern ohne Vorlagerung mit 55%iger Salpetersäure

Formstoff	DK (kN)	DV (mm)	DK (kN)	DV (mm)	DK (kN)	DV (mm)	DK (kN)	DV (mm)	DK (kN)	DV (mm)
A	17,41	229,7	18,65	230,3	17,52	228,5	18,31	230,8	17,98	230,5
C	13,24	200,7	13,76	201	13,54	200,8	13,63	200,2	13,12	200,5
F	12,88	187,2	13,20	188,5	13,43	188,7	12,62	186,9	13,56	188,9

Fst: Formstoff

DK: maximale Druckkraft

DV: Druckverformung