

Dr.-Ing. Margit Weltschev
Dr.-Ing. Ute Niebergall
Manuela Haufe
Martina Heyer

**Vergleich der Materialeigenschaften von
Polyethylenformstoffen und der Baumuster-
prüfungen von Gefahrgutverpackungen
in Abhängigkeit von der Vorlagerungsdauer
mit 55 %-iger Salpetersäure**

Impressum

Forschungsbericht 293:

**Vergleich der Materialeigenschaften von Polyethylen-
formstoffen und der Baumusterprüfungen von
Gefahrgutverpackungen in Abhängigkeit von der
Vorlagerungsdauer mit 55 %-iger Salpetersäure**

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

ISSN 0938-5533

ISBN 978-3-9813853-3-5

Zusammenfassung

Die zum Vergleich der Polyethylenformstoffe für eine Bauart in der DIN EN 15507: 2009 – Verpackung – Verpackungen zur Beförderung gefährlicher Güter – Vergleichende Werkstoffprüfung von Polyethylensorten ausgewählten Materialkennwerte Schmelze-Masse-Fließrate MFR, Dichte D, Kerbschlagzähigkeit a_{cN} bei -30 °C , Spannungsrisssbeständigkeit FNCT (full notch creep test) und Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox (bestimmt durch den prozentualen Anstieg der MFR in 55 %-iger Salpetersäure) stehen in einer systematischen Beziehung mit Baumusterprüfungen. So stehen die mit Prüfkörpern aus gepressten Platten bestimmte Kerbschlagzähigkeit a_{cN} bei -30 °C und die Beständigkeit gegen oxidativen Abbau der Polyethylenformstoffe in einem Zusammenhang mit den Fallprüfungen der Baumuster aus diesen Formstoffen bei -18 °C , wobei die Baumuster einer 21-tägigen Vorlagerung mit der Standardflüssigkeit 55 %-ige Salpetersäure bei 40 °C unterzogen werden.

Untersuchungen in der Dissertation zum Thema: Vergleich der Materialkennwerte von Formstoffen aus Polyethylen hoher Dichte mit dem Baumusterverhalten von Gefahrgutverpackungen haben gezeigt, dass bei 21-tägiger Vorlagerung der Baumuster mit 55 %-iger Salpetersäure die Grenzfallhöhen ansteigen, anstatt zu sinken. Zur Bestätigung und Erweiterung dieser Untersuchungsergebnisse wurden die Abhängigkeit der Grenzfallhöhen in den Fallprüfungen bei -18 °C , der MFR sowie der Zugeigenschaften Zugfestigkeit, Bruchdehnung und E-Modul von der Dauer der Vorlagerung mit 55 %-iger Salpetersäure bei 40 °C und 23 °C untersucht. Verpackungsbaumuster aus drei Formstoffen verschiedener Hersteller wurden mit 55 %-iger Salpetersäure 21, 42 und 84 Tage bei 40 °C sowie 6 Monate bei 23 °C vorgelagert. Die MFR und die Zugeigenschaften wurden von Kanisterwandausschnitten bestimmt. In Fallprüfungen bei -18 °C wurden die Grenzfallhöhen der Baumuster ermittelt.

Die Werte der Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C der Formstoffe stehen nicht im Zusammenhang mit den in den Kältefallprüfungen ermittelten Grenzfallhöhen. Die Grenzfallhöhen der nicht vorgelagerten Kanister aus den Formstoffen mit niedrigerer Kerbschlagzähigkeit sind höher im Vergleich zum Formstoff mit höherer Kerbschlagzähigkeit. Der oxidativ schädigende Einfluss der Salpetersäure wirkt sich in höherem Maße bei dem Formstoff mit der niedrigeren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau in einer stärkeren Reduzierung der Grenzfallhöhen mit zunehmender Vorlagerungsdauer aus.

Die 21-tägige Vorlagerung mit 55 %-iger Salpetersäure bei 40 °C bewirkte bei den Kanistern aus Formstoffen mit höherer Beständigkeit gegen oxidativen Abbau eine Erhöhung der Grenzfallhöhe in den Kältefallprüfungen. Mit Erhöhung der Vorlagerungszeit der Kanister auf 42 und 84 Tage wurden auch die Grenzfallhöhen der Kanister aus diesen Formstoffen aufgrund der mit dem längeren Zeitraum der Einwirkung verbundenen stärkeren oxidativen Schädigung durch die Salpetersäure reduziert. Die Grenzfallhöhe der Kanister aus dem Formstoff mit der niedrigeren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau wurde

dagegen durch die 21-tägige Vorlagerung erniedrigt und stieg mit zunehmender Vorlagerungsdauer wieder an. Der Formstoff wurde durch die Einwirkung der Salpetersäure über einen längeren Zeitraum elastisch.

Gemäß DIN EN ISO 16101 ist die oxidativ schädigende Wirkung der 55 %-igen Salpetersäure über einen Zeitraum von 21 Tagen bei 40 °C mit der oxidativ schädigenden Wirkung der 55 %-igen Salpetersäure innerhalb von 180 Tagen (6 Monaten) bei 23 °C zu vergleichen. Der Vergleich der Grenzfallhöhen der Kanister und der MFR von Wandausschnitten aus diesen Kanistern nach 21-tägiger Vorlagerung bei 40 °C und nach der sechsmonatigen Vorlagerung bei 23 °C zeigte, dass die oxidative Schädigung der Polyethylenformstoffe nach sechs Monaten Vorlagerung bei 23 °C stärker im Vergleich zur 21-tägigen Vorlagerung bei 40 °C ist. Die Messergebnisse zeigten deutlich, dass die sechsmonatige Vorlagerung der Kanister bei 23 °C einen höheren Anstieg der MFR und niedrigere Grenzfallhöhen der Kanister in den Kältefallprüfungen im Vergleich zur 21-tägigen Vorlagerung der Kanister bei 40 °C bewirkte.

Als Folge der Diffusion von Salpetersäure in die Polyethylenformstoffe und ihrer Reaktion mit dem Polymeren verändern sich die mechanischen Eigenschaften. Die prozentualen Werte der Abnahme bzw. Zunahme der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung von Probekörpern aus der Seitenwand der Baumuster nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten stehen nur teilweise mit den Grenzfallhöhen der Kanister in den Kältefallprüfungen im Zusammenhang. Bemerkenswert ist, dass beim Vergleich der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung des Formstoffes mit einer hohen Beständigkeit gegen oxidativen Abbau mit den Grenzfallhöhen der Kanister aus diesem Formstoff diese Materialkennwerte mit zunehmender Vorlagerungsdauer ansteigen, aber die Grenzfallhöhe nur nach der 21-tägigen Vorlagerung ansteigt und anschließend mit zunehmender Vorlagerungsdauer abfällt. Zugfestigkeit und Bruchdehnung der Probekörper aus dem Formstoff mit der geringeren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau sinken in Analogie zu den Grenzfallhöhen mit steigender Vorlagerungsdauer der Kanister mit der Säure.

Der Vergleich der Werte des E-Moduls mit den Grenzfallhöhen zeigte, dass bei den Kanistern aus dem Formstoff mit der niedrigeren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau sich E-Modul und Grenzfallhöhe analog verhalten. Mit zunehmender Vorlagerungsdauer der Kanister steigen der E-Modul und die Grenzfallhöhen in den Kältefallprüfungen an. Die, durch die Einwirkung der Salpetersäure, entstandenen Eigenspannungszustände sind die Ursache für den ansteigenden E-Modul der Probekörper aus diesen Formstoffen. Bei den Probekörpern von Kanistern aus dem Formstoff mit der höheren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau wurde ein markanter Abfall des E-Moduls nach 21-tägiger Vorlagerung der Kanister gemessen. Der E-Modul sinkt noch geringfügig nach der 42-tägigen Vorlagerung und steigt mit zunehmender Vorlagerungsdauer dagegen wieder an. Die Grenzfallhöhen verhalten sich erwartungsgemäß gegenläufig.

Abstract

The material parameters melt flow rate MFR, density D, notched impact strength NIS at -30 °C, stress crack resistance FNCT and resistance to oxidative degradation Ox (determined by the increase of MFR) have been selected for a comparison of the polyethylene grades for one design type in the "European standard EN 15507: 2009 – Transport packaging for dangerous goods – Comparative material testing of polyethylene grades". The parameters have a systematic relationship with design type tests. The notched impact strength at -30 °C and the resistance to oxidative degradation of the polyethylene grades determined with test specimens of compression moulded sheets are directly comparable with drop tests at -18 °C of design types produced of these grades. The design types were pre-stored with the standard liquid 55 % nitric acid for 21 days at 40 °C.

Tests in the dissertation: a comparison of the material parameters of high-density polyethylene grades with the behaviour of design types for the transport of dangerous goods showed that the marginal drop heights of some design types increased after pre-storage with 55 % nitric acid for 21 days rather than decreased. The effects of the marginal drop heights in drop tests at -18 °C, the MFR and the tensile properties tensile strength, breaking elongation and the elastic modulus of the pre-storage time with 55 % nitric acid at 40 °C and 23 °C were investigated to verify and extend these test results. Packaging design types (jerricans) made of three polyethylene grades from different producers were pre-stored with 55 % nitric acid for 21, 42 and 84 days at 40 °C as well as for six months at 23 °C. The MFR and tensile properties of jerrican cuttings as well as the marginal drop heights of the jerricans in drop tests at -18 °C were determined.

The values of the notched impact strength at -30 °C of the polyethylene grades are not comparable with the marginal drop heights determined in drop tests at -18 °C. The marginal drop heights of jerricans made of grades with lower notched impact strength which have not been pre-stored are higher than those of jerricans made of grades with higher notched impact strength. The oxidative damaging impact of nitric acid has a greater effect on the grade with lower resistance to oxidative degradation by reducing more significantly the marginal drop heights with increasing pre-storage time.

Pre-storage of the jerricans made of grades with higher resistance to oxidative degradation with 55 % nitric acid for 21 days increased the marginal drop height in drop tests at -18 °C. The marginal drop heights of the jerricans decreased with an increase in the pre-storage time of the jerricans to 42 and 84 days due to longer exposure to nitric acid, which caused more oxidative damage to the grades. On the other hand, the marginal drop height of jerricans made of the grade with lower resistance to oxidative degradation decreased after pre-storage for 21 days and increased with longer pre-storage time with 55 % nitric acid. This grade became elastic due to the longer influence of nitric acid.

The oxidative damaging impact of 55 % nitric acid for a period of 21 days at 40 °C is comparable with that of six months (180 days) at 23 °C according to EN ISO 16101. Comparison of the marginal drop heights of the jerricans and of the MFR of jerrican wall cuttings after pre-storage for 21 days at 40 °C and after pre-storage for six months at 23 °C showed that the oxidative damage of the polyethylene grades after pre-storage for six months at 23 °C was higher than after pre-storage for 21 days at 40 °C. The test results demonstrated clearly that pre-storage of the jerricans for six months at 23 °C caused a higher increase in the MFR and lower marginal drop heights of the jerricans in drop tests at -18 °C compared with pre-storage of the jerricans at 40 °C.

The mechanical properties change as a result of diffusion of nitric acid into the polyethylene grades and the reaction of the nitric acid with the polymers. The percentage decrease and increase in the tensile strength and breaking elongation of test specimens taken from the design type side walls after different pre-storage times were only partly comparable with the marginal drop heights in drop tests at -18 °C. It is notable that a comparison of the tensile strength and breaking elongation of grades with high resistance to oxidative degradation with the marginal drop heights of jerricans produced of these grades showed an increase in the tensile properties with increasing pre-storage time. However, the marginal drop heights only increased after pre-storage of 21 days and decreased with longer pre-storage time. The tensile strength and breaking elongation of test specimens made of the grade with lower resistance to oxidative degradation were reduced as well as the marginal drop heights with increasing pre-storage time of the jerricans with the acid.

A comparison of the E modulus and marginal drop height values showed that jerricans made of the grade with a lower resistance to oxidative degradation produced the same values in drop tests at -18 °C. The E modulus and marginal drop heights rose with increasing pre-storage time of the jerricans with 55 % nitric acid at 40 °C. Self-equilibrating stress produced by the impact of nitric acid caused the increasing E modulus of test specimens made of these grades. Test specimens made of the grade with higher resistance to oxidative degradation showed a distinct reduction in the E modulus after pre-storage of the jerricans for 21 days. The E modulus was only slightly reduced after pre-storage of the jerricans for 42 days but increased with increasing pre-storage time. As expected, the marginal drop heights did the opposite.

Inhaltsverzeichnis

| Inhalt | Seite |
|--|-------|
| 1 Einleitung | 7 |
| 2 Zielstellung | 8 |
| 3 Experimentelles | 8 |
| 3.1 Polyethylenformstoffe | 8 |
| 3.2 Baumuster | 8 |
| 3.3 Vorlagerung der Baumuster mit 55 %-iger Salpetersäure | 9 |
| 3.4 Fallprüfungen bei -18 °C | 9 |
| 3.5 Bestimmung der Materialkennwerte | 10 |
| 3.5.1 MFR und Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) | 10 |
| 3.5.2 Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C | 10 |
| 3.5.3 Zugeigenschaften | 11 |
| 4 Ergebnisse | 12 |
| 4.1 Fallprüfungen bei -18 °C | 12 |
| 4.2 Materialkennwerte | 13 |
| 4.2.1 MFR und Beständigkeit gegen oxidativen oxidativer Abbau | 13 |
| 4.2.2 Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C | 15 |
| 4.2.3 Zugeigenschaften | 15 |
| 5 Vergleich Materialkennwerte - Grenzfallhöhen | 17 |
| 5.1 Vergleich: Beständigkeit gegen oxidativen Abbau – Grenzfallhöhen | 17 |
| 5.2 Vergleich: Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C - Grenzfallhöhen | 18 |
| 5.3 Vergleich: Zugeigenschaften - Grenzfallhöhen | 19 |
| 5.3.1 Vergleich: Zugfestigkeit - Grenzfallhöhen | 19 |
| 5.3.2 Vergleich: Bruchdehnung - Grenzfallhöhen | 21 |
| 5.3.3 Vergleich: E-Modul - Grenzfallhöhen | 22 |
| 6 Zusammenfassung | 23 |
| 7 Literaturverzeichnis | 25 |

1 Einleitung

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 und in der DIN EN 15507: 2009 – Verpackung – Verpackungen zur Beförderung gefährlicher Güter – Vergleichende Werkstoffprüfung von Polyethylenarten [1] die Materialkennwerte: Schmelzmasseflussrate 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 Prüfmethoden ausgewählt sowie die Toleranzen definiert.

Die Materialkennwerte verschiedener Polyethylenformstoffe stehen miteinander in einer systematischen Beziehung mit Baumusterprüfungen. So steht z.B. die mit Prüfkörpern aus gepressten Platten bestimmte Kerbschlagzähigkeit a_{cN} bei -30 °C der Polyethylenformstoffe gemäß den Festlegungen in der BAM-GGR 003 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 demzufolge die Grenzfallhöhen der Baumuster steigen. Diese Vorschädigung wirkt sich aber auf die Höhe der Grenzfallhöhen und somit auf den Vergleich der Kerbschlagzähigkeit mit den Grenzfallhöhen aus.

Die Beständigkeit gegen oxidativen Abbau steht gemäß den Festlegungen in der BAM-GGR 003 auch in direktem Zusammenhang mit den Fallprüfungen bei -18 °C nach 21-tägiger Vorlagerung mit der Standardflüssigkeit 55 %-ige Salpetersäure bei 40 °C. Je höher die Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (je niedriger der Ox-Wert) ist, umso höher müssten demzufolge die in den Fallprüfungen ermittelten Grenzfallhöhen sein.

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.

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.

Im Rahmen der Dissertation: Vergleich der Materialkennwerte von Formstoffen aus Polyethylen hoher Dichte mit dem Baumusterverhalten von Gefahrgutverpackungen von Margit Weltschev wurde untersucht, ob 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 [2].

Die in den Fallprüfungen bei -18 °C mit verschiedenen Baumustern nach Vorlagerung mit 55 %-iger Salpetersäure ermittelten Grenzfallhöhen stehen aber nur zum Teil, in Abhängigkeit vom Baumuster, mit den Kerbschlagzähigkeitswerten bei -30 °C im Zusammenhang. Die Ox-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, korrespondierten besser mit den in den Fallprüfungen ermittelten Grenzfallhöhen der Prüfmuster im Vergleich zu den mit Prüfkörpern aus der gepressten Platte bestimmten Ox-Werten. Die einseitige realitätsgetreue Einwirkung der Salpetersäure auf den Formstoff ist ein Grund für die diese gute Übereinstimmung der Beständigkeit gegenüber dem oxidativen Abbau mit den Grenzfallhöhen der Baumuster. Die 21-tägige „Vorschädigung“ mit 55 %-iger Salpetersäure bei 40 °C, die in der DIN EN ISO 16101 [3] 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. Die 21-tägige Vorlagerung der Baumuster mit der 55 %-igen Salpetersäure könnte 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 der Polyethylenformstoffe durch die Säureeinwirkung nicht mehr ansteigen.

Der Vergleich der Formstoffe mit den Grenzfallhöhen der Fallprüfungen bei -18 °C nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55 %-iger Salpetersäure führt somit auch zu einer falschen Bewertung der Formstoffe hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegen oxidativen Abbau. Diese Untersuchungen haben somit gezeigt, dass Forschungsbedarf hinsichtlich der Kältefallfestigkeit in Form der Grenzfallhöhen der Baumuster in den Fallprüfungen bei -18 °C in Abhängigkeit von unterschiedlicher Vorlagerungsdauer der Prüfmuster mit 55 %-iger Salpetersäure bei 40 °C und in Abhängigkeit von der sechsmonatigen Vorlagerung der Prüfmuster bei 23 °C besteht.

2 Zielstellung

Aufgrund der bisher gewonnenen Erkenntnisse in der Dissertation: Vergleich der Materialkennwerte von Formstoffen aus Polyethylen hoher Dichte mit dem Baumusterverhalten von Gefahrgutverpackungen war es erforderlich, die Abhängigkeit der Grenzfallhöhen in den Fallprüfungen bei -18 °C, der MFR und der Zugeigenschaften (Zugfestigkeit, Bruchdehnung und E-Modul) von der Dauer der Vorlagerung mit 55 %-iger Salpetersäure bei 40 °C im Vergleich mit der sechsmonatigen Vorlagerung bei 23 °C zu untersuchen.

Gemäß DIN EN ISO 16101 [3] ist die oxidativ schädigende Wirkung der 55 %-igen Salpetersäure über einen Zeitraum von 21 Tagen bei 40 °C mit der oxidativ schädigenden Wirkung der 55 %-igen Salpetersäure innerhalb von 180 Tagen (6 Monaten) bei 23 °C zu vergleichen.

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 Risse entstehen erst im Inneren des Formstoffs,

denn zwischen dem säuregesättigten und säurefreien Formstoff bildet sich ein Eigenspannungszustand aus.

Der Einfluss der Vorlagerungszeit auf die Formstoffe und Prüfmuster von Verpackungen wird zusätzlich zu den Bestimmungen der Grenzfallhöhen in den Fallprüfungen bei -18 °C durch die Messung folgender Materialeigenschaften untersucht:

- a) die Bestimmung der praxisnahen Beständigkeit gegen oxidativen Abbau, berechnet aus dem Anstieg der MFR von Proben aus der Kanisterwand nach 21-tägiger, 42-tägiger und 84-tägiger Vorlagerung mit 55 %-iger Salpetersäure bei 40 °C sowie nach sechsmonatiger Vorlagerung bei 23 °C im Vergleich zur MFR ohne Vorlagerung,
- b) die Bestimmung der Änderung der Zugfestigkeit σ_M , der Bruchdehnung ϵ_{Bruch} und des E-Moduls E von Proben aus der Kanisterwand nach 21-tägiger, 42-tägiger und 84-tägiger Vorlagerung mit 55 %-iger Salpetersäure bei 40 °C sowie nach sechsmonatiger Vorlagerung bei 23 °C im Vergleich zu Proben ohne Vorlagerung

Diese Untersuchungen dienen der Erhöhung der Sicherheit beim Transport von Gefahrgütern in Verpackungen aus Kunststoffen 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.

3 Experimentelles

3.1 Polyethylenformstoffe

Für die Bestimmung der Materialkennwerte Schmelzeflussrate, Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C, Zugfestigkeit, Bruchdehnung und E-Modul von Polyethylenformstoffen sowie für die vergleichenden Baumusterprüfungen in Form der Fallprüfungen bei -18 °C von Verpackungen aus diesen Formstoffen zur Ermittlung der Grenzfallhöhen nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure bei 23 °C und 40 °C wurden drei Formstoffe verschiedener Hersteller ausgewählt, die ein unterschiedliches Leistungsspektrum und demzufolge auch für die Herstellung unterschiedlicher Bauarten (Kanister oder IBC) in der Praxis eingesetzt werden:

| <i>IBC-Werkstoff</i> | <i>Kanisterwerkstoff</i> | <i>Kanisterwerkstoff</i> |
|----------------------|--------------------------|--------------------------|
| Formstoff C | Formstoff E | Formstoff F |

3.2 Baumuster

Für die Fallprüfungen bei -18 °C wurden zwei verschiedene Baumuster aus den Formstoffen C und F (20 I-Kanister) bzw. E und F (22 I-Kanister, siehe Abb. 1) mit dem Extrusionsblasformverfahren in zwei verschiedenen Produktionsstätten hergestellt. Der Hersteller der 20 I-Kanister konnte keine Zeichnung zur Verfügung stellen.

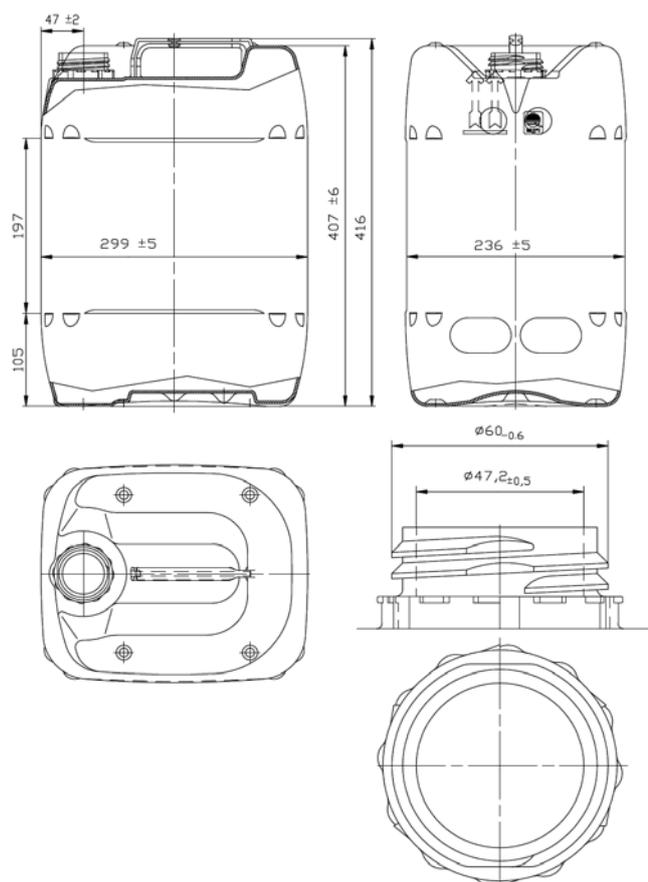


Abb.1: Zeichnung der 22 l-Kanister

3.3 Vorlagerung der Baumuster mit 55 %-iger Salpetersäure

Die Verpackungsbaumuster wurden mit 55 %-iger Salpetersäure gemäß DIN EN ISO 16104 [4]:

- 6 Monate bei 23 °C,
- 21 Tage bei 40 °C,
- 42 Tage bei 40 °C und
- 84 Tage bei 40 °C

vorgelagert

3.4 Fallprüfungen bei -18 °C

Die Fallprüfungen wurden nach DIN EN ISO 16104 [4] 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) wurden mit 55 %-iger Salpetersäure 21 Tage, 42 Tage, und 84 Tage bei 40 °C vorgelagert. Zum Vergleich wurden Prüfmuster Fallprüfungen unterzogen, die nicht vorgelagert sowie sechs Monate mit 55 %-iger Salpetersäure bei 23 °C vorgelagert worden sind.

Die Prüfmuster wurden 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 wurden mit Hilfe der Prüfeinrichtungen (Abb. 2 und 3) auf einen starren und ebenen Aufprallboden frei fallengelassen.



Abb. 2: Fallprüfstand für Verpackungen



Abb. 3: Fallprüfstand für Verpackungen

Um den schwächsten Punkt einer Verpackung zu finden, sind Vorversuche durchzuführen. Die geometrische Form und Gestaltung der Verpackungen beeinflusst die zu berücksichtigenden Aufprallausrichtungen. Bei den 22 l-Kanistern stellt die Behälterbodenecke den schwächsten Punkt dar (siehe Abb. 4) und bei den 20 l-Kanistern die breite Seitenwand.



Abb. 4: Schadensbild der 22 l-Kanister

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

3.5 Bestimmung der Materialkennwerte

3.5.1 MFR und Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox)

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

Das Prüfverfahren zur Bestimmung der MFR ist in DIN EN ISO 1133: 2005 - Bestimmung der Schmelze-Massefließrate (MFR) und der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) von Thermoplasten [5] standardisiert. Als Schmelze-Massefließrate wird der Wert in $g (10 \text{ min})^{-1}$ 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:

Beim Messgerät der Schmelze-Massefließrate (siehe Abb. 5) 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.

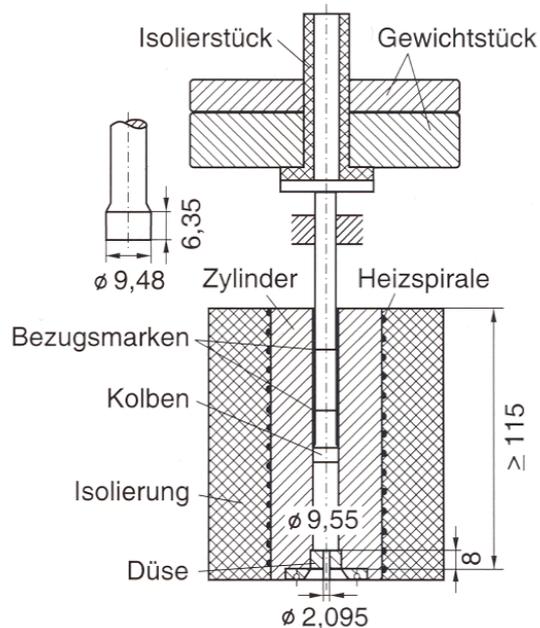


Abb. 5: Messgerät zur Bestimmung der Schmelze-Massefließrate [6]

Das Prüfverfahren C1 nach DIN EN ISO 16101:2004, Abschnitt B.4.3.2.3 [3] wurde zur Bestimmung der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau angewandt. Bei diesem Verfahren wurde die MFR von Probekörpern aus dem Polyethylenformstoff aus der Kanisterwand vor und nach Befüllung mit 55 %-iger Salpetersäure gemessen. Die Kontaktzeit mit der Salpetersäure betrug 21, 42 und 84 Tage bei 40 °C bzw. 6 Monate bei 23 °C.

Die MFR der mit 55 %-iger Salpetersäure in Kontakt getretenen und der unbehandelten Prüfkörper wurde nach DIN EN ISO 1133 bestimmt [5]. Es ist darauf zu achten, dass die MFR der mit 55 %-iger Salpetersäure in Kontakt getretenen Proben innerhalb von 72 Stunden nach Ende der Einlagerung bestimmt wird, da der Schädigungsprozess der Proben durch die eingedrungene Salpetersäure mit zunehmender Zeit fortgesetzt wird.

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

3.5.2 Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C

Zur Ermittlung der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} nach DIN EN ISO 179-1: 2000 - Bestimmung der CHARPY-Schlageigenschaften - Teil 1: Nicht instrumentierte Schlagzähigkeitsprüfung [7] wurden gekerbte Prüfkörper aus entsprechend formgepressten Platten mit einer Dicke von $4,0 \pm 0,2$ mm mit einer Breite von 10 ± 2 mm und einer Länge von 80 ± 2 mm hergestellt. Die Kerbschlagzähigkeit wird in entscheidendem Maße durch den gewählten Kerbradius und das Verfahren der Kerbeinbringung beeinflusst. Der Kerbradius der Prüfkörper beträgt $0,25 \pm 0,05$ mm und die Kerbtiefe $2,0 \pm 0,2$ mm.

Zehn Prüfkörper pro Formstoff wurden in der Klimakammer über einen ausreichenden Zeitraum konditioniert, um die Prüftemperatur von -30 °C zu erreichen.

Der gekerbte Prüfkörper wurde mittig so auf dem Widerlager des Pendelschlagwerks positioniert, dass sich der Kerb auf der Zugseite befindet. Der Schlag erfolgte auf die dem Kerb gegenüber liegende Seite (siehe Abb. 6 und 7). Die CHARPY-Kerbschlagzähigkeit a_{cN} (kJ/m²) wurde aus der verbrauchten Schlagarbeit W_c bezogen auf den kleinsten Ausgangsquerschnitt des Prüfkörpers am Kerbgrund, nach folgender Gleichung ermittelt:

$$a_{cN} = \frac{W_c \cdot 10^3}{h \cdot b_N}$$

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

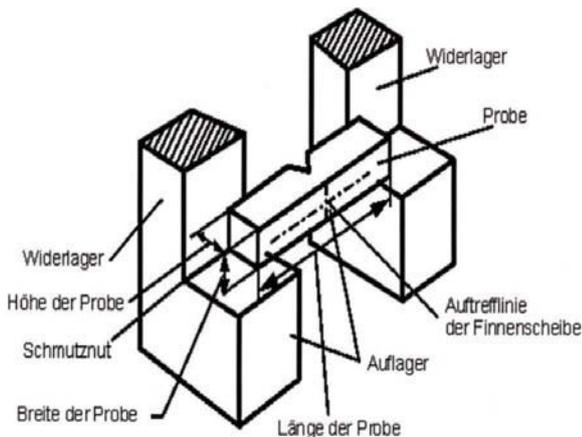


Abb. 6: Schlagbeanspruchung bei der CHARPY-Anordnung [6]

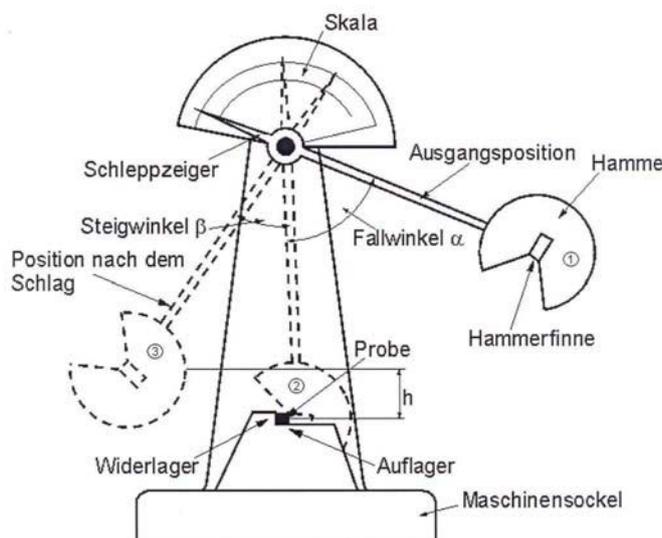


Abb. 7: Pendelschlagwerk [6]

3.5.3 Zugeigenschaften

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 [6]:

- Zugfestigkeit σ_M (MPa): Maximalspannung, die der Probekörper während eines Zugversuchs trägt,
- Bruchdehnung ϵ_B (%): Dehnung bei der Bruchspannung, wenn der Bruch vor Erreichen eines Streckpunktes erfolgt und
- E-Modul E (N/mm²), der den Zusammenhang zwischen der Spannungszunahme eines Probekörpers unter Zugbeanspruchung und der dadurch bedingten Zunahme der Dehnung beschreibt.

Der wichtigste Festigkeitskennwert ist die Zugfestigkeit σ_M mit einem eindeutigen, über den Querschnitt gleichmäßigen und daher am besten überschaubaren Spannungszustand.

Die Bestimmung der Zugeigenschaften erfolgte 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. 8) [8].

Aus den flachen Bereichen der 20 I- und 22 I-Kanister, wurden Platten ausgeschnitten, aus denen mindestens 5 Probekörper mit den folgenden Abmessungen hergestellt wurden:

- 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.



Abb. 8: Zugprüfeinrichtung vom Typ Zwick Z 005 inks und Probekörper (rechts)

4 Ergebnisse

4.1 Fallprüfungen bei -18 °C

Die Fallprüfungen bei -18°C erfolgten, wie in Kap. 3.4 beschrieben, nach DIN EN ISO 16 104 [4] ohne und mit Vorlagerung mit 55 %-iger Salpetersäure bei 40 °C über einen Zeitraum von 21 Tagen, 42 Tagen und 84 Tagen bzw. über einen Zeitraum von 180 Tagen bei 23 C.

20 I-Kanister

Die Leckage der 20 I-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 22 I-Kanistern. Die Verfärbung und die Rissbildung der Baumuster aus Polyethylenformstoffen sind sichtbare Anzeichen der Wirkung von Salpetersäure. Erfahrungen aus der Prüfpraxis haben gezeigt, dass Salpetersäure bevorzugt die Schweißnähte angreift. Dieses Schadensbild wurde in den Fallprüfungen mit den vorgelagerten 20 I-Kanistern bestätigt (siehe Abb. 9).

Bei diesem Baumuster bewirkte die 21-tägige Vorlagerung mit 55 %-iger Salpetersäure bei 40 °C eine Erhöhung der Grenzfallhöhe der Kanister aus den Formstoff C um 20 cm in den Fallprüfungen. Die Grenzfallhöhe der Kanister aus dem Formstoff F mit der niedrigeren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau in Höhe von 18 % [2] wurde durch die 21-tägige Vorlagerung um 27 cm erniedrigt. Mit Erhöhung der Vorlagerungszeit der Kanister auf 42 und 84 Tage wurden auch die Grenzfallhöhen der Kanister aus dem Formstoff C aufgrund der mit dem längeren Zeitraum der Einwirkung verbundenen stärkeren oxidativen Schädigung durch die Salpetersäure reduziert (siehe Tab. 1 und Abb. 10)



Abb. 9: Schadensbild eines 20 I-Kanisters nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55 %-iger Salpetersäure und Fallprüfung bei -18 °C

Tab. 1: Grenzfallhöhen von 20 I-Kanistern nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure bei 40 °C

| Formstoff | Grenzfallhöhe (m) | | | | |
|-----------|-------------------|------|------|------|------|
| | Vorlagerung (d) | | | | |
| | 0 | 21 | 42 | 84 | 180 |
| C | 4,50 | 4,70 | 3,90 | 3,45 | 2,95 |
| F | 4,20 | 3,93 | 3,70 | 3,15 | 3,55 |

Gemäß DIN EN ISO 16101 [3] ist die oxidativ schädigende Wirkung der 55 %-igen Salpetersäure über einen Zeitraum von 21 Tagen bei 40 °C mit der oxidativ schädigenden Wirkung der 55 %-igen Salpetersäure innerhalb von 180 Tagen (6 Monaten) bei 23 °C zu vergleichen. Der Vergleich der Grenzfallhöhen der Kanister nach 21-tägiger Vorlagerung bei 40 °C und der sechsmonatigen Vorlagerung bei 23 °C zeigte, dass die oxidative Schädigung der Polyethylenformstoffe nach sechs Monaten Vorlagerung bei 23 °C stärker im Vergleich zur 21-tägigen Vorlagerung mit der 55 %-igen Salpetersäure bei 40 °C ist. Die Grenzfallhöhe der 20 I-Kanister aus dem Formstoff C beträgt nach 21-tägiger Vorlagerung 4,70 m und nach sechsmonatiger Vorlagerung nur 2,95 m. Für die Kanister aus dem Formstoff F wurde nach 21-tägiger Vorlagerung eine Grenzfallhöhe von 3,93 m und nach sechsmonatiger Vorlagerung eine Grenzfallhöhe von 3,55 m bestimmt (siehe Tab. 1 und Abb. 10).

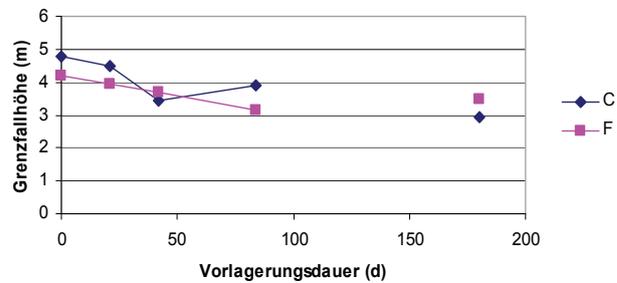


Abb. 10: Grenzfallhöhen von 20 I-Kanistern nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

22 I-Kanister

Das Schadensbild der 22 I-Kanister dieses Baumusters besteht in einem Bodenriss beim senkrechten Fall auf die diagonale Bodenkante (siehe Abb. 11).



Abb. 11: Schadensbild eines 22 I-Kanisters nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55 %-iger Salpetersäure und Fallprüfung bei -18 °C

Bei einigen Baumustern riss auch die Seitenwand auf (siehe Abb. 12 und 13).



Abb. 12: Schadensbild eines 22 l-Kanisters nach 42-tägiger Vorlagerung mit 55 %-iger Salpetersäure und Fallprüfung bei -18 °C

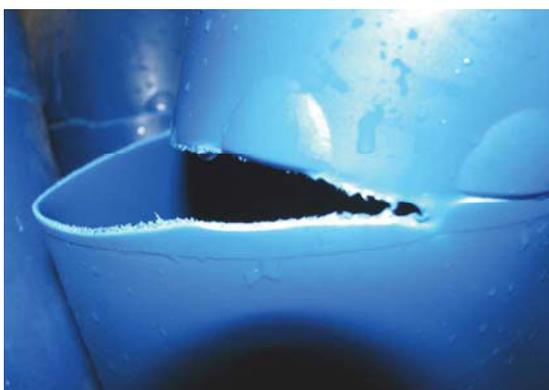


Abb. 13: Schadensbild eines 22 l-Kanisters nach 84-tägiger Vorlagerung mit 55 %-iger Salpetersäure und Fallprüfung bei -18 °C

Die Grenzfallhöhen der 22 l-Kanister aus dem Formstoff E mit einer hohen Beständigkeit gegen oxidativen Abbau in Höhe von 153 % [2] stieg nach der 21-tägigen Vorlagerung um 0,55 m und sinkt anschließend mit zunehmender Vorlagerungsdauer mit der Salpetersäure. Nach 21-tägiger Vorlagerung der Kanister bei 40 °C wurde eine Grenzfallhöhe von 9,85 m und nach sechsmonatiger Vorlagerung bei 23 °C eine Grenzfallhöhe von 8,90 m ermittelt. Der Grad der oxidativen Schädigung innerhalb des Zeitraumes von sechs Monaten bei 23 °C ist somit auch bei diesem Baumuster höher. (siehe Tab. 2 und Abb. 14).

Eine Ausnahme bilden die 22 l-Kanister aus dem Formstoff F. Die Grenzfallhöhe sank mit zunehmender Vorlagerungsdauer mit der Salpetersäure von 8,35 m auf 8,00 m. nach 42 Tagen Vorlagerung. Nach 84 Tagen Vorlagerung war wieder ein Anstieg der Grenzfallhöhe auf 8,80 m zu verzeichnen. Die Grenzfallhöhe lag nach sechsmonatiger Vorlagerung bei 23 °C bei 10,50 m.

Tab. 2: Grenzfallhöhen von 22 l-Kanistern nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

| Formstoff | Grenzfallhöhe (m) | | | | |
|-----------|-------------------|------|------|------|-------|
| | Vorlagerung (d) | | | | |
| | 0 | 21 | 42 | 84 | 180 |
| E | 9,30 | 9,85 | 9,15 | 8,65 | 8,90 |
| F | 8,35 | 8,25 | 8,00 | 8,80 | 10,50 |

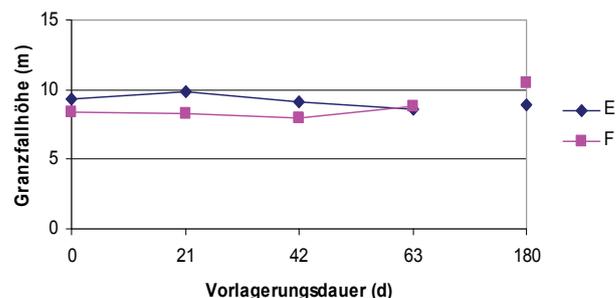


Abb. 14: Grenzfallhöhen von 22 l-Kanistern nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

4.2 Materialkennwerte

4.2.1 MFR und Beständigkeit gegen oxidativen oxidativer Abbau

Die MFR wurde nach DIN EN ISO 1133 von Abschnitten aus der Kanisterwand nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure entsprechend Kap. 3.5.1 bestimmt. Mit steigender Vorlagerungsdauer der Kanister mit der Salpetersäure stiegen auch die Werte der MFR. Durch den in den Tabellen 3, 4, 5 und 6 geführten Vergleich des Anstieg der MFR und der damit in Zusammenhang stehenden 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.

20 l-Kanister

Formstoff C hat nach 21-tägiger Vorlagerung mit 55 %-iger Salpetersäure bei 40 °C einen Ox-Wert von 116 %. Für den Formstoff F wurden 123 % ermittelt, wodurch die höhere Beständigkeit gegen oxidativen Abbau des Formstoffes C im Vergleich zum Formstoff F bestätigt wurde (siehe Tab. 3 und Abb. 15).

Gemäß DIN EN ISO 16101 [3] sollte der Anstieg der MFR der Formstoffe nach 21-tägiger Vorlagerung der Kanister mit 55 %-iger Salpetersäure bei 40 °C vergleichbar mit dem Anstieg der MFR nach sechsmonatiger Vorlagerung der Kanister bei 23 °C sein. Die Messergebnisse in der Tabelle 3 zeigten aber deutlich, dass die sechsmonatige Vorlagerung bei 23 °C einen höheren Anstieg der MFR und somit eine stärkere oxidative Schädigung wie die 21-tägige Vorlagerung bei 40 °C mit der Standardflüssigkeit 55 %-ige Salpetersäure bewirkte.

Tab. 3: MFR vor Wandausschnitten aus 20 l-Kanistern nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

| Formstoff | MFR (g/10 min) | | | | |
|-----------|-----------------|-----|-----|-----|-----|
| | Vorlagerung (d) | | | | |
| | 0 | 21 | 42 | 84 | 180 |
| C | 6,1 | 7,1 | 7,6 | 8,1 | 7,3 |
| F | 6,2 | 7,6 | 8,3 | 8,5 | 7,9 |

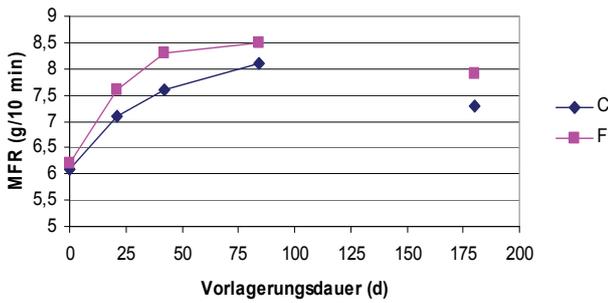


Abb. 15: Anstieg der MFR von Wandausschnitten aus 20 I-Kanistern nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

Der Vergleich der Ox-Werte, berechnet aus dem Anstieg der MFR nach 21 Tagen Vorlagerung der Kanister mit 55 %-iger Salpetersäure bei 40 °C in Tab. 4 und Abb. 16 zeigt, dass diese Vorlagerungszeit nicht für eine oxidative Schädigung der Formstoffe ausreicht. Bei den 20 I-Kanistern wurde für den Formstoff C ein Anstieg der MFR von 16 % und für den Formstoff F ein Anstieg der MFR von 23 % gemessen. Nach einer Vorlagerungsdauer von 42 Tagen konnte eine höhere oxidative Schädigung der Formstoffe durch die Messung der MFR nachgewiesen werden. Der Ox-Wert stieg beim Formstoff C auf 125 % und beim Formstoff F auf 134 %.

Tab. 4: Beständigkeit gegen oxidativen Abbau von Wandausschnitten aus 20 I-Kanistern nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

| Formstoff | Ox (%) | | | | |
|-----------|-----------------|-----|-----|-----|-----|
| | Vorlagerung (d) | | | | |
| | 0 | 21 | 42 | 84 | 180 |
| C | 100 | 116 | 125 | 133 | 120 |
| F | 100 | 123 | 134 | 137 | 127 |

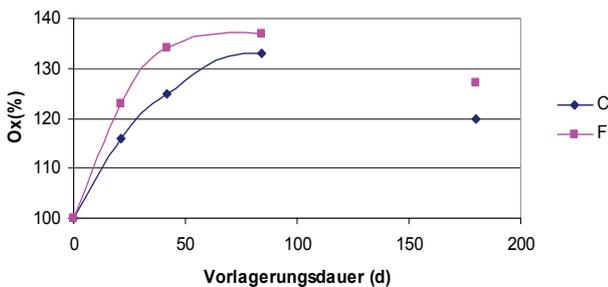


Abb. 16: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau von Wandausschnitten aus 20 I-Kanistern nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

22 I-Kanister

Die Messergebnisse in der Tabelle 5 und in der Abb. 17 bestätigen auch bei diesem Baumuster, dass die sechsmonatige Vorlagerung bei 23 °C einen höheren Anstieg der MFR und somit eine stärkere oxidative Schädigung im Vergleich zur 21-tägigen Vorlagerung bei 40 °C mit der Standardflüssigkeit 55 %-ige Salpetersäure bewirkte.

Tab. 5: MFR von Wandausschnitten aus 22 I-Kanistern nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

| Formstoff | MFR (g/10 min) | | | | |
|-----------|-----------------|-----|-----|------|-----|
| | Vorlagerung (d) | | | | |
| | 0 | 21 | 42 | 84 | 180 |
| E | 6,9 | 7,5 | 8,9 | 11,1 | 8,2 |
| F | 6,5 | 7,7 | 9,2 | 11,2 | 8,7 |

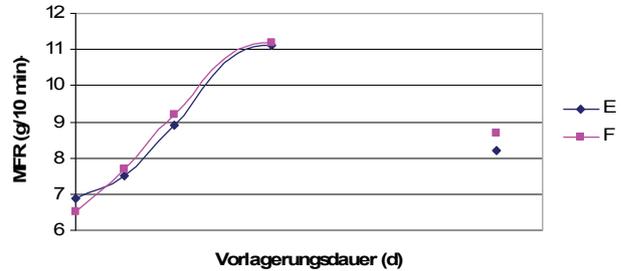


Abb. 17: Anstieg der MFR von Wandausschnitten aus 22 I-Kanistern nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

Bei den 22 I-Kanistern wird der Unterschied in dem Anstieg der MFR und der damit im Zusammenhang stehenden Beständigkeit gegen oxidativen Abbau der Formstoffe E und F noch deutlicher sichtbar. Formstoff E mit einer sehr hohen Beständigkeit gegen oxidativen Abbau [153 %, siehe 2] besitzt einen Ox-Wert von 109 % nach 21-tägiger Vorlagerung der Kanister aus diesem Formstoff mit 55 %-iger Salpetersäure bei 40 °C, der Formstoff F mit der niedrigeren Beständigkeit [181 %, siehe 2] hat einen Ox-Wert von 118 % (siehe Tab. 6 und Abb. 18).

Tab. 6: Beständigkeit gegen oxidativen Abbau von Wandausschnitten aus 22 I-Kanistern nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

| Formstoff | Ox (%) | | | | |
|-----------|-----------------|-----|-----|-----|-----|
| | Vorlagerung (d) | | | | |
| | 0 | 21 | 42 | 84 | 180 |
| E | 100 | 109 | 129 | 161 | 118 |
| F | 100 | 118 | 142 | 172 | 134 |

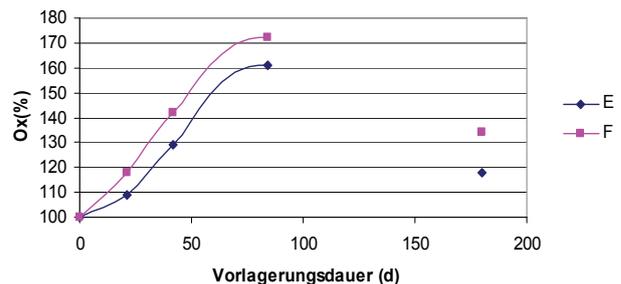


Abb. 18: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau von Wandausschnitten aus 22 I-Kanistern nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

Auch bei diesem Baumuster zeigt sich beim Vergleich der Ox-Werte, berechnet aus dem Anstieg der MFR nach 21 Tagen Vorlagerung der Kanister mit 55 %-iger Salpetersäure bei 40 °C, dass diese Vorlagerungszeit nicht für eine oxidative Schädigung der Formstoffe ausreicht. Der Anstieg der MFR fiel bei den 22 I-Kanistern noch niedriger aus. Bei diesem Baumuster wurde für den Formstoff E nur ein Anstieg MFR von 9 % und für den Form-

stoff F ein Anstieg der MFR von 18 % gemessen. Dieser durch den Anstieg der MFR von Proben aus der Kanisterwand ermittelte realistische Ox-Wert 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 Erhöhung der Vorlagerungszeit auf 42 Tage bewirkte insbesondere bei dem Formstoff mit niedrigerer Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (F) eine erkennbare oxidative Schädigung.

4.2.2 Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C

Die entsprechend Kap. 3.5.2 nach DIN EN ISO 179-1 mit Prüfkörpern aus formgepressten Platten der Polyethylenformstoffe bestimmten Messwerte der Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C (Mittelwerte aus 10 Messungen) sind in Tab. 7 aufgeführt.

Tab. 7: Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C

| Formstoff | C | E | F |
|---|------|------|------|
| Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C (kJ/m ²) | 28,0 | 27,4 | 58,9 |

4.2.3 Zugeigenschaften

Die Bestimmung der Zugeigenschaften (vgl. Kap. 3.5.3) erfolgte mit 5 Probekörpern pro Formstoff aus Kanisterwandausschnitten nach DIN EN ISO 527 [8].

20 l-Kanister

Nach der 21-tägigen Vorlagerung der 20 l-Kanister aus dem Formstoff C mit 55 %-iger Salpetersäure wurde eine Zunahme der Zugfestigkeit σ_M von 201 N auf 217,7 N gemessen; Diese Zunahme fällt nach der sechsmonatigen Vorlagerung der Kanister aus diesem Formstoff bei 23 °C mit 222,4 N noch höher aus. Der niedrigste Wert für die Zugfestigkeit wurde nach der 42-tägigen Vorlagerung bei 40 °C mit 183,3 N gemessen. Die Zugfestigkeit nach der 84-tägigen Vorlagerung fiel mit 183,9 N aber wieder höher aus (siehe Tab. 8 und Abb. 19).

Bei dem Formstoff mit der niedrigeren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox-Wert: 181 %), dem Formstoff F, stieg die Zugfestigkeit nach der 21-tägigen Vorlagerung nur geringfügig an, von 212,6 MPa auf 212,9 MPa. Die sechsmonatige Vorlagerung mit der Säure bei 23 °C führt im Gegensatz zum Formstoff C zu einer Reduzierung der Zugfestigkeit auf 197,9 MPa. Die 42-tägige und die 84-tägige Vorlagerung bei 40 °C bewirkten bei diesem Formstoff eine fortschreitende oxidative Schädigung, die sich in einer weiteren Reduzierung der Zugfestigkeitswerte äußert (siehe Tab. 8 und Abb. 19).

Tab. 8: Vergleich der Zugfestigkeit σ_M von Probekörpern aus der Wand von 20 l-Kanistern nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

| Formstoff | Zugfestigkeit σ_M (MPa) | | | | |
|-----------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | Vorlagerung (d) | | | | |
| | 0 | 21 | 42 | 84 | 180 |
| C | 201,0 | 217,7 | 181,3 | 183,9 | 222,4 |
| F | 212,6 | 212,9 | 207,5 | 168,7 | 197,9 |

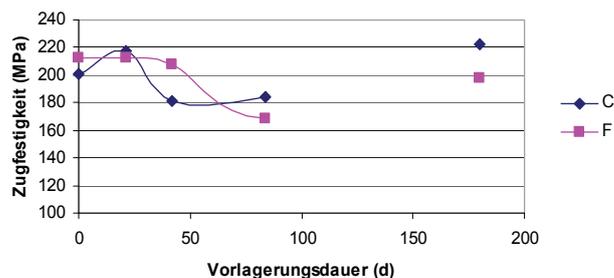


Abb. 19: Zugfestigkeit von 20 l-Kanisterausschnitten in Abhängigkeit von der Vorlagerungszeit mit 55 %-iger Salpetersäure

Beim Vergleich der Werte der Bruchdehnung ϵ_B der Probekörper aus dem Formstoff C ist der gleiche „Trend“ wie bei der Zugfestigkeit zu verzeichnen. Die Bruchdehnung stieg von 567,1 % auf 577,8 % nach der 21-tägigen Vorlagerung der Kanister aus diesem Formstoff mit der 55 %-igen Salpetersäure. Die Bruchdehnung sank mit steigender Kontaktzeit der Kanisterwand mit der Säure (siehe Werte nach 42-tägiger und 84-tägiger Vorlagerung). Der Vergleich der Bruchdehnungswerte nach sechsmonatiger Vorlagerung bei 23 °C und ohne Vorlagerung zeigt, dass diese nahezu identisch sind (siehe Tab. 9 und Abb. 20).

Tab. 9: Vergleich der Bruchdehnung ϵ_B von Probekörpern aus der Wand von 20 l-Kanistern nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

| Formstoff | Bruchdehnung ϵ_B (%) | | | | |
|-----------|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | Vorlagerung (d) | | | | |
| | 0 | 21 | 42 | 84 | 180 |
| C | 567,1 | 577,8 | 557,6 | 510,6 | 567,8 |
| F | 572,5 | 545,5 | 533,2 | 438,6 | 541,7 |

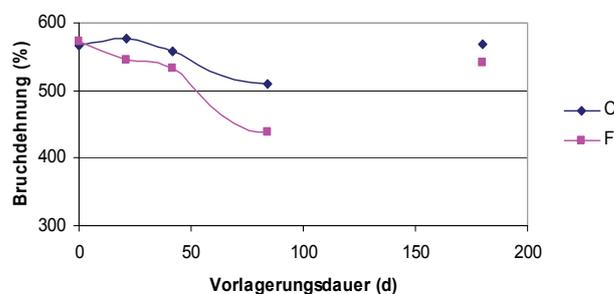


Abb. 20: Bruchdehnung von 20 l-Kanisterausschnitten in Abhängigkeit von der Vorlagerungszeit mit 55 %-iger Salpetersäure

Die niedrigere Beständigkeit gegen oxidativen Abbau des Formstoffes F in Höhe von 181 % [2] zeigt sich eindeutig in den sich verringernden Werten der Bruchdehnung mit steigender Vorlagerungszeit der Kanister aus diesem Formstoff mit der 55 %-igen Salpetersäure bei 40 °C. Die Abnahme der Bruchdehnung ist ein Indikator für die Zunahme der Kettenbrüche im Polyethylen durch die Einwirkung der Salpetersäure. Die Bruchdehnung nach sechsmonatiger Vorlagerung bei 23 °C fiel mit 541,7 % niedriger aus im Vergleich zur Bruchdehnung nach 21-tägiger Vorlagerung mit der 55 %-iger Salpetersäure bei 40 °C. Dieser Unterschied ist auch ein Beweis für die „schärferen“ oxidativen Bedingungen der sechsmonatigen Vorlagerung bei 23 °C.

Die Werte des E-Moduls als Materialkenngröße für die Steifigkeit in Abhängigkeit von der Vorlagerungsdauer mit der 55 %-igen Salpetersäure stiegen bei dem Formstoff C bis zur 42-tägigen Vorlagerung von 802 N/mm² auf 831 N/mm² an, nahmen aber dann wieder ab. Nach 84-tägiger Vorlagerung betrug der E-Modul „nur“ noch 767 N/mm². Anzumerken ist, dass der E-Modul bei diesem Formstoff nach 180-tägiger Vorlagerung bei 23 °C mit 829 N/mm² höher im Vergleich zum E-Modul nach 21-tägiger Vorlagerung (813 N/mm²) ist (siehe Tab. 10 und Abb. 21).

Bei dem Formstoff F mit der niedrigeren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau wurden mit zunehmender Vorlagerungsdauer mit der Säure höhere Werte des E-Moduls gemessen. Nach sechsmonatiger Vorlagerung bei 23 °C fiel der Wert jedoch mit 961 N/mm² im Vergleich zum Ausgangswert in Höhe von 966 N/mm² geringfügig niedriger aus (siehe Tab. 10 und Abb. 21).

Tab. 10: Vergleich des E-Moduls von Probekörpern aus der Wand von 20 I-Kanistern nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

| Formstoff | E-Modul (N/mm ²) | | | | |
|-----------|------------------------------|-----|------|------|-----|
| | Vorlagerung (d) | | | | |
| | 0 | 21 | 42 | 84 | 180 |
| C | 802 | 813 | 831 | 767 | 829 |
| F | 966 | 968 | 1024 | 1069 | 961 |

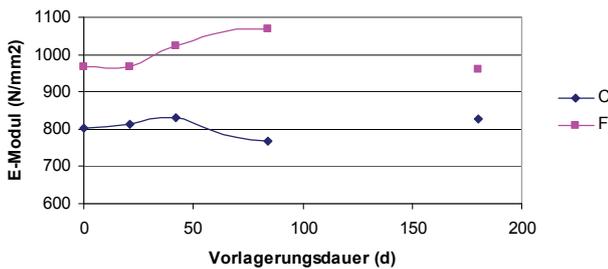


Abb. 21: E-Modul von 20 I-Kanisterausschnitten in Abhängigkeit von der Vorlagerungszeit mit 55 %-iger Salpetersäure

22 I-Kanister

Bei diesem Baumuster wurde bei den Kanistern aus dem Formstoff E, einem Formstoff mit einer hohen Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox-Wert: 153 %), deutlich sichtbar, dass die Einwirkung der 55 %-igen Salpetersäure mit steigender Vorlagerungszeit zu einer Erhöhung der Zugfestigkeit, der Bruchdehnung und somit auch der Steifigkeit führte. Die sechsmonatige Vorlagerung bei 23 °C bewirkte auch eine höhere Zugfestigkeit und Bruchdehnung im Vergleich zur 21-tägigen Vorlagerung bei 40 °C (siehe Tab. 11 und 12).

Tab. 11: Vergleich der Zugfestigkeit σ_M von Probekörpern aus der Wand von 22 I-Kanistern nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

| Formstoff | Zugfestigkeit σ_M (MPa) | | | | |
|-----------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | Vorlagerung (d) | | | | |
| | 0 | 21 | 42 | 84 | 180 |
| E | 290,2 | 320,0 | 340,8 | 334,8 | 362,6 |
| F | 335,6 | 326,2 | 313,7 | 315,8 | 350,7 |

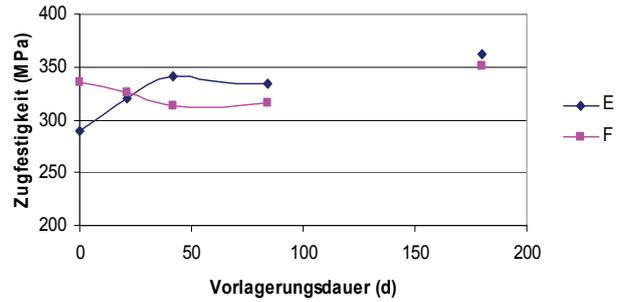


Abb. 22: Zugfestigkeit von 22 I-Kanisterausschnitten in Abhängigkeit von der Vorlagerungszeit mit 55 %-iger Salpetersäure

Die Zugfestigkeitswerte des Formstoffes F mit der niedrigeren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau nahmen bei diesem Baumuster mit steigender Vorlagerungsdauer bis 42 Tage der Kanister aus diesem Formstoff mit der Säure bei 40 °C ab. Nach 84 Tagen Vorlagerung war wieder eine Zunahme zu verzeichnen. Die Zugfestigkeit nach sechsmonatiger Vorlagerung mit der Salpetersäure bei 23 °C führte zu höheren Werten wie ohne Vorlagerung (siehe Tab. 11 und Abb. 22).

Der Vergleich der Bruchdehnungswerte nach den unterschiedlichen Vorlagerungszeiten der Kanister aus den Formstoffen E und F mit der 55 %-igen Salpetersäure in Tab. 12 und Abb. 23 zeigte den gleichen Trend wie bei den Zugfestigkeitswerten. Eine Ausnahme bildet die Bruchdehnung des Formstoffes F nach 180 Tagen Vorlagerung bei 23 °C. Dieser Wert (592,7%) liegt unter dem Wert der Bruchdehnung ohne Vorlagerung der Kanister (603,4%), ist aber noch höher im Vergleich zu dem Wert nach 21-tägiger Vorlagerung der Kanister mit der Säure bei 40 °C (584,3%).

Tab. 12: Vergleich der Bruchdehnung ϵ_B von Probekörpern aus der Wand von 22 I-Kanistern nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

| Formstoff | Bruchdehnung ϵ_B (%) | | | | |
|-----------|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | Vorlagerung (d) | | | | |
| | 0 | 21 | 42 | 84 | 180 |
| E | 531,5 | 571,1 | 612,0 | 617,3 | 615,9 |
| F | 603,4 | 584,3 | 566,6 | 576,7 | 592,7 |

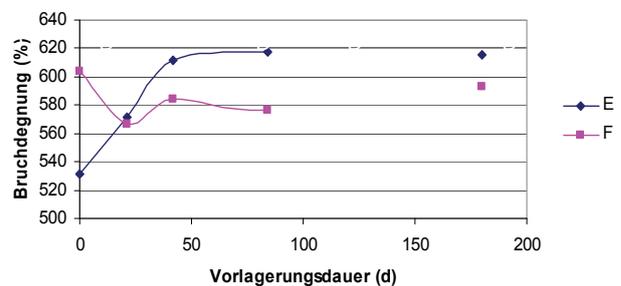


Abb. 23: Bruchdehnung von 22 I-Kanisterausschnitten in Abhängigkeit von der Vorlagerungszeit mit 55 %-iger Salpetersäure

Der Vergleich der Werte des E-Moduls der Formstoffe nach den unterschiedlichen Vorlagerungszeiten der Kanister aus den Formstoffen E und F mit der Salpetersäure zeigte, dass die Werte bis zur 42-tägigen Vorlagerung mit der Salpetersäure abnehmen und dann wieder ansteigen. Der E-Modul beider Formstoffe liegt nach 180-

tägiger Vorlagerung der Kanister bei 23 °C noch über dem E-Modul, der nach 21-tägiger Vorlagerung der Kanister bei 40 °C gemessen wurde (siehe Tab. 13 und Abb. 24).

Tab. 13: Vergleich des E Moduls von Probekörpern aus der Wand von 22 l-Kanistern nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

| Formstoff | E-Modul (N/mm ²) | | | | |
|-----------|------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| | Vorlagerung (d) | | | | |
| | 0 | 21 | 42 | 84 | 180 |
| E | 1117 | 965 | 963 | 997 | 985 |
| F | 933 | 890 | 919 | 956 | 922 |

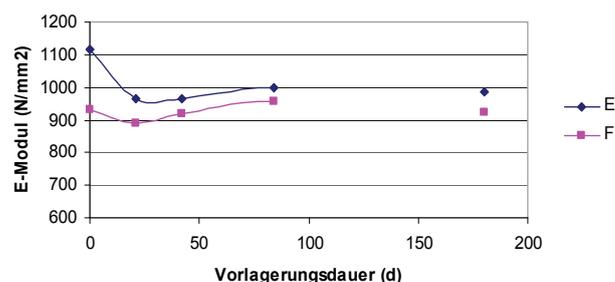


Abb. 24: E-Modul von 22 l-Kanisterausschnitten in Abhängigkeit von der Vorlagerungszeit mit 55 %-iger Salpetersäure

5 Vergleich Materialkennwerte - Grenzfallhöhen

In diesem Kapitel werden die in Kap. 4.2 ermittelten Materialkennwerte der Polyethylenformstoffe mit den in Kap. 4.1 aufgeführten Grenzfallhöhen der Prüfmuster aus diesen Formstoffen in den Fallprüfungen bei -18 °C in Abhängigkeit von der Vorlagerungsdauer mit 55 %-iger Salpetersäure bei 23 °C und 40 °C verglichen.

5.1 Vergleich: Beständigkeit gegen oxidativen Abbau – Grenzfallhöhen

Die Beständigkeit gegen oxidativen Abbau steht gemäß den Festlegungen in der BAM-GGR 003 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.

Je länger die Kanister mit 55 %-iger Salpetersäure vorlagert werden, umso höher müssten die Werte der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox und umso niedriger die Grenzfallhöhen der Kanister in den Fallprüfungen sein.

20 l-Kanister

Mit zunehmender Vorlagerungsdauer der Kanister aus den Formstoffen C und F mit der 55 %-igen Salpetersäure bei 40 °C bis 84 Tage steigt die MFR und sinkt somit die Beständigkeit gegen oxidativen Abbau. Diese Aussage wird auch durch die Untersuchungen von Kim-Thore Paulsen in seiner Masterarbeit zur Untersuchung des Einflusses der Vorlagerung mit Standardflüssigkeiten auf Gefahrgutverpackungen aus HDPE bestätigt [9]. Die sechsmonatige Vorlagerung bei 23 °C bewirkte einen höheren oxidativen Abbau der Formstoffe im Vergleich zur 21-tägigen Vorlagerung bei 40 °C.

Die Grenzfallhöhe der Kanister aus dem Formstoff C mit der höheren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau ist nach der 21-tägigen Vorlagerung höher im Vergleich zur Grenzfallhöhe der Kanister ohne Vorlagerung und sinkt aber wieder mit steigender Vorlagerungsdauer bis 84 Tage wieder (siehe Tab. 14 und Abb. 25). Die in der Dissertation von Margit Weltschev getroffene Aussage, dass die 21-tägige Vorlagerung mit 55 %-iger Salpeter-

säure 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 bewirkt, wurde bestätigt [2]. 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. Die 21-tägige Vorlagerung mit der 55 %-igen Salpetersäure kann somit entfallen, oder die Zeitdauer wird auf 42 Tage erhöht.

Tab. 14: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau mit den Grenzfallhöhen von 20 l-Kanistern aus dem Formstoff C nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

| Vorlagerungsdauer (d) | Ox (%) | Grenzfallhöhe (m) |
|-----------------------|--------|-------------------|
| 0 | 100 | 4,50 |
| 21 | 116 | 4,70 |
| 42 | 125 | 3,90 |
| 84 | 133 | 3,45 |
| 180 (bei 23 °C) | 120 | 2,95 |

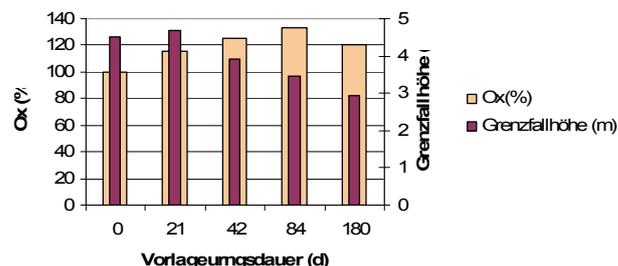


Abb. 25: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau mit den Grenzfallhöhen von 20 l-Kanistern aus dem Formstoff C nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

Bei den Kanistern aus dem Formstoff F mit der niedrigeren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau sinken die Grenzfallhöhen mit steigender Vorlagerungsdauer der Kanister mit 55 %-iger Salpetersäure bei 40 °C und steigen die Ox-Werte an. (siehe Tab. 15 und Abb. 26).

Tab. 15: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau mit den Grenzfallhöhen von 20 I-Kanistern aus dem Formstoff F nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

| Vorlagerungsdauer (d) | Ox (%) | Grenzfallhöhe (m) |
|-----------------------|--------|-------------------|
| 0 | 100 | 4,20 |
| 21 | 123 | 3,93 |
| 42 | 134 | 3,70 |
| 84 | 137 | 3,15 |
| 180 (bei 23 °C) | 127 | 3,55 |

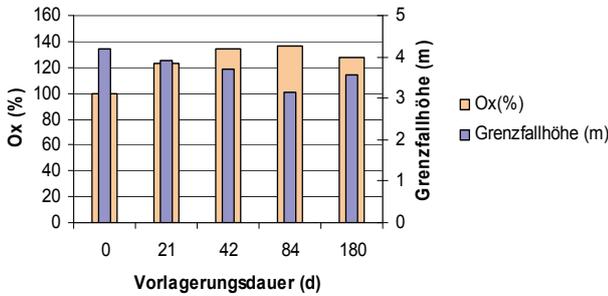


Abb. 26: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau mit den Grenzfallhöhen von 20 I-Kanistern aus dem Formstoff F nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

22 I-Kanister

Bei diesem Baumuster aus den Formstoffen E und F stieg mit zunehmender Vorlagerungsdauer der Kanister mit der 55 %-igen Salpetersäure bei 40 °C bis 84 Tage die MFR und sank somit die Beständigkeit gegen oxidativen Abbau, wobei die oxidative Schädigung, gemessen durch den Anstieg der MFR in Höhe von 9% bei dem Formstoff E nach 21 Tagen Vorlagerung sehr gering ausfällt. Dieser Formstoff besitzt auch eine höhere Beständigkeit gegen oxidativen Abbau im Vergleich zum Formstoff F. Bei diesem Formstoff stieg die MFR nach 21-tägiger Vorlagerung um 18 % an.

Die Grenzfallhöhe der Kanister aus dem Formstoff E war nach der 21-tägigen Vorlagerung höher im Vergleich zur Grenzfallhöhe der Kanister ohne Vorlagerung und sank aber wieder mit steigender Vorlagerungsdauer bis 84 Tage wieder (siehe Tab. 16 und Abb. 27). Die in der Dissertation von Margit Weltschev getroffene Aussage, dass 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 bewirkt, wird auch bei diesem Baumuster bestätigt [2].

Tab. 16: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau mit den Grenzfallhöhen von 22 I-Kanistern aus dem Formstoff E nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

| Vorlagerungsdauer (d) | Ox (%) | Grenzfallhöhe (m) |
|-----------------------|--------|-------------------|
| 0 | 100 | 9,30 |
| 21 | 109 | 9,85 |
| 42 | 129 | 9,15 |
| 84 | 161 | 8,65 |
| 180 (bei 23 °C) | 118 | 8,90 |

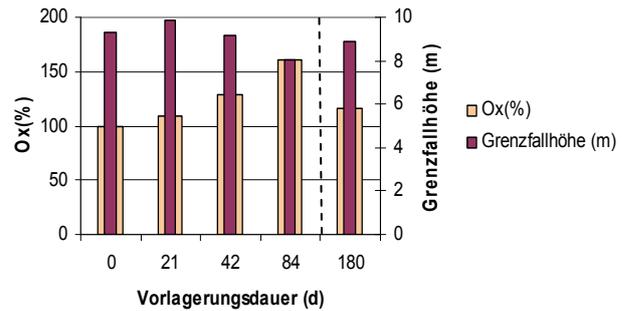


Abb. 27: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau mit den Grenzfallhöhen von 22 I-Kanistern aus dem Formstoff E nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

Bei den Kanistern aus dem Formstoff F mit der niedrigeren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (181 %, siehe 2) sanken die Grenzfallhöhen bis zu einer Vorlagerungsdauer der Kanister von 84 Tagen bei 40 °C und stiegen danach wieder an, obwohl der Ox-Wert anstieg. (siehe Tab. 17 und Abb. 28).

Auffällig ist bei diesem Baumuster, dass die oxidative Schädigung nach sechsmonatiger Vorlagerung bei 23 °C schärfer ist im Vergleich zur Vorlagerung über einen Zeitraum von 21 Tagen bei 40 °C, aber trotz der Erhöhung der MFR auf 134 % die Grenzfallhöhe der Kanister in den Fallprüfungen auf über 10 m stieg; es tritt ein sogenannter „Gummiballeffekt“ ein.

Tab. 17: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau mit den Grenzfallhöhen von 22 I-Kanistern aus dem Formstoff F nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

| Vorlagerungsdauer (d) | Ox (%) | Grenzfallhöhe (m) |
|-----------------------|--------|-------------------|
| 0 | 100 | 8,35 |
| 21 | 118 | 8,25 |
| 42 | 142 | 8,00 |
| 84 | 172 | 8,80 |
| 180 (bei 23 °C) | 134 | 10,50 |

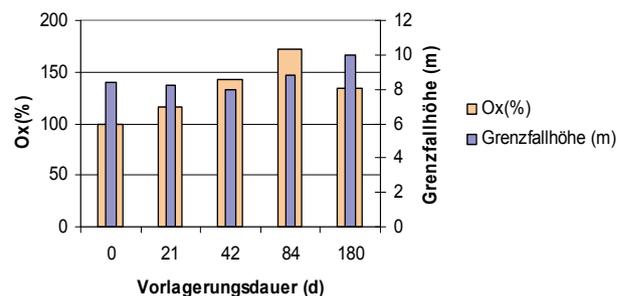


Abb. 28: Vergleich der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau mit den Grenzfallhöhen von 22 I-Kanistern aus dem Formstoff F nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

5.2 Vergleich: Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C – Grenzfallhöhen

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. Kanister aus Formstoffen mit hohen Kerbschlagzähigkeitswerten müssten hohe Grenzfallhöhen in den Kältefallversuchen aufweisen. Die Werte der Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C stehen bei den beiden Baumustern nicht im Zusammenhang mit den in den Kältefallprüfungen ermittelten Grenzfallhöhen. Die Grenzfallhöhen ohne Vorlagerung sind bei den Kanistern aus den Formstoffen C und E mit der niedrigeren Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C höher im Vergleich zum Formstoff F mit der höheren Kerbschlagzähigkeit. Der oxidativ schädigende Einfluss der Salpetersäure wirkte sich in höherem Maße bei dem Formstoff F mit der niedrigeren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau in einer stärkeren Reduzierung der Grenzfallhöhen mit zunehmender Vorlagerungsdauer aus (siehe Tab. 18 und 19).

Tab. 18: Vergleich der Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C mit den Grenzfallhöhen der 20 l-Kanister in den Fallprüfungen bei -18 °C

| Formstoff | a_{cN} -30 °C (kJ/m ²) | Grenzfallhöhe (m) | | | | |
|-----------|---|-----------------------|------|------|------|------|
| | | Vorlagerungsdauer (d) | | | | |
| | | 0 | 21 | 42 | 84 | 180 |
| C | 28,0 | 4,50 | 4,70 | 3,90 | 3,45 | 2,95 |
| F | 58,9 | 4,20 | 3,93 | 3,70 | 3,15 | 3,56 |

Tab. 19: Vergleich der Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C mit den Grenzfallhöhen der 22 l-Kanister in den Fallprüfungen bei -18 °C

| Formstoff | a_{cN} -30 °C (kJ/m ²) | Grenzfallhöhe (m) | | | | |
|-----------|---|-----------------------|------|------|------|------|
| | | Vorlagerungsdauer (d) | | | | |
| | | 0 | 21 | 42 | 84 | 180 |
| E | 27,4 | 9,30 | 9,85 | 9,15 | 8,65 | 8,90 |
| F | 58,9 | 8,35 | 8,25 | 8,00 | 8,80 | 10,5 |

Die aus den Polyethylenformstoffen für die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C gepressten Platten sind nahezu orientierungsfrei. Die an ihnen gemessenen Werte ergeben das sogenannte Grundniveau der Eigenschaften. Technische Formgebungsprozesse erzwingen während der Verarbeitung, z.B. in der Schmelze beim Blasformen, 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.

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 Randzo-

nen 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 Volumenverringering 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.

5.3 Vergleich: Zugeigenschaften - Grenzfallhöhen

Als Folge der Diffusion von Salpetersäure in die Polyethylenformstoffe und ihrer Reaktion mit dem Polymeren verändern sich die mechanischen Eigenschaften.

5.3.1 Vergleich: Zugfestigkeit - Grenzfallhöhen

20 l-Kanister

Die Werte der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung von Probekörpern aus der Baumusterseitenwand nach 21-tägiger, 42-tägiger, und 84-tägiger Vorlagerung bei 40 °C bzw. nach sechsmonatiger Vorlagerung bei 23 °C stehen teilweise mit den Grenzfallhöhen der Fallprüfungen bei -18 °C im Zusammenhang.

Der Vergleich der Zugfestigkeit des Formstoffes C mit den Grenzfallhöhen der Kanister aus diesem Formstoff nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure in Tab. 20 und in Abb. 29 zeigt, dass sowohl die Zugfestigkeit als auch die Grenzfallhöhe nach der 21-tägigen Vorlagerung ansteigen und anschließend mit zunehmender Vorlagerungsdauer abfallen.

Die sechsmonatige Vorlagerung die 23 °C bewirkte eine Erhöhung der Zugfestigkeit um 21 MPa und eine deutliche Erniedrigung der Grenzfallhöhe um 1,55 m. Der Formstoff ist durch die Säureeinwirkung spröder geworden. Die oxidativen Bedingungen sind somit „schärfer“ im Vergleich zur 21-tägigen Vorlagerung bei 40 °C .

Tab. 20: Vergleich der Zugfestigkeit mit den Grenzfallhöhen von 20 l-Kanistern aus dem Formstoff C nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

| Vorlagerungsdauer (d) | Zugfestigkeit (MPa) | Grenzfallhöhe (m) |
|---------------------------|---------------------|-------------------|
| 0 | 201,0 | 4,50 |
| 21 | 217,7 | 4,70 |
| 42 | 181,3 | 3,90 |
| 84 | 183,9 | 3,45 |
| 180 (bei 23 °C) | 222,4 | 2,95 |

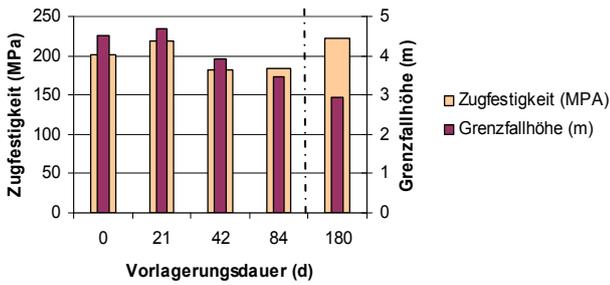


Abb. 29: Vergleich der Zugfestigkeit mit den Grenzfallhöhen von 20 I-Kanistern aus dem Formstoff C nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

Bei dem Formstoff F nimmt die Zugfestigkeit nach der 21-tägigen Vorlagerung minimal zu, um mit zunehmender Vorlagerungsdauer in Analogie zu den Grenzfallhöhen zu sinken (siehe Tab. 21 und. Abb.: 30).

Tab. 21: Vergleich der Zugfestigkeit mit den Grenzfallhöhen von 20 I-Kanistern aus dem Formstoff F nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

| Vorlagerungsdauer (d) | Zugfestigkeit (MPa) | Grenzfallhöhe (m) |
|-----------------------|---------------------|-------------------|
| 0 | 212,6 | 4,20 |
| 21 | 212,9 | 3,93 |
| 42 | 207,5 | 3,70 |
| 84 | 168,7 | 3,15 |
| 180 (bei 23 °C) | 197,5 | 3,55 |

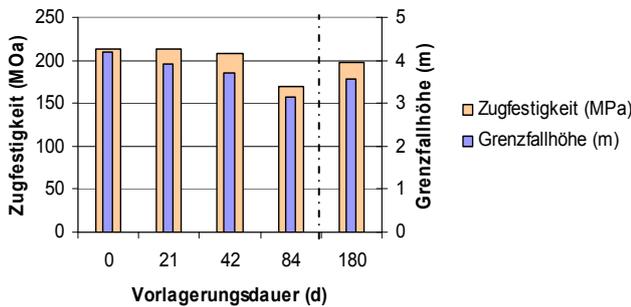


Abb. 30: Vergleich der Zugfestigkeit mit den Grenzfallhöhen von 20 I-Kanistern aus dem Formstoff F nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

Die stärkere oxidative Schädigung des Formstoffs F nach der sechsmonatigen Vorlagerung mit der Säure bei 23 °C im Vergleich zur 21-tägigen Vorlagerung bei 40 °C wird durch die Reduzierung sowohl der Zugfestigkeit als auch der Grenzfallhöhe bewiesen.

22 I-Kanister

Der Vergleich der Zugfestigkeit des Formstoffes E mit den Grenzfallhöhen der Kanister aus diesem Formstoff nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure in Tab. 22 und in Abb. 31 zeigt, dass zwar die Zugfestigkeit mit zunehmender Vorlagerungsdauer ansteigt, aber die Grenzfallhöhe nur bis 21-tägigen Vorlagerung ansteigt und anschließend mit zunehmender Vorlagerungsdauer abfällt.

Die sechsmonatige Vorlagerung die 23 °C bewirkte eine Erhöhung der Zugfestigkeit um 72,4 MPa und eine deut-

liche Erniedrigung der Grenzfallhöhe um 0,40 m. Die oxidativen Bedingungen sind somit auch bei diesem Baumuster „schärfer“ im Vergleich zur 21-tägigen Vorlagerung bei 40 °C.

Die Ergebnisse bestätigen auch die Aussagen von Jürgen Hinrichsen in seiner Dissertation zur Morphologie und dem Bruchverhalten medienbeaufschlagter Überlappschweißnähte aus Polyethylen hoher Dichte. Durch das Einwirken der Salpetersäure entstehen Risse zunächst im Inneren des Polymeren an der Diffusionsfront zwischen säuregesättigtem und säurefreiem Material aufgrund der sich dort ausbildenden Eigenspannungszustände. Salpetersäure diffundiert bevorzugt in die amorphen Bereiche des Polyethylens. Die kristallinen Lamellen werden aufgrund der dort dichter gepackten Molekülketten nur unwesentlich angegriffen [10]. Diese, durch die Salpetersäure entstandenen Eigenspannungszustände zwischen dem säuregeschädigten und dem säurefreien Formstoff, könnten die Ursache für die ansteigende Zugfestigkeit der Probekörper aus dem Formstoff E sein.

Tab. 22: Vergleich der Zugfestigkeit mit den Grenzfallhöhen von 22 I-Kanistern aus dem Formstoff E nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

| Vorlagerungsdauer (d) | Zugfestigkeit (MPa) | Grenzfallhöhe (m) |
|-----------------------|---------------------|-------------------|
| 0 | 290,2 | 9,30 |
| 21 | 320,0 | 9,85 |
| 42 | 340,8 | 9,15 |
| 84 | 334,8 | 8,65 |
| 180 (bei 23 °C) | 362,6 | 8,90 |

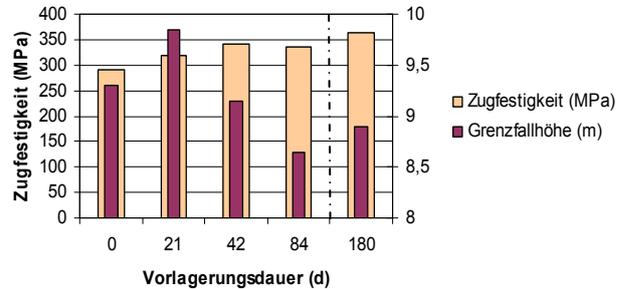


Abb. 31: Vergleich der Zugfestigkeit mit den Grenzfallhöhen von 22 I-Kanistern aus dem Formstoff E nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

Bei dem Formstoff F nehmen Zugfestigkeit und Grenzfallhöhe bis zur Vorlagerungsdauer von 42 Tagen ab. Nach 84 Tagen Vorlagerung ist wieder ein Anstieg der Zugfestigkeit auf 315,8 MPa und der Grenzfallhöhe auf 8,80 m zu verzeichnen. (siehe Tab. 23 und. Abb.: 32).

Tab. 23: Vergleich der Zugfestigkeit mit den Grenzfallhöhen von 22 I-Kanistern aus dem Formstoff F nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

| Vorlagerungsdauer (d) | Zugfestigkeit (MPa) | Grenzfallhöhe (m) |
|-----------------------|---------------------|-------------------|
| 0 | 335,6 | 8,35 |
| 21 | 326,2 | 8,25 |
| 42 | 313,7 | 8,00 |
| 84 | 315,8 | 8,80 |
| 180 (bei 23 °C) | 350,7 | 10,50 |

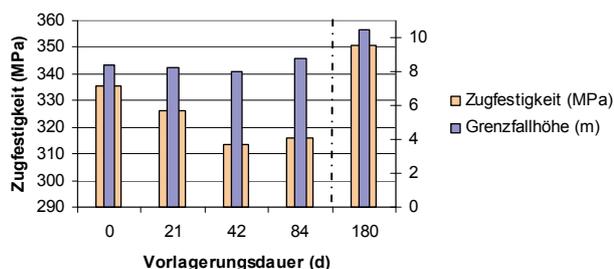


Abb. 32: Vergleich der Zugfestigkeit mit den Grenzfallhöhen von 22 I-Kanistern aus dem Formstoff F nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

Bemerkenswert bei diesem Baumuster aus dem Formstoff F ist, dass die sechsmonatige Vorlagerung mit der Säure bei 23 °C im Vergleich zur 21-tägigen Vorlagerung bei 40 °C eine höhere Zugfestigkeit und eine um 2,25 m höhere Grenzfallhöhe bewirkte. Die Kanister wurden elastisch wie „Gummibälle“.

5.3.2 Vergleich: Bruchdehnung - Grenzfallhöhen

20 I-Kanister

Bei diesem Baumuster aus dem Formstoff C wurde ein Anstieg der Bruchdehnung von 10,7 MPa und der Grenzfallhöhe um 0,20 m nach der 21-tägigen Vorlagerung mit der Salpetersäure gemessen. Nach der 42-tägigen Vorlagerung ist eine stärkere oxidative Schädigung des Formstoffes zu verzeichnen, die sich in einem Abfall der Bruchdehnung um 10 MPa und der Grenzfallhöhe um 0,80 m äußert. Bemerkenswert ist, dass die Grenzfallhöhe nach der sechsmonatigen Vorlagerung bei 23 °C von 4,50 m auf 2,95 m reduziert wurden, nach der 21-tägigen Vorlagerung aber um 0,20 m erhöht wurden (siehe Tab. 24 und Abb. 33).

Tab. 24: Vergleich der Bruchdehnung mit den Grenzfallhöhen von 20 I-Kanistern aus dem Formstoff C nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

| Vorlagerungsdauer (d) | Bruchdehnung (%) | Grenzfallhöhe (m) |
|-----------------------|------------------|-------------------|
| 0 | 567,1 | 4,50 |
| 21 | 577,8 | 4,70 |
| 42 | 567,6 | 3,90 |
| 84 | 510,6 | 3,45 |
| 180 (bei 23 °C) | 567,8 | 2,95 |

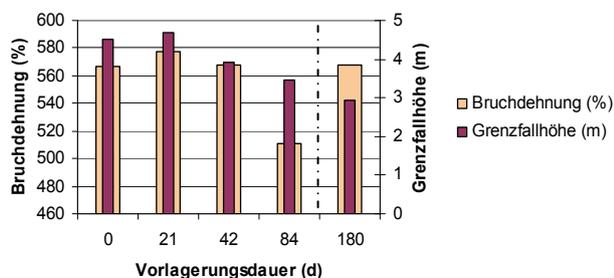


Abb. 33: Vergleich der Bruchdehnung mit den Grenzfallhöhen von 20 I-Kanistern aus dem Formstoff C nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

Die Bruchdehnung der Probekörper aus dem Formstoff F mit der geringeren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau im Vergleich zum Formstoff C sank mit steigender Vorlagerungsdauer der 20 I-Kanister mit der Säure. Dergleichen wurden auch sich verminderte Grenzfallhöhen mit steigender Vorlagerungsdauer ermittelt (siehe Tab. 25 und Abb. 34).

Tab. 25: Vergleich der Bruchdehnung mit den Grenzfallhöhen von 20 I-Kanistern aus dem Formstoff F nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

| Vorlagerungsdauer (d) | Bruchdehnung (%) | Grenzfallhöhe (m) |
|-----------------------|------------------|-------------------|
| 0 | 572,3 | 4,20 |
| 21 | 545,5 | 3,93 |
| 42 | 533,2 | 3,70 |
| 84 | 438,6 | 3,15 |
| 180 (bei 23 °C) | 541,7 | 3,55 |

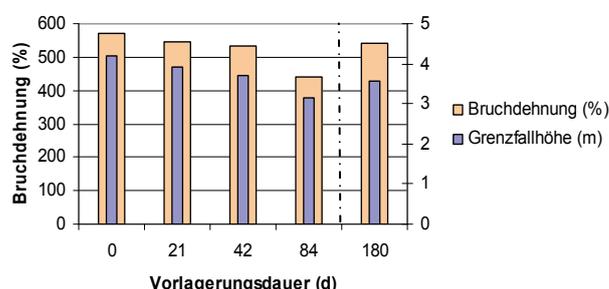


Abb. 34: Vergleich der Bruchdehnung mit den Grenzfallhöhen von 20 I-Kanistern aus dem Formstoff F nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

22 I-Kanister

Mit steigender Vorlagerungsdauer der Kanister aus dem Formstoff E stiegen die Werte der Bruchdehnung an, Die Grenzfallhöhe der Kanister in den Kältefallprüfungen war nach 21-tägigen Vorlagerung mit 9,85 m höher im Vergleich zur ermittelten Grenzfallhöhe von 9,30 m ohne Vorlagerung der Kanister mit der Säure. Mit zunehmender Vorlagerungsdauer der Kanister sank die Grenzfallhöhe wieder. Die Grenzfallhöhe der Kanister nach der sechsmonatigen Vorlagerung bei 23 °C fiel mit 8,90 m niedriger aus im Vergleich zur 21-tägigen Vorlagerung bei 40 °C. Bei der Bruchdehnung ist der umgekehrte Trend zu verzeichnen. Die Bruchdehnung war nach sechsmonatiger Vorlagerung bei 23 °C höher als nach 21-tägiger Vorlagerung bei 40 °C (siehe Tab. 26 und Abb. 35).

Tab. 26: Vergleich der Bruchdehnung mit den Grenzfallhöhen von 22 I-Kanistern aus dem Formstoff E nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

| Vorlagerungsdauer (d) | Bruchdehnung (%) | Grenzfallhöhe (m) |
|-----------------------|------------------|-------------------|
| 0 | 531,5 | 9,30 |
| 21 | 571,1 | 9,85 |
| 42 | 612,0 | 9,15 |
| 84 | 617,3 | 8,65 |
| 180 (bei 23 °C) | 615,9 | 8,90 |

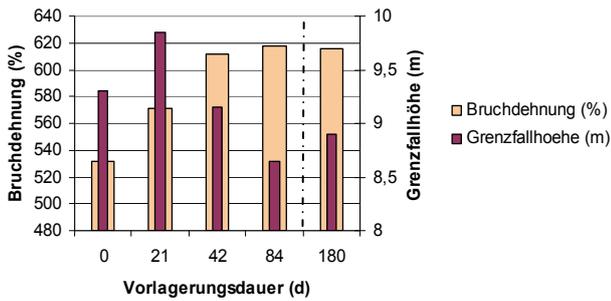


Abb. 35: Vergleich der Bruchdehnung mit den Grenzfallhöhen von 22 I-Kanistern aus dem Formstoff E nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

Bei den Kanistern aus dem Formstoff F sanken sowohl die Bruchdehnung als auch die Grenzfallhöhe bis zur 42-tägigen Vorlagerung der Kanister, beide Werte stiegen mit zunehmender Vorlagerungsdauer wieder an. Nach sechsmonatiger Vorlagerung bei 23 °C war der sogenannte Gummiballeffekt mit einer Grenzfallhöhe der Kanister über 10 m zu verzeichnen (siehe Tab. 27 und Abb. 36).

Tab. 27: Vergleich der Bruchdehnung mit den Grenzfallhöhen von 22 I-Kanistern aus dem Formstoff F nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

| Vorlagerungsdauer (d) | Bruchdehnung (%) | Grenzfallhöhe (m) |
|-----------------------|------------------|-------------------|
| 0 | 603,6 | 8,35 |
| 21 | 584,3 | 8,25 |
| 42 | 566,6 | 8,00 |
| 84 | 576,7 | 8,80 |
| 180 (bei 23 °C) | 592,7 | 10,50 |

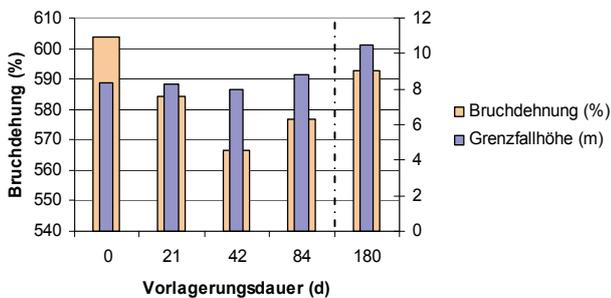


Abb. 36: Vergleich der Bruchdehnung mit den Grenzfallhöhen von 22 I-Kanistern aus dem Formstoff F nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

5.3.3 Vergleich: E-Modul - Grenzfallhöhen

20 I-Kanister

Die Steifigkeit der Kanister aus dem Formstoff C nahm, bedingt durch die Einwirkung der 55 %-igen Salpetersäure, bis zur 42-tägigen Vorlagerung zu und sank wieder mit zunehmender Vorlagerungsdauer der Kanister. Bei den Grenzfallhöhen war die gleiche Tendenz zu beobachten, jedoch mit dem Unterschied, dass sie bereits nach 21-tägiger Vorlagerung wieder abfiel (siehe Tab. 28 und Abb. 37). Die, durch die Einwirkung der Salpetersäure,

entstandenen Eigenspannungszustände könnten die Ursache für den ansteigenden E-Modul sein.

Tab. 28: Vergleich des E-Moduls mit den Grenzfallhöhen von 20 I-Kanistern aus dem Formstoff C nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

| Vorlagerungsdauer (d) | E-Modul (N/mm ²) | Grenzfallhöhe (m) |
|-----------------------|------------------------------|-------------------|
| 0 | 802 | 4,50 |
| 21 | 813 | 4,70 |
| 42 | 831 | 3,90 |
| 84 | 767 | 3,45 |
| 180 (bei 23 °C) | 829 | 2,95 |

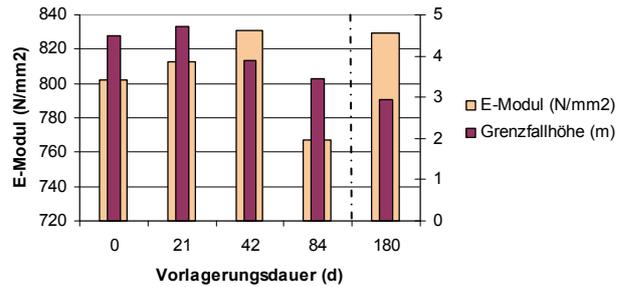


Abb. 37: Vergleich des E-Moduls mit den Grenzfallhöhen von 20 I-Kanistern aus dem Formstoff C nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

Bei den 20 I-Kanistern aus dem Formstoff F mit einer niedrigeren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau verhalten sich beide Parameter gegenläufig. Mit zunehmender Vorlagerungsdauer der Kanister stieg der E-Modul als Maß für die Steifigkeit an und die Grenzfallhöhen in den Kältefallprüfungen sanken von 4,20 m ohne Vorlagerung auf 3,15 m nach 84 Tagen Vorlagerung (siehe Tab. 29 und Abb. 38). Eine erhöhte Steifigkeit ist in den Stapeldruckprüfungen von großem Vorteil, in den Fallprüfungen jedoch nicht.

Tab. 29: Vergleich des E-Moduls mit den Grenzfallhöhen von 20 I-Kanistern aus dem Formstoff F nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

| Vorlagerungsdauer (d) | E-Modul (N/mm ²) | Grenzfallhöhe (m) |
|-----------------------|------------------------------|-------------------|
| 0 | 966 | 4,20 |
| 21 | 968 | 3,93 |
| 42 | 1024 | 3,70 |
| 84 | 1069 | 3,15 |
| 180 (bei 23 °C) | 961 | 3,55 |

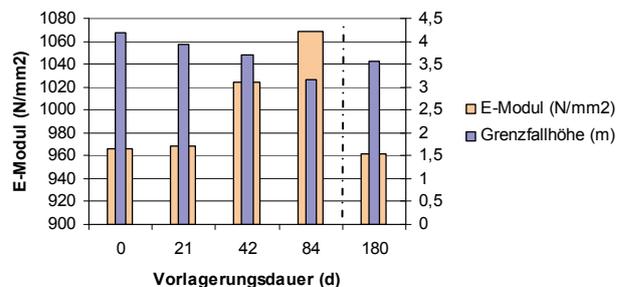


Abb. 38: Vergleich des E-Moduls mit den Grenzfallhöhen von 20 I-Kanistern aus dem Formstoff F nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

22 I-Kanister

Bei den Probekörpern von Kanistern aus dem Formstoff E wurde ein markanter Abfall des E-Moduls nach 21-tägiger Vorlagerung der Kanister in Höhe von 152 N/mm^2 gemessen. Der E-Modul sank noch geringfügig nach der 42-tägigen Vorlagerung und stieg mit zunehmender Vorlagerungsdauer wieder an. Die Grenzfallhöhen verhielten sich erwartungsgemäß gegenläufig. Ein Baumuster aus einem Formstoff mit einer hohen Steifigkeit ist anfälliger für eine Leckage in den Kältefallprüfungen. Die Steifigkeit der Probekörper war nach der sechsmonatigen Vorlagerung bei 23°C höher im Vergleich zur 21-tägigen Vorlagerung bei 40°C und dementsprechend wurde eine niedrigere Grenzfallhöhe in den Kältefallprüfungen ermittelt (siehe Tab. 30 und Abb.39).

Tab. 30: Vergleich des E-Moduls mit den Grenzfallhöhen von 22 I-Kanistern aus dem Formstoff E nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

| Vorlagerungsdauer (d) | E-Modul (N/mm^2) | Grenzfallhöhe (m) |
|-------------------------------|-----------------------------|-------------------|
| 0 | 1117 | 9,30 |
| 21 | 965 | 9,85 |
| 42 | 963 | 9,15 |
| 84 | 997 | 8,65 |
| 180 (bei 23°C) | 985 | 8,90 |

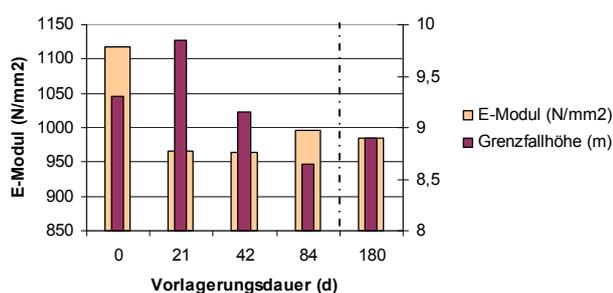


Abb. 39: Vergleich des E-Moduls mit den Grenzfallhöhen von 22 I-Kanistern aus dem Formstoff E nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

6 Zusammenfassung

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 und in der DIN EN 15507: 2009 – Verpackung – Verpackungen zur Beförderung gefährlicher Güter – Vergleichende Werkstoffprüfung von Polyethylensorten die Materialkennwerte Schmelze-Massefließrate MFR, Dichte D, Kerbschlagzähigkeit a_{cN} bei -30°C , Spannungsrissebeständigkeit FNCT (engl.: full notch creep test) und Beständigkeit gegen oxidativen Abbau Ox (bestimmt durch den prozentualen Anstieg der MFR in Salpetersäure) mit den entsprechenden Prüfmethoden ausgewählt sowie die Toleranzen definiert.

Diese Materialkennwerte stehen miteinander in einer systematischen Beziehung mit Baumusterprüfungen. So steht die mit Prüfkörpern aus gepressten Platten be-

Bei den 22 I-Kanistern aus dem Formstoff F sanken der E-Modul und somit die Steifigkeit sowie auch die Grenzfallhöhe nach der 21-tägigen Vorlagerung. Die Steifigkeit war bereits nach der 42-tägigen Vorlagerung wieder angestiegen, während die Grenzfallhöhe erst nach der 42-tägigen Vorlagerung (niedrigster Wert: 8,80 m) wieder anstieg. Es trat, wie mehrfach erläutert, der sogenannte Gummiballeffekt auf. (siehe Tab. 31 und Abb. 40).

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass der E-Modul als Kenngröße für die Steifigkeit beim Vergleich der Formstoffe zu berücksichtigen ist. Bimodale Polyethylene weisen höhere Werte für die Zähigkeit, Festigkeit und Steifigkeit auf, denn die niedermolekularen Ketten bewirken mit ihrer hohen Kristallinität eine höhere Steifigkeit des Formstoffs.

Tab. 31: Vergleich des E-Moduls mit den Grenzfallhöhen von 22 I-Kanistern aus dem Formstoff F nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

| Vorlagerungsdauer (d) | E-Modul (N/mm^2) | Grenzfallhöhe (m) |
|-------------------------------|-----------------------------|-------------------|
| 0 | 933 | 8,35 |
| 21 | 890 | 8,25 |
| 42 | 919 | 8,00 |
| 84 | 956 | 8,80 |
| 180 (bei 23°C) | 922 | 10,50 |

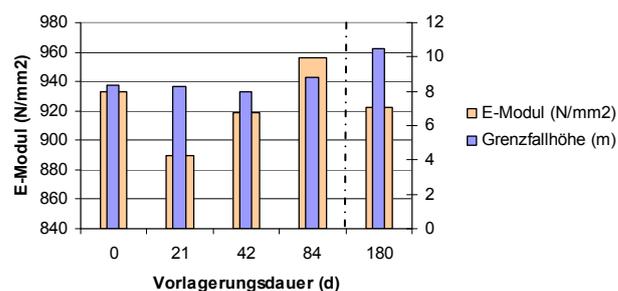


Abb. 40: Vergleich des E-Moduls mit den Grenzfallhöhen von 22 I-Kanistern aus dem Formstoff F nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure

stimmte Kerbschlagzähigkeit a_{cN} bei -30°C der Polyethylenformstoffe in direktem Zusammenhang mit den Fallprüfungen 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 die Grenzfallhöhen der Baumuster steigen.

Die Beständigkeit gegen oxidativen Abbau steht in direktem Zusammenhang mit den Fallprüfungen bei -18°C nach 21-tägiger Vorlagerung mit der Standardflüssigkeit 55 %-ige Salpetersäure bei 40°C . Je höher die Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (je niedriger der Ox-Wert) ist, umso höher müssten die in den Fallprüfungen ermittelten Grenzfallhöhen sein.

Aufgrund der in der Dissertation von Margit Weltschew: Vergleich der Materialkennwerte von Formstoffen aus

Polyethylen hoher Dichte mit dem Baumsterverhalten von Gefahrgutverpackungen gewonnenen Erkenntnis, dass bei einigen Baumstern nach der 21-tägigen Vorlagerung die Grenzfallhöhe ansteigt, war es erforderlich, die Abhängigkeit der Grenzfallhöhen in den Fallprüfungen bei -18 °C, der MFR sowie der Zugeigenschaften Zugfestigkeit, Bruchdehnung und E-Modul von der Dauer der Vorlagerung mit 55 %-iger Salpetersäure bei 40 °C in Verbindung mit der sechsmonatigen Vorlagerung bei 23 °C zu untersuchen.

Für die Bestimmung der Materialkennwerte Schmelzmasseflussrate, Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C, Zugfestigkeit, Bruchdehnung und E-Modul sowie für die vergleichenden Baumsternprüfungen in Form der Fallprüfungen bei -18 °C von Verpackungen zur Ermittlung der Grenzfallhöhen nach unterschiedlichen Vorlagerungszeiten mit 55 %-iger Salpetersäure bei 40 °C und 23 °C wurden drei Formstoffe verschiedener Hersteller ausgewählt, die ein unterschiedliches Leistungsspektrum besitzen.

Die Verpackungsbaumstern wurden mit 55 %-iger Salpetersäure 21 Tage, 42 Tage und 84 Tage bei 40 °C sowie 6 Monate bei 23 °C vorgelagert.

Der Einfluss der Vorlagerungszeit mit der 55 %-igen Salpetersäure auf die Formstoffe wurde durch:

- a) die Bestimmung der praxisnahen Beständigkeit gegen oxidativen Abbau, berechnet aus dem Anstieg der MFR von Proben aus der Kanisterwand nach 21-tägiger, 42-tägiger und 84-tägiger Vorlagerung mit 55 %-iger Salpetersäure bei 40 °C sowie nach sechsmonatiger Vorlagerung bei 23 °C im Vergleich zur MFR ohne Vorlagerung, und
- b) die Bestimmung der Änderung der Zugfestigkeit σ_M , der Bruchdehnung ϵ_{Bruch} und des E-Moduls E von Proben aus der Kanisterwand nach 21-tägiger, 42-tägiger und 84-tägiger Vorlagerung mit 55 %-iger Salpetersäure bei 40 °C sowie nach sechsmonatiger Vorlagerung bei 23 °C im Vergleich zu Proben ohne Vorlagerung

untersucht:

Die Werte der Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C stehen bei den beiden Baumstern nicht im Zusammenhang mit den in den Kältefallprüfungen ermittelten Grenzfallhöhen. Die Grenzfallhöhen ohne Vorlagerung sind bei den Kanistern aus den Formstoffen mit niedrigerer Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C höher im Vergleich zum Formstoff mit höherer Kerbschlagzähigkeit. Der oxidativ schädigende Einfluss der Salpetersäure wirkt sich in höherem Maße bei dem Formstoff mit der niedrigeren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau in einer stärkeren Reduzierung der Grenzfallhöhen mit zunehmender Vorlagerungsdauer aus.

Bei beiden Baumstern bewirkte die 21-tägige Vorlagerung mit 55 %-iger Salpetersäure bei 40 °C bei den Formstoffen mit höherer Beständigkeit gegen oxidativen Abbau eine Erhöhung der Grenzfallhöhe der Kanister in den Kältefallprüfungen. Mit Erhöhung der Vorlagerungszeit der Kanister auf 42 und 84 Tage werden auch die Grenzfallhöhen der Kanister aus diesen Formstoffen aufgrund der mit dem längeren Zeitraum der Einwirkung verbundenen stärkeren oxidativen Schädigung durch die Salpetersäure reduziert. Die Grenzfallhöhe der Kanister aus dem Formstoff mit der niedrigeren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau wird dagegen durch die 21-tägige

Vorlagerung erniedrigt und steigt anschließend wieder an. Der Formstoff wird elastisch durch die längere Salpetersäureeinwirkung.

Die in der Dissertation von Margit Weltschew gewonnenen Erkenntnisse wurden bestätigt, dass erst die 42-tägige Vorlagerung der Kanister mit 55 %-iger Salpetersäure zu einer signifikanten Reduzierung der Grenzfallhöhen führt. Diese in der BAM-GGR 003 geforderte selektive Baumsternprüfung 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.

Gemäß DIN EN ISO 16101 ist die oxidativ schädigende Wirkung der 55 %-igen Salpetersäure über einen Zeitraum von 21 Tagen bei 40 °C mit der oxidativ schädigenden Wirkung der 55 %-igen Salpetersäure innerhalb von 180 Tagen (6 Monaten) bei 23 °C zu vergleichen. Der Vergleich der Grenzfallhöhen der Kanister nach 21-tägiger Vorlagerung bei 40 °C und der sechsmonatigen Vorlagerung bei 23 °C zeigte, dass die oxidative Schädigung der Polyethylenformstoffe nach sechs Monaten Vorlagerung bei 23 °C stärker im Vergleich zur 21-tägigen Vorlagerung mit der 55 %-igen Salpetersäure bei 40 °C ist. Die Messergebnisse zeigten aber deutlich, dass die sechsmonatige Vorlagerung der Kanister bei 23 °C einen höheren Anstieg der MFR und somit eine stärkere oxidative Schädigung sowie niedrigere Grenzfallhöhen wie bei der 21-tägigen Vorlagerung der Kanister bei 40 °C mit der Standardflüssigkeit 55 %-ige Salpetersäure bewirkten.

Als Folge der Diffusion von Salpetersäure in die Polyethylenformstoffe und ihrer Reaktion mit dem Polymeren verändern sich die mechanischen Eigenschaften.

Die prozentualen Werte der Abnahme bzw. Zunahme der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung von Probekörpern aus der Seitenwand der Baumstern nach 21-tägiger, 42-tägiger, und 84-tägiger Vorlagerung bei 40 °C bzw. nach sechsmonatiger Vorlagerung bei 23 °C stehen nur teilweise mit den Grenzfallhöhen der Fallprüfungen bei -18 °C im Zusammenhang. Bemerkenswert ist, dass beim Vergleich der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung des Formstoffes mit einer hohen Beständigkeit gegen oxidativen Abbau mit den Grenzfallhöhen der Kanister aus diesem Formstoff Zugfestigkeit und Bruchdehnung mit zunehmender Vorlagerungsdauer ansteigen, aber die Grenzfallhöhe nur bis 21-tägigen Vorlagerung ansteigt und anschließend mit zunehmender Vorlagerungsdauer abfällt. Die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung der Probekörper aus dem Formstoff mit der geringeren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau sinken mit steigender Vorlagerungsdauer der Kanister mit der Säure. Dergleichen werden auch sich vermindern Grenzfallhöhen mit steigender Vorlagerungsdauer ermittelt.

Der E-Modul als Materialparameter für die Steifigkeit der Formstoffe sollte mit in den Formstoffvergleich in der BAM-GGR 003 und in der DIN EN 15507 einbezogen werden. Der Vergleich der Werte des E-Moduls mit den Grenzfallhöhen zeigte, dass bei den Kanistern aus dem Formstoff mit der niedrigeren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau sich E-Modul und Grenzfallhöhe gegenläufig verhalten. Mit zunehmender Vorlagerungsdauer der Ka-

nister steigt der E-Modul als Maß für die Steifigkeit an und die Grenzfallhöhen in den Kältefallprüfungen. Eine erhöhte Steifigkeit ist in den Stapeldruckprüfungen von großem Vorteil, in den Fallprüfungen jedoch nicht. Die, durch die Einwirkung der Salpetersäure, entstandenen Eigenspannungszustände können die Ursache für den ansteigenden E-Modul der Probekörper aus den Formstoffen sein.

Bei den Probekörpern von Kanistern aus dem Formstoff mit der höheren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau wurde ein markanter Abfall des E-Moduls nach 21-tägiger Vorlagerung der Kanister gemessen. Der E-Modul sinkt noch geringfügig nach der 42-tägigen Vorlagerung und steigt mit zunehmender Vorlagerungsdauer dagegen wieder an. Die Grenzfallhöhen verhalten sich erwartungsgemäß gegenläufig. Ein Baumuster aus einem Formstoff mit einer hohen Steifigkeit ist anfälliger für eine Leckage in den Kältefallprüfungen. Die Steifig-

keit ist nach der sechsmonatigen Vorlagerung bei 23 °C höher im Vergleich zur 21-tägigen Vorlagerung bei 40 °C. und dementsprechend wird eine niedrigere Grenzfallhöhe in den Kältefallprüfungen ermittelt.

Die mit diesen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse sollten nicht nur bei der Revision der Normen DIN EN ISO 16101: 2004 - Verpackung – Verpackungen zur Beförderung gefährlicher Güter - Verträglichkeitsprüfung und DIN EN ISO 16104: 2003 - Verpackung – Verpackungen zur Beförderung gefährlicher Güter – Prüfverfahren berücksichtigt werden, sondern vor allem in Neufassung der BAM-GGR 003 bzw. in eine Revision der DIN EN 15507: 2009 - Verpackung – Verpackungen zur Beförderung gefährlicher Güter – Vergleichende Werkstoffprüfung von Polyethylensorten einfließen.

7 Literaturverzeichnis

- [1] DIN EN 15507: 2009 - Verpackung – Verpackungen zur Beförderung gefährlicher Güter – Vergleichende Werkstoffprüfung von Polyethylensorten
- {2] Weltschew, M.: Vergleich der Materialkennwerte aus Polyethylen hoher Dichte mit dem Baumsterverhalten von Gefahrgutverpackungen, Dissertation, Berlin, September 2009
- [3] DIN EN ISO 16101: 2004 - Verpackung – Verpackungen zur Beförderung gefährlicher Güter - Verträglichkeitsprüfung
- [4] DIN EN ISO 16104: 2003 - Verpackung – Verpackungen zur Beförderung gefährlicher Güter – Prüfverfahren
- [5] DIN EN ISO 1133: 2005 – Kunststoffe – Bestimmung der Schmelze-Massefließrate (MFR) und der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) von Thermoplasten
- [6] Grellmann, W. und S. Seidler: Kunststoffprüfung. Carl Hanser Verlag München, Wien 2005
- [7] DIN EN ISO 179–1: 2006 – Kunststoffe - Bestimmung der Charpy-Schlageigenschaften - Teil 1: Nicht instrumentierte Schlagzähigkeitsprüfung (ISO 179-1:2000 Amd. 1: 2005)
- [8] DIN EN ISO 527: 1996 - Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften Teil 1: Allgemeine Grundsätze, Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen
- [9] Paulsen, K.-Th.: Einfluss der Vorlagerung mit Standardflüssigkeiten auf Gefahrgutverpackungen aus HDPE. Masterarbeit im Masterstudiengang Verpackungstechnik der Beuth-Hochschule für Technik Berlin, Juli 2010
- [10] Hinrichsen, J.: Morphologie und Bruchverhalten medienbeaufschlagter Überlappschweißnähte aus Polyethylen hoher Dichte. Dissertaion im Fachbereich Bauingenieurwesen der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2003.

Danksagung

An dieser Stelle möchten sich die Autoren bei Herrn Schubbach und Herrn Schieck von der Fa. Mauser GmbH sowie bei Herrn Bisson von der Fa. Basell für die Bereitstellung der Prüfmuster bedanken. Bei Frau Kneipp aus der Fachgruppe VI.3 der BAM bedanken wir uns für das Ausstanzen der Probekörper für die Bestimmung der Zugeigenschaften. Die Autoren danken auch den Kollegen Herrn Jochems, Herrn Werner und Herrn Heming für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Fallversuche.