

INFRAROTMIKROSKOPISCHE ANALYSE DER ALTERUNG VON PE-HALBZEUGEN ZUR OPTIMIERUNG DER SCHWEISS- NAHTVORBEREITUNG

Projektleiter

Dr. Robert Brüll (DKI),
gemeinsam mit
Dr. Benjamin Baudrit, Süddeutsches
Kunststoff-Zentrum, Würzburg

Ansprechpartner

Dr. Robert Brüll
Tel.: 06151-162305
rbruell@dki.tu-darmstadt.de

Dr. Benjamin Baudrit
Tel.: 0931-4104-180
b.baudrit@skz.de

Projekt-Nr.

IGF-Vorhaben 15844 N (DKI 8226)

Laufzeit

01.12.2008 bis 30.11.2010

Thema

Methodische Weiterentwicklung der
bildgebenden Analyse der Alterung
von Rohrwerkstoffen bei der Bewit-
terung

Erfahrungsgemäß sind Schweißverbindungen häufig ein Ausgangspunkt für Schadensfälle von Rohrsystemen. Ein wesentlicher Grund für diese Tatsache ist, dass der Einfluss der mechanischen Vorbereitung der Oberfläche der zu verbindenden Rohrenden auf die Qualität der Schweißnaht bisher kaum untersucht ist.

Die Entfernung der Alterungsschicht von Polyolefinrohren vor dem Heizwendel- und Heizelementmuffenschweißen ist ein wesentlicher Bestandteil der Schweißnahtvorbereitung, da diese Alterungsschicht (in der Praxis auch „Oxidschicht“ genannt) eine Sperrschicht darstellt, die die Schweißnahtfestigkeit erheblich reduziert [1,2]. Die Vorgaben sind in den Richtlinien des *Deutschen Verbandes für Schweißen und verwandte Verfahren (DVS)* in DVS 2207-1 [3] und -11 [4] bzw. im Bereich der Ausbildung in DVS 2212-4 [5] und in den Richtlinien der *Deutschen Vereinigung des Gas- und Wasserfaches (DVGW)* in DVGW GW 330 [6] festgelegt. Die Entfernung der Oxidschicht geschieht z. B. mit Schabern oder Rotationschälgeräten, welche die Rohrendoberflächen spanabhebend bearbeiten [7].

Zum Schutz gegen oxidativen Abbau werden Polyolefinrohre mit Antioxidantien ausgerüstet. Diese stabilisieren das Polymer während der Verarbeitung (Verarbeitungsstabilisatoren) und des bestimmungsgemäßen Gebrauchs (Langzeitstabilisatoren). Halbzeuge werden vor dem Schweißvorgang in der Regel im Freien gelagert, wo sie Luftsauerstoff, Feuchtigkeit, Wärme und UV-Strahlung ausgesetzt sind. Dabei werden die Stabilisatoren zum einen durch Einfluss von Feuchtigkeit und Wärme herausgelöst und zum anderen chemisch durch Oxidation und Einwirkung von UV-Strahlung verbraucht. Als Folge bildet sich ein Gradient der Additivkonzentration aus, dessen Steilheit bei vorgegebenem Antioxidant und Polymer vom Belastungskollektiv abhängt. Ein besonderes Problem stellt hierbei Sonnenlicht dar, da Polyolefine

für Rohranwendungen in der Regel nicht gegen UV-Strahlung stabilisiert sind. Nachdem die Konzentration der stabilisierenden Additive eine kritische Konzentration unterschritten hat, wird das Polymer oxidativ angegriffen und die Polymerketten werden abgebaut. Durch die thermische Belastung beim Schweißen in Gegenwart von Sauerstoff wird das bereits vorgeschädigte und an Additiven abgereicherte Polymer dann weiter oxidiert und so in die Schweißnaht inkorporiert. Der Einschluss des an Additiven abgereicherten, partiell degradierten und anoxidierten Polymers kann Auswirkungen sowohl auf die mechanische Stabilität als auch auf das Langzeitverhalten der Schweißnaht haben. Die Vorgaben der DVS 2207-1 und -11 berücksichtigen jedoch in keiner Weise die Lagerung der Rohre vor dem Schweißprozess und die daraus resultierende Schädigung der Oberfläche, sondern richten sich nur nach der Spaltbildung zwischen dem Rohr und der Muffe. Daher gibt es bisher auch Unsicherheit hinsichtlich der Tiefe der Materialabtragung bei der Schweißvorbereitung.

Ziel und Lösungsweg

Ziel dieses Projektes war es daher, analytische Techniken zu entwickeln, die es ermöglichen, die der Alterung von PE-Rohren zugrunde liegenden Elementarprozesse ortsaufgelöst zu verfolgen. Im Rahmen des IGF-FV-Nr. N 03043/05 wurde die FTIR-Mikroskopie erfolgreich eingesetzt, um die Elementarvorgänge bei der Alterung von PP-Rohren zu untersuchen [8, 9, 10]. Konkret konnte die Extraktion des phenolischen Langzeitstabilisators Irganox 1010 aus der Wandung

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

von PP-Rohren verfolgt werden. Mit Hilfe der gewonnenen Daten gelang es, den Einfluss von Innendruck des Mediums, Temperatur, Extrusionsgeschwindigkeit und Art des Compounds auf die Kinetik der Additivextraktion zu verfolgen. So konnten erstmals temperatur- und druck-abhängige Diffusionskoeffizienten für Irganox 1010 in PP-R-Rohren bestimmt werden.

Experimentelles

Rohre aus Polyethylen (PE 100) mit unterschiedlichen Rezepturen wurden von klein- und mittelständischen Herstellern beschafft. Diese enthielten als Antioxidant den in der Praxis weit verbreiteten phenolischen Stabilisator Irganox 1010. Nach einer Güteprüfung der Rohre zur Sicherstellung der normgerechten Herstellung wurden die Rohre unterschiedlichen Bewitterungsszenarien unterworfen. Für die IR-mikroskopischen Untersuchungen wurde ein kommerzielles FTIR-Mikroskop *Continuum* von *Thermo Fisher Scientific* verwendet. Die quantitative IR-Mikroskopie erforderte die Optimierung von Probenpräparation und Probenhalterung sowie der Messparameter. Die Konzentration des Langzeitstabilisators Irganox 1010 wurde anhand der Carbonylbande mit Maximum bei 1737 cm^{-1} bestimmt. Die Bewitterungsversuche zur Simulation der Alterung, die Schweißversuche und die Güteüberprüfung der Schweißnähte wurden am *SKZ* durchgeführt.

Ergebnisse

Rohre aus Polyethylen (PE 100) wurden unterschiedlichen natürlichen Klimabedingungen ausgesetzt und die Konzentration des Irganox 1010 in der äußeren Rohrwandung mittels Infrarotmikroskopie bestimmt. *Abb. 1* zeigt den Verlauf der Konzentration von Irganox 1010 in der äußeren Rohrwandung auf der der Strahlung zu- und abgewandten Seite. Die Intensität der für das Irganox 1010 charakteristischen Bande bei 1737 cm^{-1} wurde über eine Kalibration mittels Standards in einen Gehalt (in Gew. %) umgerechnet.

Schattenseite

Als Folge der Bewitterung tritt ein Verlust von Irganox 1010 an der Rohroberfläche ein. Nach dem Verlust des Langzeitstabilisators ist das Polymer ungeschützt und es können Abbaureaktionen auftreten. Durch Eliminierungsreaktionen werden Doppelbindungen gebildet, die anschließend in Sekundärreaktionen weiter reagieren. *Abb. 2* zeigt den Intensitätsverlauf der für *trans*-Vinylen-Doppelbindungen charakteristischen Schwingungsbande bei 966 cm^{-1} über die Rohrwandung.

Um zu untersuchen, welchen Einfluss die Strahlung in den Bewitterungsexperimenten hat, wurde ein Muster ausgewählt und UV-Bestrahlung unterworfen. *Abb. 3* zeigt den Konzentrationsverlauf des Irganox 1010 an der äußeren Rohroberfläche nach unterschiedlichen Bestrahlungsdosen.

Die IR-mikroskopische Untersuchung zeigt, dass die Bestrahlung eine wesentliche Ursache für den Verlust des Irganox 1010 darstellt.

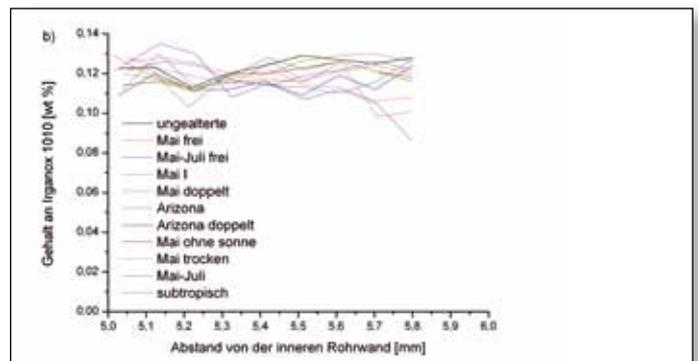
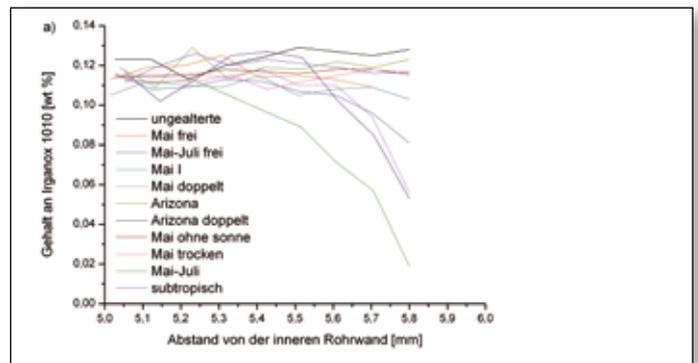


Abb. 1: Verlauf der Konzentration von Irganox 1010 an der äußeren Wandung von PE-Rohren nach unterschiedlichen Bewitterungsszenarien auf der a) Sonnen- und b) Schattenseite

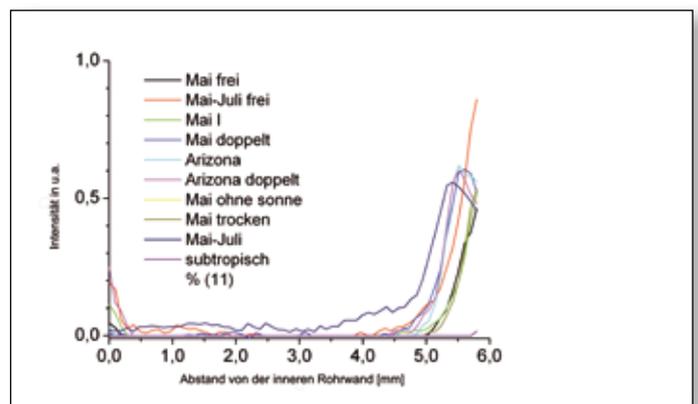
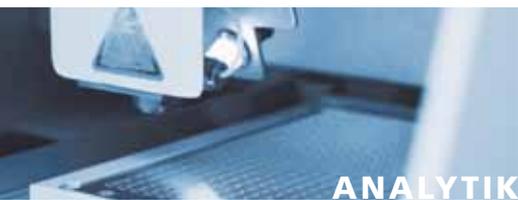


Abb. 2: Intensitätsverlauf der für Doppelbindungen charakteristischen Schwingungsbande über die Rohrwandung auf der der Strahlung ausgesetzten Seite



Trägt man die Konzentration des in der Rohrwandung vorhandenen Irganox 1010 als Funktion der Bestrahlungsdosis auf, ergibt sich ein linearer Zusammenhang (Abb. 4).

Um diese Ergebnisse zu bestätigen wurden Extraktionsexperimente durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass der Stabilisator in einer 200 µm dicken Schicht nach drei Monaten künstlicher Bewitterung fast vollständig verschwunden ist. In den Extraktionen wurde auch der Triester des Irganox 1010 als Abbauprodukt in beträchtlichen Konzentrationen identifiziert (Abb. 5). Als Ursache für den Verlust des Langzeitstabilisators ist eine photochemische Zersetzung anzunehmen.

Zum Vergleich wurde ein Rohrmuster, das zusätzlich zum Irganox 1010 mit einem Lichtschutzstabilisator (Tinuvin 327) und einem UV-Absorber (Tinuvin 770) ausgerüstet ist, der künstlichen Bewitterung ausgesetzt. Die Ergebnisse zeigten jedoch keine messbaren Auswirkungen auf den Verlust des Irganox 1010. Auch das Zucompoundieren von Ruß führt aufgrund der UV-absorbierenden Wirkung zu keiner deutlichen Verlangsamung des Stabilisatorverlustes. Die Molekulargewichtsverteilung des PE in der äußeren 200 µm dicken Schicht wurde mittels Gelpermationschromatographie ermittelt. Die Untersuchungen zeigten, dass in keinem der untersuchten Rohre ein Abbau der Molekulargewichtsverteilung eingetreten war. Auch konnten mittels IR-Mikroskopie keine carbonylhaltigen Abbauprodukte des Polyethylens in der Wandung identifiziert werden, die im Infrarotspektrum über die Bande bei 1709 cm⁻¹ bestimmt werden.

Um den Einfluss von Feuchtigkeit auf den Stabilisatorverlust zu quantifizieren wurden Extraktionsexperimente durchgeführt. Dazu wurde das Rohr bei 110 °C in einem Autoklaven mit heißem Wasser behandelt. Abb. 6 zeigt den Konzentrationsverlauf des Irganox 1010 über die Rohrwandung.

Um den Einfluss der Bewitterung auf die Schweißnahtqualität zu untersuchen, wurden die bewitterten und gemäß DVS 2207-1 und -11 zur Schweißung vorbereiteten Rohre Schweißversuchen unterworfen. In Schälversuchen wurde anschließend die Güte der Schweißung ermittelt. Dabei wurde festgestellt, dass die Bewitterung der Rohre keinen Einfluss auf den ermittelten Schweißfaktor zeigte. Dieses Ergebnis ist nach den IR-mikroskopischen Untersuchungen so zu erklären, dass aufgrund der Bewitterung lediglich ein Verlust des Langzeitstabilisators eintritt. Das Polyethylen selbst wird dagegen nicht zersetzt.

Zusammenfassung

In diesem Projekt gelang es den Verlust des phenolischen Langzeitstabilisators Irganox 1010 als Folge von Bewitterung aus der Wandung von Polyethylenrohren mit der IR-Mikroskopie zu verfolgen. Es konnte gezeigt werden, dass UV-Strahlung zu einem Verlust von Irganox 1010 führt. Ursache dafür ist ein photochemischer Abbau, der auch durch Zucompoundieren von Ruß oder Lichtschutzstabilisatoren nicht signifikant verlangsamt werden kann. Die Verlustrate korreliert linear mit der Strahlendosis.

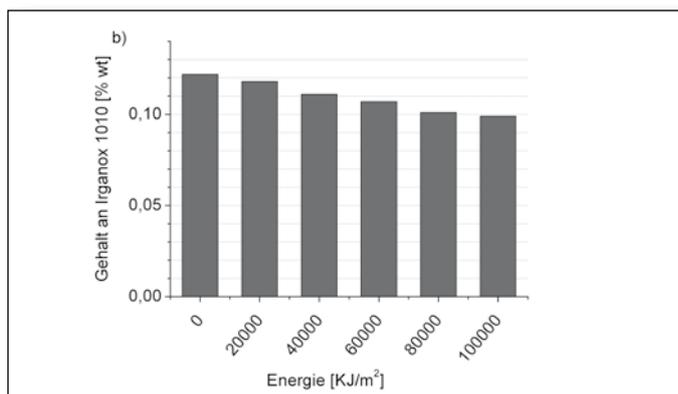
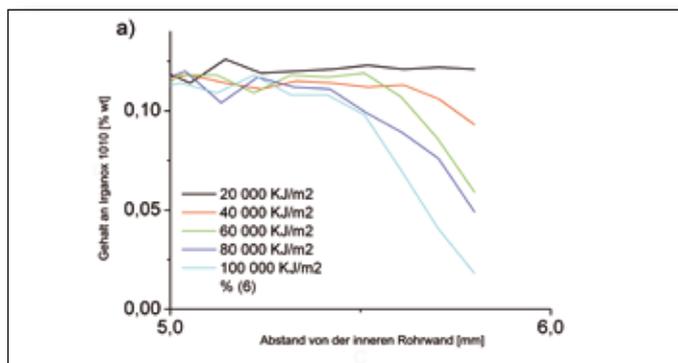


Abb. 3: a) Verlauf der Konzentration von Irganox 1010 an der äußeren Rohrwandung und b) über die Rohrwandung gemittelter Gehalt von Irganox 1010 nach unterschiedlichen Strahlendosen

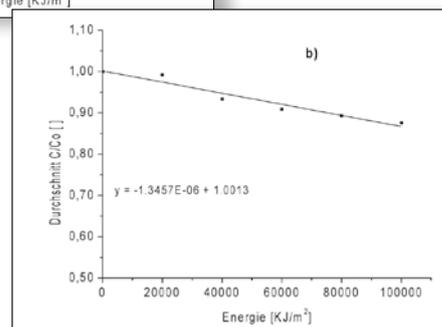
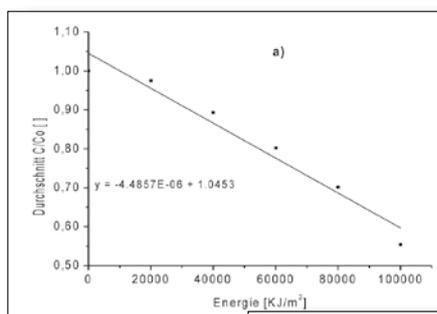


Abb. 4: Zusammenhang zwischen der Konzentration von Irganox 1010 in der Rohrwandung und der Bestrahlungsdosis auf der a) Sonnen- und b) Schattenseite

Die neuen Erkenntnisse hinsichtlich des Bewitterungseinflusses können zu neuen Konzepten hinsichtlich einer noch besseren Aus-rüstung der Polymere für ihren dauerhaften Einsatz führen. Die Ergebnisse können auch dazu beitragen, aufgetretene Schadens-fälle besser aufzuklären.

Das IGF-Vorhaben 15844 N der Fördergemeinschaft für das Süd-deutsche Kunststoff-Zentrum e.V., Frankfurter Straße 15 - 17, 97082 Würzburg zum Thema „Infrarotmikroskopische Ana-lyse der PE-Alterung von PE-Halbzeugen zur Optimierung der Schweißnahtvorbereitung“ wurde über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Für diese Förderung sei dem BMWi gedankt.

Auch für die Unterstützung der Forschungsgesellschaft Kunst-stoffe e.V. sei gedankt.

Weiterhin danken wir den im projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Unternehmen für ihre fachliche Unterstützung.

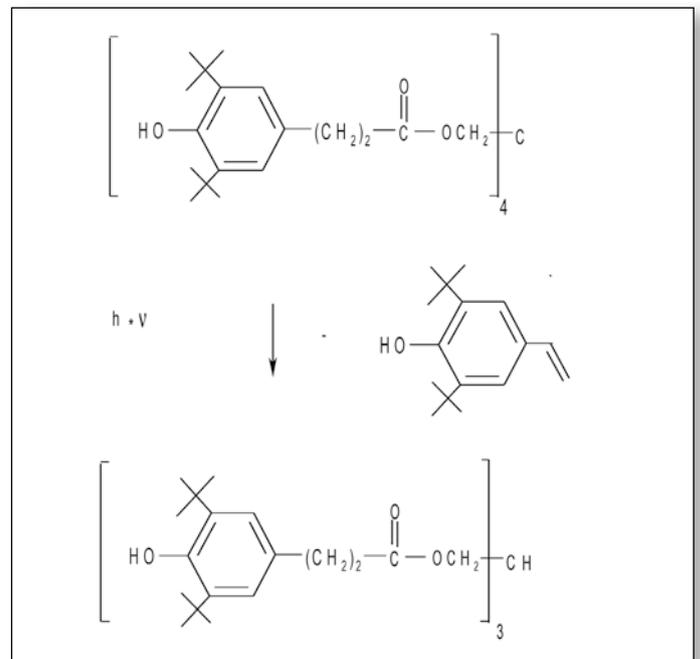


Abb. 5: Photochemischer Abbau von Irganox 1010

Literatur

- [1] C. Bonten, C. Tuechert: „Testing of Weld Joints“ in Plastics and Composites Welding Handbook, München: Hanser, 2003
- [2] F. Keller: „Welding of polyethylene: Quality aspects of weld preparation“, 3R International, Vol. 40, no. 4, 2001
- [3] Richtlinie 2207-1 des DVS: „Schweißen von thermoplastischen Kunststoffen, Heizelementstumpfschweißen von Rohren, Rohrleitungsteilen aus PE-HD“, Düsseldorf: DVS-Verlag, 2005
- [4] Richtlinie 2207-11 des DVS: „Schweißen von thermoplastischen Kunststoffen, Heizelementschweißen von Rohren, Rohrleitungsteilen und Tafeln aus PP“, Düsseldorf: DVS-Verlag, 1999
- [5] Richtlinie 2212-4 des DVS: „Prüfung von Kunststoffschweißern; Schweißen von PE-Mantelrohren – Rohre und Rohrleitungsteile –“, Düsseldorf: DVS-Verlag, 2004
- [6] Regelwerk GW 330 des DVGW: „Schweißen von Rohren und Rohrleitungsteilen aus Polyethylen (PE 80, PE 100 und PE-Xa) für Gas- und Wasserleitungen - Lehr- und Prüfplan“, 2005
- [7] F. Keller: „Fusion of Polyethylene: Quality Aspects regarding Fusion Joint Preparation“, Mitteilung der Georg Fisher Wavin PLC, 2005
- [8] R. Brüll, G. Geertz, H. Kothe, T. Macko, M. Rudschuck: „Analysis of the Influence of Processing Conditions on the Supramolecular Structure and Antioxidant Distribution in PP-pipes using Infrared Microscopy“, Macromolecular Materials and Engineering, accepted for publication, 2008
- [9] G. Geertz, R. Brüll, J. Wieser, R. Maria, M. Wenzel, K. Engelsing, J. Wüst, M. Bastian, M. Rudschuck, Stabiliser diffusion in long-term pressure tested PP-pipes analysed by IR microscopy Polymer Degradation and Stability 2009, 94(7), 1092-1102
- [10] M. Wenzel, R. Brüll, G. Geertz, K. Engelsing, J. Wüst, M. Bastian, 3R International, 46 (12), 2007

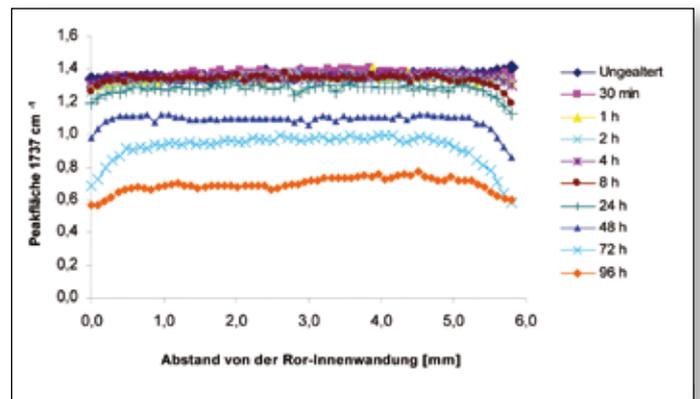


Abb. 6: Konzentrationsprofil von Irganox 1010 in der Rohrwandung nach unterschiedlichen Extraktionsdauern