

# Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

Nr. 1, Technische Universität Darmstadt, Zentrum für Konstruktionswerkstoffe  
(Staatliche Materialprüfungsanstalt Darmstadt / Fachgebiet und Institut für Werkstoffkunde)

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur  
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie  
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **15 806 N**

***Einfluss innerer Spannungen auf die Lebensdauervorhersage für Kunststoffrohre***

(Bewilligungszeitraum: 01.11.2008 - 31.10.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

Korrosionsschutz; Gesellschaft für Korrosionsschutz e. V. (GfKORR)

Darmstadt, 31.01.2013

Ort, Datum

Dipl.-Ing. Alexander Bockenheimer

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)  
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

# Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

Nr. 2, Deutsches Kunststoff-Institut (bis 30.6. 2012)

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur  
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie  
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **15 806 N**

***Einfluss innerer Spannungen auf die Lebensdauervorhersage für Kunststoffrohre***

(Bewilligungszeitraum: 01.11.2008 - 31.10.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

Korrosionsschutz; Gesellschaft für Korrosionsschutz e. V. (GfKORR)

Darmstadt, 31.01.2013

Ort, Datum

Dr. Robert Brüll

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)  
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

# Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

Nr. 3, Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF

(seit 1.7. 2012)

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur  
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie  
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **15 806 N**

***Einfluss innerer Spannungen auf die Lebensdauervorhersage für Kunststoffrohre***

(Bewilligungszeitraum: 01.11.2008 - 31.10.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

Korrosionsschutz; Gesellschaft für Korrosionsschutz e. V. (GfKORR)

Darmstadt, 31.01.2013

Ort, Datum

Dr. Robert Brüll

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)  
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

## Danksagung und Förderhinweis

Das IGF-FV Nr. 15 806 N der Forschungsvereinigung Gesellschaft für Korrosionsschutz e. V. (GfKORR) wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) für die Bereitstellung der finanziellen Projektmittel. Des Weiteren bedanken wir uns bei der AiF Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V., der GfKORR Gesellschaft für Korrosionsschutz e.V. und der DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V. für die Förderung und Unterstützung des Forschungsvorhabens.

Den von den Unternehmen AGRU Kunststofftechnik GmbH, Basell Polyolefine GmbH, Borealis Polyolefine GmbH, Dipl.-Ing. Heiner Brömstrup Internationale Ingenieurberatung GmbH, EMPUR Produktions GmbH, FRANK GmbH, Georg Fischer DEKA GmbH, GKS GmbH & Co. KG, Herbert Haustechnik GmbH, HESSEL Ingenieurtechnik GmbH, SABIC Europe, Salzgitter Mannesmann Line Pipe GmbH, SIMONA AG, TÜV SÜD Chemie Service GmbH und Zweckverband für Wasserversorgung Germersheimer Südgruppe Kö.d.ö.R in den projektbegleitenden Ausschuss entsandten Mitarbeitern danken wir für die Begleitung des Forschungsvorhabens und die zahlreichen hilfreichen Hinweise.

In diesem Zusammenhang geht unser besonderer Dank an Dr. Heinz Vogt und Dr. Stephan Schüßler für ihr besonderes Engagement als Vorsitzender und stellvertretender Vorsitzender des projektbegleitenden Ausschusses.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

## Zusammenfassung

Ausschlaggebend für die anwendungstechnische Bedeutung von Kunststoffrohren ist unter anderem ihre auf Basis internationaler Normen nachgewiesene hohe Lebensdauer. Die Lebensdaueranalyse erfolgt notwendigerweise auf Grundlage einer akzelerierten Prüfung mit einer anschließenden Extrapolation des Materialverhaltens, wie sie in DIN EN ISO 9080 in Verbindung mit DIN EN ISO 1167 beschrieben wird. Die grundsätzliche Eignung des Verfahrens ist durch langjährige Prüf- und Praxiserfahrungen von nunmehr fast 60 Jahren belegt. Die Herstellung von Kunststoffrohren erfolgt in der Regel durch Extrusion, welche eine Orientierung der Polymerketten, eine unterschiedliche Verteilung des Kristallinitätsgrades über der Rohrwand und eine unterschiedliche Volumenkontraktion mit sich bringt. Die daraus resultierenden Eigenspannungen überlagern sich im Betriebsfall mit den Spannungen infolge Innendruck. Die Auswirkungen von herstellungsbedingten Eigenspannungen und deren späterer Relaxation auf die Lebensdaueranalyse von Kunststoffrohren sind bisher nicht systematisch untersucht worden. Vor diesem Hintergrund stellt sich die Frage, ob und in welcher Form das Eigenspannungsniveau der in den Zeitstand-Innendruckversuchen gemäß DIN EN ISO 1167 im Rahmen der Lebensdaueranalyse gemäß DIN EN ISO 9080 verwendeten Probekörper Einfluss auf die ermittelten Ergebnisse ausübt.

Zur Klärung dieser Fragestellung wurde im Rahmen des Forschungsvorhabens ein umfangreiches Programm von über 650 Zeitstand-Innendruckversuchen bei jeweils vier unterschiedlichen Prüftemperaturen und unter Berücksichtigung von Standzeiten bis zu 10 000 h durchgeführt. Untersuchungsgegenstand waren Kunststoffrohre aus drei unterschiedlichen Werkstoffen (Polyethylen und zwei verschiedene Typen Polypropylen), mit zwei unterschiedlichen Abmessungen (63 mm und 110 mm) und zwei unterschiedlichen Eigenspannungsniveaus (normal und hoch). Die Prüfergebnisse aus den Zeitstand-Innendruckversuchen bei verschiedenen Temperaturen über das gesamte Standzeitspektrum bildeten die Grundlage für die Durchführung von Lebensdaueranalysen entsprechend der Standardextrapolationsmethode je Werkstoff und Eigenspannungsniveau. Dabei wurden sowohl die vorhergesagte mittlere Zeitstand-Innendruckfestigkeit  $\sigma_{LTHS}(20\text{ °C}; 50\text{ a})$  als auch die untere Vertrauensgrenze für die vorhergesagte Zeitstand-Innendruckfestigkeit  $\sigma_{LPL}(20\text{ °C}; 50\text{ a}; 97,5)$  für eine Extrapolationstemperatur  $T_e$  von 20 °C und eine Extrapolationszeit  $t_e$  von 50 a ermittelt. Für keinen der Werkstoffe lassen sich signifikante Unterschiede in Abhängigkeit vom Eigenspannungsniveau feststellen. Ganz im Gegenteil liegen die Unterschiede von weniger als 0,2 MPa im Bereich der Toleranz der Druckaufgabe während der Zeitstand-Innendruckversuche.

Begleitend dazu werden die Eigenspannungen der verwendeten Probekörper mittels der Methoden nach Janson und Kleindienst ermittelt. Dabei konnten die unterschiedlichen Eigenspannungsniveaus mit beiden Methoden reproduzierbar qualitativ nachgewiesen werden. Für die Probekörper aus Polypropylen wurde ein deutlicher Unterschied von bis zu 1 MPa bzw. 1,5 MPa zwischen den beiden Eigenspannungsniveaus festgestellt. Für die Probekörper aus Polyethylen konnten mittels beider Methoden hingegen keine oder nur sehr geringe Unterschiede im Eigenspannungsniveau ermittelt werden.

Mittels der weitergehenden werkstofftechnischen Charakterisierung und chemischen Analytik konnte zudem eine Korrelation verschiedener untersuchter Parameter mit den Eigenspannungen aufgezeigt werden.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse lässt sich kein Einfluss des Eigenspannungsniveaus der in den Zeitstand-Innendruckversuchen verwendeten Probekörper auf die im Rahmen der Lebensdaueranalyse gemäß DIN EN ISO 9080 in Verbindung mit DIN EN ISO 1167 ermittelten Ergebnisse und dementsprechend keine Auswirkungen der herstellungsbedingten Eigenspannungen und deren späterer Relaxation auf die Lebensdaueranalyse von Kunststoffrohren nachweisen.

Für die beteiligten Forschungsstellen und insgesamt gilt damit:

**Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht.**

**Abkürzungsverzeichnis**

AiF	Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V.
ATR	abgeschwächte Totalreflektion
BMWi	Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
cut <sub>⊥</sub>	orthogonaler Mikrotomschnitt
cut <sub>  </sub>	paralleler Mikrotomschnitt
DECHEMA	Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.
DN	Nenn-Außendurchmesser
DSC	Dynamische Differenz-Thermoanalyse
E1	normales Eigenspannungsniveau
E2	hohes Eigenspannungsniveau
FV	Forschungsvorhaben
GfKORR	Gesellschaft für Korrosionsschutz e. V.
GPC	Größenausschlusschromatographie
HDPE	Polyethylen hoher Dichte
IGF	Industrielle Gemeinschaftsforschung
iPP	isotaktischem Polypropylen
IR-Licht	infrarotes Licht
MD	Extrusionsrichtung
MFR	Schmelze-Massefließrate
ND	Normale zur Extrusionsrichtung
PE	Probekörper aus Polyethylen, HDPE, PE 100
PLM	Polarisationsmikroskopie
PP1	Probekörper aus Polypropylen, PP-H, $\alpha$ -nukleiert
PP2	Probekörper aus Polypropylen, PP-H, $\beta$ -nukleiert
PP-H	Polypropylen Homopolymer
RT	Raumtemperatur
SDR	Durchmesser-Wanddicken-Verhältnis
SEM	Standardextrapolationsmethode
TD	Transversale zur Extrusionsrichtung
Z0	Probenreihe mit möglichst eigenspannungsfreien Probekörpern
Z1	Probenreihe mit Probekörpern E1
Z2	Probenreihe mit Probekörpern E2
$\mu$ FTIR	FTIR-Mikroskopie
<i>a</i>	nach definierter Zeit gemessener Abstand der Markierungen
<i>A</i>	Absorption
<i>A</i>	präexponentieller Faktor
<i>b</i>	Abstand zwischen den Markierung vor dem Sägen
<i>c</i>	Korrekturfaktor
<i>c</i> <sub>1</sub> bis <i>c</i> <sub>4</sub>	Modellparameter bzw. Regressionskoeffizienten
<i>c</i> <sub>p</sub>	spezifische Wärmekapazität
<i>d</i> <sub>a</sub>	Außendurchmesser
<i>d</i> <sub>em</sub>	mittlerer Außendurchmesser
<i>e</i>	Fehlervariable der Laplace-Gauß-Verteilung
<i>e</i> <sub>y,min</sub>	minimale Wandstärke
<i>E</i> <sub>A</sub>	Aktivierungsenergie
<i>E</i> <sub>bc</sub>	nach definierter Zeit gemessener Biegekriechmodul
<i>F</i>	für die Rückverformung des Segmentes benötigte Kraft
<i>k</i>	Reaktionsgeschwindigkeit
<i>k</i> <sub>e</sub>	Extrapolationszeitfaktor
<i>K</i> <sub><math>\alpha</math></sub>	Anteil der $\alpha$ -Modifikation
<i>K</i> <sub><math>\beta</math></sub>	Anteil der $\beta$ -Modifikation

$l$	Länge des Hebelarms
$L$	Länge des Kunststoffrohrabschnittes
$N$	Anzahl der Prüfergebnisse
$p_i$	Innendruck
$R$	Gaskonstante
$r_a$	Außenradius
$r_i$	Innenradius
$r_m$	mittlerer Radius
$s$	Wanddicke
$t$	Standzeit
$T$	Temperatur
$t_e$	Extrapolationszeit
$T_e$	Extrapolationstemperatur
$t_{\max}$	maximale Prüfzeit
$T_{\max}$	maximale Prüftemperatur
$T_s$	Betriebstemperatur
$X_C^{\text{DSC}}$	Kristallinitätsgrad
$X_C^{\text{IR}}$	spektrale Kristallinität
$\Delta_{\text{abs}}$	absolute Differenz
$\Delta_{\text{rel}}$	relative Differenz
$\Delta H_c$	Enthalpieänderung
$\Delta H^0$	Gesamtschmelzenthalpie
$\Delta T$	Temperaturdifferenz
$\sigma$	Prüfspannung
$\sigma_a$	Axialspannung
$\sigma_{\text{LTHS}}$	Mittelwertkurve der Zeitstand-Innendruckfestigkeit
$\sigma_{\text{LPL}}$	untere Vertrauensgrenze für die vorhergesagte Zeitstand-Innendruckfestigkeit
$\sigma_r$	Radialspannung
$\sigma_t$	Tangentialspannung

## Inhaltsverzeichnis

Danksagung und Förderhinweis .....	4
Zusammenfassung .....	5
Abkürzungsverzeichnis .....	6
1 Problemstellung und Lösungsweg .....	10
2 Hintergrund .....	12
2.1 Auftretende Beanspruchungen .....	12
2.2 Lebensdaueranalyse .....	14
2.3 Eigenspannungen .....	17
3 Verwendete Werkstoffe und zum Einsatz kommende Methoden .....	20
3.1 Werkstoffe.....	20
3.2 Berstdruckversuche und Zeitstand-Innendruckversuche.....	21
3.3 Lebensdaueranalyse .....	23
3.4 Eigenspannungen.....	23
3.5 Charakterisierung und Analytik.....	25
3.5.1 Dynamische Differenz-Thermoanalyse .....	26
3.5.2 FTIR-Mikroskopie .....	26
3.5.3 Polarisationsmikroskopie.....	28
4 Ermittlung des Zeitstand-Innendruckverhaltens.....	29
4.1 Maßbestimmung .....	29
4.2 Berstdruckversuche .....	33
4.3 Zeitstand-Innendruckversuche .....	36
5 Lebensdaueranalyse und Eigenspannungen.....	40
5.1 Ergebnisse der Lebensdaueranalyse .....	40
5.2 Ermittlung der Eigenspannungen .....	44
6 Charakterisierung und Analytik .....	47
6.1 Längsschwindung .....	47
6.2 Dichte.....	49
6.3 Schmelze-Massefließrate .....	51
6.4 Schmelz-Enthalpien aus Dynamischer Differenz-Thermoanalyse.....	54
6.5 Glasübergangstemperatur aus Torsionspendel-Verfahren.....	57
6.6 Biegekriechmodul .....	58
6.7 Größenausschlusschromatographie.....	61
6.8 Polarisationsmikroskopie .....	62
6.9 Kristallinitätsgrad, Orientierungen und Stabilisatorverteilung aus $\mu$ FTIR .....	63
6.10 Kristallinitätsgrad und Stabilisatorverteilung aus $\mu$ FTIR an gealterten Proben.....	65
6.11 Exkurs zum Kristallinitätsgrad aus $\mu$ FTIR an Probekörpern aus $\beta$ -nukleiertem Polypropylen Homopolymer .....	67
7 Zusammenfassung und kmU-Relevanz der Ergebnisse.....	74
8 Umsetzung der erzielten Forschungsergebnisse.....	77

9	Abbildungsverzeichnis .....	79
10	Tabellenverzeichnis .....	81
11	Literatur .....	82

## 1 Problemstellung und Lösungsweg

Seit ihrer erstmaligen Produktion vor fast sechs Jahrzehnten haben Kunststoffrohre anwendungstechnisch massiv an Bedeutung gewonnen und werden heute insbesondere in den Bereichen der Trinkwasser- und Gasversorgung, der Abwassertechnik, der Sanitär- und Heizungsinstallation sowie der Industrierohrsysteme eingesetzt. [1] Ausschlaggebend für diesen Erfolg sind nicht zuletzt die geringen Herstellungskosten, der geringe benötigte Verlege- bzw. Installationsaufwand und die auf Basis internationaler Normen nachgewiesene hohe Lebensdauer. Im Bereich der Trinkwasserversorgung kommen als Werkstoffe beispielsweise Polyvinylchlorid, Polyethylen und vernetztes Polyethylen zum Einsatz. Auf dem Gebiet der Sanitärinstallation finden unter anderem Poly-1-buten, Polypropylen, vernetztes Polyethylen, Polyvinylchlorid und Polyethylen erhöhter Temperaturbeständigkeit Verwendung. Die Polyolefine Polyethylen und Polypropylen sind somit als Werkstoffe von besonderer Bedeutung.

Ein Versagen von Rohren, unabhängig aus welchem Werkstoff, führt in der Regel zwar nur zu geringen Primärschäden an der Installation selbst. Die Schadensbehebung kann sich aber, beispielsweise bei erdverlegten Rohren, aufwendig gestalten. Zudem sind im Versagensfall Sekundärschäden, beispielsweise an Gebäuden und Gebäudeeinrichtungen, nicht ausgeschlossen. Vor diesem Hintergrund kommt der Qualifizierung von Rohren eine hohe Bedeutung zu, um die Gebrauchstauglichkeit des Rohres über die vorgesehene Gebrauchsdauer unter Berücksichtigung der Betriebsbedingungen und der durch sie verursachten Beanspruchungen sicherzustellen. Diese Qualifizierung erfolgt auf dem Gebiet der Kunststoffrohre auf der Basis des entsprechenden internationalen Normenwerkes der International Organization for Standardization. Besonderen Stellenwert kommt dabei dem in DIN EN ISO 9080 „Ermittlung der Zeitstand-Innendruckfestigkeit von thermoplastischen Werkstoffen durch statistische Extrapolation“ in Verbindung mit DIN EN ISO 1167 „Bestimmung der Widerstandsfähigkeit von Rohren aus Thermoplasten gegen hydrostatischen Innendruck“ (sogenannter Zeitstand-Innendruckversuch) beschriebenen Verfahren für die Lebensdaueranalyse von Kunststoffrohren zu. [2;3;4] Die grundsätzliche Eignung des in DIN EN ISO 9080 / DIN EN ISO 1167 beschriebenen Verfahrens zur Lebensdaueranalyse von Kunststoffrohren ist durch langjährige Prüf- und Praxiserfahrungen von nunmehr fast 60 Jahren belegt. Des Weiteren sind auf eine ungenügende Lebensdaueranalyse zurückzuführende, systematische Schäden durch das Versagen von Kunststoffrohren nicht bekannt. Auch verschiedene, zwischenzeitlich erfolgte Untersuchungen an bis zu 40 Jahre im Betrieb befindlichen Kunststoffrohren legen keine gegenteilige Annahme nahe. [5;6]

Die Herstellung von Kunststoffrohren erfolgt in der Regel durch Extrusion, wobei die Formmasse ein formgebendes Profilwerkzeug passiert und nachfolgend verschiedene Kalibrier- und Kühlstrecken durchläuft. Das formgebende Profilwerkzeug ruft dabei eine Orientierung der Polymerketten hervor. Des Weiteren führt der sich während des Abkühlungsprozesses innerhalb der Rohrwand entwickelnde Temperaturgradient zu einer unterschiedlichen Verteilung des Kristallinitätsgrades über der Rohrwand. Schließlich bedingt der von außen nach innen fortschreitende Erstarrungsprozess eine unterschiedliche Volumenkontraktion. Die aus den vorgenannten Effekten resultierenden Eigenspannungen überlagern sich im Betriebsfall mit den Spannungen infolge Innendruck.

Die Auswirkungen von herstellungsbedingten Eigenspannungen und deren spätere Relaxation auf die Lebensdaueranalyse von Kunststoffrohren sind bisher noch nicht systematisch untersucht worden. Vor diesem Hintergrund stellt sich die Frage, ob und in welcher Form das Eigenspannungsniveau der in den Zeitstand-Innendruckversuchen gemäß DIN EN ISO 1167 im Rahmen der Lebensdaueranalyse gemäß DIN EN ISO 9080 verwendeten Probekörper Einfluss auf die ermittelten Ergebnisse ausübt. Zur Klärung dieser Fragestellung wird ein umfangreiches Programm an Zeitstand-Innendruckversuchen bei jeweils vier unterschiedlichen Prüftemperaturen und unter Berücksichtigung von Standzeiten bis zu 10 000 h durchgeführt. Untersuchungsgegenstand sind Kunststoffrohre aus drei unterschiedlichen Werkstoffen (Polyethylen und zwei verschiedene Typen Polypropylen), mit zwei unterschiedlichen Abmessungen (63 mm und 110 mm) und zwei unterschiedlichen Eigenspannungsniveaus (normal und hoch).

Die Prüfergebnisse aus den Zeitstand-Innendruckversuchen bei verschiedenen Temperaturen über das gesamte Standzeitspektrum sind Grundlage für die Durchführung von Lebensdaueranalysen entsprechend der Standardextrapolationsmethode je Werkstoff und Eigenspannungsniveau. Begleitend dazu werden die Eigenspannungen der verwendeten Probekörper mittels der Methoden nach Janson und Kleindienst ermittelt. Im Anschluss kann dann eine Beurteilung der Ergebnisse der Lebensdaueranalysen in Abhängigkeit der auftretenden Eigenspannungen vorgenommen werden.

Gegenstand einer weitergehenden werkstofftechnischen Charakterisierung und chemische Analytik sind außerdem eine Bestimmung der Längsschwindung mittels Warmlagerung, des Dichteprofiles über der Rohrwand, des Profils der Schmelze-Massefließrate über der Rohrwand, des Profils des thermischen Verhaltens mittels Dynamischer Differenz-Thermoanalyse über der Rohrwand, der dynamisch-mechanischen Eigenschaften mittels Torsionspendel-Verfahren und des Biegekriechmoduls. Darüber hinaus wird das Profil des Kristallinitätsgrades und der Orientierung der Polymerketten sowie die Stabilisatorverteilung über der Rohrwand mittels FTIR-Mikroskopie und das Morphologieprofil über der Rohrwand mittels Polarisationsmikroskopie ermittelt. Anhand der Ergebnisse kann schließlich deren mögliche Korrelation mit den auftretenden Eigenspannungen aufgezeigt werden.

## 2 Hintergrund

### 2.1 Auftretende Beanspruchungen

Abhängig vom Anwendungsbereich und den sich daraus ergebenden Betriebsbedingungen sind Rohre einer Vielzahl von unterschiedlichen Belastungen ausgesetzt. Diese spiegeln sich in einem komplexen Beanspruchungskollektiv mit überwiegend statischen bzw. quasistatischen, aber auch zusätzlichen zyklischen Anteilen wider. Innendruck und Innendruckstöße, punktuelle bzw. flächenförmige äußere Lasten in Form von Zug- bzw. Druckkräften und Biegemomenten sowie Eigenspannungen rufen mechanische Beanspruchungen hervor. Sowohl die Umgebungstemperatur als auch die Temperatur des Durchflussmediums führen zu thermischen Beanspruchungen. Schließlich werden vom Durchflussmedium sowie von den das Rohrsystem umgebenden Werkstoffen bzw. Materialien chemische Beanspruchungen verursacht. Die vorgenannten Beanspruchungen und damit die sie verursachenden Belastungen beeinflussen die Integrität des Rohres über die vorgesehene Nutzungsdauer in unterschiedlichem Ausmaß. Im Hinblick auf eine Lebensdaueranalyse kommt insbesondere den mechanischen Beanspruchungen infolge des Innendrucks und den thermischen Beanspruchungen infolge der Temperatur des Durchflussmediums eine besondere Bedeutung zu.

Die mechanischen Beanspruchungen von Rohren mit einem Außenradius  $r_a$  und einem Innenradius  $r_i$  infolge eines Innendrucks  $p_i$  lassen sich bei elastischem Materialverhalten durch die über die Rohrwand veränderlichen Spannungen in Umfangsrichtung (Tangentialspannung  $\sigma_t$ ) und in Querrichtung (Radialspannung  $\sigma_r$ ) sowie die über die Rohrwand konstante Spannung in Längsrichtung (Axialspannung  $\sigma_a$ ) wie folgt beschreiben (Gleichung 1 - 3): [7]

$$\sigma_t(r) = \frac{1 + \left(\frac{r_a}{r}\right)^2}{\left(\frac{r_a}{r_i}\right)^2 - 1} \cdot p_i \text{ [MPa]}, \quad \text{(Gleichung 1)}$$

$$\sigma_r(r) = \frac{1 - \left(\frac{r_a}{r}\right)^2}{\left(\frac{r_a}{r_i}\right)^2 - 1} \cdot p_i \text{ [MPa]}, \quad \text{(Gleichung 2)}$$

$$\sigma_a = \frac{1}{\left(\frac{r_a}{r_i}\right)^2 - 1} \cdot p_i \text{ [MPa]}, \quad \text{(Gleichung 3)}$$

Demzufolge liegt ein dreiachsiger Spannungszustand in der Rohrwand vor (Abbildung 1).

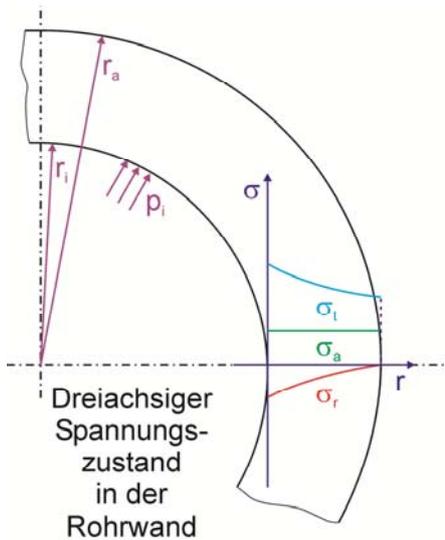


Abbildung 1: Spannungsverteilung über der Rohrwand infolge Innendruck

Sofern die Wanddicke  $s$  genügend klein gegenüber dem mittleren Radius  $r_m$  ist, lassen sich für  $\sigma_t$  und  $\sigma_a$  aus den oben genannten Beziehungen vereinfachend die sogenannten Kesselformeln ableiten (Gleichung 4 und 5):

$$\sigma_t = \frac{r_m}{s} \cdot p_i \text{ [MPa]}, \quad \text{(Gleichung 4)}$$

$$\sigma_a = \frac{r_m}{2 \cdot s} \cdot p_i \text{ [MPa]}. \quad \text{(Gleichung 5)}$$

Zugleich ergibt sich  $\sigma_r$  zu (Gleichung 6):

$$\sigma_r \approx 0 \text{ [MPa]}. \quad \text{(Gleichung 6)}$$

Dementsprechend reduziert sich der dreiaxiale Spannungszustand bei dünnwandigen Rohren ( $s \ll r_m$ ) auf ein zweidimensionales Problem, wobei  $\sigma_t$  doppelt so groß wie  $\sigma_a$  ist (Abbildung 2).

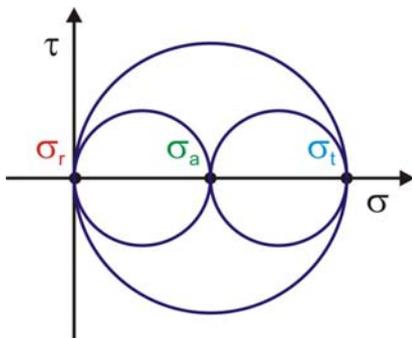


Abbildung 2: Mohrscher Spannungskreis

Die mechanische Beanspruchung von Rohren unter Innendruck lässt sich damit in Abhängigkeit von der gewählten Vergleichsspannungshypothese auf folgende einachsige Vergleichsspannungen  $\sigma_v$  zurückführen (Gleichung 7 - 9):

$$\sigma_{v, Rankine} = \max(\sigma_1; \sigma_2; \sigma_3) = \sigma_t \text{ [MPa]}, \quad \text{(Gleichung 7)}$$

$$\sigma_{v,Tresca} = \max(|\sigma_1 - \sigma_2|; |\sigma_2 - \sigma_3|; |\sigma_3 - \sigma_1|) = \sigma_t \text{ [MPa]}, \quad (\text{Gleichung 8})$$

$$\sigma_{v,vonMises} = \sqrt{\frac{1}{2} * [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]} = \frac{\sqrt{3}}{2} * \sigma_t \text{ [MPa]}. \quad (\text{Gleichung 9})$$

Im Rahmen einer konservativen Abschätzung kann somit folgende einachsige Vergleichsspannung gewählt werden (Gleichung 10):

$$\sigma_v = \sigma_t = \frac{r_m}{s} \cdot p_i \text{ [MPa]}. \quad (\text{Gleichung 10})$$

Unter Heranziehung von Außendurchmesser  $d_a$  und Wanddicke  $s$  ergibt sich die im Rahmen der Lebensdaueranalyse von Kunststoffrohren übliche Form (Gleichung 11):

$$\sigma_v = \frac{(d_a - s)}{2 \cdot s} \cdot p_i \text{ [MPa]}. \quad (\text{Gleichung 11})$$

## 2.2 Lebensdaueranalyse

Die lange Lebensdauer von Kunststoffrohren bedingt die Notwendigkeit einer Lebensdaueranalyse auf Grundlage einer akzelerierten Prüfung mit anschließender Extrapolation des Materialverhaltens, wie sie in DIN EN ISO 9080 „Ermittlung der Zeitstand-Innendruckfestigkeit von thermoplastischen Werkstoffen durch statistische Extrapolation“ beschrieben wird. [2] Die dazu benötigten Datensätze sind im Rahmen des in DIN EN ISO 1167 „Bestimmung der Widerstandsfähigkeit von Rohren aus Thermoplasten gegen hydrostatischen Innendruck“ beschriebenen sogenannten Zeitstand-Innendruckversuches zu ermitteln. [3;4]

Der Zeitstand-Innendruckversuch als zentrale Prüfmethode zur Beurteilung des Langzeit-Festigkeitsverhaltens von Kunststoffrohren sieht die Lagerung von geschlossenen, mit Wasser gefüllten Rohrabschnitten vorgegebener Länge unter konstantem  $p_i$  bei einer ebenfalls konstanten Temperatur  $T$  vor. Die Zeit bis zum Versagen in Form eines auftretenden Bruches wird als Standzeit  $t$  bezeichnet (Abbildung 3).



Abbildung 3: Zeitstand-Innendruckversuch

Der Zeitstand-Innendruckversuch bildet somit ein vereinfachtes, auf die mechanischen Beanspruchungen durch Innendruck und die thermischen Beanspruchungen beschränktes Beanspruchungskollektiv ab.

Die aus dem Zeitstand-Innendruckversuch gewonnenen Datensätze ( $T$ ;  $t$ ;  $p_i$  bzw. daraus berechnet die Prüfspannung  $\sigma$ ) können im Zeitstand-Innendruckdiagramm doppelt-logarithmisch ( $\log \sigma / \log t$ ) als Zeitstandkurven aufgetragen werden. Dabei spiegeln die verschiedenen Kurvenäste die in Abhängigkeit von Innendruck und Temperatur wirksamen, unterschiedlichen Versagensmechanismen wider (Abbildung 4).

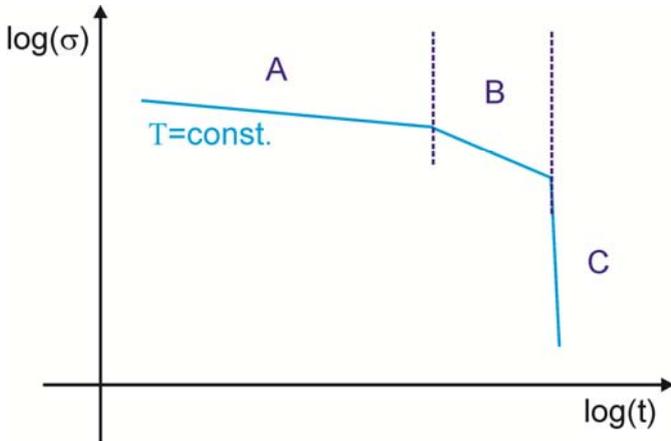


Abbildung 4: Versagensmechanismen

Der erste Bereich A ist von hohen Innendrücken und nur kurzen Standzeiten mit einem duktilen Versagen infolge eines Kriechens der Polymerketten gekennzeichnet. Das Bruchereignis tritt üblicherweise an der Stelle geringster Wanddicke oder an Fehlstellen auf und weist große Zonen plastischer Verformung auf. Währenddessen treten die quasi-spröden Mischbrüche im zweiten Bereich B infolge Spannungsrissbildung bei mittleren Innendrücken und Standzeiten auf. Nach der Rissinitiierung an der Rohrwandinnenseite kommt es zu einem langsamen Risswachstum und schließlich zu einem von geringen plastischen Verformungen begleiteten Bruchereignis. Im Vergleich dazu wird der dritte Bereich C von niedrigen Innendrücken und hohen Standzeiten sowie einem spröden Bruchereignis charakterisiert. Nach Verbrauch der Langzeitstabilisatoren durch Reaktion mit Radikalen und infolge von Migrationsvorgängen setzt sich der thermo-oxidative Abbau des Polymers akzeleriert fort. Im Verlauf dieser sogenannten Wärmealterung kommt es zum Bruch der Polymerketten und schließlich zum Versagen des Rohres.

Lage und Verlauf der einzelnen Teilkurven sind werkstoffspezifisch und hängen bei gleichen Werkstoffen und Prüfbedingungen zusätzlich von den Extrusionsbedingungen ab. [8] Die Anforderungen an das Langzeit-Festigkeitsverhalten von Kunststoffrohren sind im entsprechenden werkstoffspezifischen Normenwerk, wie beispielsweise in DIN 8075 „Rohre aus Polyethylen (PE)“ und DIN 8078 „Rohre aus Polypropylen (PP)“, in Form von Mindestkurven festgelegt. [9;10]

Ungeachtet ihrer Unterschiedlichkeit lassen sich alle vorgenannten Versagensmechanismen mit hinreichender Genauigkeit auf den mathematischen Ansatz der Arrheniusgleichung zurückführen, welcher sich mit der Reaktionsgeschwindigkeit  $k$ , der Gaskonstante  $R$  und  $T$  wie folgt beschreiben lässt (Gleichung 12):

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} . \quad (\text{Gleichung 12})$$

Sowohl der präexponentielle Faktor  $A$  als auch die Aktivierungsenergie  $E_A$  sind werkstoffspezifische Konstanten, so dass sich für die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls eine Werkstoffabhängigkeit ergibt. Deutlich wird insbesondere die exponentielle Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur. Somit erfolgt das Versagen von Kunststoffrohren bei höheren Temperaturen sehr viel schneller.

Mit Gültigkeit des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips nach Williams, Landel und Ferry verschiebt sich der Verlauf Zeitstandkurven bei höheren Temperaturen in Richtung kürzerer Standzeiten (Abbildung 5).

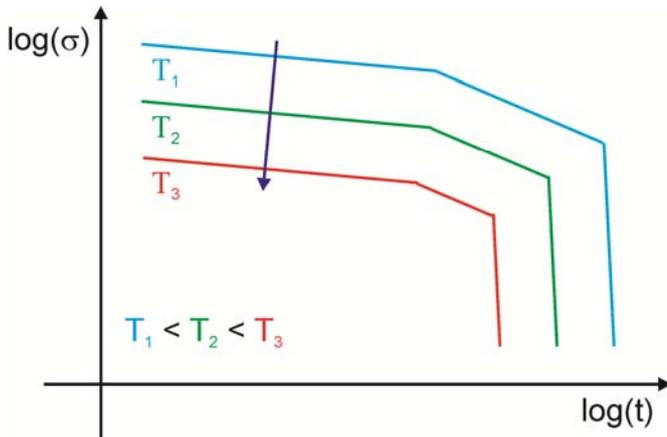


Abbildung 5: Temperatureinfluss

Die im Rahmen von Zeitstand-Innendruckversuchen bei  $t$  bis zu 9 000 h bei mindestens zwei verschiedenen Werten für  $T$  ermittelten Prüfergebnisse werden anhand der in DIN EN ISO 9080 beschriebenen Standard-Extrapolationsmethode (SEM) ausgewertet. Diese basiert auf dem Prinzip der mehrfachen linearen Regressionsanalyse mit zwei, drei oder vier Parametern. Für Polyolefine kommt im Regelfall das folgende allgemeine Modell mit vier Parametern zur Anwendung (Gleichung 13):

$$\log_{10}(t) = c_1 + \frac{c_2}{T} + c_3 \cdot \log_{10}(\sigma) + \frac{c_4 \cdot \log_{10}(\sigma)}{T} + e. \quad (\text{Gleichung 13})$$

Dabei finden  $\sigma$  in MPa,  $t$  in h und  $T$  in K Berücksichtigung. Die Modellparameter bzw. Regressionskoeffizienten werden mit  $c_1$  bis  $c_4$  und die Fehlervariable der Laplace-Gauß-Verteilung mit einer konstanten mittleren Varianz Null mit  $e$  bezeichnet.

Wurden im Rahmen der durchgeführten Zeitstand-Innendruckversuche sowohl duktile Versagensereignisse als auch quasi-spröde Mischbrüche festgestellt, ist die lineare Regressionsanalyse für jeden Bereich der Zeitstandkurve mit der jeweiligen Anzahl der Prüfergebnisse getrennt durchzuführen, und die Modellparameter bzw. Regressionskoeffizienten sind für jeden Kurvenast separat zu berechnen. Die damit erhaltene Mittelwertkurve der Zeitstand-Innendruckfestigkeit  $\sigma_{LTHS}(T;t)$  stellt die vorhergesagte mittlere Festigkeit bei  $T$  und  $t$  dar. Durch Verschiebung um das Zweifache der Standardabweichung ergibt sich abgeleitet daraus die untere Vertrauensgrenze für die vorhergesagte Zeitstand-Innendruckfestigkeit  $\sigma_{LPL}(T;t;97,5)$  (Abbildung 6).

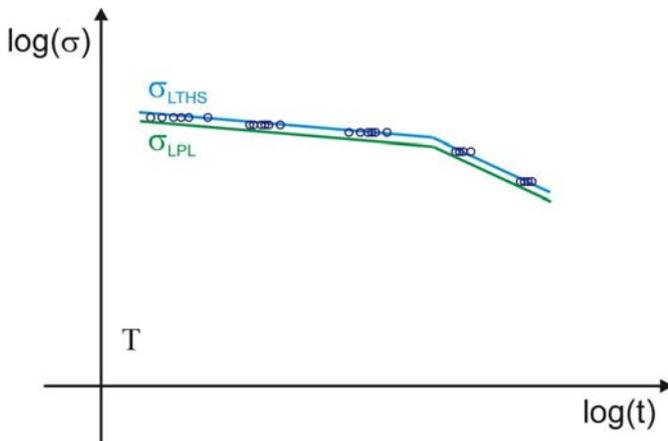


Abbildung 6: Mittelwertkurve der Zeitstand-Innendruckfestigkeit und untere Vertrauensgrenze

Vor dem Hintergrund der Gültigkeit von Arrheniusgleichung und Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip nach Williams, Landel und Ferry wird auf Grundlage der bei hohen Temperaturen und kurzen Standzeiten ermittelten Versuchsdaten der Verlauf der Zeitstand-Innendruckkurven bei niedrigeren Temperaturen und langen Standzeiten extrapoliert. Entsprechend der Vorgaben von DIN EN ISO 9080 kann dabei der Extrapolationszeitfaktor  $k_e$  zwischen maximaler Prüfzeit  $t_{max}$  und Extrapolationszeit  $t_e$  in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen maximaler Prüftemperatur  $T_{max}$  und Extrapolationstemperatur  $T_e$  für Polyolefine einen Wert von bis zu 100 annehmen (Abbildung 7). So ergibt sich beispielsweise bei  $t_{max}$  von 9 000 h und  $\Delta T$  von 40 °C für  $k_e$  ein Wert von 50 und damit eine maximal mögliche  $t_e$  von 50 a.

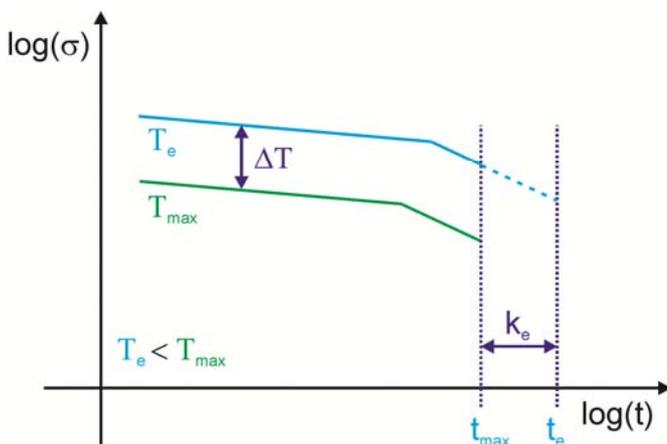


Abbildung 7: Extrapolationszeitfaktor

### 2.3 Eigenspannungen

Die Herstellung von Kunststoffrohren erfolgt in der Regel durch Extrusion, wobei die granulat- oder pulverförmige Formmasse im Extruder zunächst aufgenommen, verdichtet und vorgewärmt, so dann plastifiziert und homogenisiert, sowie schließlich nochmals verdichtet und dann durch ein formgebendes Profilwerkzeug ausgestoßen wird. [11] Hiernach durchläuft das Rohr verschiedene Kalibrier- und Kühlstrecken, während derer der endgültige Übergang des Polymerwerkstoffes in den festen Zustand erfolgt. Dabei wird die Kühlung im Regelfall über eine Tauch- oder Sprühkühlung der Rohraußenwand realisiert, wobei die Rohrinne wand nicht gesondert gekühlt wird (Abbildung 8).



Abbildung 8: Schema der Rohrextrusion

Das Passieren des formgebenden Profilwerkzeugs führt zu einer Scherung der Polymerschmelze. Beim Erstarren bleibt dieser als Orientierung bezeichnete Zustand höherer Ordnung der Polymerketten erhalten, dessen Ausmaß sowohl von der Art des Polymeren als auch den Verarbeitungsbedingungen abhängt. [12] Des Weiteren führt der sich während des Abkühlungsprozesses innerhalb der Rohrwand entwickelnde Temperaturgradient zu einer unterschiedlichen Verteilung des Kristallinitätsgrades über der Rohrwand. Bedingt durch die Unterdrückung der Kristallisation bei hohen Abkühlgeschwindigkeiten (Quenchen) bilden sich an der gekühlten Außenseite relativ dünne, amorphe Randschichten aus. Die mit zunehmendem Abstand von der Wandungsaußenoberfläche sukzessive geringeren Abkühlraten führen hingegen zur Bildung kristalliner Strukturen. Insbesondere bei Polyethylen und Polypropylen sind in diesem Zusammenhang feinkristalline Übergangszonen und grobkristalline Bereiche mit sphärolithischen Überstrukturen zu beobachten. [13;14] Schließlich bedingt der von außen nach innen fortschreitende Erstarrungsprozess eine unterschiedliche Volumenkontraktion. Während die Außenschicht bereits erstarrt ist, kommt es zu einem weiteren Schrumpfen der noch nicht erstarrten Innenschichten. Aus diesen Effekten resultiert die Ausbildung eines Eigenspannungsprofils über der Rohrwand. In Umfangsrichtung bilden sich an der gekühlten Rohraußenseite Druckeigenspannungen aus, während sich an der Rohrin-nenseite Zugeigenspannungen ergeben (Abbildung 9).

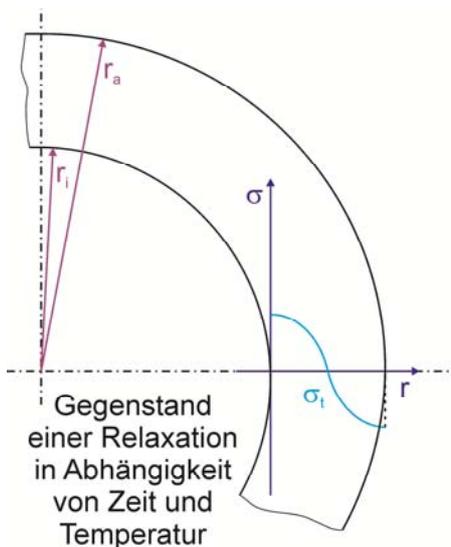


Abbildung 9: Spannungsverteilung über der Rohrwand infolge Eigenspannungen

Die herstellungsbedingten Eigenspannungen überlagern sich im Betriebsfall mit den Spannungen infolge Innendruck. Es kommt dabei zu einer Überhöhung der Zugspannung an der Rohrin-nenseite, welche mit einem häufig an dieser Stelle zu beobachtenden Schädigungsbeginn im Einklang steht (Abbildung 10).

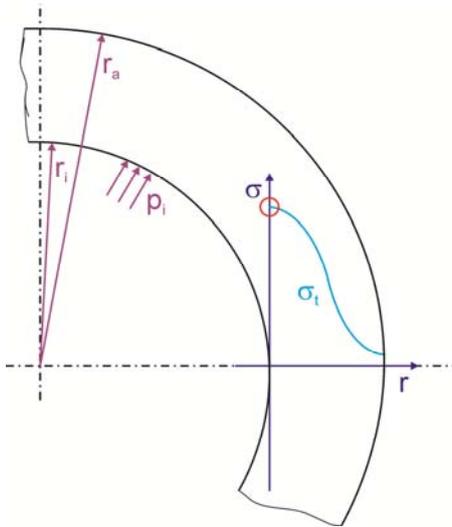


Abbildung 10: Spannungsverteilung über der Rohrwand infolge Innendruck und Eigenspannungen

Die Eigenspannungen relaxieren in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur. Unter Wärmeeinwirkung kommt es zum einen zu einer Neuorientierung der Polymerketten, in deren Verlauf sich die bei der Scherung der Polymerschmelze im Rahmen der Extrusion ausgerichteten Molekülstrukturen wieder zurückstellen, und zum anderen zu einer Nachkristallisation.

### 3 Verwendete Werkstoffe und zum Einsatz kommende Methoden

#### 3.1 Werkstoffe

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden Kunststoffrohre aus drei unterschiedlichen Werkstoffen (Polyethylen und zwei Polypropylentypen), mit zwei unterschiedlichen Abmessungen (63 mm und 110 mm) und zwei unterschiedlichen Eigenspannungsniveaus (normal und hoch) von den beteiligten Projektpartnern im Februar bzw. März 2009 extrudiert und den beteiligten Forschungsstellen zur Verfügung gestellt. Die am 12.02.2009 erhaltenen Probekörper aus Polyethylen (PE) bestehen aus einem als PE 100 klassifizierten Polyethylen hoher Dichte (HDPE) [15] und weisen die Abmessungen 110 mm x 10,0 mm auf. Demgegenüber wurden die am 27.03.2009 erhaltenen Probekörper aus Polypropylen (PP1 bzw. PP2) der Abmessungen 63 mm x 5,8 mm aus einem  $\alpha$ -nukleierten bzw. einem  $\beta$ -nukleierten Polypropylen Homopolymer (PP-H) hergestellt (Tabelle 1).

Tabelle 1: Werkstoffe und Abmessungen der Probekörper

Probekörper	Werkstoff [-]	Abmessung [mm]
PE	HDPE, PE 100	110 x 10,0
PP1	PP-H, $\alpha$ -nukleiert	63 x 5,8
PP2	PP-H, $\beta$ -nukleiert	63 x 5,8

Bei den gewählten Werkstoffen handelt es sich um marktgängige Rohmaterialien, welche unter anderem in der Trinkwasserversorgung und der Sanitärinstallation verbreitet Anwendung finden. Gleiches gilt für die gewählten Nenn-Außendurchmesser (DN) 110 mm und 63 mm mit jeweils einem Durchmesser-Wanddicken-Verhältnis (SDR) von 11, welche in den genannten Anwendungsbereichen üblich sind. Gemäß Beschluss des projektbegleitenden Ausschusses vom 24.11.2008 wurde auf eine im Antrag ursprünglich vorgesehene Einbeziehung von Probekörpern aus Poly-1-buten verzichtet und stattdessen ein weiterer, in den genannten Bereichen häufig zum Einsatz kommender, Polypropylen-Werkstoff berücksichtigt.

HDPE weist im Regelfall eine Dichte zwischen  $0,940 \text{ g/cm}^3$  und  $0,965 \text{ g/cm}^3$  auf, die Glastemperatur liegt bei rund  $-100 \text{ }^\circ\text{C}$  und die Schmelztemperatur bei  $125 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $135 \text{ }^\circ\text{C}$ . Der E-Modul bei Raumtemperatur (RT) beträgt ca.  $1\,000 \text{ MPa}$  und die Streckspannung bei RT ca.  $25 \text{ MPa}$  (Abbildung 11). [16;17]

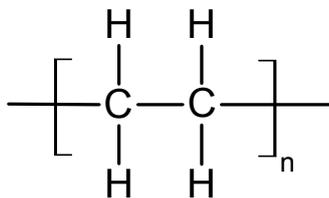


Abbildung 11: Polyethylen

Die Dichte von PP-H beträgt  $0,900 \text{ g/cm}^3$  bis  $0,910 \text{ g/cm}^3$ , wobei im Allgemeinen die Glastemperatur mit rund  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  und die Schmelztemperatur mit  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $165 \text{ }^\circ\text{C}$  angegeben wird. Für den E-Modul bei RT finden sich Werte von ca.  $1\,400 \text{ MPa}$  und für die Streckspannung bei RT von ca.  $30 \text{ MPa}$  (Abbildung 12). [18;19]

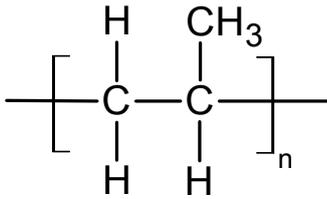


Abbildung 12: Polypropylen

Im Hinblick auf die Eigenspannungen weisen die Probekörper entweder ein normales (E1) oder ein hohes Niveau (E2) auf (Tabelle 2).

Tabelle 2: Eigenspannungsniveaus der Probekörper

Probekörper	Eigenspannungsniveau [-]	Eigenspannungen [-]
PE		
PP1	<ul style="list-style-type: none"> <li>• E1</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• gering bis mittel</li> </ul>
PP2	<ul style="list-style-type: none"> <li>• E2</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• hoch</li> </ul>

Für E1 wurde die Extrusion von den beteiligten Projektpartnern nach dem Stand der Technik durchgeführt, so dass in diesem Fall von geringen bis mittleren Eigenspannungen ausgegangen werden kann. Im Falle von E2 sollten die Verfahrensparameter dergestalt gewählt werden, dass bewusst qualitativ schlechtere Probekörper mit hohen Eigenspannungen erzeugt werden. Dabei war zu beachten, dass die Maße beider Probekörperserien den Vorgaben entsprechen und zum Zwecke der Vergleichbarkeit nur in möglichst geringem Umfang voneinander abweichen sollten. Des Weiteren durfte E2 nicht zu hoch gewählt werden, um trotz der höheren Eigenspannungen noch eine ordnungsgemäße Lebensdaueranalyse zu ermöglichen. Insgesamt wurden den Forschungsstellen für die Durchführung des Forschungsvorhabens 240 Probekörper je Werkstoff und Eigenspannungsniveau zur Verfügung gestellt.

### 3.2 Berstdruckversuche und Zeitstand-Innendruckversuche

Wesentlicher Bestandteil des Prüfprogramms war die Durchführung von Zeitstand-Innendruckversuchen in Anlehnung an DIN EN ISO 9080 in Verbindung mit DIN EN ISO 1167 an Probekörpern je Werkstoff und Eigenspannungsniveau. Entsprechend den Anforderungen der DIN EN ISO 9080 sind die Zeitstand-Innendruckversuche bei mindestens zwei verschiedenen  $T$  durchzuführen. Benachbarte Prüftemperaturniveaus müssen sich um mindestens  $10\text{ °C}$  unterscheiden. Der Bereich der Prüftemperaturen muss die Betriebstemperatur  $T_s$  bzw. im Falle einer dynamischen Temperaturbelastung den Bereich der Betriebstemperaturen enthalten.  $T_{\max}$  darf bei teilkristallinen Werkstoffen die um  $15\text{ °C}$  verringerte Schmelztemperatur nach DIN EN ISO 3146 nicht überschreiten. [20]

Für jedes gewählte Prüftemperaturniveau sind mindestens 30 Zeitstand-Innendruckversuche durchzuführen. Diese müssen sich über mindestens fünf Innendruck- bzw. Spannungsniveaus regelmäßig verteilen, sodass mindestens fünf verschiedene Standzeitniveaus erreicht werden. Dabei werden Zeitstand-Innendruckversuche mit  $t \leq 10\text{ h}$  prinzipiell nicht gewertet. Für  $T \leq 40\text{ °C}$  dürfen Prüfergebnisse mit  $t \leq 1\,000\text{ h}$  vernachlässigt werden, wenn die Gesamtheit aller weiteren vorliegenden Prüfergebnisse die genannten Anforderungen erfüllt. Schließlich müssen mindestens vier Zeitstand-Innendruckversuche mit  $t > 7\,000\text{ h}$  und davon mindestens ein Prüfergebnis mit  $t > 9\,000\text{ h}$  vorliegen. Mit Blick auf die Anforderungen der DIN EN ISO 9080 waren gemäß Antrag die Durchführung von Zeitstand-Innendruckversuchen bei jeweils vier unterschiedlichen  $T$  und unter Berücksichtigung von  $t$  im Bereich von  $> 10\text{ h}$  bis  $> 9\,000\text{ h}$  vorgesehen, wobei aber aufgrund begrenzter Prüfkapazitäten jeweils nur mindestens drei Prüfergebnisse je Standzeitniveau erzeugt

werden sollten. Vor dem Hintergrund von in Vorversuchen gewonnenen Ergebnissen haben sich die beteiligten Forschungsstellen in Abstimmung mit dem projektbegleitenden Ausschuss aber frühzeitig dazu entschieden, in Erweiterung des im Antrag ursprünglich vorgesehenen Umfangs Standzeiten im Bereich von 0 h bis > 10 000 h zu berücksichtigen. Damit sollte die sich anschließende, die SEM nutzende Lebensdaueranalyse auf eine breitere und damit aussagekräftigere Basis gestellt werden und zugleich im Rahmen der begleitenden werkstofftechnischen Charakterisierung und chemischen Analytik ein umfassenderes Bild gewonnen werden.

Dementsprechend wurden für PE Prüftemperaturen von 20 °C, 40 °C, 60 °C und 80 °C und für PP1 und PP2 Prüftemperaturen von 20 °C, 60 °C, 80 °C und 95 °C berücksichtigt. Die Innendruckniveaus und damit die Spannungsniveaus wurden nach Möglichkeit so gewählt, dass Standzeiten von 0 h bis 1 h, 1 h bis 10 h, 10 h bis 100 h, 100 h bis 1 000 h, 1 000 h bis 10 000 h und > 10 000 h Berücksichtigung finden konnten, wobei nach Möglichkeit mindestens drei Prüfergebnisse je Standzeitniveau erzeugt wurden (Tabelle 3).

Tabelle 3: Berücksichtigte Prüftemperaturen und Standzeiten

Probekörper	Prüftemperatur [°C]	Standzeiten [h]
PE	• 20	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 0 - 1</li> <li>• 1 - 10</li> <li>• 10 - 100</li> <li>• 100 - 1 000</li> <li>• 1 000 - 10 000</li> <li>• &gt; 10 000</li> </ul>
	• 40	
PP1	• 60	
	• 80	
PP2	• 20	
	• 95	

Die Zeitstand-Innendruckversuche bei den oben genannten Prüftemperaturen und Standzeiten werden gemäß Antrag für alle drei Werkstoffe und beide Eigenspannungsniveaus durchgeführt. Dementsprechend werden je Werkstoff die Probenreihe mit Probekörpern E1 (Z1) und die Probenreihe mit Probekörpern E2 (Z2) unterschieden. Die gemäß Antrag vorgesehene Durchführung von weiteren Zeitstand-Innendruckversuchen einer Probenreihe mit möglichst eigenspannungsfreien Probekörpern (Z0) wurde nach entsprechenden Vorversuchen nicht weiter verfolgt. Trotz breiter Variation von Auslagerungstemperaturen und -zeiten konnten aus den Probekörpern E1 keine möglichst eigenspannungsfreien Probekörper durch Tempern erzeugt werden.

Anhand von Berstdruckversuchen je Werkstoff und Eigenspannungsniveau für die im Rahmen der Zeitstand-Innendruckversuche vorgesehenen Temperaturniveaus wurden zunächst die Ausgangswerte für die zur Erreichung der vorgesehenen Standzeitniveaus zu verwendenden Werte für  $p_i$  bzw.  $\sigma$  bestimmt. Dazu wurden die Probekörper zunächst 1 h bei der jeweiligen Prüftemperatur konditioniert und im Anschluss mit einem kontinuierlich ansteigenden Innendruck bis zum Versagen belastet. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurden zuerst die Zeitstand-Innendruckversuche mit den kürzesten Standzeiten bei entsprechend höchsten Innendrücken durchgeführt. Die weiteren Zeitstand-Innendruckversuche erfolgten sukzessive je Standzeitbereich, um das jeweils nachfolgende Innendruckniveau bestmöglich abschätzen zu können. Nach Vorliegen der Prüfergebnisse bis 1 000 h wurde schließlich mit der Durchführung der Zeitstand-Innendruckversuche mit Standzeiten von 1 000 h bis 10 000 h und > 10 000 h bei entsprechend niedrigen Innendrücken fortgefahren. Obwohl die gemäß Antrag vorgesehene Durchführung von weiteren Zeitstand-Innendruckversuchen Z0 nicht weiter verfolgt wurde, hat die zusätzliche Berücksichtigung von Standzeiten im Bereich von 0 h bis > 10 000 h unter dem Strich eine Erhöhung des Prüfumfanges zur Folge gehabt. Statt der im Antrag ursprünglich vorgesehenen 360 wurden insgesamt 665 Zeitstand-Innendruckversuche im Rahmen des Forschungsvorhabens durchgeführt.

### 3.3 Lebensdaueranalyse

Die Prüfergebnisse aus den Zeitstand-Innendruckversuchen waren Grundlage für die Durchführung der vorgesehenen Lebensdaueranalysen entsprechend SEM je Werkstoff und Eigenspannungsniveau.

Entsprechend den Anforderungen der DIN EN ISO 9080 wurde die Auswertung unter Anwendung des folgenden allgemeinen Modells mit vier Parametern vorgenommen (Gleichung 13):

$$\log_{10}(t) = c_1 + \frac{c_2}{T} + c_3 \cdot \log_{10}(\sigma) + \frac{c_4 \cdot \log_{10}(\sigma)}{T} + e. \quad (\text{Gleichung 13})$$

Mit der Anzahl der Prüfergebnisse  $N$  stellt sich das Modell in Matrixschreibweise wie folgt dar (Gleichung 14 und 15):

$$\begin{bmatrix} \log_{10}(t_1) \\ \vdots \\ \log_{10}(t_N) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{1}{T_1} & \log_{10}(\sigma_1) & \frac{\log_{10}(\sigma_1)}{T_1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & \frac{1}{T_N} & \log_{10}(\sigma_N) & \frac{\log_{10}(\sigma_N)}{T_N} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_4 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} e_1 \\ \vdots \\ e_N \end{bmatrix} \quad (\text{Gleichung 14})$$

bzw.

$$y = X \cdot c + e. \quad (\text{Gleichung 15})$$

Zur Lösung des vorliegenden linearen Gleichungssystems wird die Quadratsumme der Residuen nach der Methode der kleinsten Quadrate minimiert (Gleichung 16):

$$\hat{c} = (X^T X)^{-1} \cdot X^T \cdot y. \quad (\text{Gleichung 16})$$

Mittels der erhaltenen Modellparameter bzw. Regressionskoeffizienten kann dann die Zeitstand-Innendruckfestigkeit in Abhängigkeit von  $T$  und  $t$  wie folgt ermittelt werden (Gleichung 17):

$$\log_{10}(\sigma) = \frac{\log_{10}(t) - c_1 + \frac{c_2}{T}}{c_3 + \frac{c_4}{T}}. \quad (\text{Gleichung 17})$$

Bei einer angenommenen Betriebstemperatur  $T_s$  von 20 °C und unter Berücksichtigung von  $T_{\max}$  von 80 °C für PE bzw. von 95 °C für PP1 und PP2 ergibt sich  $\Delta T$  zu 60 °C bzw. 75 °C. Damit kann für die Extrapolation bei der angenommenen Betriebstemperatur gemäß DIN EN ISO 9080 ein maximal möglicher  $k_e$  von 100 Anwendung finden. Mit  $t_{\max}$  von ca. 10 000 h würde  $t_e$  dann maximal 100 a betragen. Dessen ungeachtet wurde mit Blick auf die begrenzte Anzahl der Prüfergebnisse die Extrapolation für  $T_e$  von 20 °C und  $t_e$  von 50 a und damit konservativ vorgenommen und sowohl  $\sigma_{\text{LTHS}}(20 \text{ °C}; 50 \text{ a})$  als auch  $\sigma_{\text{LPL}}(20 \text{ °C}; 50 \text{ a}; 97,5)$  ermittelt.

### 3.4 Eigenspannungen

Begleitend zu den Zeitstand-Innendruckversuchen und Lebensdaueranalysen wurden die Eigenspannungen mittels der Methoden nach Janson und Kleindienst ermittelt. Nach Janson erfolgt die Ermittlung der Eigenspannungen anhand einer Bestimmung der nach Freischneiden auftretenden und durch die Eigenspannungen bedingten Verformungen. [21] Dazu werden auf einem Kunststoffrohrabschnitt einer bestimmten Länge zunächst mittig zwei Markierungen angebracht und deren

ursprünglicher Abstand  $b$  voneinander bestimmt. Sodann wird durch Sägen ein Längssegment aus dem Probekörper herausgetrennt, wodurch sich im Anschluss der Kunststoffrohrabschnitt in Abhängigkeit von den vorhandenen Eigenspannungen verformt. Nach einer definierten Zeit wird dann der sich ergebende Abstand  $a$  der Markierungen voneinander ermittelt (Abbildung 13).

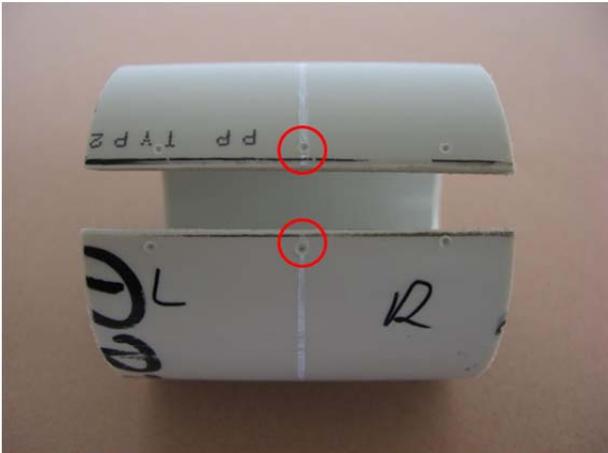


Abbildung 13: Bestimmung der Eigenspannungen nach Janson

Anhand der sich nach einer definierten Zeit ergebenden Abstandsänderung ( $b-a$ ) errechnen sich die Eigenspannungen in tangentialer Richtung unter Berücksichtigung des ursprünglichen  $d_a$ ,  $s$  und des ebenfalls nach einer definierten Zeit gemessenen Biegekreepmoduls  $E_{bc}$  wie folgt (Gleichung 18):

$$\sigma_{E,Janson} = \frac{b-a}{\pi \cdot (d_a - s) - b + a} \cdot \frac{s}{d_a - s} \cdot E_{bc} \text{ [MPa]}. \quad (\text{Gleichung 18})$$

In Abhängigkeit von Eigenspannungen in axialer Richtung kommt es zu einer Überlagerung der Abstandsänderungen, welche insbesondere an den Rändern des Rohrabschnitts sichtbar wird. Zum Zwecke einer möglichst unbeeinflussten Erfassung der Eigenspannungen in tangentialer Richtung werden Rohrabschnitte mit einer Mindestlänge von  $d_a$  verwendet und die Markierungen mittig angebracht.

Die Methode nach Kleindienst macht sich zur Ermittlung der Eigenspannungen die nach Freischneiden infolge der Eigenspannungen auftretenden Verformungen zumindest mittelbar zu nutzen, indem die zu deren Rückverformung benötigte Kraft bestimmt wird. [22] Wie zuvor wird zunächst durch Sägen ein Längssegment aus dem Probekörper in Form eines Kunststoffrohrabschnittes herausgetrennt, wodurch sich derselbe im Anschluss in Abhängigkeit von den vorhandenen Eigenspannungen verformt. Mittels einer Zugprüfmaschine wird der Kunststoffrohrabschnitt dann rückverformt und die dazu benötigte Kraft  $F$  bei Erreichen von  $d_a$  bestimmt (Abbildung 14).

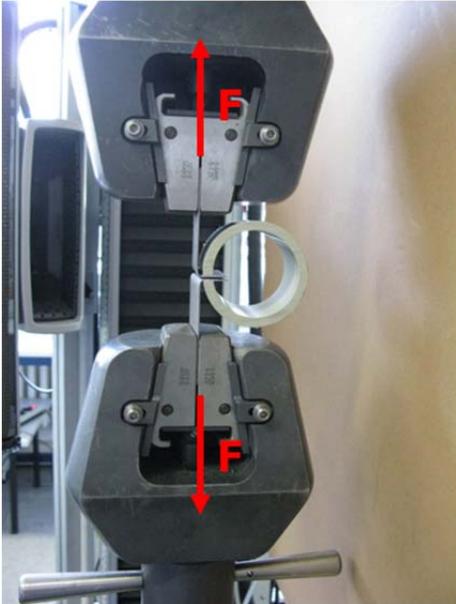


Abbildung 14: Bestimmung der Eigenspannungen nach Kleindienst

Unter Berücksichtigung eines nicht näher beschriebenen Korrekturfaktors  $c$ , der Länge des Hebelarms  $l$ , der Länge des Kunststoffrohrabschnittes  $L$  sowie  $s$  errechnen sich die Eigenspannungen in tangentialer Richtung wie folgt (Gleichung 19):

$$\sigma_{E,Kleindienst} = c \cdot \frac{6 \cdot F \cdot l}{L \cdot s^2} \text{ [MPa]}. \quad (\text{Gleichung 19})$$

Entsprechend den Angaben von Kleindienst ist  $c$  mit 0,75 anzunehmen und für  $L$  ein Wert von 50 mm zu wählen.  $l$  errechnet sich Unter Berücksichtigung von  $d_a$  und  $s$  wird  $l$  wie folgt genähert (Gleichung 20):

$$l = d_a - 2 \cdot s. \quad (\text{Gleichung 20})$$

Um die Methoden zur Bestimmung des Eigenspannungsprofils nach Janson und Kleindienst zu validieren, wurden Messreihen an Probekörpern aller Werkstoffe und Eigenspannungsniveaus durchgeführt. Gemäß Beschluss des projektbegleitenden Ausschusses vom 24.05.2011 erfolgte darüber hinaus ein Ringversuch zur Ermittlung der Eigenspannungen mittels der Methode nach Janson.

### 3.5 Charakterisierung und Analytik

Gegenstand einer weitergehenden werkstofftechnischen Charakterisierung und chemischen Analytik an Probekörpern je Werkstoff und Eigenspannungsniveau waren außerdem:

- die Bestimmung der Längsschwindung mittels Warmlagerung gemäß DIN EN ISO 2505, [23]
- die Bestimmung des Dichteprofils über der Rohrwand gemäß DIN EN ISO 1183-1, [24]
- die Bestimmung des Profils der Schmelze-Massefließrate über der Rohrwand gemäß DIN EN ISO 1133, [25]
- die Bestimmung des Profils des thermischen Verhaltens über der Rohrwand mittels Dynamischer Differenz-Thermoanalyse gemäß DIN EN ISO 11357-1, [26]
- die Bestimmung der dynamisch-mechanischen Eigenschaften mittels Torsionspendel-Verfahren gemäß DIN EN ISO 6721-2, [27]
- die Bestimmung des Biegekriechmoduls,

- die Bestimmung des Profils des Kristallinitätsgrades und der Orientierung der Polymerketten sowie der Stabilisatorverteilung über der Rohrwand mittels FTIR-Mikroskopie,
- die Bestimmung des Morphologieprofils über der Rohrwand mittels Polarisationsmikroskopie.

### 3.5.1 Dynamische Differenz-Thermoanalyse

Die Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) ist ein thermisches Verfahren zur Messung der Enthalpieveränderungen, während die zu analysierende Probe ein definiertes Temperaturwechselprogramm bei konstantem Druck durchläuft. In der Regel wird die erhaltene Wärmekapazität auf das Probengewicht normiert und man erhält die spezifische Wärmekapazität  $c_p$ . Für praktische Anwendungen ist vor allem die Enthalpieänderung  $\Delta H_c$  zwischen zwei Zuständen relevant.

Das Messprinzip funktioniert folgendermaßen: Die Probe, welche in einem hermetisch verschlossenen Aluminiumtiegel ist, und eine Referenzprobe (leerer Tiegel) befinden sich in einer Messzelle und werden zusammen nach einem vorgegebenen Temperaturprogramm aufgeheizt und anschließend abgekühlt. Dabei wird die Temperatur beider Tiegel kontinuierlich gemessen. Der Probe und der Referenz werden die gleichen Wärmeströme, d.h. die gleiche Wärmemenge pro Zeiteinheit und Masse, zugeführt, bis eine endotherme oder exotherme Reaktion in der Probe auftritt. Um eine Temperaturdifferenz gegenüber der Referenz zu vermeiden, wird der Probe dann entweder entsprechend mehr oder weniger Energie zugeführt. Der Wärmestrom wird in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Daraus lassen sich im Falle von teilkristallinen Proben die Schmelz- und Kristallisationstemperatur und, bei teilkristallinen und amorphen Proben, die Glasübergangstemperatur bestimmen. [28] Die thermische Analyse von isotaktischem Polypropylen (iPP) ermöglicht darüber hinaus die Unterscheidung und Quantifizierung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation anhand ihrer Schmelzpunkte und die Bestimmung des Kristallinitätsgrades. [29;30]

### 3.5.2 FTIR-Mikroskopie

Die FTIR-Mikroskopie ( $\mu$ FTIR) bietet im Vergleich zur herkömmlichen FTIR-Spektroskopie die Möglichkeit, sowohl die räumliche Verteilung der chemischen Zusammensetzung als auch von morphologischen Parametern, d.h. des Kristallisationsgrades (Verhältnis von kristalliner zu amorpher Phase) und der Orientierung der Polymerketten, zu bestimmen. [31;32;33]

$\mu$ FTIR erfolgt mit Hilfe eines motorgetriebenen XY-Tisches, indem die Probe entlang einer vorgegebenen Linie, dem sogenannten Line Scan, mittels IR-Spektroskopie abgerastert wird. Folglich erhält man zu jedem Messpunkt auf dieser Linie ein IR-Spektrum und kann aus den Datensätzen die Intensitätsverteilung einer interessierenden Bande erstellen. Es können auch ganze Areale nach einem vorgegebenen Programm abgerastert werden und die Intensitätsverteilungen interessierender Banden können dann in Form farbcodierter Konturplots oder dreidimensionaler Reliefplots dargestellt werden. Die Messungen können im Modus der Transmissions, der Reflektion oder abgeschwächten Totalreflektion (ATR) durchgeführt werden. Für die Analyse im Transmissionsmodus wird ein Mikrotomschnitt der Probe in einem Probenhalter fixiert und durchstrahlt. Um einerseits ein gutes Signal- / Rauschverhältnis zu erzielen und andererseits im linearen Ansprechbereich des Detektors zu bleiben beträgt die Schichtdicke je nach Fragestellung 100  $\mu$ m bis 200  $\mu$ m.

Im IR-Spektrum des Polypropylen erkennt man intensive Banden der C-C-Streckschwingungen bei 998  $\text{cm}^{-1}$  und 974  $\text{cm}^{-1}$ . Bei 1742  $\text{cm}^{-1}$  zeigt sich eine Carbonylbande, die dem phenolischen Langzeitstabilisator zugeordnet werden kann. [34] Eine Fehlerquelle bei der Integration kann eine Überlagerung zweier nahe liegender Banden sein. Dem wurde versucht entgegenzuwirken, indem nur die Hälfte der Bande integriert wurde, deren Ende die geringere Extinktion aufweist. Die zur Auswertung verwendeten Banden des Polypropylen und zugegebener Additive ist nachfolgend zusammengefasst (Tabelle 4). Die Untersuchung von Polypropylen-Rohren mittels der  $\mu$ FTIR ermöglicht die Profilerstellung von der Rohrinnenwand zur Rohraußenwand. So können unter anderem die morphologische Zusammensetzung oder Additivgehalte bestimmt werden. [35]

Tabelle 4: Ausgewählte Schwingungsbanden im IR-Spektrum

Parameter	Schwingungsmodus	Bande [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Basislinie [ $\text{cm}^{-1}$ ]
Kristallinität	CH <sub>3</sub> rock C-C stretch	998	1010 - 986
Antioxidant	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1747	1768 - 1719
Referenzbande	CH <sub>3</sub> rock C-C stretch	974	986 - 962

Die Beweglichkeit von Molekülen in Festkörpern ist stark eingeschränkt. Dadurch ist das Übergangsdipolmoment nicht mehr frei beweglich, wie es bei Flüssigkeiten oder Gasen der Fall wäre. Die Absorption von infrarotem Licht (IR-Licht) hängt von der Richtung des Übergangsdipolmomentes und der Polarisation des eingestrahlten elektrischen Feldvektors ab. Zeigt ein Material ein richtungsabhängiges Absorptionsverhalten bezüglich seiner optischen Achsen spricht man von Dichroismus. Bei Materialien wie z.B. verrecktem Polypropylen hängt demnach die Absorption von linear polarisiertem IR-Licht durch funktionelle Gruppen von deren Orientierung in der Polymermatrix ab. [36] Ein neu entwickeltes Modell ermöglicht es, durch  $\mu\text{FTIR}$  unter linear polarisiertem IR-Licht die orts aufgelöste dreidimensionale Orientierung von Polymerketten bezüglich vordefinierter Bauteilachsen zu bestimmen. [37] Auch geringe, extrusionsbedingte Orientierungen in verschiedenen Arealen eines Bauteils bzw. Halbzeugs lassen sich über  $\mu\text{FTIR}$  mit linear polarisiertem Licht erfassen. Für die dreidimensionale Orientierungsmessung wird ein selbstdefiniertes Koordinatensystem verwendet. Als Koordinatenachsen wählt man z.B. die Extrusionsrichtung (MD), sowie die dazugehörige Normale (ND) und Transversale (TD). Abbildung 15 zeigt die Darstellung der Achsen am Beispiel eines Rohres.

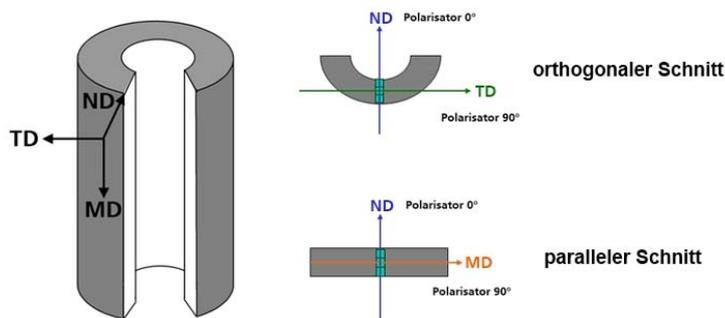


Abbildung 15: Orientierungsachsen eines Rohres in Extrusionsrichtung (MD) sowie die dazugehörige Normale (ND) und Transversale (TD)

In der Praxis werden zwei zueinander orthogonal liegende Mikrotomschnitte, parallel bzw. senkrecht zur Extrusionsrichtung, untersucht. Je Mikrotomschnitt werden zwei Messungen mit linear polarisierter IR-Strahlung, die jeweils eine senkrecht zueinander stehende Polarisation aufweisen, durchgeführt. Die resultierenden Absorptionen können direkt für die Bestimmung der Orientierung verwendet werden. Für ein vereinfachtes Modell ergibt sich die folgende Gleichung (Gleichung 21):

$$A_{MD} + A_{TD} + A_{ND} = \text{const.} \quad (\text{Gleichung 21})$$

A ist die gemessene Absorption und die Indices geben die Koordinatenbezeichnung an. Unter der Annahme, dass die Summe der Absorptionen konstant ist, kann über die Einzelabsorptionen die dreidimensionale Orientierung bestimmt werden.

### 3.5.3 Polarisationsmikroskopie

Ein Polarisationsmikroskop unterscheidet sich von einem herkömmlichen Durchlichtmikroskop durch zusätzliche Filter: Den Polarisator und den Analysator. Natürliches Licht ist weitgehend unpolarisiert, d.h. die elektromagnetischen Wellen breiten sich ungerichtet aus. Linear polarisiertes Licht dagegen verfügt über eine definierte Schwingungsebene, die durch Ausbreitungs- und Schwingungsrichtung gekennzeichnet ist. Der Polarisator filtert Licht einer bestimmten Schwingungsebene (lineare Polarisation). Ein Polarisations-Dunkelfeld entsteht, wenn das linear polarisierte Licht durch den Analysator komplett gesperrt wird. Dies ist immer dann der Fall, wenn die Transmissionsrichtungen von Polarisator und Analysator senkrecht zueinander gewählt werden. Man spricht auch von gekreuzten Polarisatoren. Für die mikroskopische Untersuchung befindet sich das anisotrope Objekt auf einem motorisierten Tisch. Wenn sich das Objekt zum Polarisator in Diagonalstellung befindet, wird das linear-polarisierte Licht, ausgehend vom Polarisator, im Untersuchungsobjekt in zwei Wellenzüge aufgespalten. Im Objekt erfahren diese zwei Wellenzüge anschließend einen Gangunterschied, die sogenannte Phasenverschiebung, als Funktion der Doppelbrechung und der Dicke des Objektes.

Die Polarisationsmikroskopie (PLM) eignet sich zur Untersuchung des Kristallwachstums, zur Visualisierung von mechanischen Spannungen (Spannungsdoppelbrechung) [38] oder zur Visualisierung von kristallinen Bereichen in Polymeren. [39] Da teilkristalline thermoplastische Werkstoffe in verschiedenen Strukturen kristallisieren können, bilden sie optisch unterschiedlich erscheinende Sphärolithe aus. Sie lassen sich daher mit Hilfe polarisationsmikroskopischer Untersuchungen hinsichtlich der Kristallmodifikation unterscheiden. Polypropylen bildet unter anderem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Sphärolithe aus. Die  $\alpha$ -Sphärolithe verfügen über eine monokline Kristallstruktur und die  $\beta$ -Sphärolithe über eine hexagonale Kristallstruktur. Polypropylen-Kristalle sind zwar lichtmikroskopisch nicht erfassbar, dafür ist aber die wesentlich größere Überstruktur, die Sphärolithe, sichtbar (Abbildung 16). Diese kann anhand der unterschiedlichen Doppelbrechung untersucht werden. Durch Einsatz eines Kompensatorplättchens sind bspw.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Sphärolithe eindeutig identifizierbar. Dabei erzeugen  $\beta$ -Sphärolithe im ersten und dritten Quadranten des Sphärolithen und  $\alpha$ -Sphärolithe im zweiten und vierten Quadranten eine gelbe Farbe.

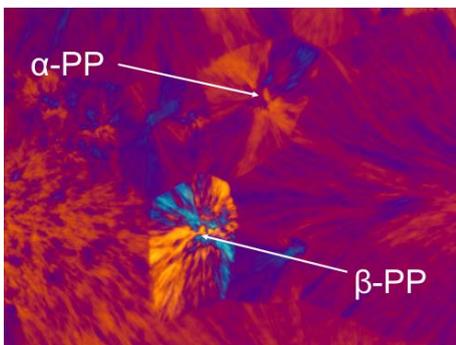


Abbildung 16: PLM Aufnahme von  $\alpha$ - und  $\beta$  Sphärolithen mit Hilfe eines Kompensatorplättchens

Für die mikroskopischen Untersuchungen wurde ein Mikroskop (BX50, Olympus) ausgestattet mit uPlan Objektiven, einem drehbaren Polarisator (U-POT), Analysator (U-AN360) und einem Kompensatorplättchen (U-TP530) verwendet. Die Software AnalySIS auto 5,1 wurde für die Erstellung und Auswertung der Bilder genutzt. Mit Hilfe eines Rotationsmikrotoms (Leica RM2245) wurden 10  $\mu\text{m}$  dicke Mikrotomschnitte angefertigt und mit Harz (Histokitt) auf dem Objektträger fixiert.

## 4 Ermittlung des Zeitstand-Innendruckverhaltens

### 4.1 Maßbestimmung

Die Prüfspannung eines Probekörpers im Zeitstand-Innendruckversuch ergibt sich aus dem Innendruck unter Berücksichtigung von  $d_a$  und  $s$  wie folgt (Gleichung 11):

$$\sigma = \frac{(d_a - s)}{2 \cdot s} \cdot p_i \text{ [MPa]}. \quad (\text{Gleichung 11})$$

Im Rahmen einer konservativen Abschätzung wird unter Berücksichtigung des sich aus der Maßbestimmung ergebenden mittleren Außendurchmessers  $d_{em}$  und der minimalen Wandstärke  $e_{y,\min}$  des Probekörpers die Prüfspannung üblicherweise wie folgt berechnet (Gleichung 22):

$$\sigma = \frac{(d_{e,m} - e_{y,\min})}{2 \cdot e_{y,\min}} \cdot p_i \text{ [MPa]}. \quad (\text{Gleichung 22})$$

Zur Berechnung von  $d_{em}$  wurden mindestens drei Messungen je Probekörper mit dem Umfangsmaßband durchgeführt und so jeweils die Extremwerte von  $d_a$  bestimmt. Die daraus berechneten Mittelwerte und damit die Ergebnisse für  $d_{em}$  sind nachfolgend dargestellt (Abbildung 17 - 19).

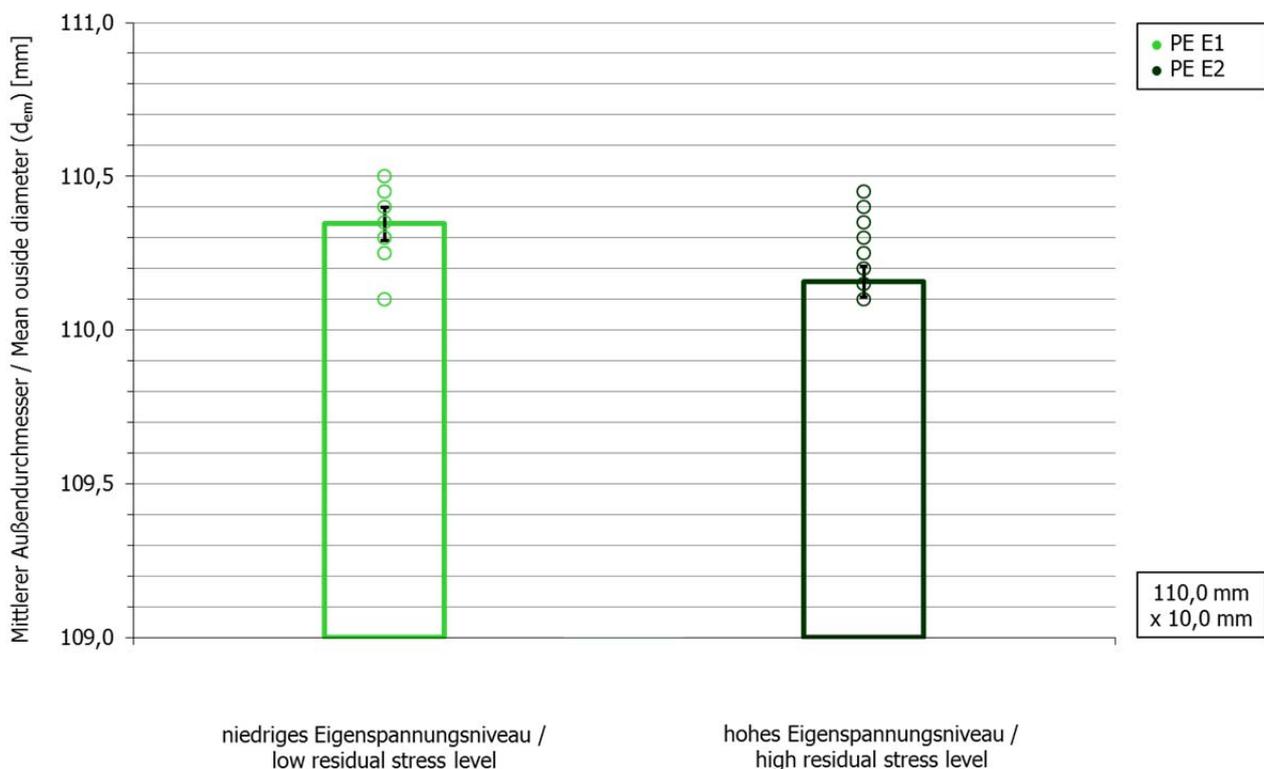


Abbildung 17: Mittlerer Außendurchmesser für PE

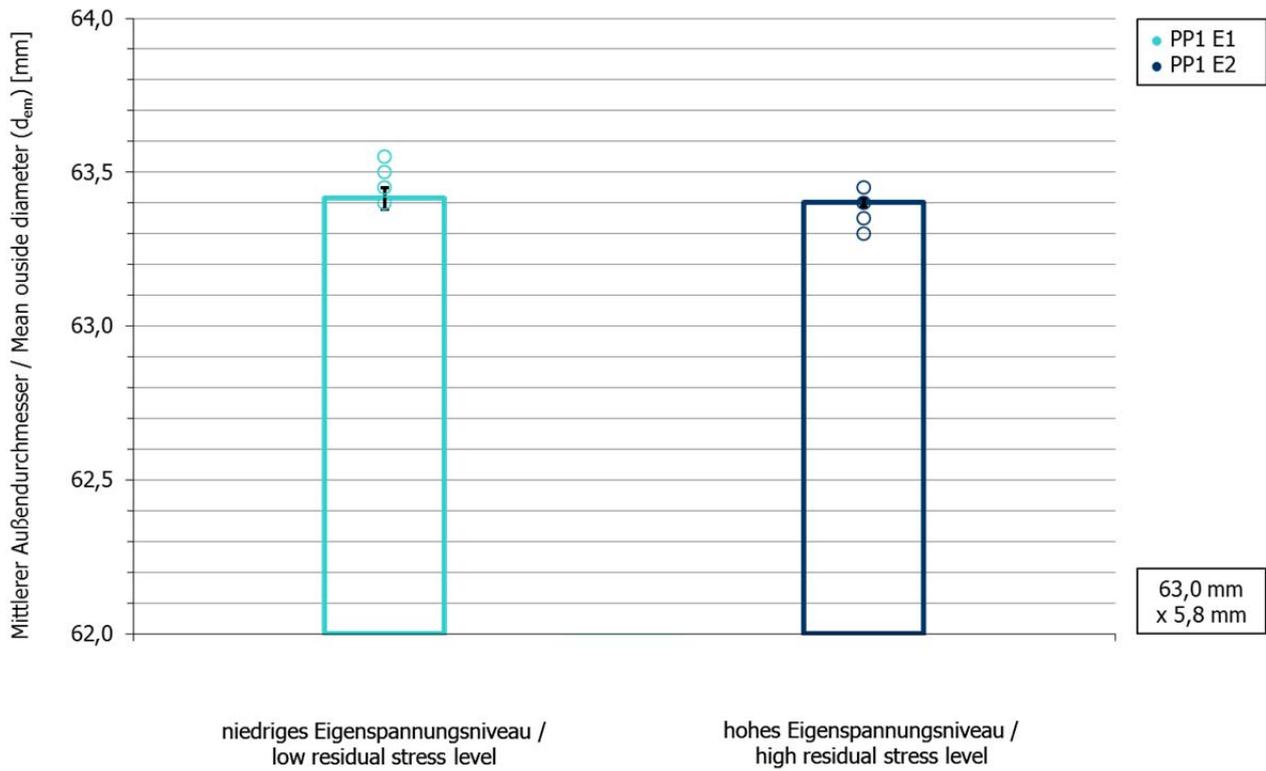


Abbildung 18: Mittlerer Außendurchmesser für PP1

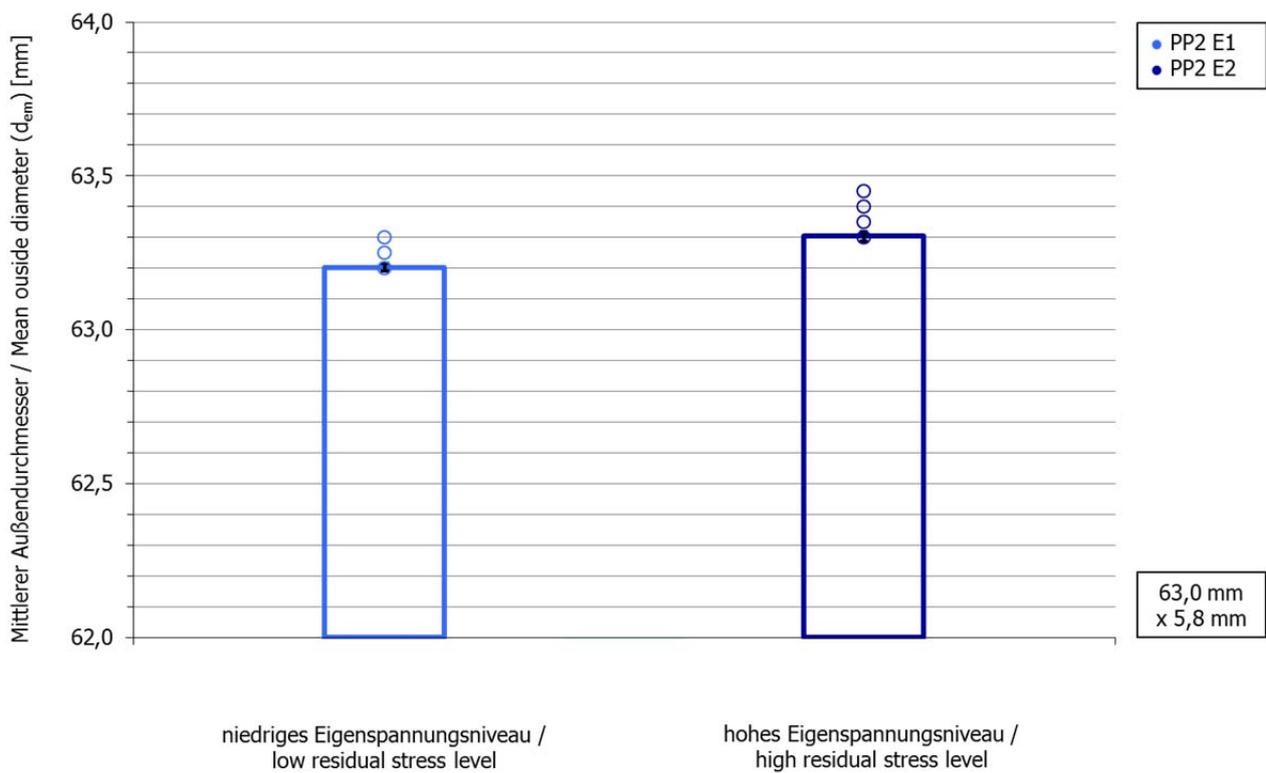


Abbildung 19: Mittlerer Außendurchmesser für PP2

Tabelle 5: Mittlerer Außendurchmesser

Probekörper		$d_{em}$ [mm]	
		E1	E2
PE	Min	110,10	110,10
	Max	110,50	110,45
PE	Min	63,40	63,30
	Max	63,55	63,45
PP2	Min	63,20	63,30
	Max	63,30	63,45

Gemäß DIN 8074 für Rohre aus Polyethylen mit einem Nenn-Außendurchmesser (DN) von 110 mm muss  $d_a$  mindestens 110,0 mm und darf maximal 111,00 mm betragen. [40] Im Falle von Rohren aus Polypropylen mit einem DN von 63 mm ergibt sich gemäß DIN 8077 ein unterer Sollwert von 63,0 mm und ein oberer Sollwert von 63,6 mm. [41] Die an den erhaltenen Probekörpern ermittelten Werte entsprechen vollumfänglich den Anforderungen des produktspezifischen Normenwerkes (Tabelle 5).

Zur Ermittlung von  $e_{y,min}$  wurden mittels Dickentaster an beiden Rohrenden über den gesamten Umfang die Extremwerte von  $s$  je Probekörper bestimmt. Die Ergebnisse für  $e_{y,min}$  sind nachfolgend dargestellt (Abbildung 20 - 22).

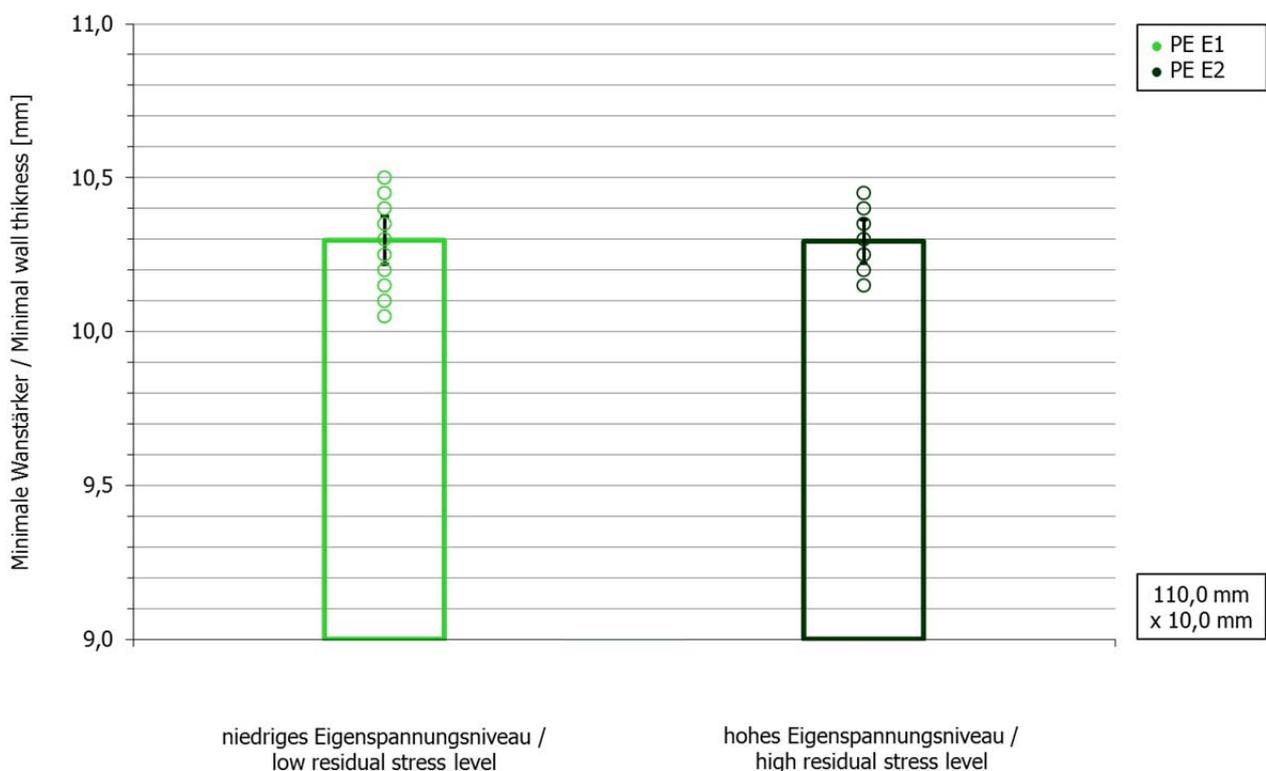


Abbildung 20: Minimale Wandstärke für PE

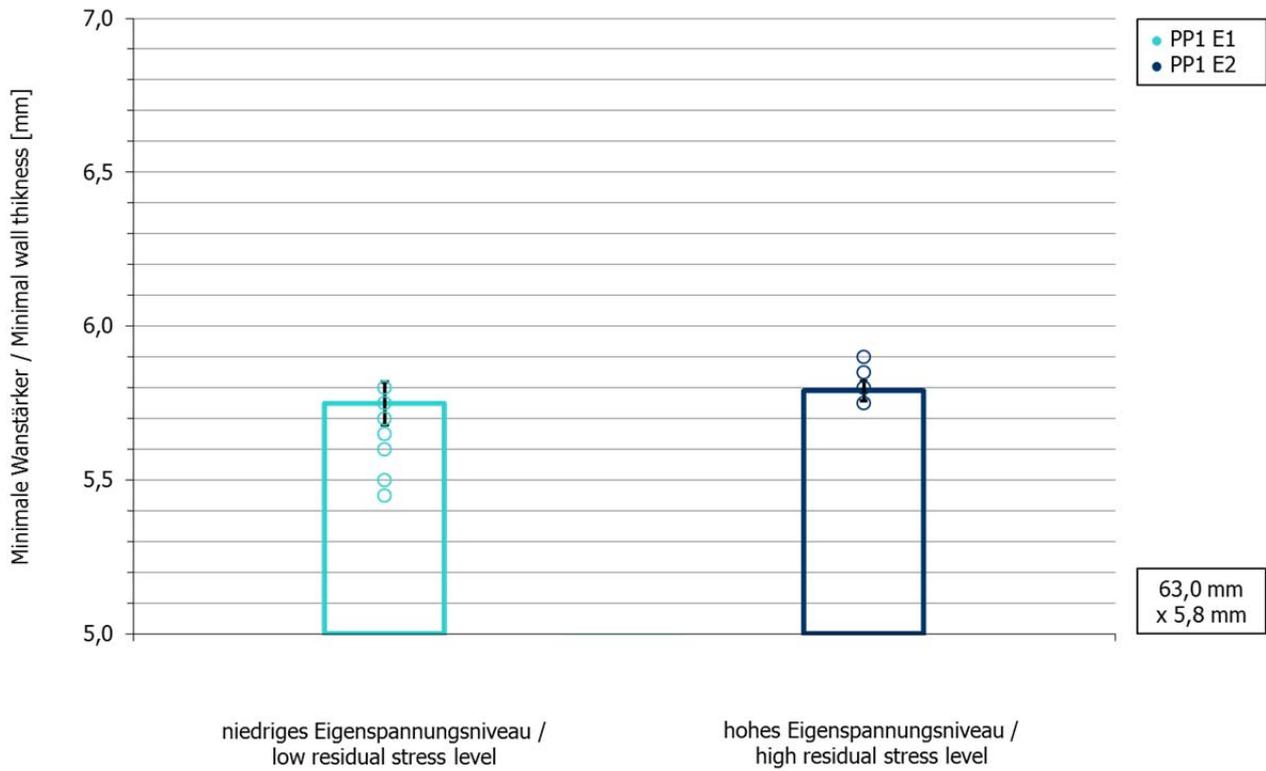


Abbildung 21: Minimale Wandstärke für PP1

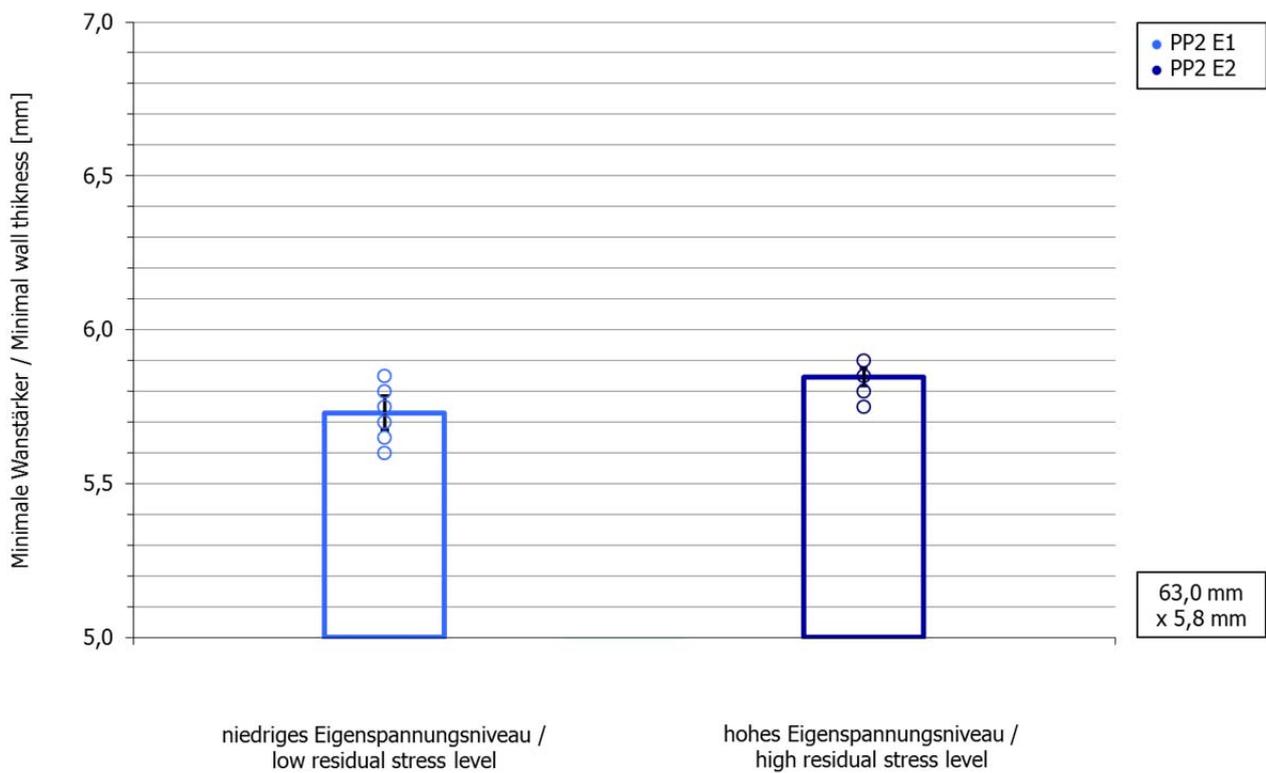


Abbildung 22: Minimale Wandstärke für PP2

Tabelle 6: Minimale Wandstärke

Probekörper		$e_{y,min}$ [mm]	
		E1	E2
PE	Min	10,05	10,15
	Max	10,50	10,45
PE	Min	5,45	5,75
	Max	5,85	5,90
PP2	Min	5,60	5,75
	Max	5,85	5,90

Gemäß DIN 8074 für Rohre aus Polyethylen und DIN 8077 für Rohre aus Polypropylen ist die zulässige minimale Wandstärke mit der Nennwanddicke identisch und beträgt 10,0 mm für PE und 5,8 mm für PP1 und PP2. Somit entspricht PE den Anforderungen des produktspezifischen Normenwerkes, während bei PP1 und PP2 die zulässige minimale Wandstärke nicht durchgängig erreicht wurde (Tabelle 6).

#### 4.2 Berstdruckversuche

Die im Vorfeld der Zeitstand-Innendruckversuche durchgeführten Berstdruckversuche wurden an jeweils drei Probekörpern je Werkstoff und Eigenspannungsniveau für die im Rahmen der Zeitstand-Innendruckversuche vorgesehenen Temperaturniveaus durchgeführt. Dazu wurden die Probekörper zunächst 1 h bei der jeweiligen Prüftemperatur konditioniert und im Anschluss mit einem kontinuierlich ansteigenden Innendruck bis zum Versagen belastet. Zwecks Bereinigung der ermittelten Berstdrücke wurden aus diesen unter Berücksichtigung von  $d_{em}$  und  $e_{y,min}$  die entsprechenden Berstspannungen  $\sigma_{Berst}$  errechnet und über  $T$  aufgetragen (Abbildung 23 - 25).

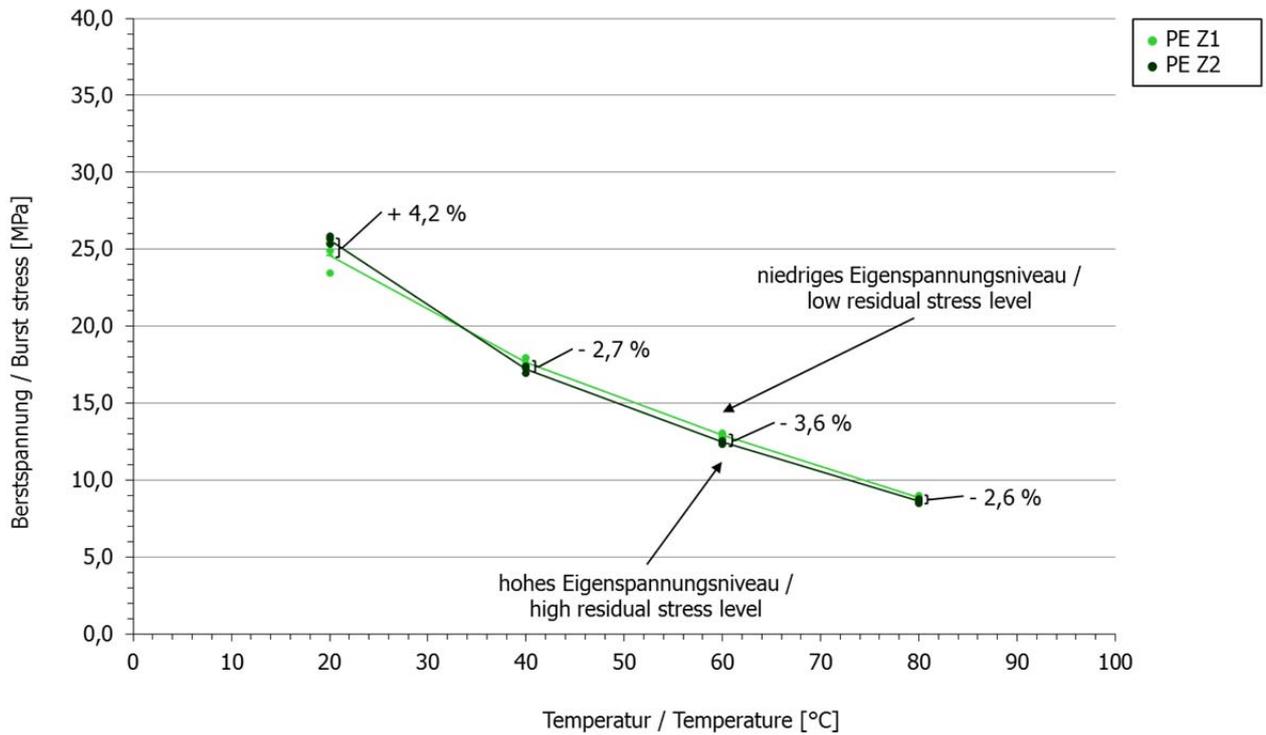


Abbildung 23: Berstspannung als Funktion der Temperatur für PE

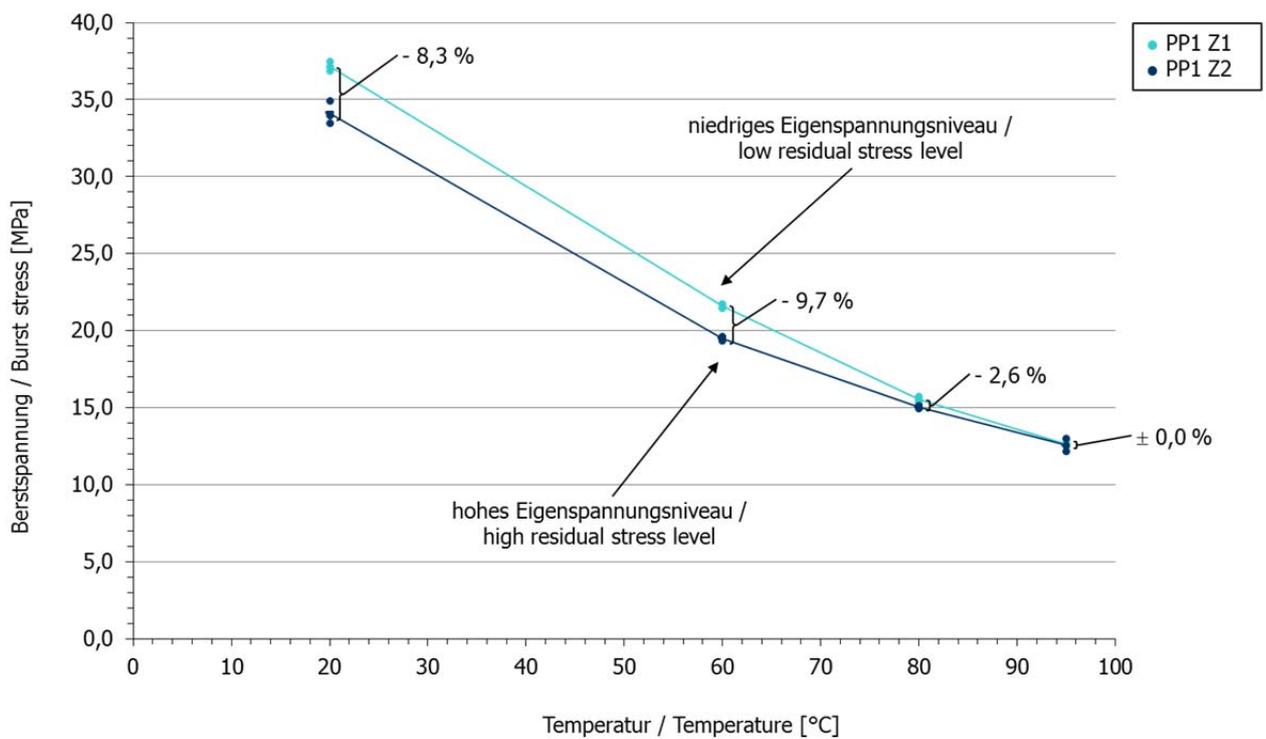


Abbildung 24: Berstspannung als Funktion der Temperatur für PP1

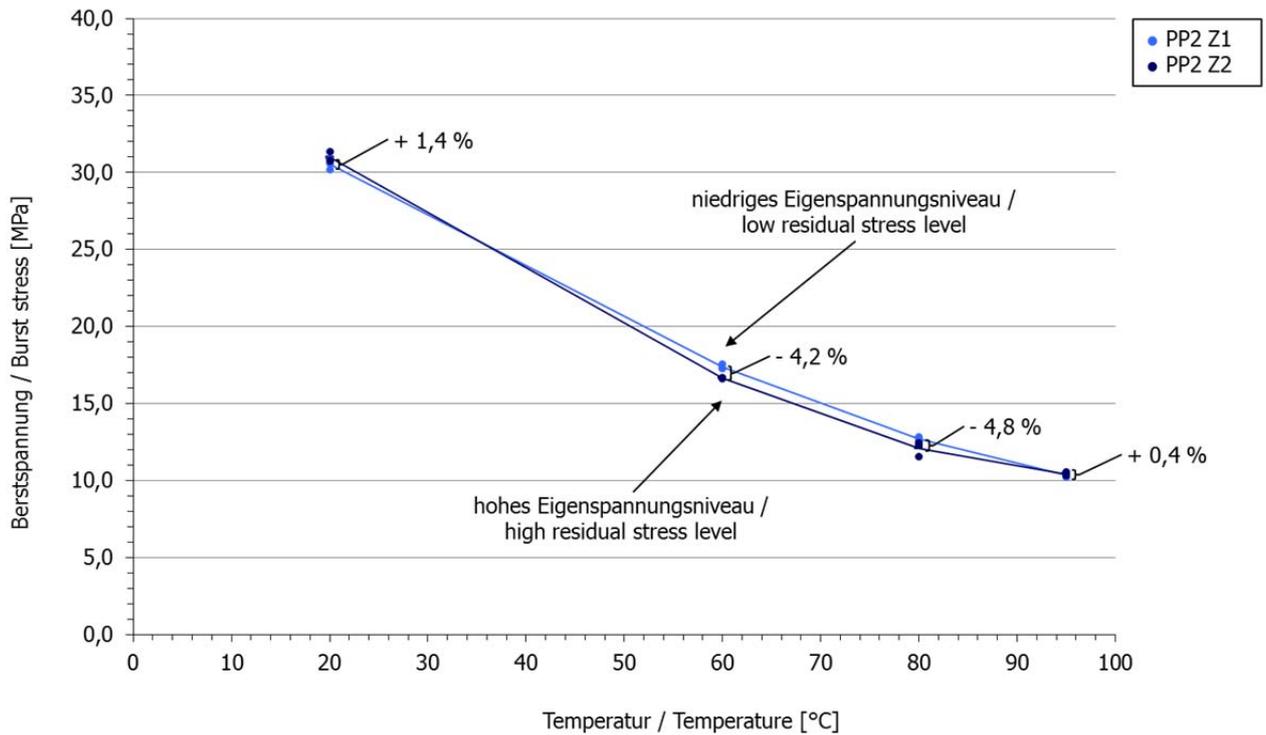


Abbildung 25: Berstspannung als Funktion der Temperatur für PP2

Tabelle 7: Berstspannungen je Temperatur und Eigenspannungsniveau

Probekörper	T [°C]	$\sigma_{\text{Berst}}$ [MPa]		$\Delta_{\text{rel}}$ [%]
		E1	E2	
PE	20	24,59	25,63	+ 4,2
	40	17,68	17,21	- 2,7
	60	12,93	12,46	- 3,6
	80	8,86	8,63	- 2,6
PP1	20	37,15	34,12	- 8,3
	60	21,63	19,51	- 9,7
	80	15,53	15,06	- 2,6
	95	12,64	12,59	$\pm$ 0,0
PP2	20	30,55	30,97	+ 1,4
	60	17,39	16,67	- 4,2
	80	12,72	12,11	- 4,8
	95	10,39	10,43	+ 0,4

Die durchgeführten Berstdruckversuche lassen je nach Werkstoff unterschiedlich ausgeprägt ausfallende Unterschiede in Abhängigkeit vom Eigenspannungsniveau erkennen. Im Hinblick auf die Berstspannung betragen diese jedoch nicht mehr als 10 % (Tabelle 7). Unter Berücksichtigung der beschränkten Aussagekraft der Ergebnisse von Berstdruckversuchen können für PP1 und PP2

tendenziell größere Unterschiede festgestellt werden als für PE. Im überwiegenden Falle kann dabei eine geringe Verschiebung zu niedrigeren Spannungsniveaus bei höherem Eigenspannungsniveau beobachtet werden. Vor dem Hintergrund einer Überlagerung von Spannungen infolge Innendruck und Eigenspannungen entspricht diese Tendenz den Erwartungen. Des Weiteren relativieren sich diese Unterschiede erwartungsgemäß bei höheren Prüftemperaturen und längeren Standzeiten infolge einer Relaxation der Eigenspannungen in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur. Hier wirkt sich offensichtlich die vorgenommene einstündige Konditionierung der Probekörper aus.

### 4.3 Zeitstand-Innendruckversuche

Die Zeitstand-Innendruckversuche bei jeweils vier unterschiedlichen Prüftemperaturen und unter Berücksichtigung von Standzeiten bis zu 10 000 h wurden für alle drei Werkstoffe und beide Eigenspannungsniveaus durchgeführt. Obwohl die gemäß Antrag vorgesehene Durchführung von Zeitstand-Innendruckversuchen für Z0 nicht weiter verfolgt wurde, hat die zusätzliche Berücksichtigung von Standzeiten im Bereich von 0 h bis > 10 000 h unter dem Strich eine Erhöhung des Prüfumfanges zur Folge gehabt. Statt der im Antrag ursprünglich vorgesehenen 360 wurden insgesamt 665 Zeitstand-Innendruckversuche im Rahmen des Forschungsvorhabens durchgeführt. Das Prüfprogramm ist bis auf wenige Ausnahmen in Form einzelner noch laufender und im Folgenden rot markierter Prüfungen abgeschlossen (Tabelle 8 - 10).

Tabelle 8: Anzahl der Zeitstand-Innendruckversuche je Standzeitbereich, Eigenspannungsniveau und Temperatur (PE)

Standzeit [h]	E1				E2			
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
0 - 1	3	3	3	4	3	3	3	3
1 - 10	4	3	3	4	3	2	3	3
10 - 100	3	7	3	9	3	4	3	8
100 - 1 000	4	7	8	5	3	3	6	4
1 000 - 10 000	7	4	9	1+3	6	8	8	3
> 10 000	3	8	8	7	4	5	6	6
<b>Σ</b>	24	32	34	30+3	22	25	29	24+3

Tabelle 9: Anzahl der Zeitstand-Innendruckversuche je Standzeitbereich, Eigenspannungsniveau und Temperatur für PP1

Standzeit [h]	E1				E2			
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
0 - 1	5	3	4	4	3	5	3	7
1 - 10	3	4	3	8	4	3	3	6
10 - 100	7	3	4	5	3	3	4	6
100 - 1 000	5	3	5	6	4	5	5	5
1 000 - 10 000	3	7	6	8	6	13	7	7
> 10 000	6	9	3	3+3	3	3	3	3
<b>Σ</b>	29	29	22+3	33+4	23	32	22+3	34

Tabelle 10: Anzahl der Zeitstand-Innendruckversuche je Standzeitbereich, Eigenspannungsniveau und Temperatur für PP2

Standzeit [h]	E1				E2			
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
0 - 1	3	3	4	2	4	4	4	4
1 - 10	2	4	3	4	3	3	3	3
10 - 100	6	4	4	5	4	4	6	5
100 - 1 000	3	4	5	3	4	3	3	4
1 000 - 10 000	3	4	6	9	4	7	6	13
> 10 000	3	4	1+3	3	4	7	3	2+3
<b>Σ</b>	20	23	23+3	23+3	23	28	25	31+3

Die aus den Zeitstand-Innendruckversuchen gewonnenen Datensätze ( $T$ ;  $t$ ;  $p_i$  bzw. daraus berechnet  $\sigma$ ) wurden je Werkstoff doppelt-logarithmisch ( $\log \sigma / \log t$ ) aufgetragen. Die Ergebnisse für Z1 und Z2 wurden dabei zwecks Vergleichbarkeit jeweils zusammengefasst dargestellt (Abbildung 26 - 28).

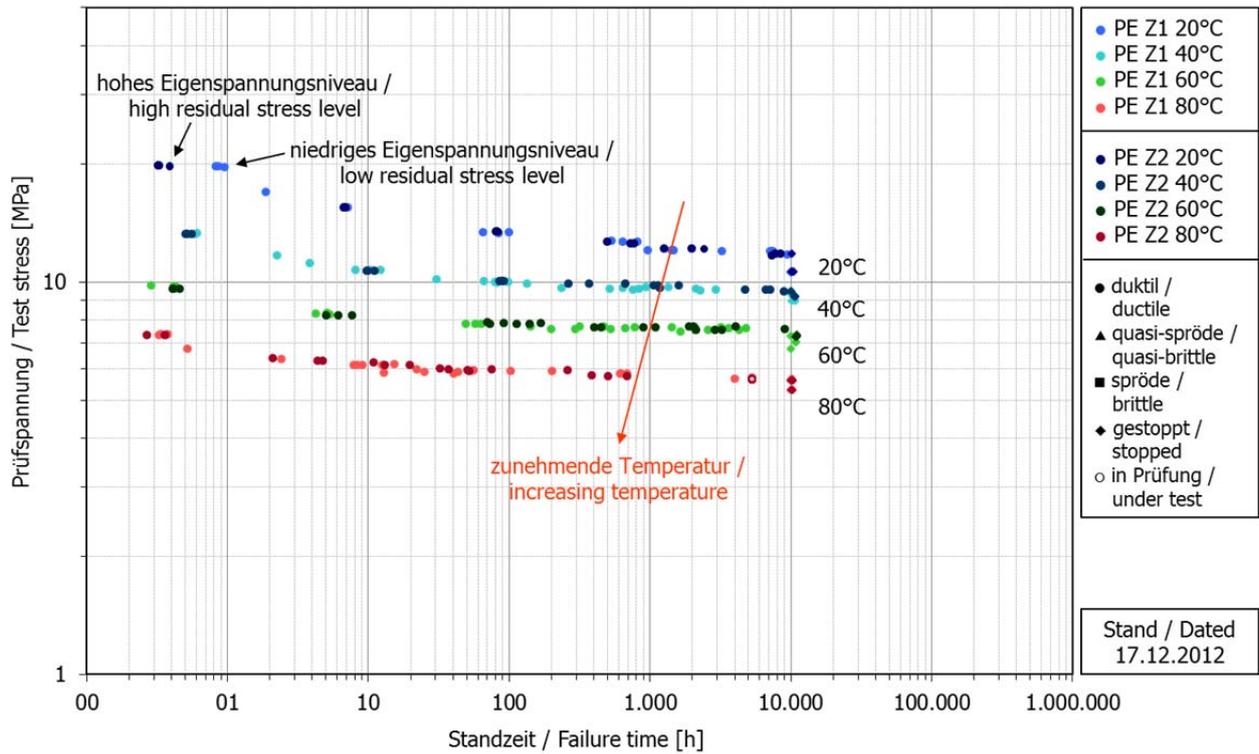


Abbildung 26: Prüfspannung als Funktion der Standzeit (Zeitstand-Innendruckdiagramm) für PE

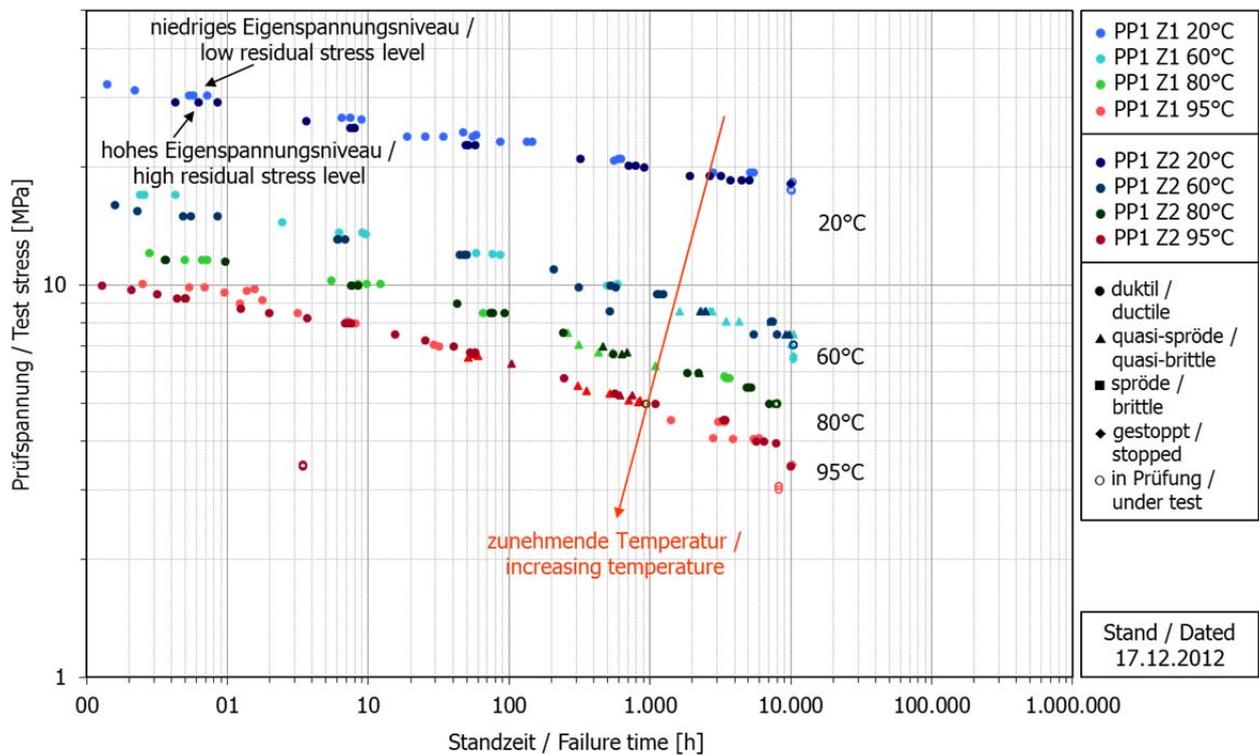


Abbildung 27: Prüfspannung als Funktion der Standzeit (Zeitstand-Innendruckdiagramm) für PP1

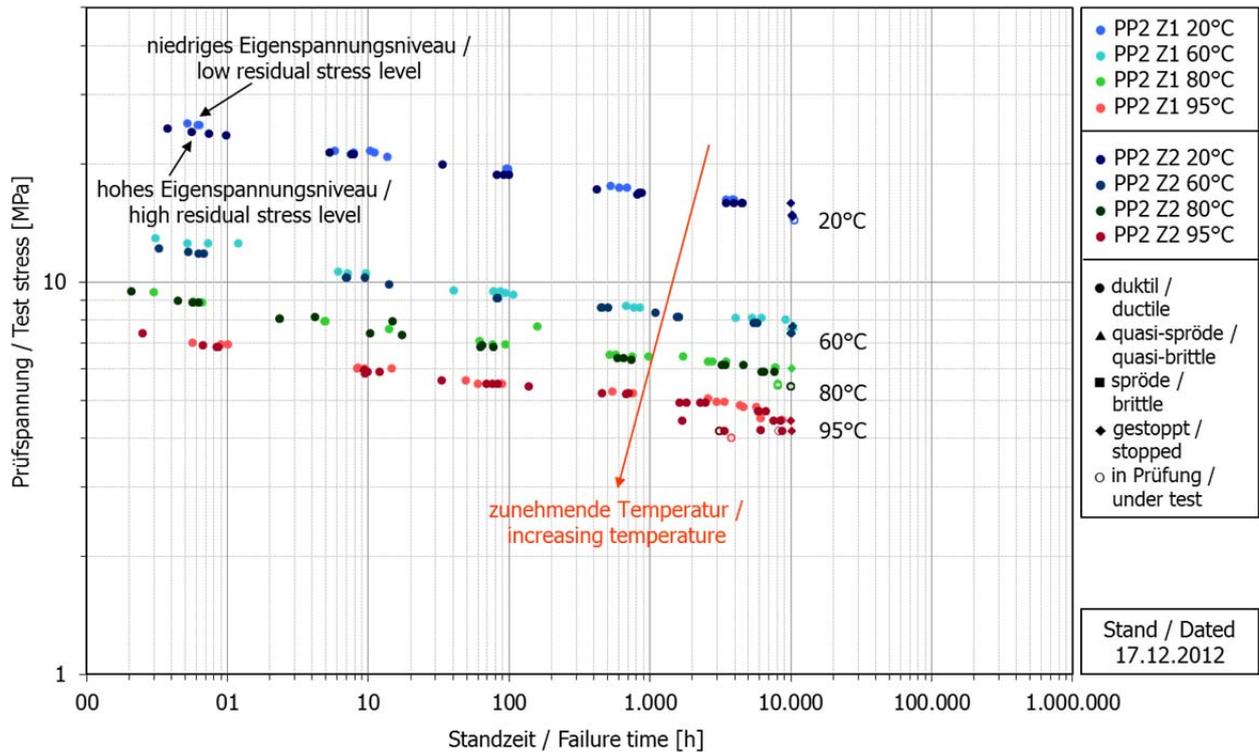


Abbildung 28: Prüfspannung als Funktion der Standzeit (Zeitstand-Innendruckdiagramm) für PP2

Wie bereits bei den Berstdruckversuchen manifestieren sich teilweise auch bei den Zeitstand-Innendruckversuchen geringe Unterschiede in Abhängigkeit vom Eigenspannungsniveau, die je nach Werkstoff unterschiedlich ausgeprägt sind. Insgesamt haben die Verschiebungen zu niedrigeren Prüfspannungsniveaus bei höherem Eigenspannungsniveau aber einen noch geringeren Umfang. Die deutlichsten Unterschiede zeigen sich bei mit PP1 und PP2 durchgeführten Zeitstand-Innendruckversuchen bei kürzeren Standzeiten und niedrigeren Temperaturen. Erwartungsgemäß relativieren sich auch diese Unterschiede wieder bei höheren Prüftemperaturen und längeren Standzeiten infolge Relaxation. Im Rahmen der mit PE durchgeführten Zeitstand-Innendruckversuche sind praktisch keine Unterschiede mehr erkennbar.

## 5 Lebensdaueranalyse und Eigenspannungen

### 5.1 Ergebnisse der Lebensdaueranalyse

Die Prüfergebnisse aus den Zeitstand-Innendruckversuchen waren Grundlage für die Durchführung der vorgesehenen Lebensdaueranalysen entsprechend SEM je Werkstoff und Eigenspannungsniveau. Die Auswertung erfolgte mit dem Softwaretool Pipeson Analyzer und entsprechend den Anforderungen der DIN EN ISO 9080 unter Anwendung des für Polyolefine vorgesehenen allgemeinen Modells mit vier Parametern. Die Auswertung wurde auf Grundlage der Zeitstand-Innendruckversuche bei allen Temperaturen und über das gesamte Standzeitspektrum vorgenommen. Entsprechend den Anforderungen der DIN EN ISO 9080 wurden Prüfergebnisse mit Standzeiten  $\leq 10$  h nicht gewertet. Interimsergebnisse der wenigen noch laufenden Prüfungen wurden ebenfalls von der Auswertung ausgeschlossen. Die berechneten Modellparameter bzw. Regressionskoeffizienten sind nachfolgend dargestellt (Tabelle 11), einen Überblick über die Ergebnisse geben die entsprechend ergänzten Zeitstand-Innendruckdiagramme (Abbildung 29 - 31).

Tabelle 11: Modellparameter je Eigenspannungsniveau

Probekörper		Modellparameter [-]	
		E1	E2
PE	<b>c<sub>1</sub></b>	- 76,924	- 84,628
	<b>c<sub>2</sub></b>	35 517,238	37 837,517
	<b>c<sub>3</sub></b>	23,768	33,268
	<b>c<sub>4</sub></b>	- 18 102,513	- 20 917,789
PP1	<b>c<sub>1</sub></b>	- 25,191	- 24,369
	<b>c<sub>2</sub></b>	12 670,973	12 413,08
	<b>c<sub>3</sub></b>	0,084	- 0,444
	<b>c<sub>4</sub></b>	- 3 421,334	- 3 253,629
PP2	<b>c<sub>1</sub></b>	- 30,334	- 34,458
	<b>c<sub>2</sub></b>	17 378,922	18 754,858
	<b>c<sub>3</sub></b>	- 13,580	- 11,030
	<b>c<sub>4</sub></b>	- 2 208,508	- 3 120,787

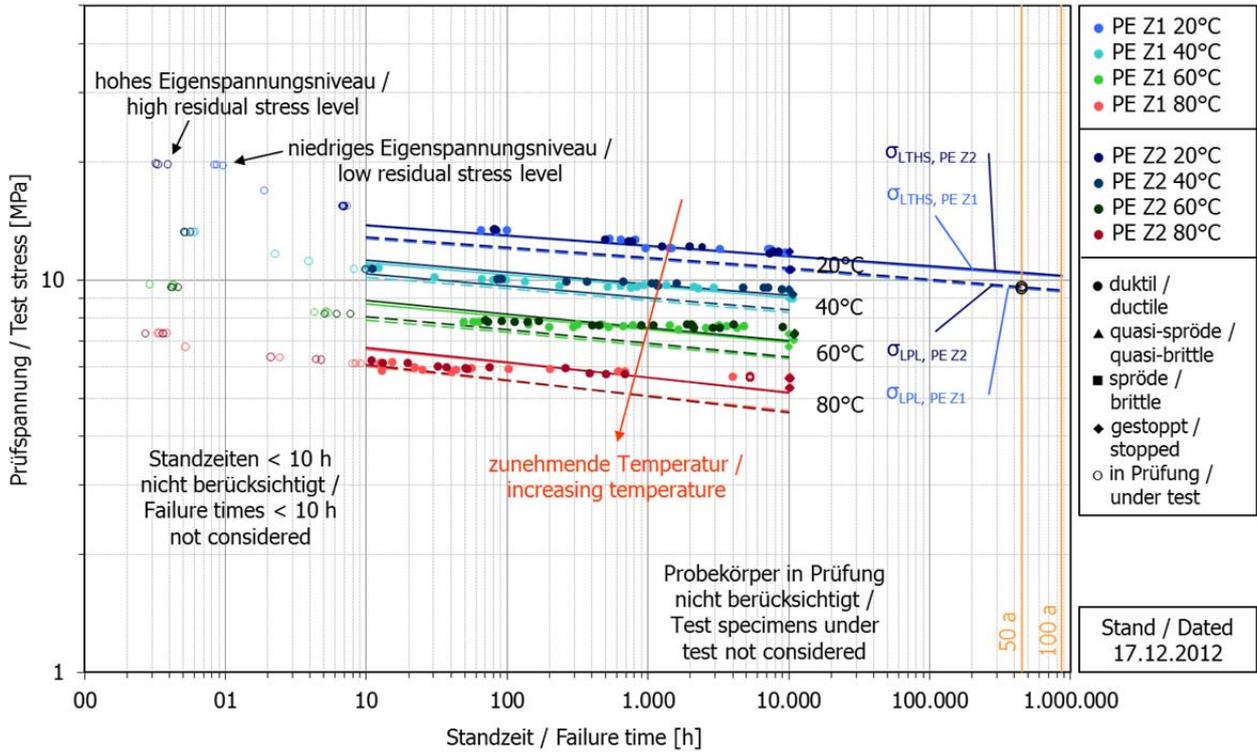


Abbildung 29: Prüfspannung als Funktion der Standzeit (Lebensdaueranalyse) für PE

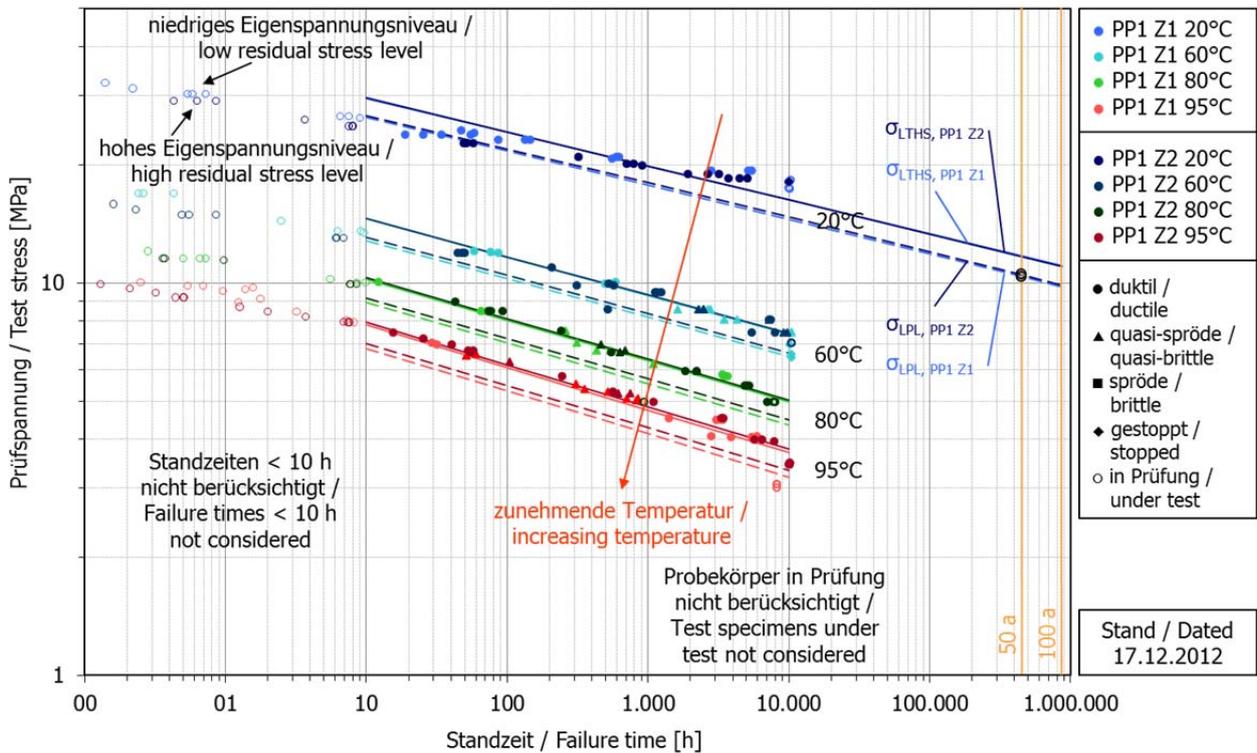


Abbildung 30: Prüfspannung als Funktion der Standzeit (Lebensdaueranalyse) für PP1

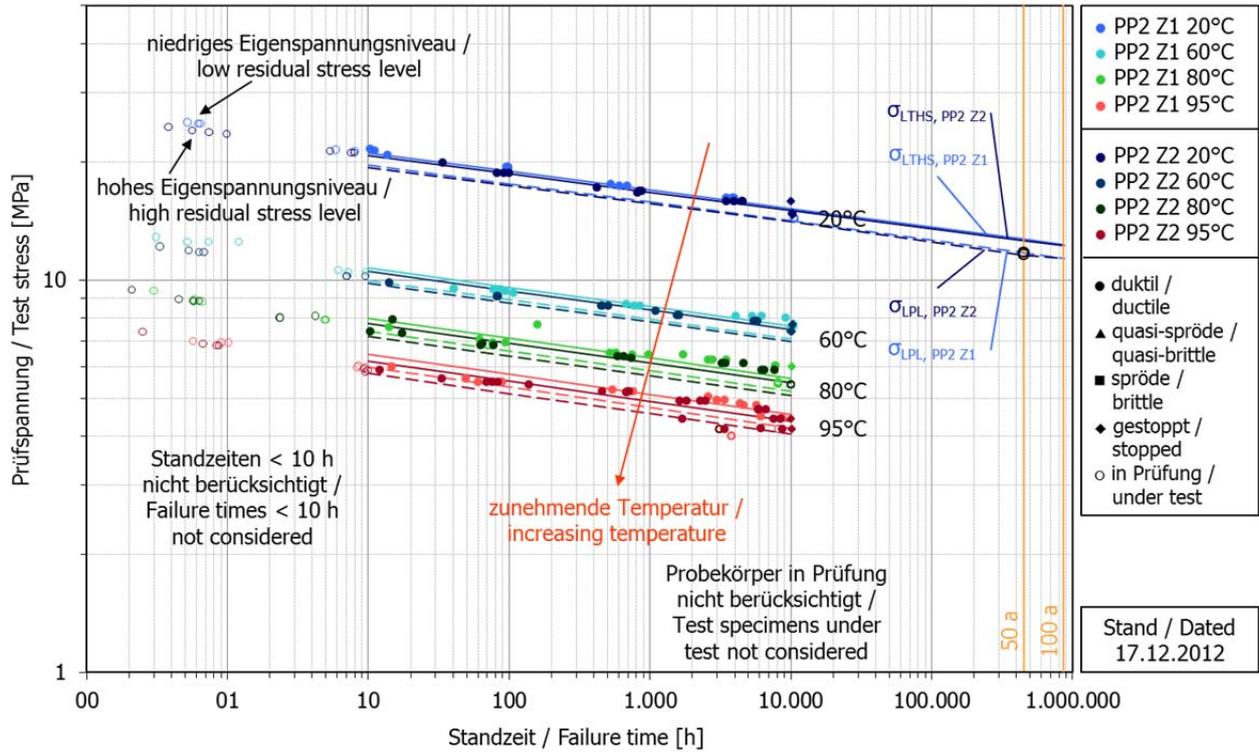


Abbildung 31: Prüfspannung als Funktion der Standzeit (Lebensdaueranalyse) für PP2

Sowohl  $\sigma_{LTHS}(20\text{ °C};50\text{ a})$  als auch  $\sigma_{LPL}(20\text{ °C};50\text{ a};97,5)$  wurden für eine  $T_e$  von 20 °C und eine  $t_e$  von 50 a ermittelt (Tabelle 12 und 13).

Tabelle 12: Mittlere Zeitstand-Innendruckfestigkeit  $\sigma_{LTHS}(20\text{ °C};50\text{ a})$  je Eigenspannungsniveau

Probekörper	$\sigma_{LTHS}(20\text{ °C}; 50\text{ a})$ [MPa]		$\Delta_{abs}$ [MPa]	$\Delta_{rel}$ [%]
	E1	E2		
PE	10,38	10,44	+ 0,06	+ 0,6
PP1	11,73	11,71	- 0,02	- 0,2
PP2	12,71	12,64	- 0,07	- 0,6

Tabelle 13: Untere Vertrauensgrenze  $\sigma_{LPL}(20\text{ °C};50\text{ a};97,5)$  je Eigenspannungsniveau

Probekörper	$\sigma_{LPL}(20\text{ °C}; 50\text{ a}; 97,5)$ [MPa]		$\Delta_{abs}$ [MPa]	$\Delta_{rel}$ [%]
	E1	E2		
PE	9,54	9,63	+ 0,09	+ 0,9 %
PP1	10,40	10,51	+ 0,11	+ 1,1
PP2	11,73	11,57	- 0,16	- 1,4

Für keinen der Werkstoffe lassen sich signifikante Unterschiede in Abhängigkeit vom Eigenspannungsniveau erkennen. Ganz im Gegenteil liegen die Unterschiede von weniger als 0,1 MPa für  $\sigma_{LTHS}(20\text{ °C};50\text{ a})$  bzw. von weniger als 0,2 MPa für die  $\sigma_{LPL}(20\text{ °C};50\text{ a};97,5)$  im Bereich der Toleranz der Druckaufgabe während der Zeitstand-Innendruckversuche. Darüber hinaus ist bei höherem Eigenspannungsniveau eine uneinheitliche Verschiebung zu teils niedrigeren und teils höhe-

ren Zeitstand-Innendruckfestigkeiten festzustellen. Vor diesem Hintergrund wurde die Auswertung ergänzend allein auf Grundlage der bei einer Prüftemperatur von 20 °C ermittelten Ergebnisse über das gesamte Standzeitspektrum vorgenommen. Dabei kam das gemäß DIN EN ISO 9080 für diesen Fall vorgesehene Modell mit zwei Parametern zur Anwendung. Die berechneten Modellparameter bzw. Regressionskoeffizienten sind nachfolgend dargestellt (Tabelle 14).

Tabelle 14: Modellparameter je Eigenspannungsniveau (nur Prüfergebnisse für 20 °C)

Probekörper		Modellparameter [-]	
		E1	E2
PE	c <sub>1</sub>	25,152	26,161
	c <sub>3</sub>	- 20,339	- 21,221
PP1	c <sub>1</sub>	27,175	31,752
	c <sub>3</sub>	- 18,496	- 22,175
PP2	c <sub>1</sub>	24,938	28,381
	c <sub>3</sub>	- 17,898	- 20,731

Auch hier wurden  $\sigma_{LTHS}(20\text{ °C};50\text{ a})$  und  $\sigma_{LPL}(20\text{ °C};50\text{ a};97,5)$  für eine  $T_e$  von 20 °C und eine  $t_e$  von 50 a ermittelt (Tabelle 15 und 16).

Tabelle 15: Mittlere Zeitstand-Innendruckfestigkeit  $\sigma_{LTHS}(20\text{ °C};50\text{ a})$  je Eigenspannungsniveau (nur Prüfergebnisse für 20 °C)

Probekörper	$\sigma_{LTHS}(20\text{ °C};50\text{ a})$ [MPa]		$\Delta_{abs}$ [MPa]	$\Delta_{rel}$ [%]
	E1	E2		
PE	9,10	9,27	+ 0,17	+ 1,9
PP1	14,60	15,05	+ 0,45	+ 3,1
PP2	11,97	12,50	+ 0,53	+ 4,4

Tabelle 16: Untere Vertrauensgrenze  $\sigma_{LPL}(20\text{ °C};50\text{ a};97,5)$  je Eigenspannungsniveau (nur Prüfergebnisse für 20 °C)

Probekörper	$\sigma_{LPL}(20\text{ °C};50\text{ a};97,5)$ [MPa]		$\Delta_{abs}$ [MPa]	$\Delta_{rel}$ [%]
	E1	E2		
PE	7,78	8,10	+ 0,32	+ 4,1
PP1	13,65	14,66	+ 1,01	+ 7,4
PP2	11,20	11,75	+ 0,55	+ 4,9

Bei alleiniger Berücksichtigung der Prüfergebnisse der Zeitstand-Innendruckversuche bei 20 °C liegen die Unterschiede bei weniger als 0,6 MPa für  $\sigma_{LTHS}(20\text{ °C};50\text{ a})$  bzw. bei weniger als 1,1 MPa für  $\sigma_{LPL}(20\text{ °C};50\text{ a};97,5)$ . Diese Ergebnisse basieren allerdings nur auf einem Viertel der insgesamt ermittelten Prüfergebnisse und erscheinen vor dem Hintergrund der eingeschränkten Datenbasis nur wenig aussagekräftig. Zudem ist nunmehr eine einheitliche Verschiebung zu höheren Zeitstand-Innendruckfestigkeiten bei höherem Eigenspannungsniveau festzustellen. Mit Blick auf die Überlagerung von Spannungen infolge Innendruck und Eigenspannungen wäre eigentlich eine gegenteilige Tendenz zu erwarten gewesen.

## 5.2 Ermittlung der Eigenspannungen

Parallel zu Zeitstand-Innendruckversuchen und Lebensdaueranalyse wurden die Eigenspannungen mittels der Methoden nach Janson und Kleindienst an Probekörpern je Werkstoff und Eigenspannungsniveau ermittelt. Die Bestimmung der Eigenspannungen nach Janson erfolgte an Rohrabschnitten mit einer Länge in Höhe von  $d_a$ . Die Breite des herausgesägten Längssegmentes wurde abhängig vom Werkstoff mit 0,2 bzw. 0,25 x  $d_a$  festgelegt. Bei Kleindienst wurde für  $L$  ein Wert von 50 mm gewählt. Für PE beträgt  $l$  rund 90 mm und für PP1 und PP2 ca. 51,4 mm. Entsprechend den Angaben von Kleindienst wurde  $c$  mit 0,75 angenommen. Einen Überblick über die Ergebnisse der Eigenspannungsmessungen geben Abbildung 32 und 33, die Werte sind in Tabelle 17 und 18 zusammengestellt.

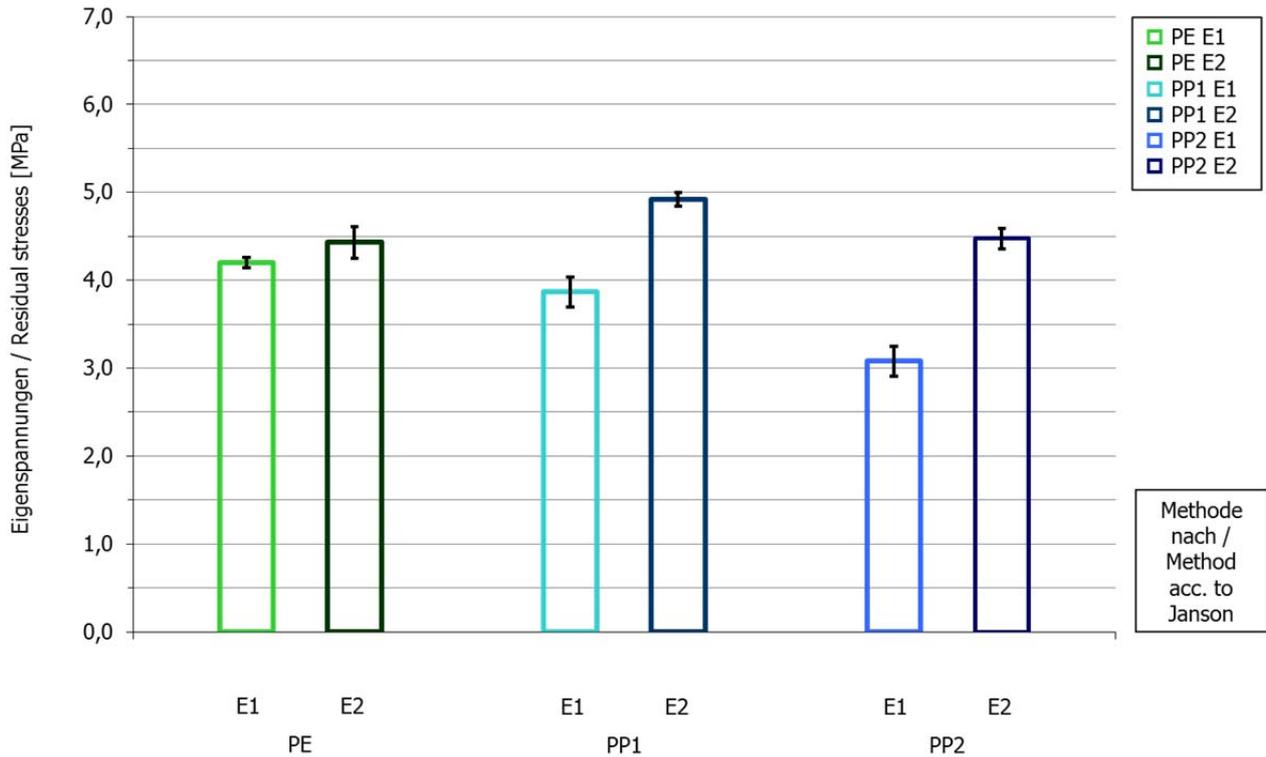


Abbildung 32: Eigenspannungen nach Janson

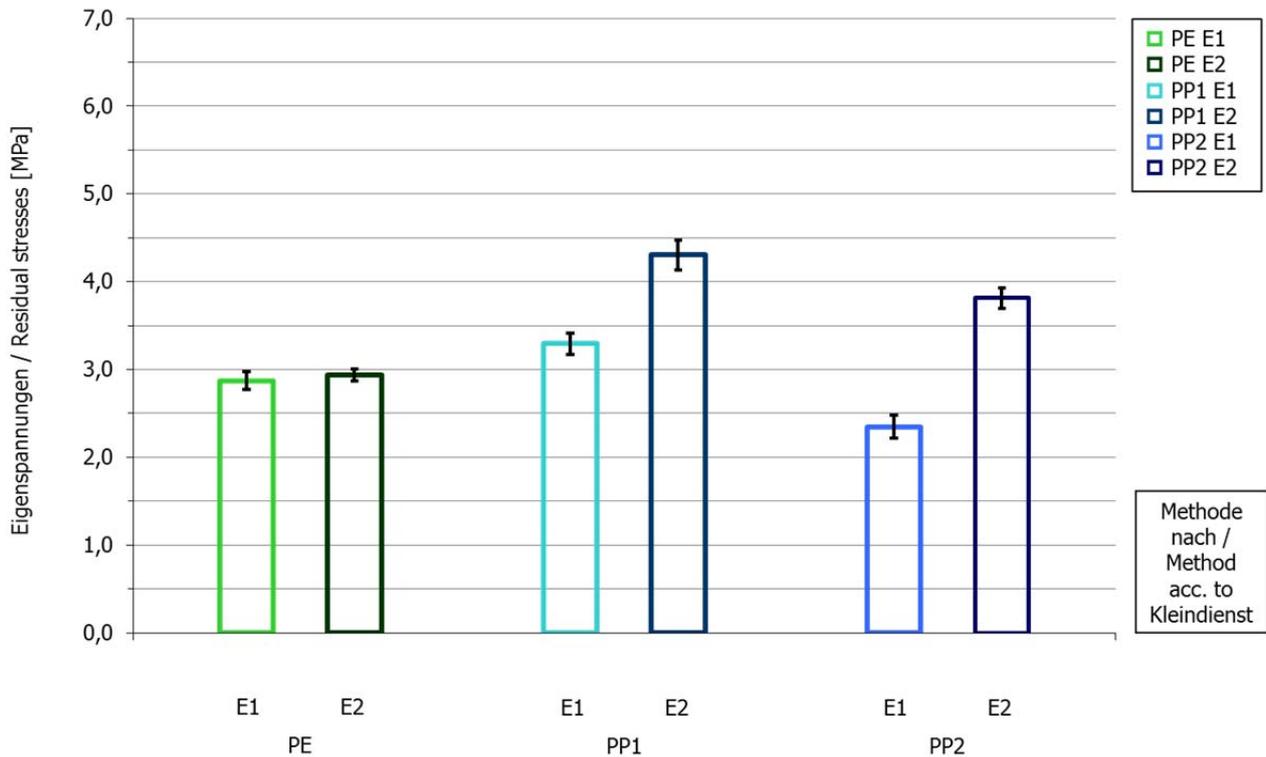


Abbildung 33: Eigenstressen nach Kleindienst

Tabelle 17: Eigenstressen nach Janson

Probekörper	$\sigma_{\text{Eigen.Janson}}$ [MPa]		$\Delta_{\text{abs}}$ [MPa]	$\Delta_{\text{rel}}$ [%]
	E1	E2		
PE	4,20	4,43	+ 0,23	+ 5,5
PP1	3,87	4,92	+ 1,05	+ 27,1
PP2	3,08	4,47	+ 1,39	+ 45,1

Tabelle 18: Eigenstressen nach Kleindienst

Probekörper	$\sigma_{\text{Eigen.Kleindienst}}$ [MPa]		$\Delta_{\text{abs}}$ [MPa]	$\Delta_{\text{rel}}$ [%]
	E1	E2		
PE	2,87	2,93	+ 0,06	+ 2,1
PP1	3,29	4,31	+ 1,02	+ 31,0
PP2	2,35	3,81	+ 1,46	+ 62,1

Für PE können im Rahmen beider Methoden keine oder nur geringe Unterschiede im Eigenspannungsniveau nachgewiesen werden. Offenbar ist es im Rahmen der Extrusion bei den gewählten Verfahrensparametern unter den genannten Rahmenbedingungen nicht gelungen, bewusst qualitativ schlechtere Probekörper mit deutlich höherem Eigenspannungsniveau zu erzeugen. Demgegenüber weist PP1 deutlich unterschiedliche Eigenspannungsniveaus E1 und E2 auf, die sich um rund 1 MPa unterscheiden. Für PP2 ergibt sich ein noch größerer Unterschied der Eigenspannungen in Höhe von rund 1,4 MPa bzw. 1,5 MPa.

Legt man die ermittelten Absolutwerte zugrunde, ergeben sich bei der Eigenspannungsmessung nach Janson durchgängig höhere Werte als sie sich mit der Methode nach Kleindienst bestimmen lassen. Dessen ungeachtet liefern beide Methoden in Bezug auf die Unterschiede zwischen E1 und E2 vergleichbare Ergebnisse. Insofern lassen sich die unterschiedlichen Eigenspannungsniveaus sowohl nach Janson als auch nach Kleindienst reproduzierbar qualitativ nachweisen.

## 6 Charakterisierung und Analytik

Zur Komplettierung des Gesamtbildes wurde schließlich eine weitergehende werkstofftechnische Charakterisierung und chemische Analytik an Probekörpern aus allen drei Werkstoffen und mit beiden Eigenspannungsniveaus vorgenommen. Anhand der Ergebnisse kann eine Korrelation verschiedener untersuchter Parameter mit den auftretenden Eigenspannungen aufgezeigt werden.

### 6.1 Längsschwindung

Zur Bestimmung der Längsschwindung mittels Warmlagerung gemäß DIN EN ISO 2505 wurden jeweils drei Rohrabschnitte mit einer Länge von  $200\text{ mm} \pm 20\text{ mm}$  in einem Wärmeschrank für  $120\text{ min} \pm 2\text{ min}$  ausgelagert. [23] Die Auslagerungstemperatur beträgt gemäß DIN 8075 für PE  $110^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  und gemäß DIN 8078 für PP1 und PP2  $150^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ . Die nach erfolgter Abkühlung der Rohrabschnitte als Längsschwindung bezeichnete festgestellte Längenänderung  $\Delta l$  ist nachfolgend dargestellt (Abbildung 34 - 36).

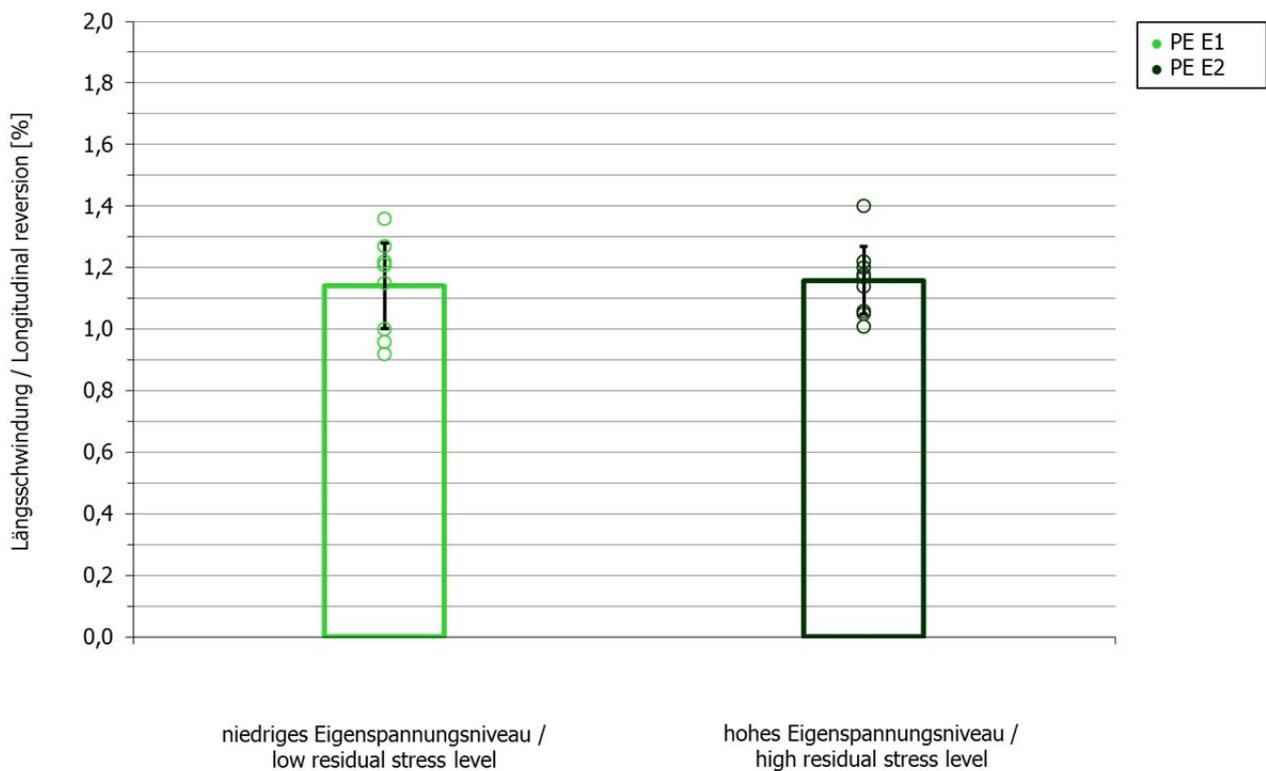


Abbildung 34: Längsschwindung für PE

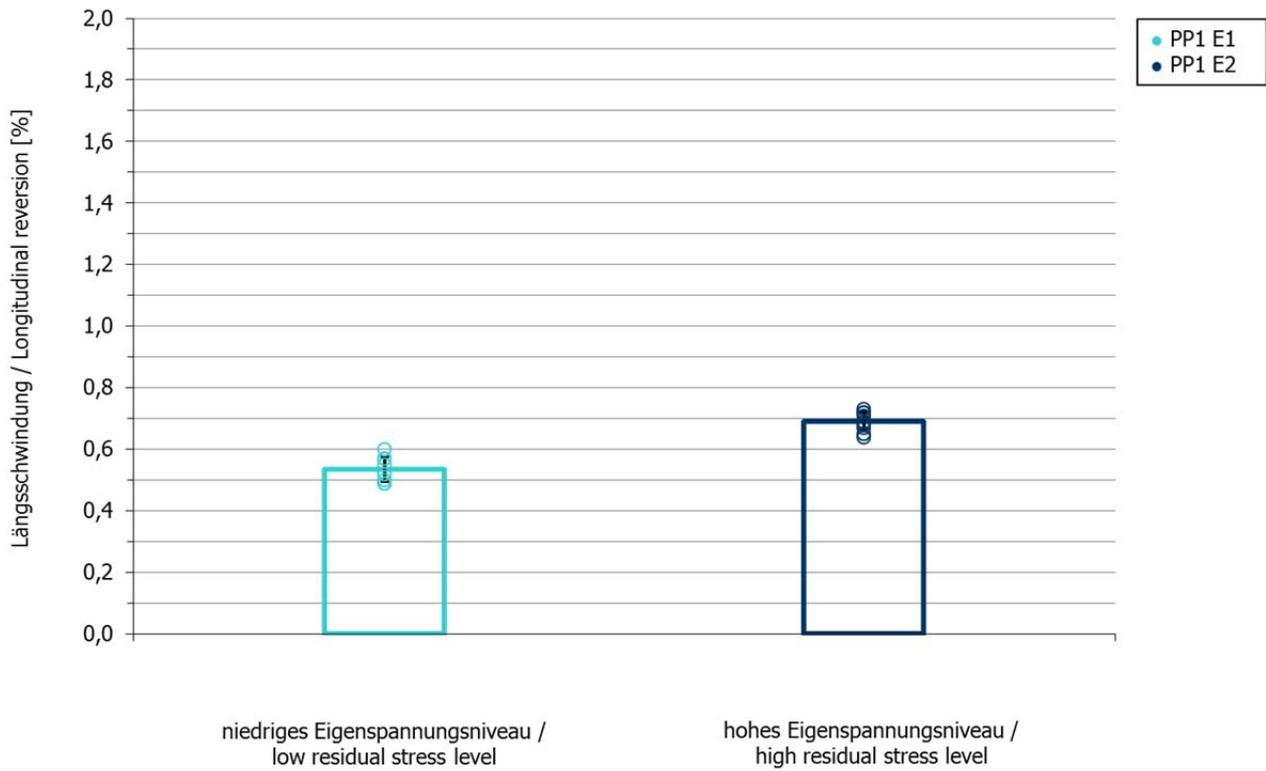


Abbildung 35: Längsschwindung für PP1

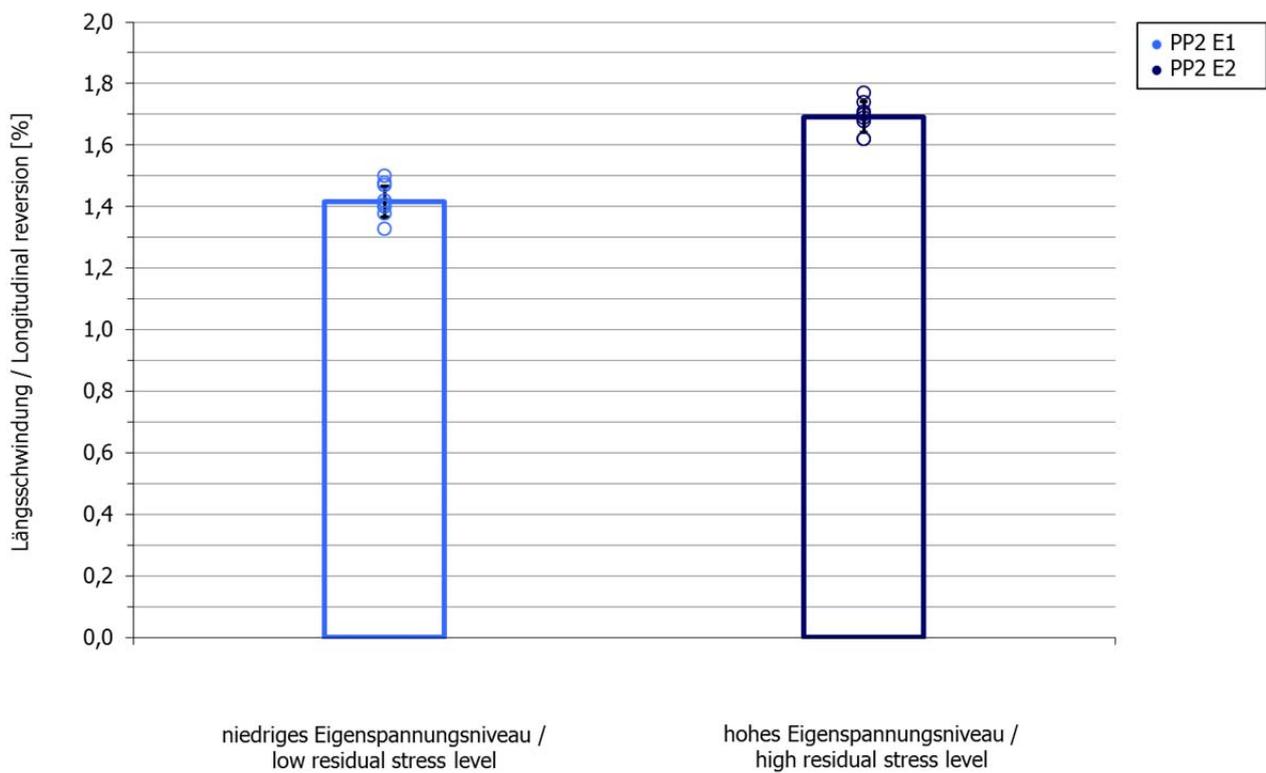


Abbildung 36: Längsschwindung für PP2

Tabelle 19: Längsschwindung je Eigenspannungsniveau

Probekörper	$\Delta$ [%]		$\Delta_{rel}$ [%]
	E1	E2	
PE	1,14	1,16	+ 1,0
PP1	0,54	0,69	+ 27,8
PP2	1,42	1,69	+ 19,0

Für PE ergibt sich für beide Eigenspannungsniveaus eine nahezu identische Längsschwindung von rund 1,1 % bzw. 1,2 %. Demgegenüber ist sowohl für PP1 als auch für PP2 eine deutlich unterschiedliche Längsschwindung in Abhängigkeit vom Eigenspannungsniveau festzustellen, welche rund 20 % bzw. 30 % beträgt. Dabei liegen die Absolutwerte mit 0,5 % bzw. 0,7 % für PP1 und 1,4 % bzw. 1,7 % für PP2 auf deutlich unterschiedlichen Niveaus (Tabelle 19). Die Längsschwindung kann nicht zuletzt als Maß für die Verarbeitungseinflüsse angesehen werden. Je größer die Längsschwindung des Probekörpers, desto größere Verarbeitungseinflüsse sind im Vergleich zum Rohmaterial anzunehmen. Insofern werden die Eigenspannungsmessungen von der Tendenz her bestätigt.

## 6.2 Dichte

Zur Bestimmung des Dichteprofiles über der Rohrwand wurden durch spanende Bearbeitung Probekörper der Abmessungen 20 mm x 10 mm x 2 mm aus Rohrabschnitten aller drei Werkstoffe und beider Eigenspannungsniveaus präpariert. Zur Profilierung wurden die Probekörper äquidistant aus der Rohrwand entnommen. Die Dichte  $\rho$  wurde dann im Eintauchverfahren gemäß DIN EN ISO 1183-1 bestimmt. [24] Die Ergebnisse sind nachfolgend dargestellt (Abbildung 37 - 39).

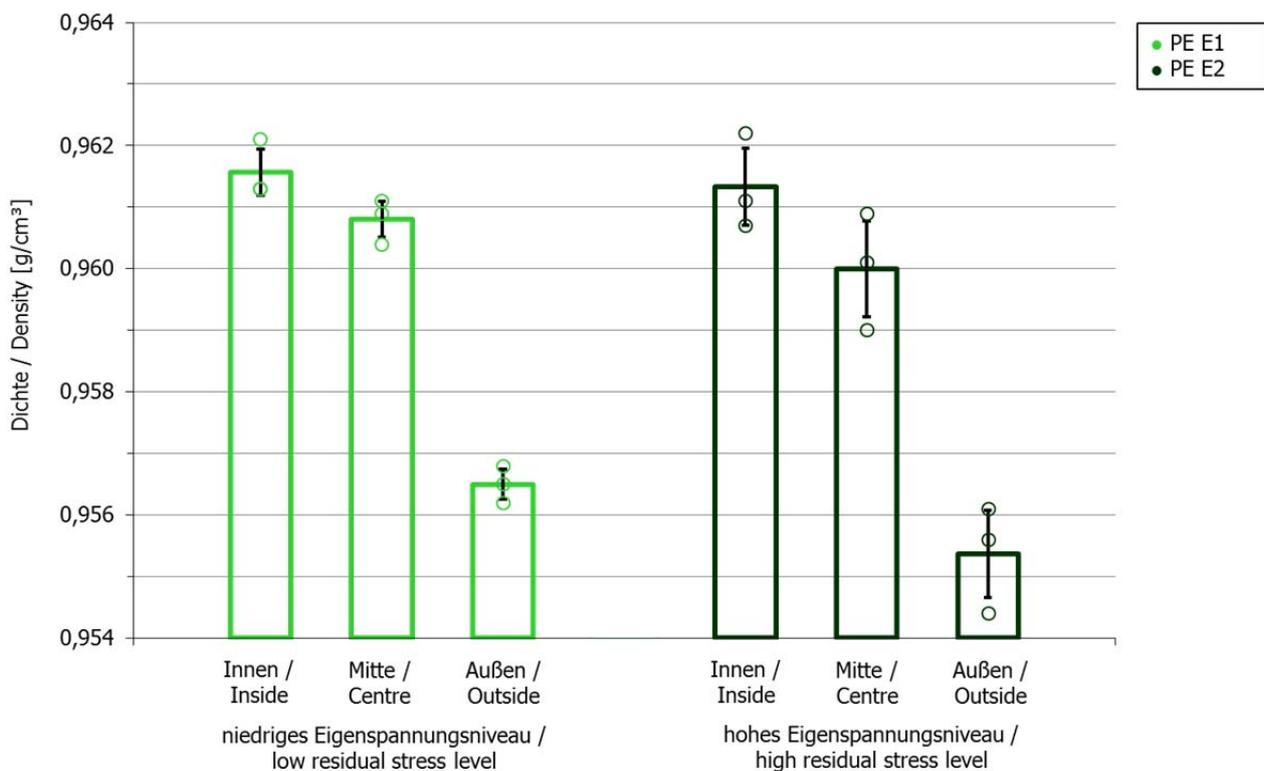


Abbildung 37: Dichte für PE

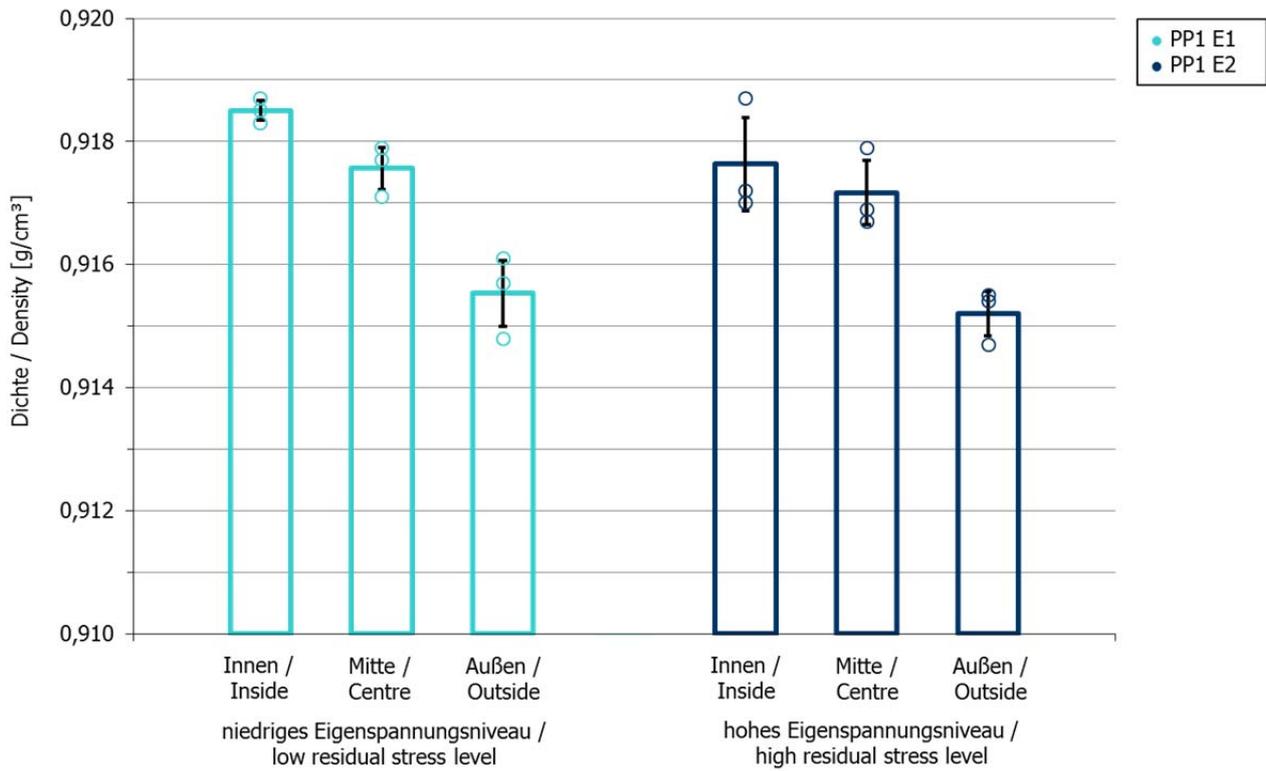


Abbildung 38: Dichte für PP1

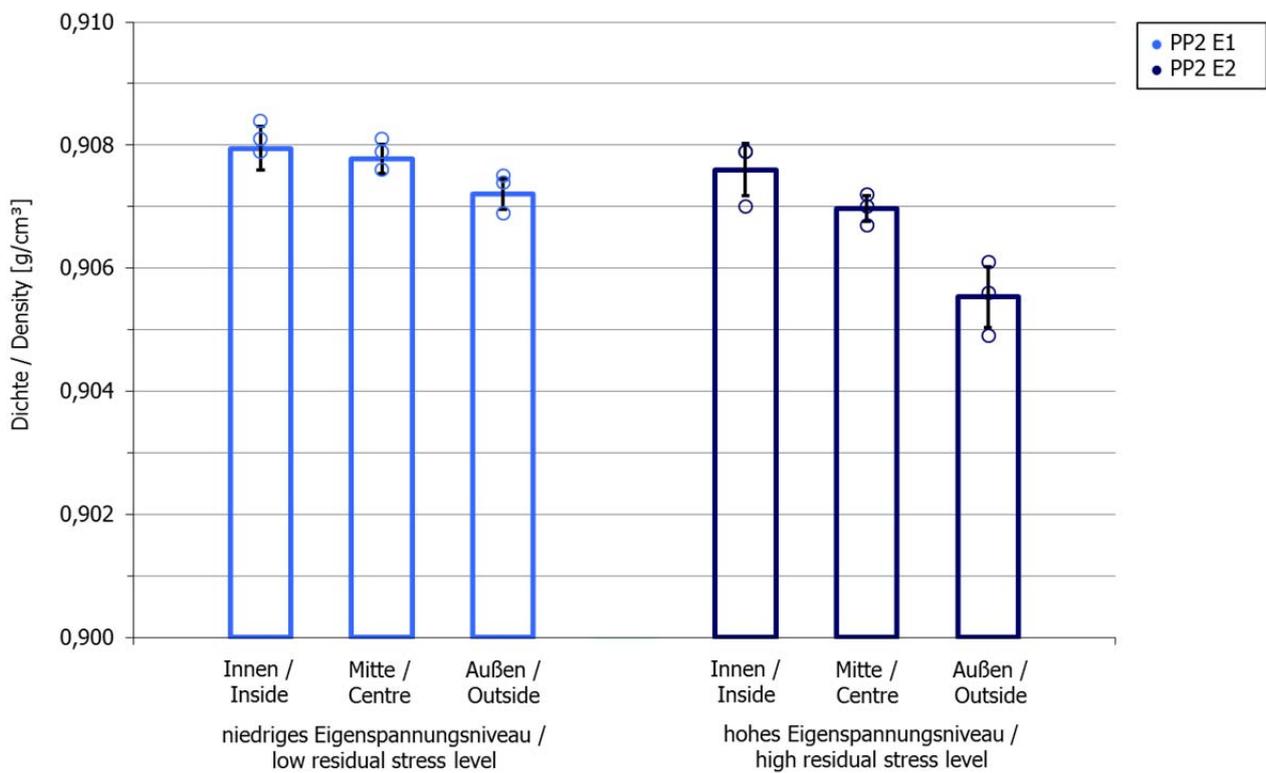


Abbildung 39: Dichte für PP2

Tabelle 20: Dichte je Eigenspannungsniveau

Probekörper	Position [-]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	
		E1	E2
PE	Innen	0,962	0,961
	Mitte	0,961	0,960
	Außen	0,957	0,955
PP1	Innen	0,919	0,918
	Mitte	0,918	0,917
	Außen	0,916	0,915
PP2	Innen	0,908	0,908
	Mitte	0,908	0,907
	Außen	0,907	0,906

Die ermittelten Dichtewerte liegen somit für PE zwischen 0,955 g/cm<sup>3</sup> und 0,962 g/cm<sup>3</sup>, für PP1 zwischen 0,915 g/cm<sup>3</sup> bis 0,919 g/cm<sup>3</sup> und für PP2 zwischen 0,906 g/cm<sup>3</sup> bis 0,908 g/cm<sup>3</sup>. Sie entsprechen damit den von den Rohmaterialherstellern angegebenen Dichtewerten des Rohmaterials (Tabelle 21).

Tabelle 21: Dichte des Rohmaterials

Werkstoff	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]
PE	0,959
PP1	0,915
PP2	0,905

Deutlich identifiziert werden konnte ein bei allen Probekörpern in gleicher Weise auftretender Verlauf des Dichteprofiles über der Rohrwand. Im Bereich des inneren Drittels der Rohrwand wurden die jeweils höchsten Dichtewerte gefunden, während sich die Messwerte aus der Rohrwandmitte auf einem niedrigeren Niveau befinden. In Richtung des äußeren Drittels der Rohrwand ist dann ein starker Abfall der Dichtewerte zu verzeichnen. Im Hinblick auf E1 und E2 ergeben sich für Probekörper aus allen Werkstoffen zumindest geringe Unterschiede. Die Dichtewerte fallen bei E1 einheitlich höher oder gleich denen bei E2 aus.

### 6.3 Schmelze-Massefließrate

Die Schmelze-Massefließrate (MFR) ermöglicht eine Aussage über das mittlere Molekulargewicht bzw. die Kettenlänge und lässt im Rahmen einer vergleichenden Beurteilung die Identifikation eines herstellungsbedingten Kettenabbaus und damit eines möglichen Verarbeitungseinflusses zu. Bei der Bestimmung des MFR-Profiles über der Rohrwand gemäß DIN EN ISO 1133 wurden für alle drei Werkstoffe und beide Eigenspannungsniveaus durch spanende Bearbeitung Probekörper äquidistant aus der Rohrwand entnommen. [25] Für PE wurde eine Prüftemperatur von 190 °C und eine Nennlast von 5 kg gewählt, während für PP1 und PP2 eine Prüftemperatur von 230 °C und eine Nennlast von 2,16 kg verwendet wurden (Abbildung 40 - 42).

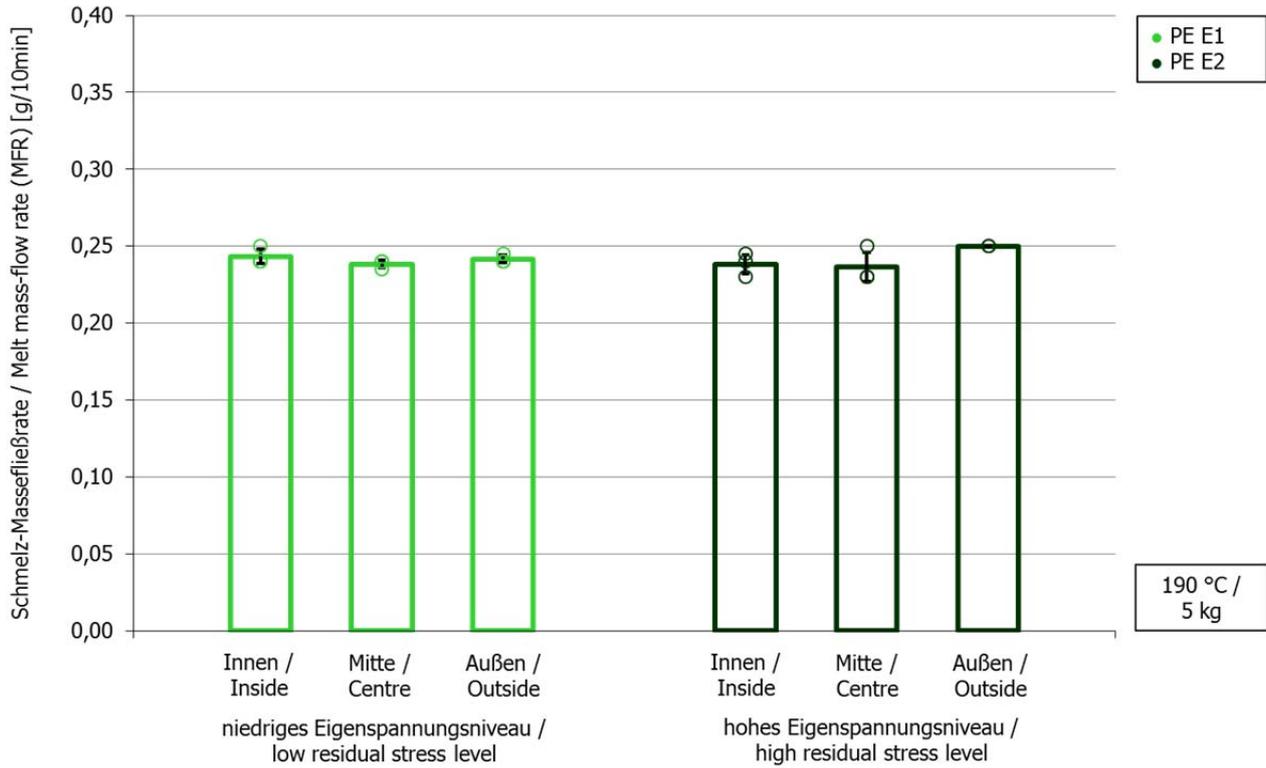


Abbildung 40: Schmelze-Massefließrate (MFR) für PE

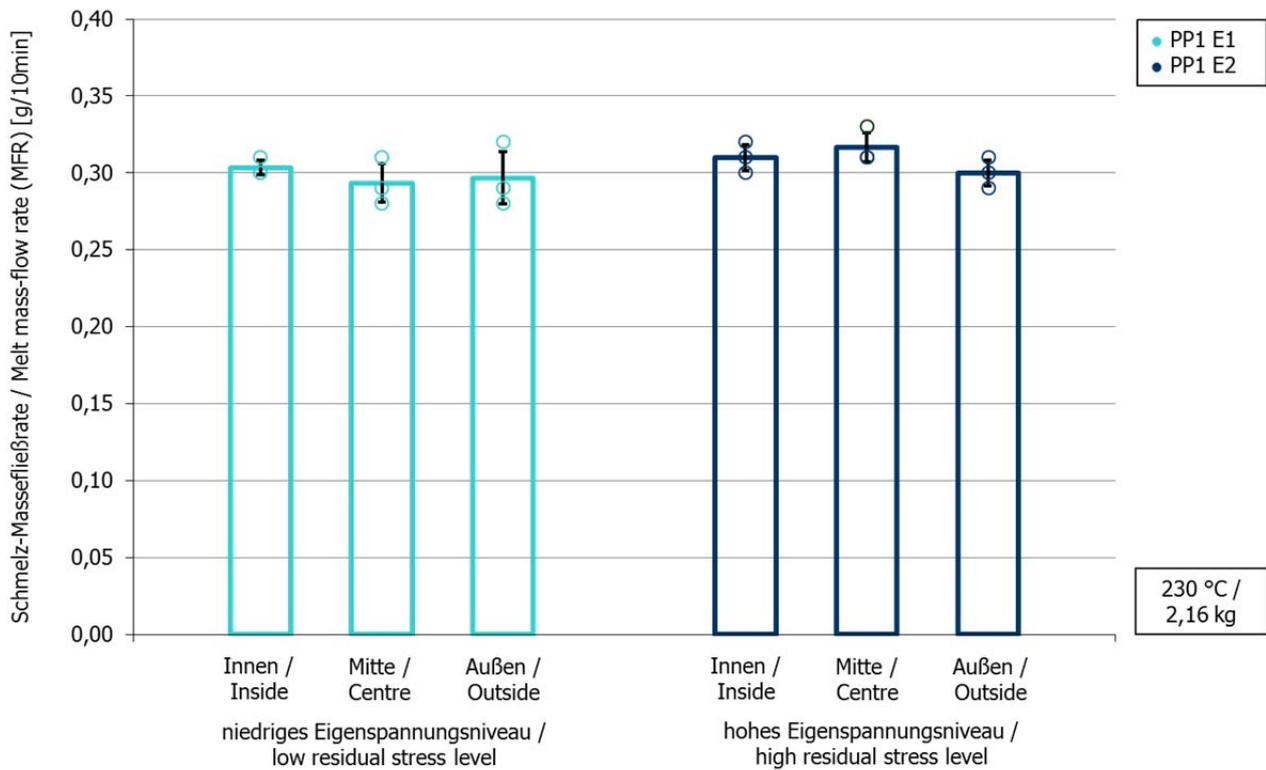


Abbildung 41: Schmelze-Massefließrate (MFR) für PP1

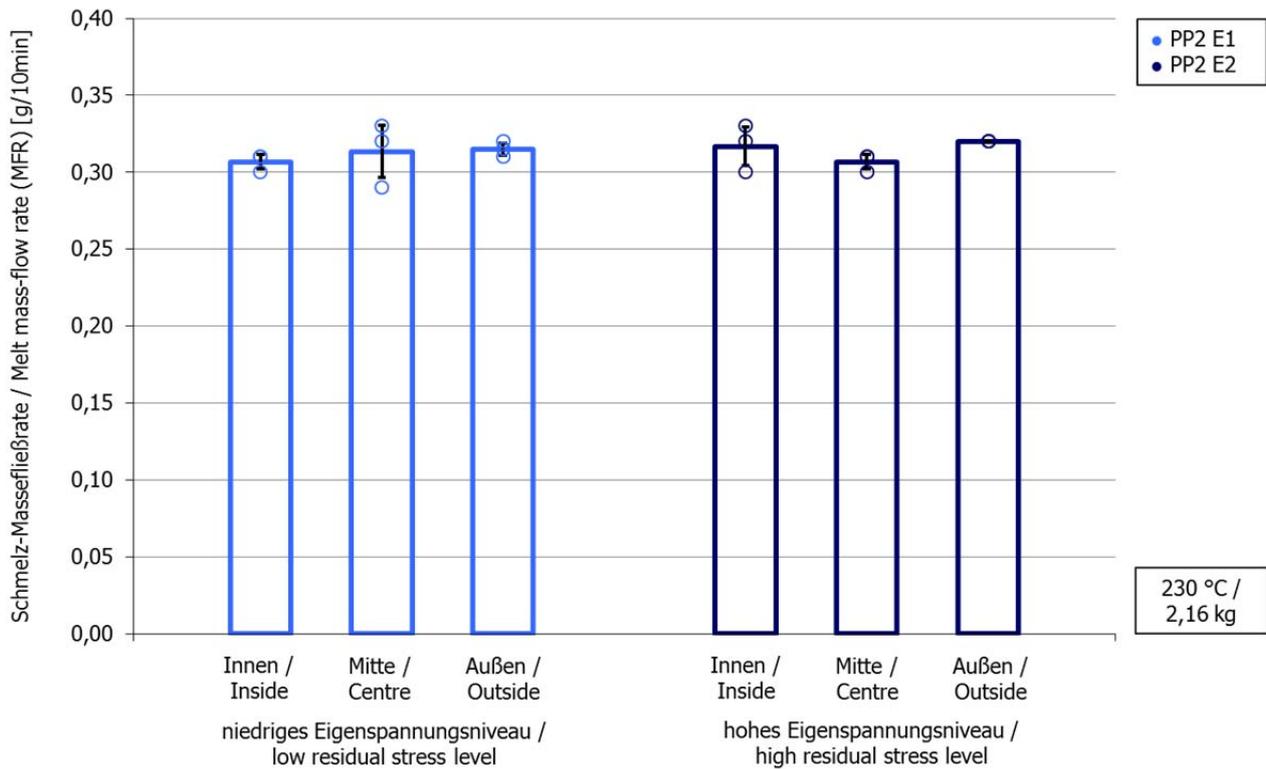


Abbildung 42: Schmelze-Massefließrate (MFR) für PP2

Tabelle 22: Schmelze-Massefließrate MFR je Eigenspannungsniveau

Probekörper	Position [-]	MFR [g/10min]	
		E1	E2
PE	Innen	0,24	0,24
	Mitte	0,24	0,24
	Außen	0,24	0,25
PP1	Innen	0,30	0,31
	Mitte	0,29	0,32
	Außen	0,30	0,30
PP2	Innen	0,31	0,32
	Mitte	0,31	0,31
	Außen	0,32	0,32

Die ermittelten Schmelze-Massefließraten schwanken für PE zwischen 0,24 g/10min und 0,25 g/10min, für PP1 zwischen 0,29 g/10min und 0,32 g/10min und für PP2 zwischen 0,31 g/10min und 0,32 g/10min (Tabelle 22). Sie liegen damit nur minimal höher als die am Rohmaterial bestimmten Schmelze-Massefließraten (Tabelle 23). Ein Scherabbau der Ketten hat dementsprechend nicht stattgefunden.

Tabelle 23: Schmelze-Massefließrate (MFR) des Rohmaterials

Probekörper	MFR [g/10min]
PE	0,23
PP1	0,30
PP2	0,30

Ein veränderlicher Verlauf der Schmelze-Massefließrate über der Rohrwand ist erwartungsgemäß nicht festzustellen und damit ein lokal unterschiedlicher Scherabbau über der Rohrwand auszuschließen. Im Hinblick auf das Eigenspannungsniveau zeigen sich zwar teilweise geringfügig höhere Werte für E2 im Vergleich zu E1. Aufgrund der verfahrensabhängigen großen Streuung des Verfahrens können die Unterschiede aber nicht als signifikant identifiziert werden und damit ein unterschiedlicher Scherabbau in Abhängigkeit vom Eigenspannungsniveau bzw. ein möglicher Verarbeitungseinfluss nachgewiesen werden.

#### 6.4 Schmelz-Enthalpien aus Dynamischer Differenz-Thermoanalyse

Die Bestimmung des Profils des thermischen Verhaltens über der Rohrwand erfolgte mittels Dynamischer Differenz-Thermoanalyse (DSC) gemäß DIN EN ISO 11357-1. [26] Wiederum wurden Probekörper äquidistant aus der Rohrwand entnommen. Die beim ersten Aufheizvorgang mit einer Aufheizrate von 10 K/min erhaltenen Werte für  $\Delta H_c$  sind nachfolgend dargestellt (Abbildung 43 - 45).

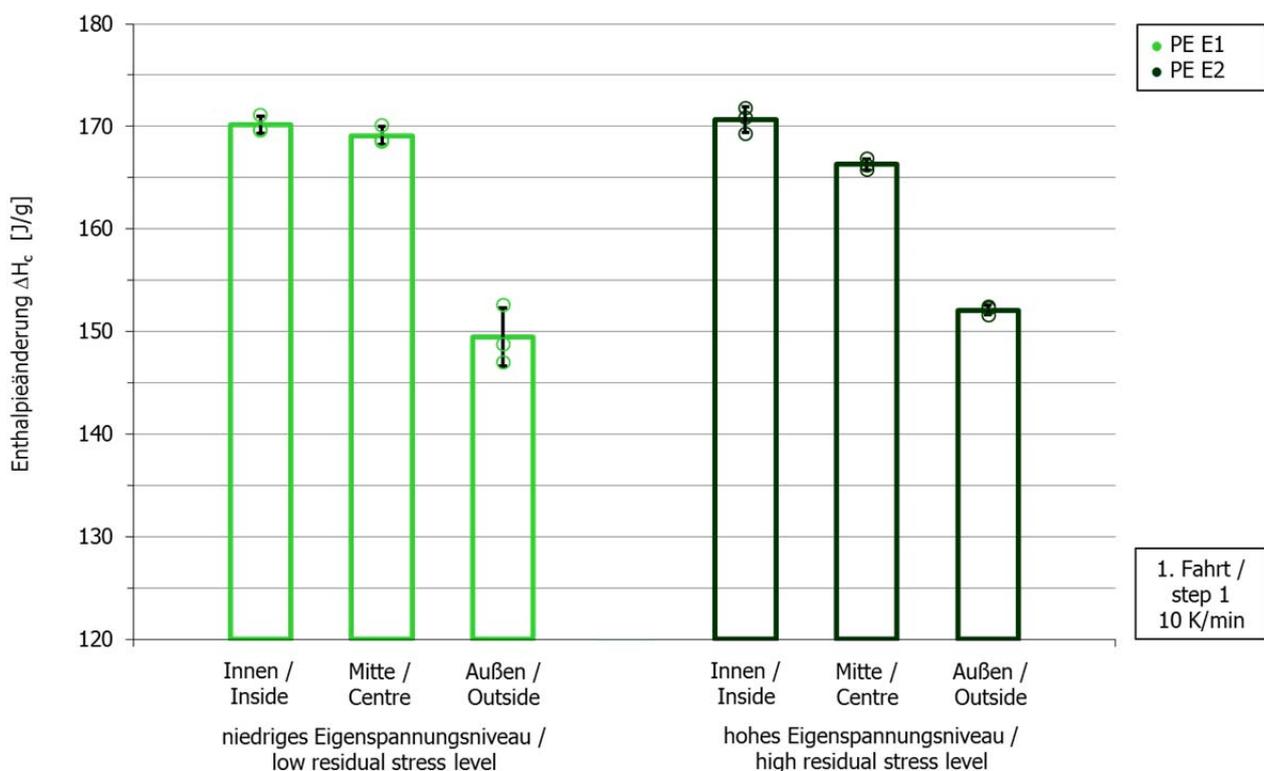


Abbildung 43: Schmelz-Enthalpien aus Dynamischer Differenz-Thermoanalyse für PE

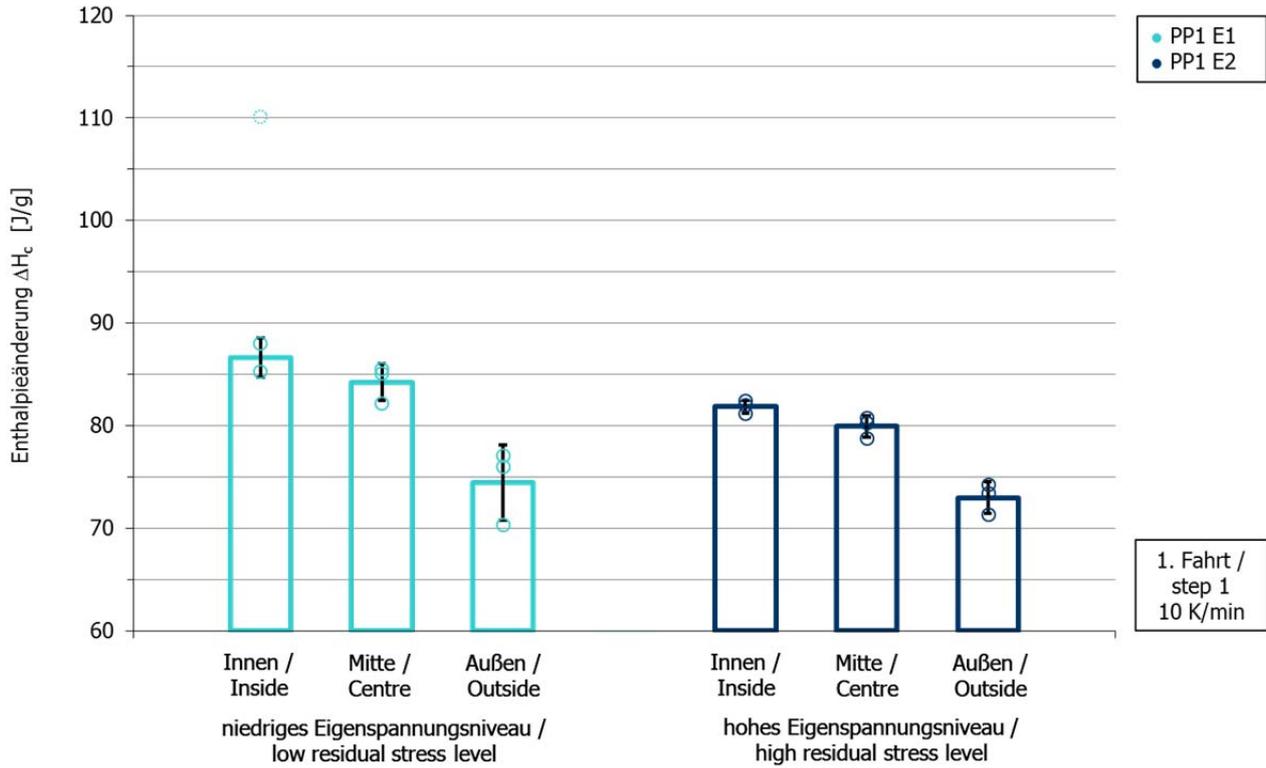


Abbildung 44: Schmelz-Enthalpien aus Dynamischer Differenz-Thermoanalyse für PP1

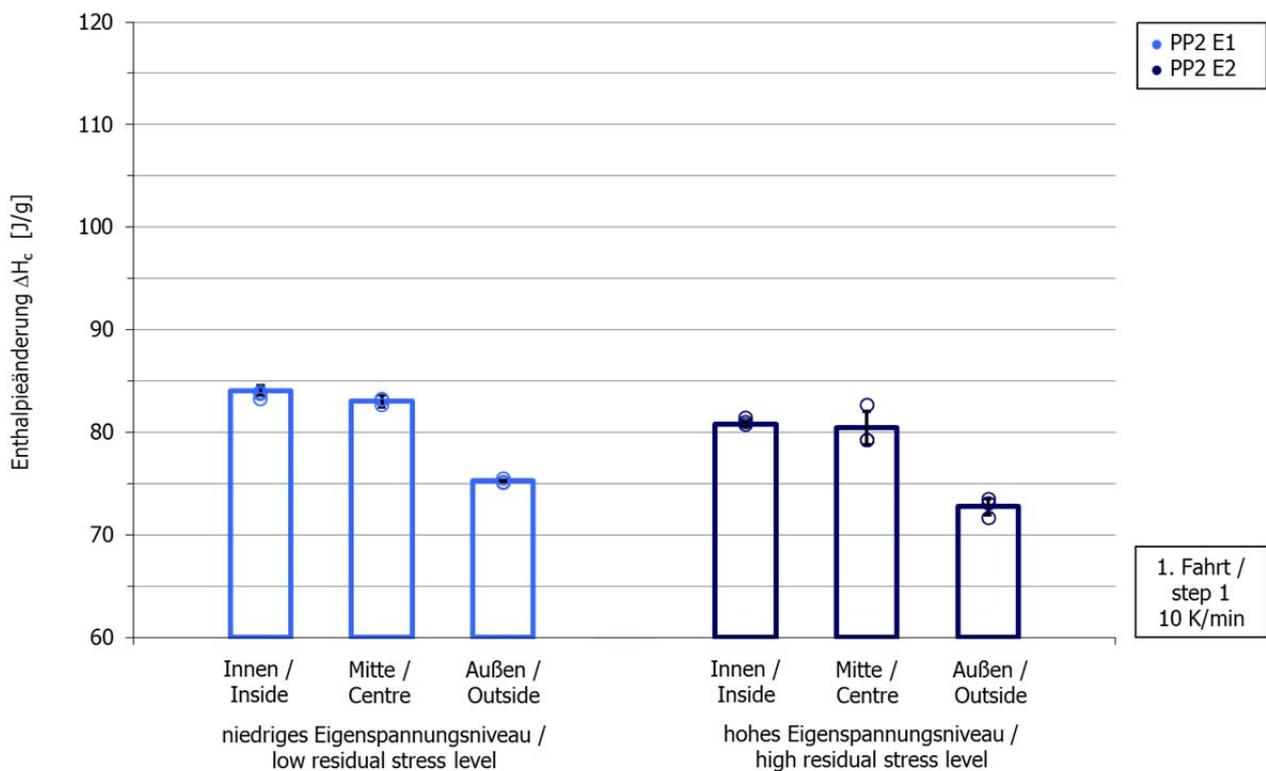


Abbildung 45: Schmelz-Enthalpien aus Dynamischer Differenz-Thermoanalyse für PP2

Tabelle 24: Schmelz-Enthalpie aus Dynamischer Differenz-Thermoanalyse je Eigenspannungsniveau

Probekörper	Position [-]	$\Delta H_c$ [J/g]	
		E1	E2
PE	Innen	170,1	170,7
	Mitte	169,1	166,3
	Außen	149,5	152,1
PP1	Innen	86,7	81,9
	Mitte	84,3	80,0
	Außen	74,5	73,0
PP2	Innen	84,1	81,1
	Mitte	83,1	80,4
	Außen	75,3	72,8

Die für  $\Delta H_c$  ermittelten Werte liegen für PE zwischen 149 J/g und 171 J/g, für PP1 zwischen 73 J/g und 87 J/g und für PP2 zwischen 73 J/g und 84 J/g. Wie bei der Dichte konnte erwartungsgemäß auch bei der Schmelz-Enthalpie ein bei allen Probekörpern in gleicher Weise auftretender Verlauf über der Rohrwand nachgewiesen werden. Im Bereich des inneren Drittels der Rohrwand ergeben sich die höchsten Werte der Schmelz-Enthalpie, die sich in Richtung Rohrwandmitte zunächst moderat, und dann in Richtung des äußeren Drittels der Rohrwand stark abzufallen (Tabelle 24). Im Hinblick auf die Eigenspannungsniveaus sind bei PE nur geringe und zudem uneinheitliche Unterschiede festzustellen. Für PP1 und PP2 bewegt sich die Schmelz-Enthalpie bei E1 aber durchgehend auf einem höheren Niveau als bei E2. Mit  $\Delta H_c^0$  (PE-HD) = 293 J/g,  $\Delta H_c^0$  ( $\alpha$ -nukleiertes PP-H) = 177 J/g und  $\Delta H_c^0$  ( $\beta$ -nukleiertes PP-H) = 173 J/g kann aus den gemessenen Schmelz-Enthalpien auf den vorliegenden Kristallisationsgrad  $X_c^{DSC}$  geschlossen werden (Tabelle 25). Der an dieser Stelle angenommene Wert von 173 J/g für  $\beta$ -nukleiertes PP-H stellt einen Mittelwert dar [42;43].

Tabelle 25: Kristallinitätsgrad aus Dynamischer Differenz-Thermoanalyse je Eigenspannungsniveau

Probekörper	Position [-]	$X_c^{DSC}$ [%]	
		E1	E2
PE	Innen	58	58
	Mitte	58	57
	Außen	51	52
PP1	Innen	49	46
	Mitte	48	45
	Außen	42	41
PP2	Innen	49	47
	Mitte	48	46
	Außen	44	42

### 6.5 Glasübergangstemperatur aus Torsionspendel-Verfahren

Mittels des Torsionspendel-Verfahrens gemäß DIN EN ISO 6721-2 wurden die Glasübergangstemperaturen  $T_g$  für PP1 und PP2 und beide Eigenspannungsniveaus bestimmt. [27] Die Probekörper der Abmessungen 60 mm x 10 mm x 1 mm wurden dabei der Rohrwandmitte entnommen (Abbildung 46 und 47).

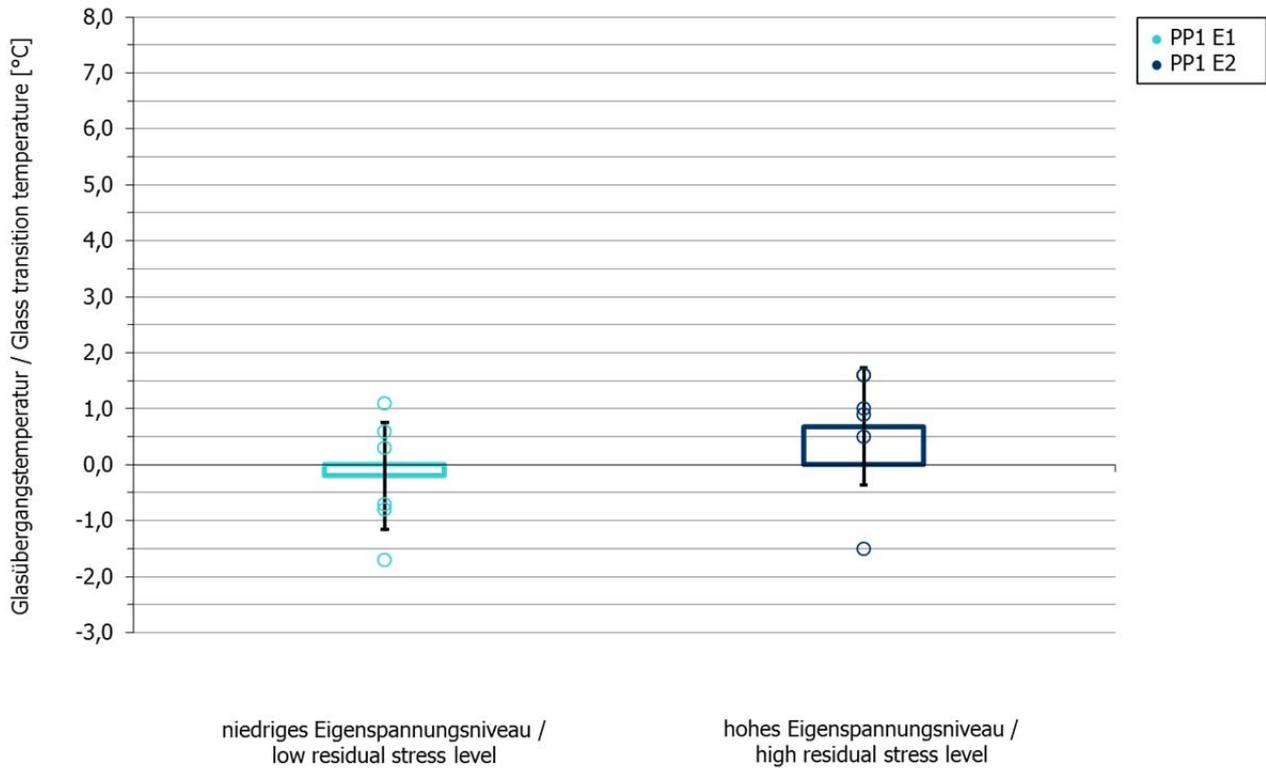


Abbildung 46: Glasübergangstemperatur aus Torsionspendel-Verfahren für PP1

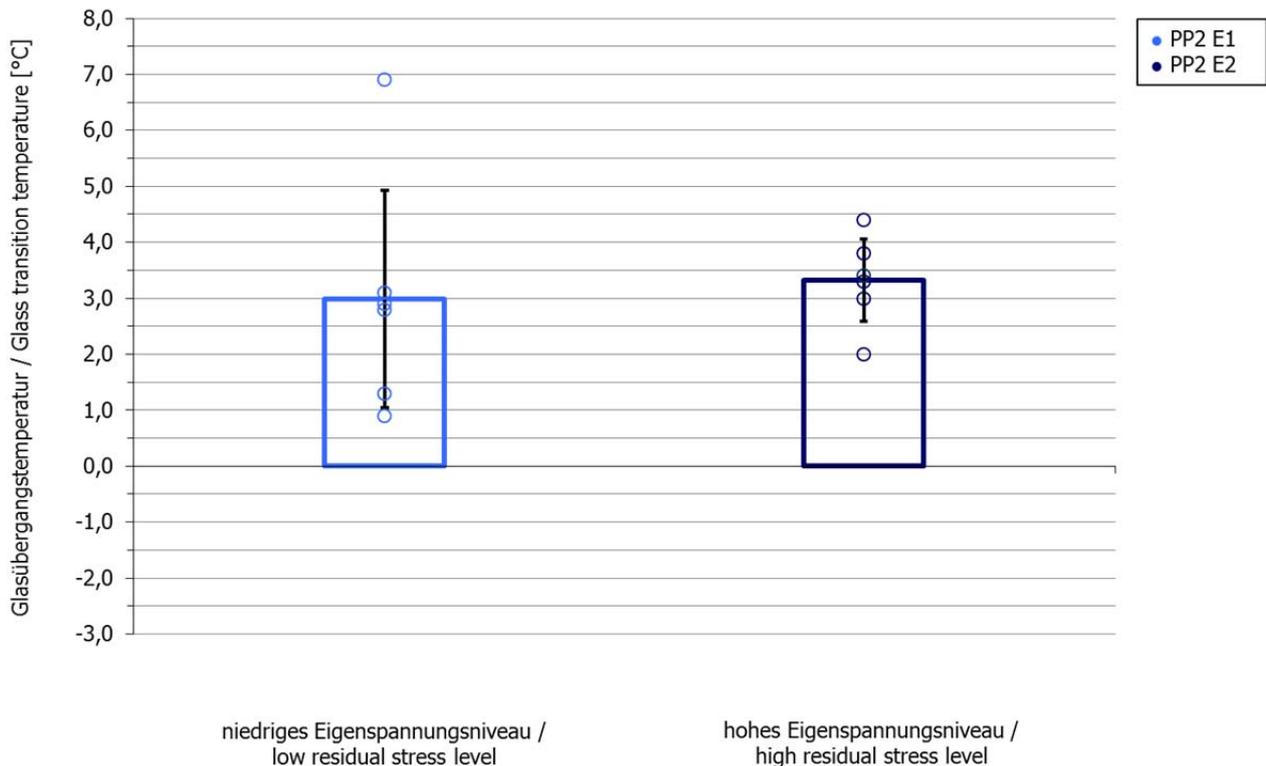


Abbildung 47: Glasübergangstemperatur aus Torsionspendel-Verfahren für PP2

Tabelle 26: Glasübergangstemperatur aus Torsionspendel-Verfahren je Eigenspannungsniveau

Probekörper	$T_g$ [°C]	
	E1	E2
PP1	-0,2	+0,7
PP2	+3,0	+3,3

Die erhaltenen Ergebnisse für PP1 in Höhe von rund 0 °C bis 1 °C und für PP2 in Höhe von rund 3 °C liegen im erwarteten Bereich. Unterschiede zwischen den beiden Eigenspannungsniveaus können aus den Werten aber nicht abgeleitet werden (Tabelle 26).

### 6.6 Biegekrechmodul

Der Biegekrechmodul  $E_{bc}$  wurde an Probekörpern aller drei Werkstoffe und beider Eigenspannungsniveaus bestimmt. Aufgrund der Rohrabmessungen war eine Entnahme von Probestäben der Abmessungen 120 mm x 10 mm x 10 mm nicht möglich. Alternativ wurde der Biegekrechmodul an Rohrprobekörpern mit einer Länge  $l$  in Höhe des Innendurchmessers  $d_i$  ermittelt. Die Krafteinleitung erfolgte dabei senkrecht zur Rohrachse linienförmig über den Rohrscheitel. Die für eine Anfangsverformung in Höhe von 1 % des Innendurchmessers  $d_i$  erforderliche Kraft  $F$  wurde in Vorversuchen bestimmt und über die Prüfdauer von 24 h konstant gehalten. Anhand der über die Innendurchmesseränderung gemessenen Verformung wurde dann  $E_{bc}$  berechnet (Abbildung 48 - 50).

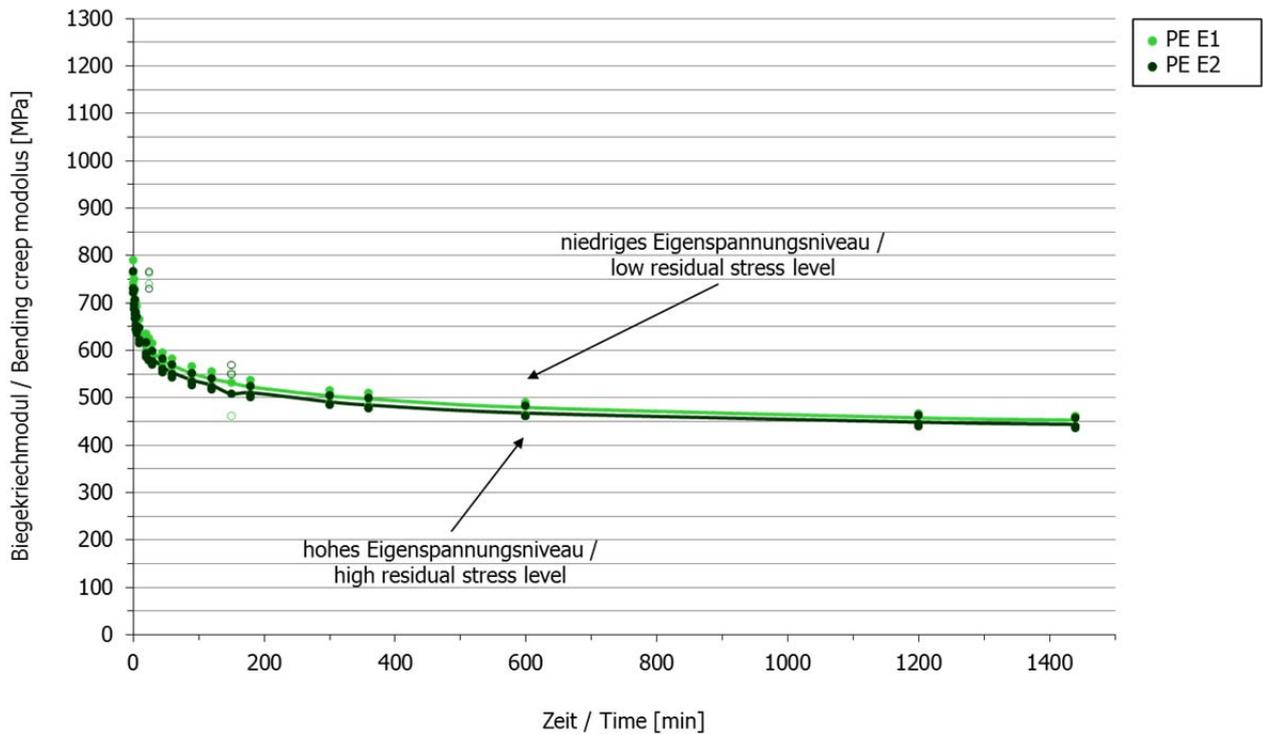


Abbildung 48: Biegekriechmodul als Funktion der Zeit für PE

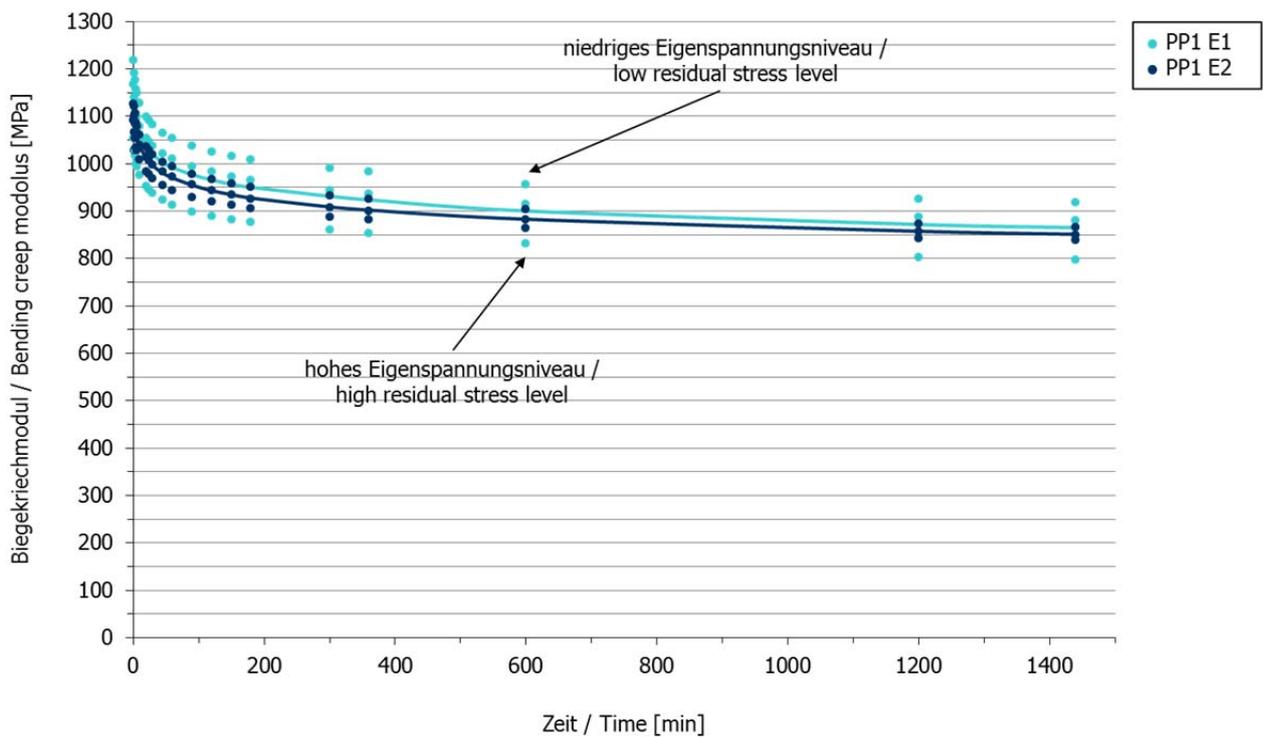


Abbildung 49: Biegekriechmodul als Funktion der Zeit für PP1

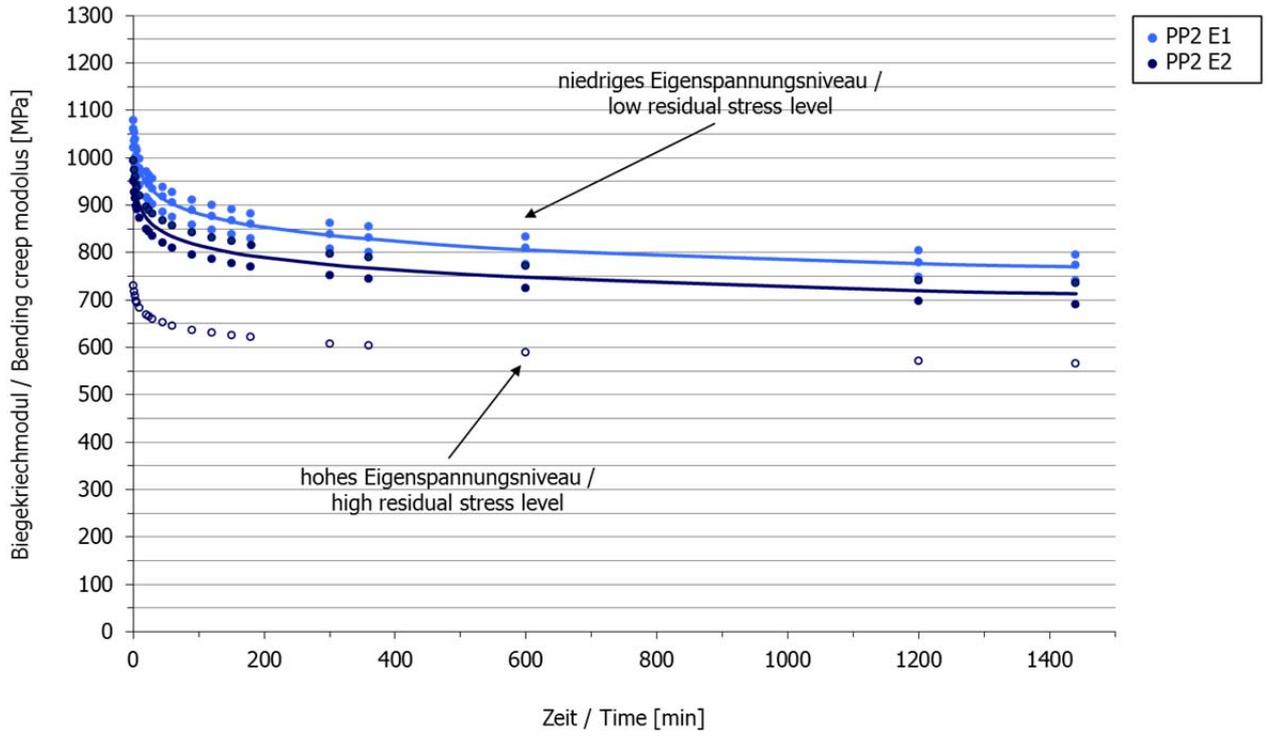


Abbildung 50: Biegekriechmodul als Funktion der Zeit für PP2

Tabelle 27: Biegekriechmodul je Eigenspannungsniveau

Probekörper	Zeit	$E_{bc}$ [MPa]	
		E1	E2
PE	3 min	705	683
	5 min	680	658
	30 min	598	581
	1 h	568	553
	6 h	498	485
	24 h	453	444
PP1	3 min	1 106	1 081
	5 min	1 087	1 062
	30 min	1 019	995
	1 h	992	970
	6 h	924	902
	24 h	865	851
PP2	3 min	1 015	937
	5 min	996	920
	30 min	930	858
	1 h	902	833
	6 h	829	767
	24 h	770	713

Die höchsten Werte für den Biegekriechmodul weist PP1 auf, gefolgt von den rund 5 % bis 10 % niedrigeren Werten für PP2. Die Werte für PE liegen demgegenüber rund 40 % bis 50 % unter diesem Niveau. Ebenfalls erwartungsgemäß ergeben sich für E1 geringfügig höhere Werte der Biegekriechmoduln als für E2 (Tabelle 27).

## 6.7 Größenausschlusschromatographie

Um einen herstellungsbedingten Kettenabbau ausschließen zu können, wurde exemplarisch das Granulat und das daraus gefertigte Rohr PP2 E1 an unterschiedlichen Stellen mittels Größenausschlusschromatographie (GPC) gemessen. Im Gegensatz zum MFR liefert die GPC nicht nur einen Molekulargewichtsmittelwert sondern dessen Verteilung (Breite). Dies ermöglicht eine genauere Analyse eines möglichen Verarbeitungseinflusses. In Abbildung 51 sind die ermittelten Molekulargewichtsverteilungen dargestellt.

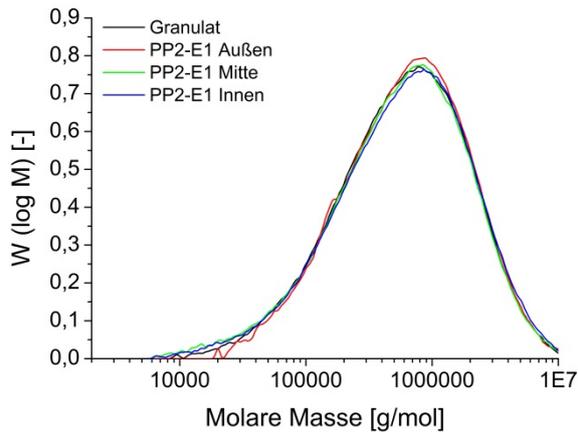


Abbildung 51: Vergleich der Molekulargewichtsverteilungen von Granulat und PP2 E1

Es konnte kein Kettenabbau festgestellt werden.

## 6.8 Polarisationsmikroskopie

Verarbeitete Polymere zeigen hinsichtlich ihrer morphologischen Parameter eine räumliche Verteilung. Polarisationsmikroskopie (PLM) wird häufig verwendet, um Anisotropien in Polymeren zu untersuchen. Dazu wird ein Mikrotomschnitt zwischen gekreuzte Polarisatoren platziert. Dies bedeutet, dass im Falle einer isotropen Probe kein Licht auf den Detektor übertragen wird, während im Falle einer anisotropen Probe die Schwingungsebene des Lichts gedreht wird, wodurch ein bestimmter Teil des Lichts den zweiten Polarisator passieren kann. Abbildung 52 zeigt PLM Aufnahmen der untersuchten Polypropylen-Rohre bei identischen Lichtverhältnissen. PP1 und PP2 unterscheiden sich deutlich in der Helligkeit.  $\beta$ -Sphärolite sind hochgradig doppelbrechend, wodurch sich die hohe Helligkeit von PP2 erklären lässt. Zwischen den beiden Eigenspannungsniveaus von PP1 und PP2 sind lediglich geringe Unterschiede in der äußeren Randschicht erkennbar.

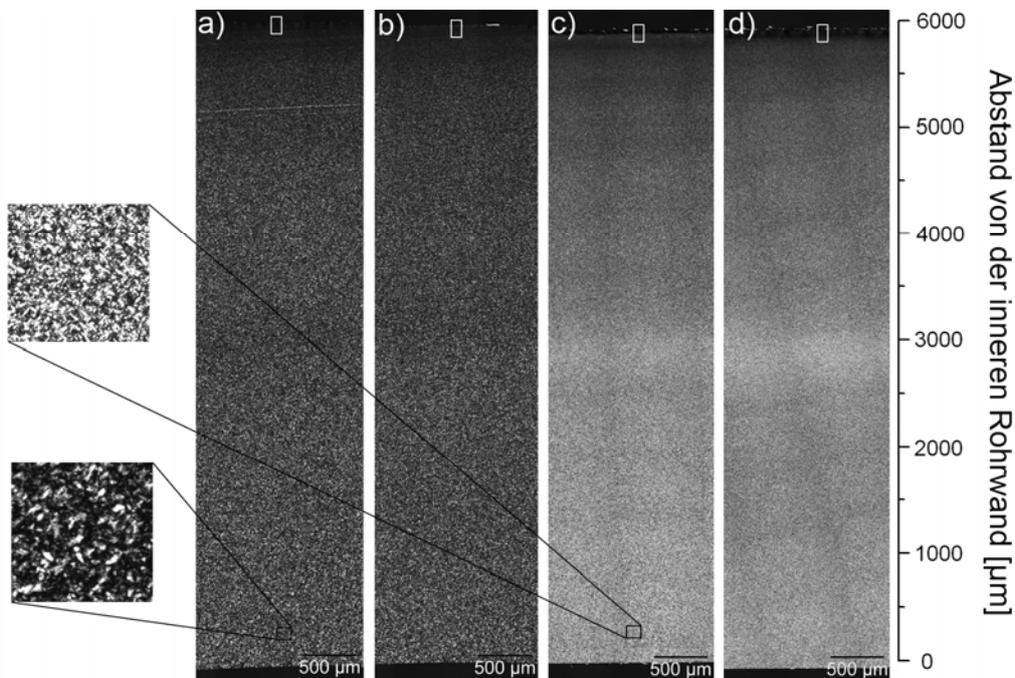


Abbildung 52: PLM Aufnahmen über den Querschnitt der Polypropylen-Rohre a) PP1-E1, b) PP1-E2, c) PP2-E1 und d) PP2-E2

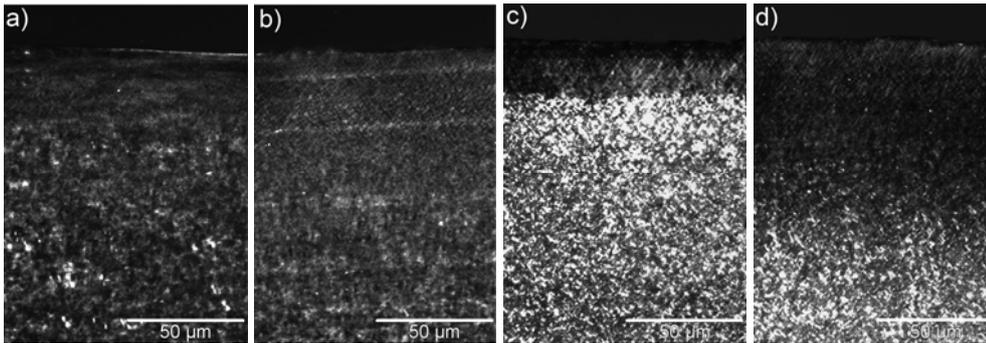


Abbildung 53: Ausschnitt der Randschicht der Polypropylen-Rohre a) PP1-E1, b) PP1-E2, c) PP2-E1 und d) PP2-E2 (vgl. weiße Markierung aus Abbildung 52)

In der Vergrößerung (Abbildung 53) sind deutliche Unterschiede hinsichtlich der Kern-Schale Struktur zu erkennen. Dies ist für PP2 besonders stark ausgeprägt. Die Rohre mit erhöhter Eigenspannung weisen eine breitere amorphe Randschicht auf.

Mit Hilfe eines Kompensatorplättchens kann das optische Vorzeichen und damit der Typ und die Größe von Sphärolithen bestimmt werden. In Abbildung 54 ist ein Ausschnitt der Rohrinne-seite beider Rohrtypen dargestellt.

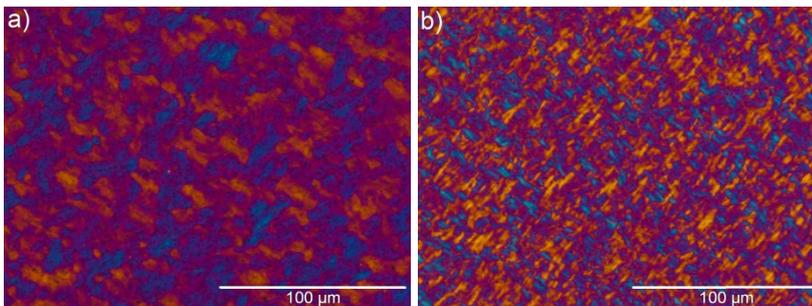


Abbildung 54: Vergrößerung aus der Rohrinne-seite von a) PP1-E1 und b) PP2-E1.

Die beiden Polymorphe können leicht unterschieden werden: eine negativ optische Doppelbrechung bewirkt, dass die zweiten und vierten Quadranten der Sphärolithen eine gelbe Farbe zeigen, während im Falle einer positiven Doppelbrechung der erste und dritte Quadrant gelb ist. PP1 und PP2 unterscheiden sich deutlich in der optischen Doppelbrechung, Sphärolithgröße und damit Keimdichte.

## 6.9 Kristallinitätsgrad, Orientierungen und Stabilisatorverteilung aus $\mu$ FTIR

Mit Hilfe von  $\mu$ FTIR kann das Profil des Grades der Kristallinität über die Wand der Rohre bestimmt werden. Die spektrale Kristallinität von Polypropylen wird über das Flächenverhältnis des Bandenpaares  $998\text{ cm}^{-1} / 974\text{ cm}^{-1}$  wiedergegeben. Die Bande bei  $998\text{ cm}^{-1}$  kann dabei den kristallinen Sequenzen im Polypropylen zugeschrieben werden, während die Bande bei  $974\text{ cm}^{-1}$  von kristallinen und amorphen Domänen herrührt. Es lassen sich Aussagen zu der Additivkonzentration und der Kristallinität ableiten. In Abbildung 55 sind die Kristallinitätsprofile der Polypropylen-Rohre dargestellt. Zwischen PP1 und PP2 ist ein deutlicher Unterschied des Kristallinitätsprofils über der Rohrwand zu erkennen. Während die spektrale Kristallinität der PP1 Rohre nahezu konstant verläuft, fällt die Kristallinität von PP2 signifikant von der Rohrinne- zur Rohraußenseite ab. Insgesamt weist PP2 eine deutlich höhere spektrale Kristallinität auf als PP1. Bei PP1 zeigt das Rohr mit höherer Eigenspannung eine geringfügig niedrigere Kristallinität zwischen dem Zentrum und der inneren Rohrwandung. Das  $\beta$ -nukleierte Material zeigt dagegen einen höheren Einfluss der Eigenspannung sowohl an der Innen- als auch der Außenseite.

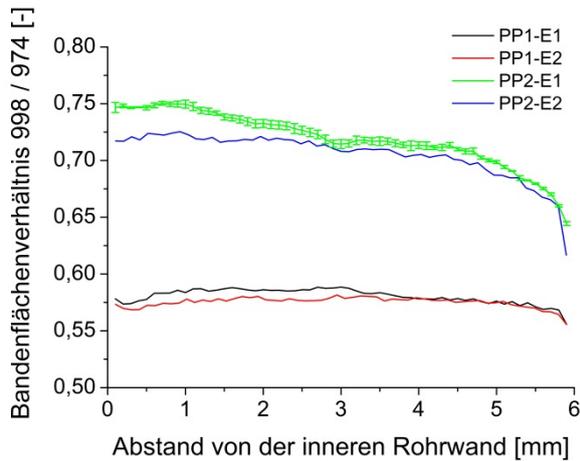


Abbildung 55: Kristallinitätsprofile der Rohrwandung im Ausgangszustand

Ein weiterer morphologischer Parameter, der berücksichtigt werden muss, ist die Orientierung der Polymerketten. Ein Verfahren, um die Ausrichtung der Polymerketten in allen drei Raumrichtungen zu bestimmen, wurde kürzlich auf theoretischer Basis abgeleitet von Rode et al. beschrieben. Das Verfahren verwendet Messungen von zwei senkrechten Mikrotomschnitten entsprechend den Achsen eines definierten Koordinatensystems. Aus den einzelnen Extinktionen kann anschließend die Orientierung in drei Richtungen berechnet werden.

Da im Fall von Polypropylen die Absorption der Bande bei  $974\text{ cm}^{-1}$  sowohl durch die amorphe und kristalline Phase erzeugt wird, kann diese für die Bestimmung der durchschnittlichen Orientierung der Kettenhauptachse verwendet werden. Die Profile für die berechnete Ausrichtung in allen drei Richtungen sind in Abbildung 56 dargestellt.

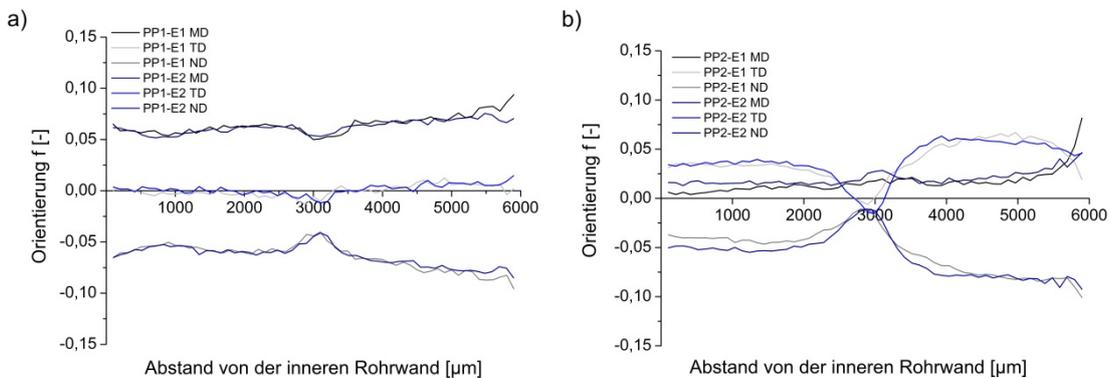


Abbildung 56: Dreidimensionale Polymerkettenorientierung von a) PP1 und b) PP2

Die MD-Orientierung der Polymerketten in PP1 nimmt konstant von innen nach außen zu, während für ND ein gegenläufiger Trend beobachtet wird. Dies wird durch das Scherfeld der Extrusion und der Tatsache, dass von beiden Oberflächen gekühlt wird, verursacht. Die Rohre durchlaufen nach der Extrusion ein Wasserbad zur Abkühlung. Dadurch entsteht ein Temperaturgradient über die Rohrwand. Der äußere Bereich des Rohres wird schlagartig abgekühlt, wodurch die Anisotropie eingefroren wird. Die Orientierung in beiden Richtungen zeigen ein leichtes Minimum in der Mitte der Rohrwand, die aufgrund der Tatsache, dass in diesem Bereich die Polymerschmelze am längsten anhält und damit die induzierte Orientierung maximal entspannen kann. In TD wird nahezu keine Orientierung beobachtet. Bei PP2 steigt die Orientierung in MD monoton von der inneren zu der äußeren Rohrwand, mit einem steilen Anstieg der letzten  $500\text{ }\mu\text{m}$ . Ähnlich wie bei PP1 ist dies das Ergebnis des Scherfeldes und der Kühlbedingungen. Die Orientierung in TD und ND verlaufen V-förmig, mit einem ausgeprägten Minimum in der Mitte der Wand, wo die Polymerketten keine Vorzugsorientierung in TD und ND aufweisen. Wie zuvor erörtert, ist eine Relaxation der

Moleküle und ein isotropes Kristallwachstum in der Rohrmittle unterstützt. Für beide Materialien wurden lediglich im äußeren Randbereich Unterschiede der Polymerketten beobachtet. Dabei zeigt PP2 einen höheren Einfluss der Eigenspannung auf die Kettenorientierung.

Des Weiteren wurde die räumliche Verteilung des phenolischen Langzeitstabilisators bestimmt. Wie aus Abbildung 57 hervorgeht, zeigen die beiden Polypropylen-Materialien einen signifikanten Unterschied in Bezug auf die Intensität der Carbonylbande. Dabei weist PP2 eine höhere Intensität auf als PP1. Bei allen Rohren ist der Stabilisator gleichmäßig über die Rohrwand verteilt. Ein Einfluss der Eigenspannungen konnte nicht festgestellt werden. Eine Quantifizierung des Gehaltes an Antioxidantien mittels  $\mu$ FTIR ließ sich aufgrund der mangelnden Information über die Stabilisierung der Rohre nicht ermitteln.

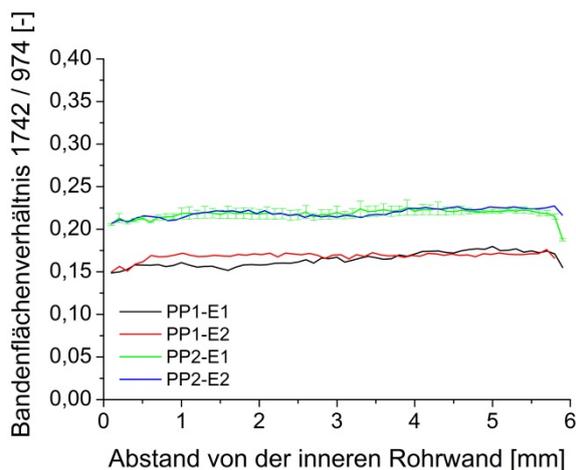


Abbildung 57: Stabilisatorverteilung der Rohre im Ausgangszustand

## 6.10 Kristallinitätsgrad und Stabilisatorverteilung aus $\mu$ FTIR an gealterten Proben

Abbildung 58 zeigt den Kristallinitätsverlauf der PP1 Rohre. Man erkennt, dass in Folge der Alterung im Zeitstand-Innendruckversuch keine signifikante Veränderung der mittels  $\mu$ FTIR bestimmten Verteilung des Kristallinitätsgrades für PP1 E1 eintritt. Bei PP1 E2 tritt allerdings eine Nachkristallisation ein. Unabhängig der Alterungsbedingungen findet eine Erhöhung der Kristallinität über der gesamten Rohrwand statt.

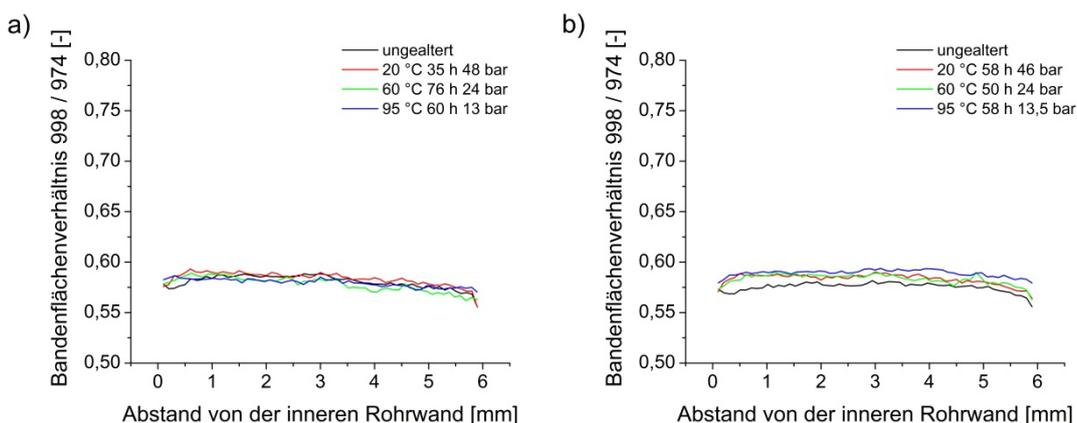


Abbildung 58: Kristallinitätsgrad über der Rohrwand abhängig vom Zeitstand-Innendruckversuch der Rohre a) PP1 E1 und b) PP1 E2

Eine Betrachtung der Stabilisatorverteilung (Abbildung 59) lässt auf einen direkten Zusammenhang zwischen Nachkristallisation und Stabilisatorverlust schließen.

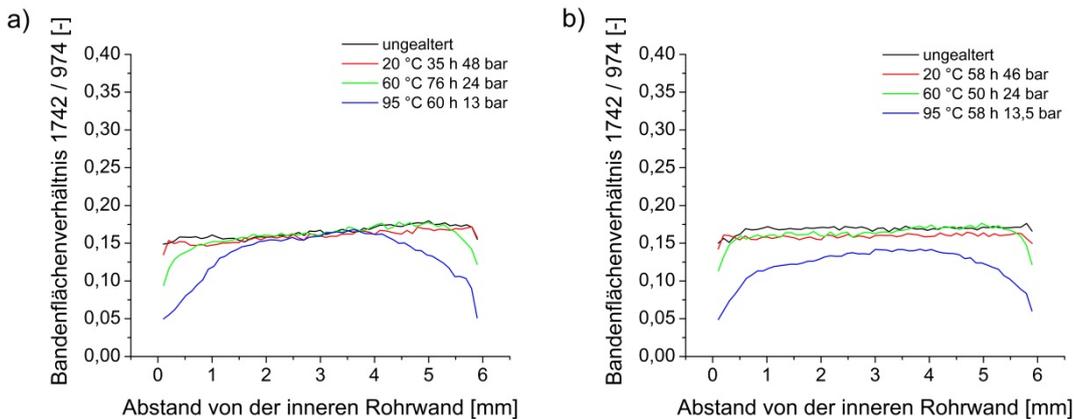


Abbildung 59: Stabilisatorverteilung über der Rohrwand abhängig vom Zeitstand-Innendruckversuch der Rohre a) PP1 E1 und b) PP1 E2

Da es sich bei den Polypropylen-Rohren um kommerziell erhältliche Produkte handelt, sind die verwendeten Stabilisatormischungen unbekannt. Daher kann an dieser Stelle lediglich die Verteilung und nicht der absolute Gehalt bestimmt werden. Während der Alterung bildet sich eine parabolische Stabilisatorverteilung über der Rohrwand aus. PP1 E1 weist nur an den Außenseiten der Rohrwand ein Stabilisatorverlust auf, PP1 E2 zeigt dagegen einen Verlust über die gesamte Rohrwand. Die Stabilisatordiffusion erhöht sich sowohl bei PP1 E1 als auch bei PP1 E2 mit zunehmender Temperatur. Für PP2 wird nahezu keine alterungsbedingte Nachkristallisation beobachtet. Lediglich PP2 E1 zeigt eine leichte Erhöhung der Kristallinität bei 95 °C.

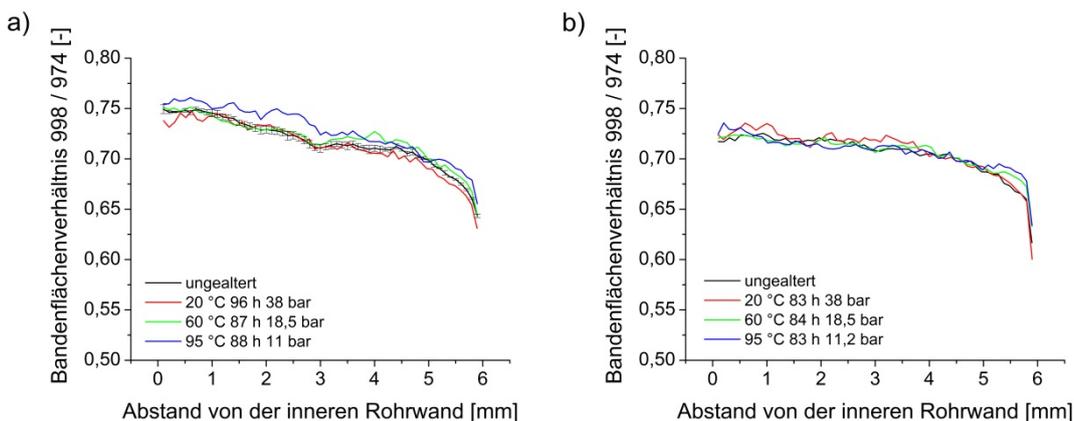


Abbildung 60: Kristallinitätsgrad über der Rohrwand während des Zeitstand-Innendruckversuchs von a) PP2 E1 und b) PP2 E2

Abbildung 61 zeigt das Intensitätsprofil der Carbonylbande bei  $1742\text{ cm}^{-1}$  über der Wandung von PP2 E1 und PP2 E2 in Abhängigkeit der Temperatur. An den Außenseiten, die im direkten Kontakt mit Wasser stehen nimmt der Stabilisatorgehalt am stärksten ab. Während der Alterung bildet sich bei 95 °C eine bimodale Stabilisatorverteilung über der Rohrwand aus. Insgesamt verläuft die Stabilisatordiffusion bei PP2 erheblich langsamer als bei PP1. Als Besonderheit zeigte sich eine lokal erhöhte Absorption der Carbonylbande bei  $1742\text{ cm}^{-1}$ . Eine mögliche Erklärung dafür wären Stabilisatoren mit mehrstufiger Wirkweise, die zu einer scheinbaren Zunahme der Stabilisierung im Vergleich zum Ausgangszustand führen.

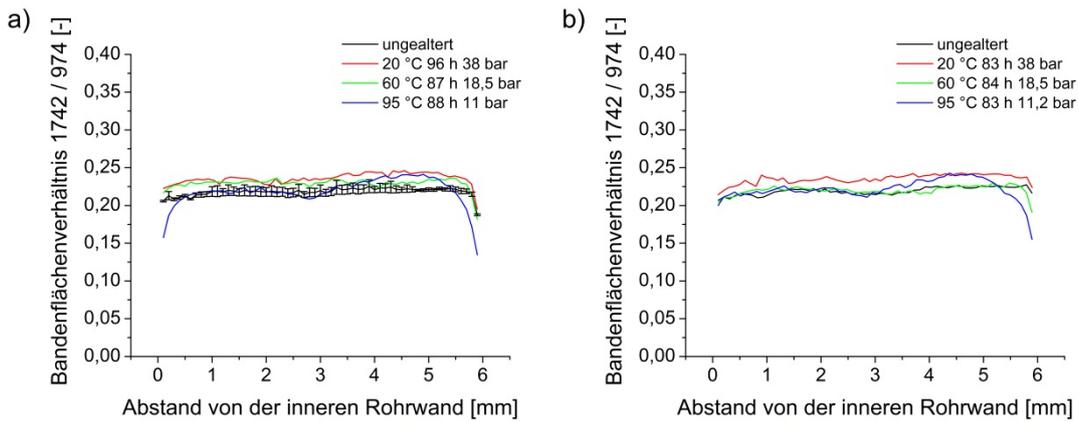


Abbildung 61: Stabilisatorverteilung über der Rohrwand während des Zeitstand-Innendruckversuchs für a) PP2 E1 und b) PP2 E2

### 6.11 Exkurs zum Kristallinitätsgrad aus $\mu$ FTIR an Probekörpern aus $\beta$ -nukleiertem Polypropylen Homopolymer

Während der Untersuchungen des  $\beta$ -nukleierten PP2 wurden signifikante Abweichungen zwischen den Ergebnissen von DSC und  $\mu$ FTIR festgestellt. Daher wurde eine neue Methode zur Bestimmung des Kristallinitätsgrades und der Verteilung des  $\beta$ -Polymorphen mit  $\mu$ FTIR entwickelt. In Abbildung 66 sind die PLM Aufnahmen der orthogonalen ( $cut_{\perp}$ ) und parallelen ( $cut_{\parallel}$ ) Mikrotomschnitte der Rohre PP1 und PP2 dargestellt. Wie bereits erwähnt, unterscheiden sich die beiden PP Proben hinsichtlich ihrer Doppelbrechung und damit der Helligkeit in den PLM Aufnahmen. Darüber hinaus wurden auch Unterschiede in Abhängigkeit der Schnittrichtung beobachtet.

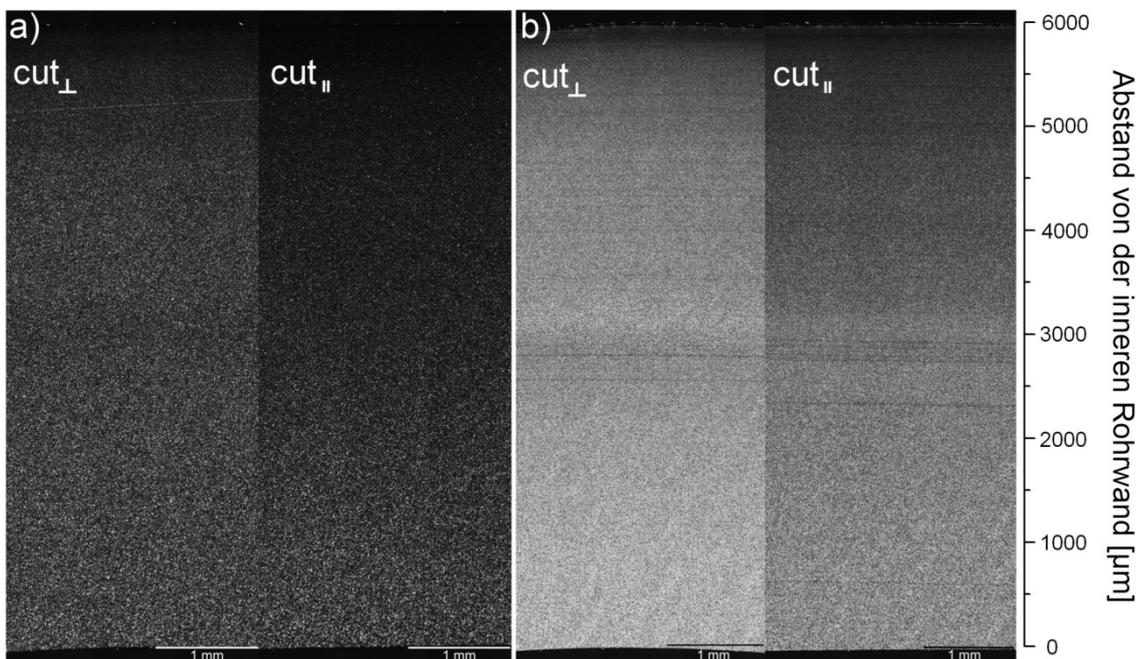


Abbildung 62: PLM Aufnahmen über den Querschnitt orthogonal zueinander stehender Mikrotomschnitte der PP Rohre a) PP1 E1 und b) PP2 E1

Für eine quantitative Beurteilung der Helligkeitsverhältnisse wurde die in Abbildung 63 gezeigten Histogramme erstellt.

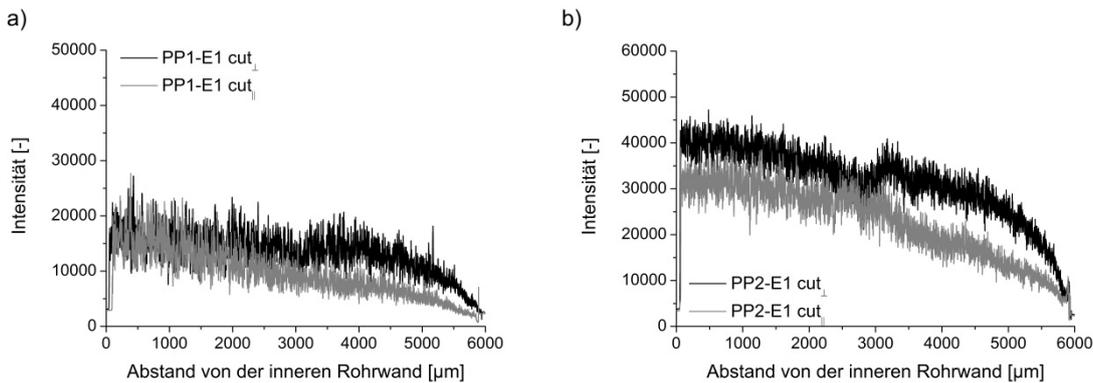


Abbildung 63: Histogramme der PLM Aufnahmen aus Abbildung 62, a) PP1 und b) PP2.

PP1 zeigt lediglich in der äußeren Hälfte des Rohres Unterschiede. Während für cut<sub>∥</sub> die Helligkeit linearer von der Rohrinne zur Außenseite abfällt, bleibt sie bei cut<sub>⊥</sub> nahezu konstant mit einem Abfall an der Rohraußenseite. PP2 weist dagegen zwei gänzlich unterschiedliche Helligkeitsprofile auf. Ein direkter Vergleich der beiden Rohrtypen zeigt, dass die wesentlichen Helligkeitsunterschiede im äußeren Bereich der Rohre auftreten. Die Orientierungsmessungen zeigen, dass die Unterschiede auf scherungs- und abkühlungsbasierte Orientierungen zurückgeführt werden könnten. Allerdings muss es einen weiteren Einflussparameter geben, wodurch die Unterschiede zwischen den beiden Rohrtypen zu erklären ist. Dies könnten Unterschiede in der Kristallinitäts- und Polymorphenverteilung sein. Beide Parameter können mittels DSC bestimmt werden.

Für die Untersuchungen wurden 300 µm dicke Mikrotomschnitte mit einer Mettler Toledo DSC 822E analysiert. Das Instrument wurde mit hochreinen Indium und Zink Standards kalibriert. Alle Proben wurden mit einer Aufheizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre zwischen 25 °C und 230 °C gemessen. Für die Bestimmung des Kristallinitätsgrades ( $X_C^{DSC}$ ) und das  $\alpha/\beta$  Verhältnis wurde der erste Heizzyklus verwendet. Zur genaueren Bestimmung wurden an dieser Stelle für die Schmelzwärme der vollständig kristallinen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation die folgenden Enthalpien  $\Delta H_\alpha^0 = 177$  J/g und  $\Delta H_\beta^0 = 168$  J/g gewählt [43].

Die Menge der  $\alpha$ - ( $K_\alpha$ ) und  $\beta$ -Modifikation ( $K_\beta$ ) wurde nach folgenden Gleichungen bestimmt (Gleichung 23 und 24):

$$K_\alpha = \frac{\frac{\Delta H_\alpha}{\Delta H_\alpha^0}}{\left(\frac{\Delta H_\beta}{\Delta H_\beta^0} + \frac{\Delta H_\alpha}{\Delta H_\alpha^0}\right)}, \quad (\text{Gleichung 23})$$

$$K_\beta = \frac{\frac{\Delta H_\beta}{\Delta H_\beta^0}}{\left(\frac{\Delta H_\beta}{\Delta H_\beta^0} + \frac{\Delta H_\alpha}{\Delta H_\alpha^0}\right)}. \quad (\text{Gleichung 24})$$

$\Delta H_\alpha$  und  $\Delta H_\beta^0$  sind die Schmelzenthalpie der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation in Proben mit gemischten Polymorphenzusammensetzung und werden anhand der jeweiligen Fläche der Schmelzpeaks bestimmt werden (Abbildung 64).

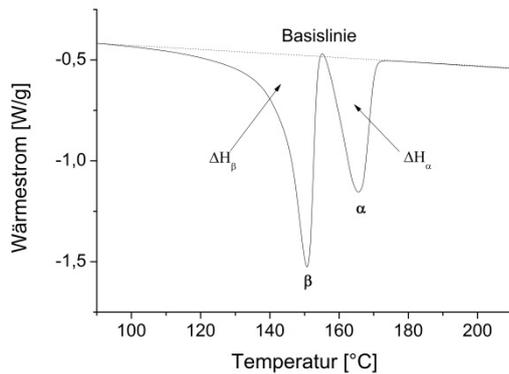


Abbildung 64: DSC Schmelzkurve von PP2 E1

Die Gesamtschmelzenthalpie ( $\Delta H^0$ ) wurde mit der folgenden Gleichung bestimmt (Gleichung 25):

$$\Delta H^0 = K_\alpha \cdot \Delta H_\alpha^0 + K_\beta \cdot \Delta H_\beta^0. \quad (\text{Gleichung 25})$$

Das Verhältnis der Enthalpien ( $\Delta H$ ) und ( $\Delta H^0$ ) ergibt  $X_c^{DSC}$  und ist in der folgenden Gleichung dargestellt (Gleichung 26):

$$X_c^{DSC} = \frac{\Delta H}{\Delta H^0} \cdot 100. \quad (\text{Gleichung 26})$$

Die Schmelzkurven des 1. Heizzyklus sind in Abbildung 65 gezeigt. PP1 weist über die gesamte Rohrwand lediglich die  $\alpha$ -Modifikation auf und die Schmelztemperatur beträgt konstant 160 °C. Die Formunterschiede der einzelnen Schmelzkurven lassen sich durch Variationen der Temperatur über die Rohrwand erklären. In den Schmelzkurven von PP2 sind jeweils zwei Peaks zu erkennen. Der Peak bei ca. 150 °C kann der  $\beta$ - und bei 165 °C der  $\alpha$ -Modifikation zugeschrieben werden. Aufgrund der Abkühlbedingungen wird ein Gradient des  $\beta$ -Gehaltes mit einer stetigen Abnahme von der Rohraußen- zur Innenseite erhalten.

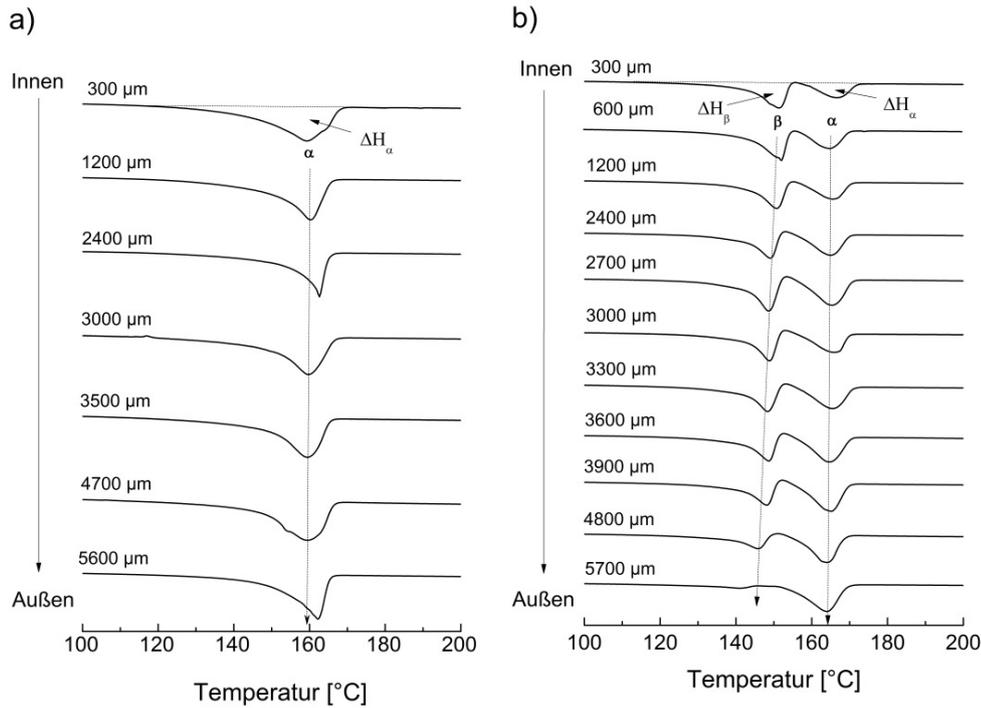


Abbildung 65: DSC Schmelzkurven des 1. Heizzyklus von a) PP1 und b) PP2

Die mit DSC ermittelten Werte für den Kristallinitätsgrad ( $X_C^{DSC}$ ) und die Verteilung des  $\beta$ -Anteils ( $K_\beta$ ) sind in Tabelle 28 zusammengefasst. Eine graphische Darstellung der Kristallinitätsverläufe für PP1 und PP2 ist in Abbildung 66 gezeigt.

Tabelle 28:  $X_C^{DSC}$  und  $K_\beta$  für PP1-E1 und PP2-E1

Position [ $\mu\text{m}$ ] <sup>1)</sup>	PP1 E1	PP2 E1		
	$X_C^{DSC}$ [%]	$X_C^{DSC}$ [%]	$K_\beta$ [%]	$K_\beta/X_C^{DSC}$ [-]
5700	48	47	24	0,51
4800	48	50	44	0,88
3900		50	50	0,99
3600	51	49	53	1,08
3300		54	59	1,09
3000	52	54	64	1,18
2700		59	60	1,02
2400	51	53	59	1,11
1200	53	53	66	1,24
600		51	68	1,35
300	51	51	68	1,32

<sup>1)</sup> Abstand von der inneren Rohrwand

An der Innen- und Außenseite der Wandung stimmen die ermittelten Kristallinitätsgrade für beide Rohre überein. Im Zentrum der Rohre zeigt PP2 allerdings einen signifikant höheren Kristallinitätsgrad. Dies könnte an einer höheren Effektivität des  $\beta$ -Nukleierungsmittels liegen.

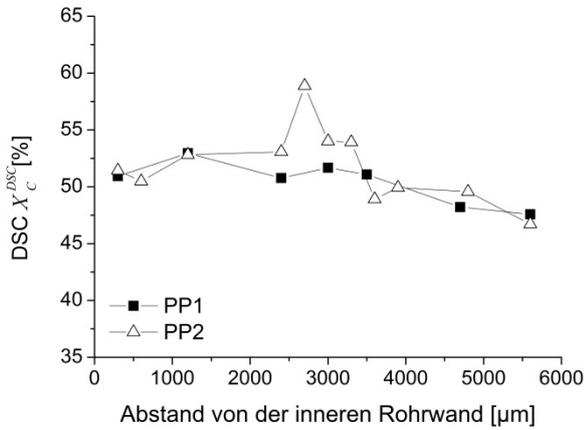


Abbildung 66: Mit DSC bestimmtes Kristallinitätsprofil über die Rohrwand.

Eine Überlagerung der mittels DSC und  $\mu$ FTIR bestimmten Kristallinitätsverläufe ist in Abbildung 67 dargestellt. Für PP1 stimmen die beiden Profile sehr gut überein, während im Fall von PP2 deutliche Abweichungen zu erkennen sind. Während für  $X_c^{DSC}$  ein Maximum in der Mitte der Rohrwand bestimmt wurde, zeigt die spektrale Kristallinität  $X_c^{IR}$  ein Minimum an dieser Stelle.

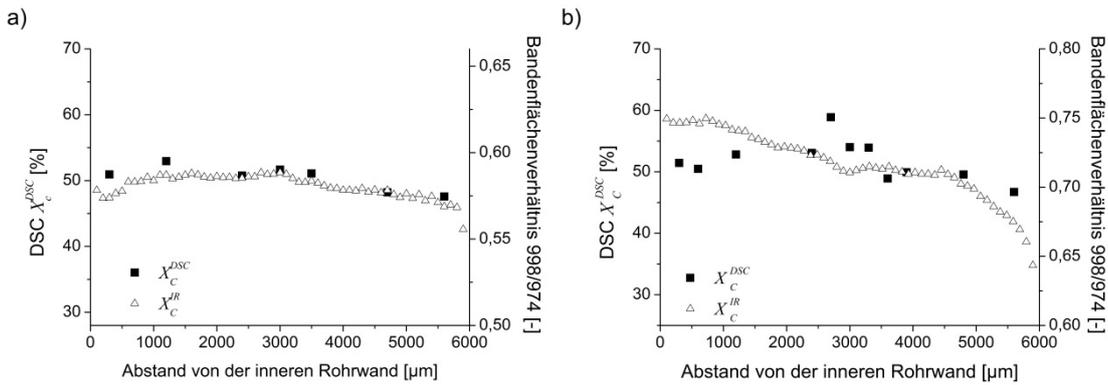
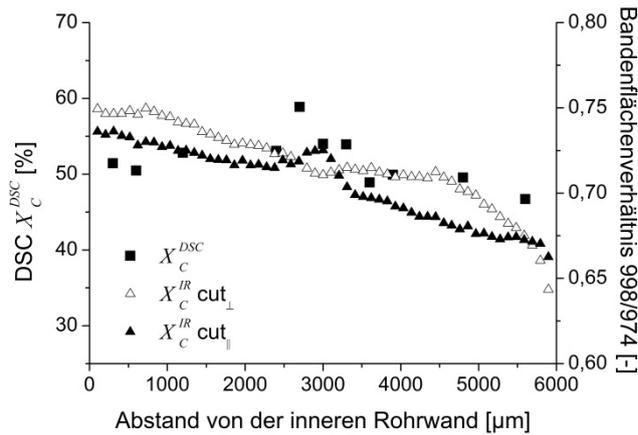
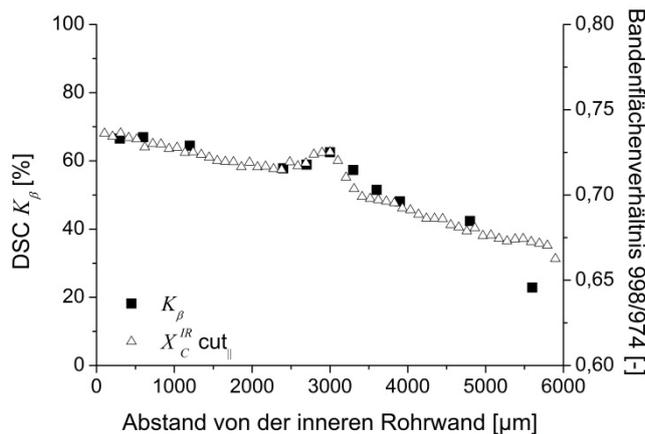


Abbildung 67: Überlagerung der Kristallinitätsprofile von DSC und  $\mu$ FTIR für a) PP1-E1 und b) PP2-E1

Wie bereits für die PLM Messungen wurden auch IR Messungen an zwei orthogonalen Mikrotomschnitten durchgeführt. Allerdings zeigt die Überlagerung der beiden Profile für  $X_c^{IR}$  Profile mit dem von  $X_c^{DSC}$  (Abbildung 68) keine Übereinstimmung.

Abbildung 68: Überlagerung der Kristallinitätsverläufe von DSC und  $\mu$ FTIR (orthogonale Mikrotomschnitte).

Unter Berücksichtigung, dass für PP1 und PP2 eine vergleichbare  $X_C^{DSC}$  ermittelt worden sind und das durchstrahlte Volumen der beiden Mikrotomschnitte ebenfalls identisch ist, könnten die Abweichungen von IR und DSC auf die  $\beta$ -Modifikation zurückzuführen sein. Daher wurden die beiden IR Profile von PP2-E1 mit  $K_\beta$  verglichen. In Abbildung 69 ist  $K_\beta$  mit  $X_C^{IR}$  cut<sub>∥</sub> überlagert dargestellt. Die beiden Profile zeigen eine klare Übereinstimmung. Demnach wird die Bande  $998\text{ cm}^{-1}$  in cut<sub>∥</sub> maßgeblich von der  $\beta$ -Modifikation beeinflusst.

Abbildung 69: Überlagerung von  $X_C^{IR}$  (cut<sub>∥</sub>) mit  $K_\beta$ 

Da das Profil von  $X_C^{IR}$  cut<sub>⊥</sub> einen völlig anderen Verlauf zeigt, muss die Bande ebenfalls auf andere Weise beeinflusst werden. Daher wurde ein Quotient aus  $K_\beta$  und  $X_C^{DSC}$  gebildet und mit dem IR-Profil von cut<sub>⊥</sub> überlagert (Abbildung 70). Die beiden Profile stimmen ebenfalls sehr gut überein. Folglich wird  $X_C^{IR}$  cut<sub>⊥</sub> sowohl von  $K_\beta$  als auch  $X_C^{DSC}$  beeinflusst. Die zusätzliche Kristallinitätsabhängigkeit deutet auf eine orientierungsbedingte Anisotropie der kristallinen Anteile in der Probe.

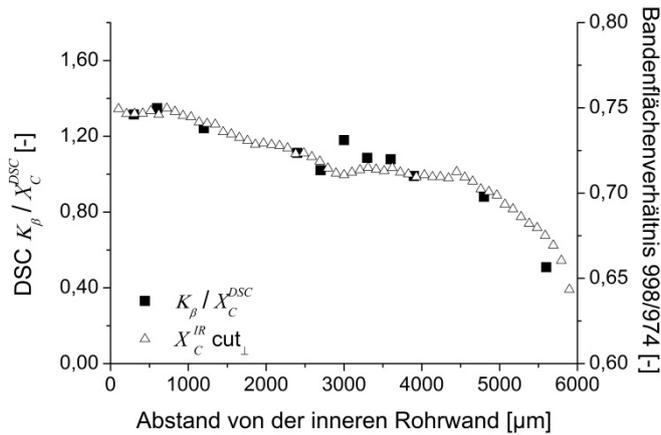


Abbildung 70: Überlagerung von  $X_C^{IR}$  ( $cut_{\perp}$ ) mit  $K_{\beta}/X_C^{DSC}$

Für Proben mit hohem  $\beta$ -Anteil konnte demnach für empirisch ein Zusammenhang zwischen dem Bandenflächenverhältnis 998/974 und  $K_{\beta}/X_C^{DSC}$  für  $cut_{\perp}$  sowie  $K_{\beta}$  für  $cut_{\parallel}$ . Folgerichtig müsste der Quotient von  $X_C^{IR} cut_{\parallel} / cut_{\perp}$  mit  $X_C^{DSC}$  übereinstimmen. Eine Überlagerung der Profile ist in Abbildung 71 gezeigt. Bis auf eine Abweichung an der Rohraußenseite, die durch die Abwesenheit der  $\beta$ -Modifikation erklärt werden kann, stimmen die Profile überein.

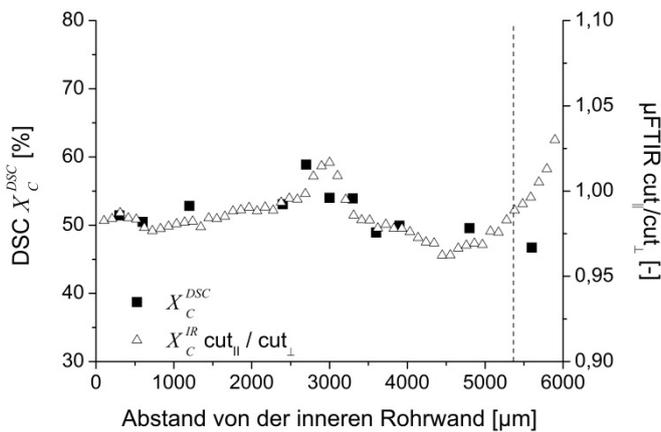


Abbildung 71: Überlagerung von  $X_C^{IR}$  ( $cut_{\parallel} / cut_{\perp}$ ) und  $X_C^{DSC}$

Eine Bestimmung des orts aufgelösten Kristallinitätsgrades mit von  $\beta$ -nukleiertem PP mit  $\mu$ FTIR ist mit Hilfe von zwei Mikrotomschnitten nach folgender Gleichung möglich (Gleichung 27):

$$X_C^{DSC} = \frac{K_{\beta}}{\left(\frac{K_{\beta}}{X_C^{DSC}}\right)} \sim \frac{\frac{A_{998}}{A_{974}}(cut_{\parallel})}{\frac{A_{998}}{A_{974}}(cut_{\perp})} \quad \text{(Gleichung 27)}$$

## 7 Zusammenfassung und kmU-Relevanz der Ergebnisse

Ausschlaggebend für die anwendungstechnische Bedeutung von Kunststoffrohren ist unter anderem ihre auf Basis internationaler Normen nachgewiesene hohe Lebensdauer. Die Lebensdaueranalyse erfolgt notwendigerweise auf Grundlage einer akzelerierten Prüfung mit einer anschließenden Extrapolation des Materialverhaltens, wie sie in DIN EN ISO 9080 in Verbindung mit DIN EN ISO 1167 beschrieben wird. Die grundsätzliche Eignung des Verfahrens ist durch langjährige Prüf- und Praxiserfahrungen von nunmehr fast 60 Jahren belegt. Die Herstellung von Kunststoffrohren erfolgt in der Regel durch Extrusion, welche eine Orientierung der Polymerketten, eine unterschiedliche Verteilung des Kristallinitätsgrades über der Rohrwand und eine unterschiedliche Volumenkontraktion mit sich bringt. Die daraus resultierenden Eigenspannungen überlagern sich im Betriebsfall mit den Spannungen infolge Innendruck. Die Auswirkungen von herstellungsbedingten Eigenspannungen und deren spätere Relaxation auf die Lebensdaueranalyse von Kunststoffrohren sind bisher noch nicht systematisch untersucht worden. Vor diesem Hintergrund stellt sich die Frage, ob und in welcher Form das Eigenspannungsniveau der in den Zeitstand-Innendruckversuchen gemäß DIN EN ISO 1167 im Rahmen der Lebensdaueranalyse gemäß DIN EN ISO 9080 verwendeten Probekörper Einfluss auf die ermittelten Ergebnisse ausübt.

Zur Klärung dieser Fragestellung wurde im Rahmen des Forschungsvorhabens ein umfangreiches Programm von über 650 Zeitstand-Innendruckversuchen bei jeweils vier unterschiedlichen Prüftemperaturen und unter Berücksichtigung von Standzeiten bis zu 10 000 h durchgeführt. Untersuchungsgegenstand waren Kunststoffrohre aus drei unterschiedlichen Werkstoffen (Polyethylen und zwei verschiedene Typen Polypropylen), mit zwei unterschiedlichen Abmessungen (63 mm und 110 mm) und zwei unterschiedlichen Eigenspannungsniveaus (normal und hoch).

Die im Vorfeld der Zeitstand-Innendruckversuche durchgeführten Berstdruckversuche lassen in Bezug auf die Berstspannung je nach Werkstoff unterschiedlich ausgeprägt ausfallende Unterschiede von nicht mehr als 10 % in Abhängigkeit vom Eigenspannungsniveau erkennen. Unter Berücksichtigung der beschränkten Aussagekraft der Ergebnisse von Berstdruckversuchen können für die Probekörper aus Polypropylen tendenziell größere Unterschiede festgestellt werden als für die Probekörper aus Polyethylen.

Die Prüfergebnisse aus den Zeitstand-Innendruckversuchen bei verschiedenen Temperaturen über das gesamte Standzeitspektrum waren Grundlage für die Durchführung von Lebensdaueranalysen entsprechend der Standardextrapolationsmethode je Werkstoff und Eigenspannungsniveau. Dabei wurden sowohl die vorhergesagte mittlere Zeitstand-Innendruckfestigkeit  $\sigma_{LTHS}(20\text{ °C};50\text{ a})$  als auch die untere Vertrauensgrenze für die vorhergesagte Zeitstand-Innendruckfestigkeit  $\sigma_{LPL}(20\text{ °C};50\text{ a};97,5)$  für eine Extrapolationstemperatur  $T_e$  von 20 °C und eine Extrapolationszeit  $t_e$  von 50 a ermittelt. Für keinen der Werkstoffe lassen sich signifikante Unterschiede in Abhängigkeit vom Eigenspannungsniveau feststellen. Ganz im Gegenteil liegen die Unterschiede von weniger als 0,2 MPa im Bereich der Toleranz der Druckaufgabe während der Zeitstand-Innendruckversuche.

Zudem deutet die uneinheitliche Verschiebung zu teils niedrigeren und teils höheren Zeitstand-Innendruckfestigkeiten bei höherem Eigenspannungsniveau auf eine zufällige Streuung der Ergebnisse hin. Bei alleiniger Berücksichtigung der Prüfergebnisse der Zeitstand-Innendruckversuche bei 20 °C liegen die Unterschiede bei weniger als 0,6 MPa für die mittlere Zeitstand-Innendruckfestigkeit  $\sigma_{LTHS}(20\text{ °C};50\text{ a})$  bzw. bei weniger als 1,1 MPa für die untere Vertrauensgrenze  $\sigma_{LPL}(20\text{ °C};50\text{ a};97,5)$ . Diese Ergebnisse basieren allerdings nur auf einem Viertel der insgesamt ermittelten Prüfergebnisse und erscheinen vor dem Hintergrund der eingeschränkten Datenbasis nur wenig aussagekräftig. Zudem ist nunmehr eine einheitliche Verschiebung zu höheren Zeitstand-Innendruckfestigkeiten bei höherem Eigenspannungsniveau festzustellen. Mit Blick auf die Überlagerung von Spannungen infolge Innendruck und Eigenspannungen wäre eigentlich eine gegenteilige Tendenz zu erwarten gewesen.

Begleitend dazu werden die Eigenspannungen der verwendeten Probekörper mittels der Methoden nach Janson und Kleindienst ermittelt. Dabei konnten die unterschiedlichen Eigenspannungsniveaus reproduzierbar qualitativ nachgewiesen werden. Für die Probekörper aus Polypropylen wur-

de ein deutlicher Unterschied in Höhe von bis zu 1 MPa bzw. 1,5 MPa zwischen den beiden Eigenspannungsniveaus festgestellt. Für die Probekörper aus Polyethylen konnten mittels beider Methoden hingegen keine oder nur sehr geringe Unterschiede im Eigenspannungsniveau ermittelt werden. Offenbar ist es im Rahmen der Extrusion der Probekörper aus Polyethylen im Gegensatz zu den Probekörpern aus Polypropylen nicht gelungen, bewusst qualitativ schlechtere Probekörper mit deutlich höheren Eigenspannungen E2 zu erzeugen.

Mittels der weitergehenden werkstofftechnischen Charakterisierung und chemische Analytik konnte zudem eine Korrelation verschiedener untersuchter Parameter mit den Eigenspannungen aufgezeigt werden.

Für die Probekörper aus Polyethylen ist eine für beide Eigenspannungsniveaus nahezu identische Längsschwindung festzustellen, wohingegen sich für die Probekörper aus Polypropylen eine deutlich unterschiedliche Längsschwindung in Abhängigkeit vom Eigenspannungsniveau ergibt. Die Längsschwindung kann nicht zuletzt als Maß für die Verarbeitungseinflüsse angesehen werden. Je größer die Längsschwindung des Probekörpers, desto größere Verarbeitungseinflüsse sind im Vergleich zum Rohmaterial anzunehmen. Insofern werden die Eigenspannungsmessungen von der Tendenz her bestätigt.

Dichtemessungen, Dynamische Differenz-Thermoanalyse,  $\mu$ FTIR und Polarisationsmikroskopie bestätigen übereinstimmend die unterschiedliche Verteilung des Kristallinitätsgrades über der Rohrwand. In Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit zeigen die Probekörper an der Rohraußenseite amorphe Randschichten, während sich innerhalb der Rohrwand und an der Rohrinnenseite stärker kristalline Strukturen ausgebildet haben.

Die ermittelten Schmelze-Massefließraten lassen keinen Scherabbau der Ketten und damit keinen Verarbeitungseinfluss erkennen. Ein veränderlicher Verlauf der Schmelze-Massefließrate über der Rohrwand ist erwartungsgemäß nicht festzustellen und damit ein lokal unterschiedlicher Scherabbau über der Rohrwand auszuschließen. Im Hinblick auf das Eigenspannungsniveau zeigen sich zwar teilweise geringfügig höhere Werte für das Eigenspannungsniveau E2 im Vergleich zum Eigenspannungsniveau E1. Aufgrund der verfahrensabhängigen großen Streuung des Verfahrens können die Unterschiede aber nicht als signifikant identifiziert werden und damit ein unterschiedlicher Scherabbau in Abhängigkeit vom Eigenspannungsniveau bzw. ein möglicher Verarbeitungseinfluss nachgewiesen werden.

Während der Alterung konnte keine signifikante Änderung des Kristallinitätsgrades festgestellt werden. Dabei konnte der spektrale Kristallinitätsgrad für Probekörper aus dem  $\alpha$ -nukleierten Polypropylen Homopolymer in üblicher Weise bestimmt werden. Probekörper aus dem  $\beta$ -nukleierten Polypropylen Homopolymer weisen eine signifikant abweichende Polymerkettenorientierung auf, die das IR Spektrum richtungsabhängig beeinflussen. Daher wurde für dieses Material eine neue Methode zur Kristallinitätsmessung entwickelt. Die erhaltenen Ergebnisse konnten mit der Dynamischen Differenz-Thermoanalyse bestätigt werden.

Die Orientierungsmessungen zeigen deutliche Unterschiede, die auf den Einfluss der Eigenspannung zurückzuführen sind. Darüber hinaus wurde eine signifikant höhere Stabilisatorextraktion bei den Probekörpern aus dem  $\alpha$ -nukleierten Polypropylen Homopolymer im Vergleich zu den Probekörpern aus dem  $\beta$ -nukleierten Polypropylen Homopolymer.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse lässt sich kein Einfluss des Eigenspannungsniveaus der in den Zeitstand-Innendruckversuchen verwendeten Probekörper auf die im Rahmen der Lebensdaueranalyse gemäß DIN EN ISO 9080 in Verbindung mit DIN EN ISO 1167 ermittelten Ergebnisse und dementsprechend keine Auswirkungen der herstellungsbedingten Eigenspannungen und deren späterer Relaxation auf die Lebensdaueranalyse von Kunststoffrohren nachweisen.

Die sich mit der Planung, Auslegung und Installation von Kunststoffrohrsystemen in den Bereichen Sanitär- und Haushaltsinstallationen, Klima- und Schwimmbadtechnik und im chemischen Anlagenbau beschäftigenden Unternehmen sind größtenteils dem Bereich der kmU zuzuordnen. Aufgrund ihrer Vorteile gegenüber Rohren aus konkurrierenden Werkstoffen werden Kunststoffrohre von vielen kmU bevorzugt eingesetzt.

Eine verbesserte Planungssicherheit im Hinblick auf die zu erwartende Lebensdauer der Kunststoffrohrsysteme spielt insbesondere für diese Unternehmen eine bedeutende Rolle, da im Versagensfall - unabhängig vom Werkstoff der Rohre - nicht nur mit Primärschäden an der Installation selbst, sondern auch mit Sekundärschäden an Gebäuden und Gebäudeeinrichtungen zu rechnen ist. Aber auch gesamtwirtschaftlich ist eine Kenntnis der Auswirkungen von herstellungsbedingten Eigenspannungen und deren späterer Relaxation auf die Lebensdaueranalyse von Kunststoffrohren als vorteilhaft zu sehen, da damit die Verwendung von Kunststoffrohrsystemen weiter gefördert und deren Anwendungsspektrum weiter vergrößert werden kann.

Den Herstellern von Kunststoffrohrsystemen, welche zu einem beträchtlichen Anteil dem kmU-Sektor zuzurechnen ist, verhilft die Kenntnis der Auswirkungen von herstellungsbedingten Eigenspannungen und deren späterer Relaxation auf die Lebensdaueranalyse von Kunststoffrohren zu einer besseren Abschätzung, unter welchen Herstellparametern eine ausreichende Lebensdauer ihrer Produkte zu erwarten ist. Eine schnellere Extrusion der Kunststoffrohre mit einem zwar höheren aber noch tolerierbaren Eigenspannungsniveau führt zu einer Reduktion der Fertigungszeiten und somit zu einer Steigerung der Wirtschaftlichkeit. Dies kommt unmittelbar der der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der mittelständischen Wirtschaft (vor allem dem Handwerk) zugute, da die hieraus resultierenden Zeit- und Kostenvorteile in Verbindung mit einer optimierten Gewährleistung an die Kunden zumindest teilweise weitergeben werden können.

## 8 Umsetzung der erzielten Forschungsergebnisse

Im Rahmen der Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses zum Forschungsvorhaben fand ein regelmäßiger Austausch zwischen den beteiligten Forschungsstellen und der Wirtschaft in Form der beteiligten kmU und weiteren Unternehmen statt. Folgende Sitzungen haben stattgefunden:

- Erste Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses, 24.11.2008, Staatliche Materialprüfungsanstalt Darmstadt, 64283 Darmstadt,
- Zweite Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses, 01.07.2009, Staatliche Materialprüfungsanstalt Darmstadt, 64283 Darmstadt,
- Dritte Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses, 24.05.2011, Basell Polyolefine GmbH, 65926 Frankfurt am Main,
- Vierte Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses, 15.12.2011, Georg Fischer DEKA GmbH, 35232 Dautphetal-Mornshausen.

Des Weiteren wurde auf folgenden, die Thematik der Lebensdauervorhersage von Kunststoffrohren berührenden Kongressen, Konferenzen und Veranstaltungen in Form von Vorträgen, Postern bzw. Veröffentlichungen über das Forschungsvorhaben berichtet:

- European Federation of Corrosion: EUROCORR 2008, 07. bis 11.09.2008, Edinburgh International Congress Center, Edinburgh, EH3 8EE, Großbritannien,
- GfKORR e.V. und FGK e.V.: Sitzung der Arbeitsgruppe Rohre im Arbeitskreis „Korrosion von Polymerwerkstoffen“, 12.02.2009, SKZ-TeConA GmbH, 97076 Würzburg,
- GfKORR e.V. und FGK e.V.: 11. Sitzung des Arbeitskreises „Korrosion von Polymerwerkstoffen“, 06.03.2009, Deutsches Kunststoff-Institut, 64289 Darmstadt,
- European Federation of Corrosion: EUROCORR 2009, 06. bis 10.09.2009, Acropolis Convention Centre, 06300 Nice, Frankreich,
- DVM e.V.: 2. Sitzung des Arbeitskreises "Kunststoffprüfung & Bauteildiagnostik", 13.10.2009, SKZ-TeConA GmbH, 97076 Würzburg,
- GfKORR e.V. und FGK e.V.: Sitzung der Arbeitsgruppe Rohre im Arbeitskreis „Korrosion von Polymerwerkstoffen“, 25.02.2010, SKZ-TeConA GmbH, 97076 Würzburg,
- GfKORR e.V. und FGK e.V.: 12. Sitzung des Arbeitskreises „Korrosion von Polymerwerkstoffen“, 04.03.2010, DECHEMA e.V., 60486 Frankfurt am Main,
- European Federation of Corrosion: EUROCORR 2010, 13. bis 17.09.2010, Congress Center of World Trade Center Moscow, 123610 Moscow, Russland,
- Plastic Pipes Conference Association: Plastic Pipes XV Conference 2010, 20. bis 22.09.2010, The Westin Bayshore Hotel, BC V6G 2V4 Vancouver, Kanada,
- Borealis Polyolefine GmbH: Vorstellung des Forschungsvorhabens, 09.03.2011, Borealis Polyolefine GmbH, 4021 Linz, Österreich,
- Sabic Polyolefine GmbH: Vorstellung des Forschungsvorhabens, 08.07.2011, Sabic Polyolefine GmbH, 45896 Gelsenkirchen,
- Simona AG: Vorstellung des Forschungsvorhabens, 13.07.2011, Simona AG, 55606 Kirn,
- European Federation of Corrosion: EUROCORR 2011, 04. bis 08.09.2011, Stockholmsmässan, 125 80 Stockholm, Schweden,
- GfKORR e.V. und FGK e.V.: 14. Sitzung des Arbeitskreises „Korrosion von Polymerwerkstoffen“, 20.10.2011, DECHEMA e.V., 60486 Frankfurt am Main,
- AGRU Kunststofftechnik GmbH: Vorstellung des Forschungsvorhabens, 04.11.2011, AGRU Kunststofftechnik GmbH, 4540 Bad Hall, Österreich,
- DVM Deutscher Verband für Materialforschung und -prüfung e.V.: Tagung Werkstoffprüfung 2011, 01. und 02.12.2011, Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V., 14195 Berlin,
- European Federation of Corrosion: EUROCORR 2012, 09. bis 13.09.2012, Sheraton Istanbul Maslak Hotel, 34398 Maslak, Istanbul, Türkei,
- European Federation of Corrosion: EUROCORR 2013, 01. bis 05.09.2013, Estoril Congress Center, 2765-192 Estoril, Portugal (geplant).

Zudem fließen die Forschungsergebnisse im Rahmen der umfangreichen Gremien- und Normungsarbeit der ausführenden Forschungsstellen in das internationale und nationale Normen- und Regelwerk ein.

Weiterhin finden die Ergebnisse bei der Beratung von kleinen und mittelständischen Unternehmen aus den nachfolgenden Bereichen in der Praxis Berücksichtigung:

- sich mit der Planung, Auslegung und Installation von Kunststoffrohrleitungssystemen beschäftigende Unternehmen (oftmals Handwerksbetriebe),
- kunststoffverarbeitende mittelständische Industrie, insbesondere Kunststoffrohrhersteller.

Ein weiterer Transfer des erarbeiteten Wissens erfolgt zudem durch die Lehre an der Technischen Universität Darmstadt in Form von Vorlesungen, Praktika, Tutorien und Kolloquien.

## 9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Spannungsverteilung über der Rohrwand infolge Innendruck .....	13
Abbildung 2: Mohrscher Spannungskreis .....	13
Abbildung 3: Zeitstand-Innendruckversuch.....	14
Abbildung 4: Versagensmechanismen .....	15
Abbildung 5: Temperatureinfluss .....	16
Abbildung 6: Mittelwertkurve der Zeitstand-Innendruckfestigkeit und untere Vertrauensgrenze ....	17
Abbildung 7: Extrapolationszeitfaktor.....	17
Abbildung 8: Schema der Rohrextrusion .....	18
Abbildung 9: Spannungsverteilung über der Rohrwand infolge Eigenspannungen.....	18
Abbildung 10: Spannungsverteilung über der Rohrwand infolge Innendruck und Eigenspannungen .....	19
Abbildung 11: Polyethylen .....	20
Abbildung 12: Polypropylen .....	21
Abbildung 13: Bestimmung der Eigenspannungen nach Janson .....	24
Abbildung 14: Bestimmung der Eigenspannungen nach Kleindienst .....	25
Abbildung 15: Orientierungsachsen eines Rohres in Extrusionsrichtung (MD) sowie die dazugehörige Normale (ND) und Transversale (TD) .....	27
Abbildung 16: PLM Aufnahme von $\alpha$ - und $\beta$ Sphärolithen mit Hilfe eines Kompensatorplättchens	28
Abbildung 17: Mittlerer Außendurchmesser für PE.....	29
Abbildung 18: Mittlerer Außendurchmesser für PP1.....	30
Abbildung 19: Mittlerer Außendurchmesser für PP2.....	30
Abbildung 20: Minimale Wandstärke für PE .....	31
Abbildung 21: Minimale Wandstärke für PP1 .....	32
Abbildung 22: Minimale Wandstärke für PP2 .....	32
Abbildung 23: Berstspannung als Funktion der Temperatur für PE.....	34
Abbildung 24: Berstspannung als Funktion der Temperatur für PP1.....	34
Abbildung 25: Berstspannung als Funktion der Temperatur für PP2.....	35
Abbildung 26: Prüfspannung als Funktion der Standzeit (Zeitstand-Innendruckdiagramm) für PE	38
Abbildung 27: Prüfspannung als Funktion der Standzeit (Zeitstand-Innendruckdiagramm) für PP1 .....	38
Abbildung 28: Prüfspannung als Funktion der Standzeit (Zeitstand-Innendruckdiagramm) für PP2 .....	39
Abbildung 29: Prüfspannung als Funktion der Standzeit (Lebensdaueranalyse) für PE .....	41
Abbildung 30: Prüfspannung als Funktion der Standzeit (Lebensdaueranalyse) für PP1 .....	41
Abbildung 31: Prüfspannung als Funktion der Standzeit (Lebensdaueranalyse) für PP2 .....	42
Abbildung 32: Eigenspannungen nach Janson.....	44
Abbildung 33: Eigenspannungen nach Kleindienst.....	45
Abbildung 34: Längsschwindung für PE .....	47
Abbildung 35: Längsschwindung für PP1 .....	48
Abbildung 36: Längsschwindung für PP2 .....	48
Abbildung 37: Dichte für PE.....	49
Abbildung 38: Dichte für PP1.....	50
Abbildung 39: Dichte für PP2.....	50
Abbildung 40: Schmelze-Massefließrate (MFR) für PE .....	52
Abbildung 41: Schmelze-Massefließrate (MFR) für PP1 .....	52
Abbildung 42: Schmelze-Massefließrate (MFR) für PP2 .....	53
Abbildung 43: Schmelz-Enthalpien aus Dynamischer Differenz-Thermoanalyse für PE .....	54
Abbildung 44: Schmelz-Enthalpien aus Dynamischer Differenz-Thermoanalyse für PP1 .....	55
Abbildung 45: Schmelz-Enthalpien aus Dynamischer Differenz-Thermoanalyse für PP2.....	55
Abbildung 46: Glasübergangstemperatur aus Torsionspendel-Verfahren für PP1 .....	57
Abbildung 47: Glasübergangstemperatur aus Torsionspendel-Verfahren für PP2.....	58
Abbildung 48: Biegekriechmodul als Funktion der Zeit für PE.....	59
Abbildung 49: Biegekriechmodul als Funktion der Zeit für PP1.....	59

Abbildung 50: Biegekriechmodul als Funktion der Zeit für PP2.....	60
Abbildung 51: Vergleich der Molekulargewichtsverteilungen von Granulat und PP2 E1.....	62
Abbildung 52: PLM Aufnahmen über den Querschnitt der Polypropylen-Rohre a) PP1-E1, b) PP1-E2, c) PP2-E1 und d) PP2-E2.....	62
Abbildung 53: Ausschnitt der Randschicht der Polypropylen-Rohre a) PP1-E1, b) PP1-E2, c) PP2-E1 und d) PP2-E2 (vgl. weiße Markierung aus Abbildung 52).....	63
Abbildung 54: Vergrößerung aus der Rohrinneenseite von a) PP1-E1 und b) PP2-E1.....	63
Abbildung 55: Kristallinitätsprofile der Rohrwandung im Ausgangszustand.....	64
Abbildung 56: Dreidimensionale Polymerkettenorientierung von a) PP1 und b) PP2.....	64
Abbildung 57: Stabilisatorverteilung der Rohre im Ausgangszustand.....	65
Abbildung 58: Kristallinitätsgrad über der Rohrwand abhängig vom Zeitstand-Innendruckversuch der Rohre a) PP1 E1 und b) PP1 E2.....	65
Abbildung 59: Stabilisatorverteilung über der Rohrwand abhängig vom Zeitstand-Innendruckversuch der Rohre a) PP1 E1 und b) PP1 E2.....	66
Abbildung 60: Kristallinitätsgrad über der Rohrwand während des Zeitstand-Innendruckversuchs von a) PP2 E1 und b) PP2 E2.....	66
Abbildung 61: Stabilisatorverteilung über der Rohrwand während des Zeitstand-Innendruckversuchs für a) PP2 E1 und b) PP2 E2.....	67
Abbildung 62: PLM Aufnahmen über den Querschnitt orthogonal zueinander stehender Mikrotomschnitte der PP Rohre a) PP1 E1 und b) PP2 E1.....	67
Abbildung 63: Histogramme der PLM Aufnahmen aus Abbildung 62, a) PP1 und b) PP2.....	68
Abbildung 64: DSC Schmelzkurve von PP2 E1.....	69
Abbildung 65: DSC Schmelzkurven des 1. Heizzyklus von a) PP1 und b) PP2.....	70
Abbildung 66: Mit DSC bestimmtes Kristallinitätsprofil über die Rohrwand.....	71
Abbildung 67: Überlagerung der Kristallinitätsprofile von DSC und $\mu$ FTIR für a) PP1-E1 und b) PP2-E1.....	71
Abbildung 68: Überlagerung der Kristallinitätsverläufe von DSC und $\mu$ FTIR (orthogonale Mikrotomschnitte).....	72
Abbildung 69: Überlagerung von $X_C^{IR}(\text{cut}_{  })$ mit $K_\beta$ .....	72
Abbildung 70: Überlagerung von $X_C^{IR}(\text{cut}_\perp)$ mit $K_\beta/X_C^{DSC}$ .....	73
Abbildung 71: Überlagerung von $X_C^{IR}(\text{cut}_{  } / \text{cut}_\perp)$ und $X_C^{DSC}$ .....	73

## 10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Werkstoffe und Abmessungen der Probekörper .....	20
Tabelle 2: Eigenspannungsniveaus der Probekörper .....	21
Tabelle 3: Berücksichtigte Prüftemperaturen und Standzeiten .....	22
Tabelle 4: Ausgewählte Schwingungsbanden im IR-Spektrum .....	27
Tabelle 5: Mittlerer Außendurchmesser .....	31
Tabelle 6: Minimale Wandstärke .....	33
Tabelle 7: Berstspannungen je Temperatur und Eigenspannungsniveau .....	35
Tabelle 8: Anzahl der Zeitstand-Innendruckversuche je Standzeitbereich, Eigenspannungsniveau und Temperatur (PE) .....	36
Tabelle 9: Anzahl der Zeitstand-Innendruckversuche je Standzeitbereich, Eigenspannungsniveau und Temperatur für PP1 .....	37
Tabelle 10: Anzahl der Zeitstand-Innendruckversuche je Standzeitbereich, Eigenspannungsniveau und Temperatur für PP2 .....	37
Tabelle 11: Modellparameter je Eigenspannungsniveau .....	40
Tabelle 12: Mittlere Zeitstand-Innendruckfestigkeit $\sigma_{LTHS}(20\text{ °C};50\text{ a})$ je Eigenspannungsniveau ..	42
Tabelle 13: Untere Vertrauensgrenze $\sigma_{LPL}(20\text{ °C};50\text{ a};97,5)$ je Eigenspannungsniveau .....	42
Tabelle 14: Modellparameter je Eigenspannungsniveau (nur Prüfergebnisse für 20 °C) .....	43
Tabelle 15: Mittlere Zeitstand-Innendruckfestigkeit $\sigma_{LTHS}(20\text{ °C};50\text{ a})$ je Eigenspannungsniveau (nur Prüfergebnisse für 20 °C) .....	43
Tabelle 16: Untere Vertrauensgrenze $\sigma_{LPL}(20\text{ °C};50\text{ a};97,5)$ je Eigenspannungsniveau (nur Prüfergebnisse für 20 °C) .....	43
Tabelle 17: Eigenspannungen nach Janson .....	45
Tabelle 18: Eigenspannungen nach Kleindienst .....	45
Tabelle 19: Längsschwindung je Eigenspannungsniveau .....	49
Tabelle 20: Dichte je Eigenspannungsniveau .....	51
Tabelle 21: Dichte des Rohmaterials .....	51
Tabelle 22: Schmelze-Massefließrate MFR je Eigenspannungsniveau .....	53
Tabelle 23: Schmelze-Massefließrate (MFR) des Rohmaterials .....	54
Tabelle 24: Schmelz-Enthalpie aus Dynamischer Differenz-Thermoanalyse je Eigenspannungsniveau .....	56
Tabelle 25: Kristallinitätsgrad aus Dynamischer Differenz-Thermoanalyse je Eigenspannungsniveau .....	56
Tabelle 26: Glasübergangstemperatur aus Torsionspendel-Verfahren je Eigenspannungsniveau ..	58
Tabelle 27: Biegekreepmodul je Eigenspannungsniveau .....	61
Tabelle 28: $X_C^{DSC}$ und $K_\beta$ für PP1-E1 und PP2-E1 .....	70

## 11 Literatur

---

- [1] Wolfgang Grellmann, Sabine Seidler, Kunststoffprüfung, Carl Hanser Verlag, 2005.
- [2] Deutsches Institut für Normung, DIN EN ISO 9080: Kunststoff-Rohrleitungs- und Schutzrohrsysteme - Bestimmung des Zeitstand-Innendruckverhaltens von thermoplastischen Rohrwerkstoffen durch Extrapolation, Beuth Verlag, Berlin 2003-10.
- [3] Deutsches Institut für Normung, DIN EN ISO 1167-1: Rohre, Formstücke und Bauteilkombinationen aus thermoplastischen Kunststoffen für den Transport von Flüssigkeiten - Bestimmung der Widerstandsfähigkeit gegen inneren Überdruck - Teil 1: Allgemeines Prüfverfahren, Beuth Verlag, Berlin 2006-05.
- [4] Deutsches Institut für Normung, DIN EN ISO 1167-2: Rohre, Formstücke und Bauteilkombinationen aus thermoplastischen Kunststoffen für den Transport von Flüssigkeiten - Bestimmung der Widerstandsfähigkeit gegen inneren Überdruck - Teil 2: Vorbereitung der Rohr-Probekörper, Beuth Verlag, Berlin 2006-05.
- [5] Frans Scholten, Mannes Wolters, Mirko Wenzel, Jürgen Wüst, Jürgen Heinemann, Alexander Bockenheimer, Integrität von PE-Gas/-Wasserleitungen der ersten Generation, *DVGW energie|wasser-praxis* 2010 (10), 8-11.
- [6] Jürgen Wüst, Mirko Wenzel, Frans Scholten, Mannes Wolters, Jürgen Heinemann, Alexander Bockenheimer, Integrität von PE-Gas- und Wasserleitungen der ersten Generation - Ergebnisse eines DVGW-Forschungsvorhabens, *3R international* 2010 (10), 49, 534-540.
- [7] J. Wittenburg, Mechanik fester Körper, Horst Czichos, Hrsg., Hütte: Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften, Springer-Verlag, 1989.
- [8] W. Lang, G. Pinter, W. Balika, Konzept zur Nachweisführung für Nutzungsdauer und Sicherheit von PE-Druckrohren bei beliebiger Einbausituation, *3R international* 2005, 44.
- [9] Deutsches Institut für Normung, DIN 8075: Rohre aus Polyethylen (PE) - PE 63, PE 80, PE 100, PE-HD - Allgemeine Güteanforderungen, Prüfung, Beuth Verlag, Berlin 1999-08.
- [10] Deutsches Institut für Normung, DIN 8078: Rohre aus Polypropylen (PP) - PP-H, PP-B, PP-R, PP-RCT - Allgemeine Güteanforderungen, Prüfung, Beuth Verlag, Berlin 2008-09.
- [11] K. Herfurth, Urformen, Wolfgang Beitz, Karl-Heinrich Grote, Hrsg., Dubbel Taschenbuch für den Maschinenbau, Springer-Verlag, 2001.
- [12] Heinrich Wiegand, Heinz Vetter, Molekulare Orientierungen in Spritzgußteilen als Folge der Verarbeitung, *Kunststoffe* 1966, 56.
- [13] H. Dragaun, H. Hubeny, H. Muschik, G. Detter, Zur Technologie und Morphologie von Polypropylen Druckrohren, *Kunststoffe* 1975, 65.
- [14] D. Trifonova, P. Drouillon, A. Ghanem, G. J. Vancso, Morphology of Extruded High-Density Polyethylene Pipes studied by Atomic Force Microscopy, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, 66.
- [15] Deutsches Institut für Normung, DIN EN ISO 12162: Thermoplastische Werkstoffe für Rohre und Formstücke für Anwendungen unter Druck - Klassifizierung, Werkstoffkennzeichnung und Gesamtbetriebs-(berechnungs-)Koeffizient, Beuth Verlag, Berlin 2010-04.
- [16] LyondellBasell: Technisches Handbuch - Werkstoffe für die Rohrextrusion, 2005.
- [17] LyondellBasell: Materialdatenblatt, 2009.
- [18] LyondellBasell: Materialdatenblatt, 2009.
- [19] Borealis: Materialdatenblatt, 2008.

- 
- [20] Deutsches Institut für Normung, DIN EN ISO 3146: Kunststoffe - Bestimmung des Schmelzverhaltens (Schmelztemperatur oder Schmelzbereich) von teilkristallinen Polymeren im Kapillarrohr- und Polarisationsmikroskop-Verfahren, Beuth Verlag, Berlin 2002-06.
- [21] Lars-Eric Janson, *Plastics Pipes for Water Supply and Sewage Disposal*, Majornas Copyprint, Gothenburg/Stockholm 2003.
- [22] Ulrich Kleindienst, *Untersuchung des Abkühlvorganges und dessen Einfluß auf das Spannungsfeld in der Wand extrudierter Kunststoffrohre*, Dissertation, Institut für Kunststofftechnologie der Universität Stuttgart, 1976.
- [23] Deutsches Institut für Normung, DIN EN ISO 2505: Rohre aus Thermoplasten - Längsschrumpfung - Prüfverfahren und Kennwerte, Beuth Verlag, Berlin 2005-08.
- [24] Deutsches Institut für Normung, DIN EN ISO 1183-1: Kunststoffe - Verfahren zur Bestimmung der Dichte von nicht verschäumten Kunststoffen - Teil 1: Eintauchverfahren, Verfahren mit Flüssigkeitspyknometer und Titrationsverfahren, Beuth Verlag, Berlin 2004-05.
- [25] Deutsches Institut für Normung, DIN EN ISO 1133-1: Kunststoffe - Bestimmung der Schmelzmassefließrate (MFR) und der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) von Thermoplasten - Teil 1: Allgemeines Prüfverfahren, Beuth Verlag, Berlin 2012-03.
- [26] Deutsches Institut für Normung, DIN EN ISO 11357-1: Kunststoffe - Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) - Teil 1: Allgemeine Grundlagen, Beuth Verlag, Berlin 2010-03.
- [27] Deutsches Institut für Normung, DIN EN ISO 6721-2: Kunststoffe - Bestimmung dynamisch-mechanischer Eigenschaften - Teil 2: Torsionspendel-Verfahren, Beuth Verlag, Berlin 2008-09.
- [28] Schick, C.: Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers *Analytical Bioanalytical Chemistry* (2009) 395,1589-1611.
- [29] Wei, Z., Zhang, W., Chen, G., Liang, J., Yang, S., Wang, P. Liu, Lian, *Crystallization and melting behavior of isotactic polypropylene nucleated with individual and compound nucleating agents*, *Journal of Thermal Analytical Calorimetry* (2010) 102:775-783.
- [30] Varga, J.: Review, *Supramolecular structure of isotactic polypropylene*, *Journal of Materials Science* 27 (1992) 10, 2557-2579.
- [31] *Abgebaute Polyolefine unter dem FTIR-Mikroskop*, *Nachrichten aus der Chemie* 52, 9, (2004), 985-987.
- [32] Ellis, G., Marco, C., Gómez, M., *Highly resolved transmission infrared microscopy in polymer science*, *Infrared Physics & Technology* 45 (2004) 349-364.
- [33] Wenzel, M., Brüll, R., Geertz, G., Engelsing, K., Wüst, J., Bastian, Martin, *FTIR-Mikroskopie zur orts aufgelösten Verfolgung von Morphologie und Stabilisierung in PP-R-Rohren*, *3R international*, 12, (2007), 819-823.
- [34] Jasse, B., Koenig, J. L., *Orientational Measurements in Polymers Using Vibrational Spectroscopy*, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 17, 1, 61-135.
- [35] Brüll, R., Geertz, G., Kothe, H., Macko, T., Rudschuck, M., Wenzel, M., Engelsing, K., Wüst, J., Bastian, M., *Analysis of the Influence of Processing Conditions on the Supramolecular Structure and Antioxidant Distribution in PP-Pipes Using Infrared Microscopy*, *Macromolecular Materials and Engineering*, 293, 5, (2008), 400-408.
- [36] Kissin, Y. V., *Orientation of isotactic polypropylene in crystalline and amorphous phases: IR methods*, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 21, 10, (1983), 2085-2096.
- [37] Brüll, R., Maria, R., Rode, K., *Characterizing the Three-Dimensional Orientation in Polymers using FT-IR Spectroscopy with Linear Polarized Light*, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211, 20, (2010), 2233-2239.

[38] Fleischmann, E., Zipper, P., Jánosi, A., Geymayer, W., Koppelman, J., Schurz, J., Investigations of the layered structure of injection-molded polypropylene discs and of its behavior in tensile tests, *Polymer Engineering & Science*, 29, 12, (1989), 835-843.

[39] Jacoby, P., Bersted, B. H., Kissel, W. J., Smith, C. E., Studies on the beta-Crystalline form of Isotactic Polypropylene, *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics*, 24, 3, (1986), 461-491.

[40] Deutsches Institut für Normung, DIN 8074: Rohre aus Polyethylen (PE) - PE 63, PE 80, PE 100, PE-HD - Maße, Beuth Verlag, Berlin 1999-08.

[41] Deutsches Institut für Normung, DIN 8077: Rohre aus Polypropylen (PP) - PP-H, PP-B, PP-R, PP-RCT - Maße, Beuth Verlag, Berlin 2008-09.

[42] Gottfried W. Ehrenstein, Gabriela Riedel, Pia Trawiel, Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen, Carl Hanser Verlag, München 2003.

[43] Li, J. X., Cheung, W. L., Jia, Demin, A study on the heat of fusion of [beta]-polypropylene, *Polymer*, 40, 5, (1999), 1219-1222.