

BAM-GGR 004 – Anhang 4

Schädigungsmechanismen und Labormethoden¹

1 Schädigungsmechanismen^{2,3}

Die hier beschriebenen Schädigungsmechanismen gelten nur für Polyethylen.

1.1 Quellung

Nicht alle Makromoleküle ordnen sich beim Erkalten aus der Schmelze streng linear. Zwischen den kristallinen Bereichen befinden sich „gestaltlose“ amorphe Zonen.

Der Quellungsgrad bzw. das Quellvermögen der amorphen Bereiche nimmt mit wachsendem amorphen Anteil zu, d. h. die amorphen Bereiche der Polyethylene mit geringerer Dichte quellen stärker auf.

Im gequollenen Zustand verändern sich die physikalischen Eigenschaften des Polymers. So wird beispielsweise das Volumen größer, die Abkühlgeschwindigkeit erhöht sich, die Einfrierbereiche sinken (Weichmachung) und E-Modul sowie Torsionsmodul verändern sich.

1.2 Spannungsrisssbildung

Die wesentliche Voraussetzung für Spannungsrisse ist die Gegenwart von Spannungen, die bei Herstellung oder Betrieb des Bauteils erzeugt werden und dort auch zumindest in Ansätzen verbleiben. Ausgehend von der Vorstellung, dass die kristallinen Bereiche in erster Linie durch miteinander im Grenzbereich verschlungener Molekülketten (Kristallbrücken) zusammengehalten werden, kommt es in Gegenwart von Netzmitteln und vorhandenen Spannungen zu einer Aufweitung bzw. Quellung dieser Struktur.

Die Aufweitung ist in diesem Stadium noch reversibel. Erst im Fall einer Kerbe können sich durch ein „Entschlaufen“ der Molekülketten Risse bilden.

Diese Form der Rissbildung wird nicht durch eine chemische Reaktion ausgelöst. Es handelt sich hierbei um einen Diffusionskontrollierten Vorgang und basiert auf rein physikalischen Gesetzmäßigkeiten = Environmental Stress Cracking (ESCR) mit folgenden Randbedingungen:

- Es müssen spannungsrissempfindliche Materialien vorliegen.
- Es muss eine Fehlstellengeometrie vorliegen, die eine Kerbwirkung ermöglicht.
- Es ist die Gegenwart von Netzmittel erforderlich.
- Es müssen Spannungen vorliegen.

1.3 Oxidativ oder molekular abbauende Schädigung

Bei den chemischen Alterungsprozessen findet prinzipiell eine Veränderung der Zusammensetzung oder der Molekülstruktur des Polymers statt. Zu diesen Vorgängen gehören u.a. auch die Korrosion und Oxidation durch den Einfluss von Chemikalien. Die Folgen können sein:

- Ab- oder Ausscheidungen
- Bruchbildung (lokale Versprödung, Ermüdung)
- Verfärbung
- Veränderung des Oberflächenglanzes
- Messbare Veränderung der Materialeigenschaften (z.B. mechanisch)
- Veränderung des chemischen Verhaltens

¹bezüglich der Prüfung der chemischen Verträglichkeit, wenn eine Assimilierung gemäß dieser Gefahrgutregel nicht möglich ist

²Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, Hans Domininghaus, ISBN 3-540-21410-0 Springer Verlag

³Dr. Rer. nat. Hans-Jürgen Kocks; zitiert aus: 3R international (45) Heft 3-4/2006

2 Zum Nachweis der Schädigungsmechanismen können folgende Labormethoden herangezogen werden:

Labormethode	Regelwerk / Norm
Labormethode A	- RID Kapitel 6.1 Anhang „Prüfvorschriften für Kunststoffgefäße“ Richtlinien zu Absatz 6.1.5.2.7 bzw. 6.5.6.3.6 - DIN EN ISO 13274
Labormethode B1	- RID Kapitel 6.1 Anhang „Prüfvorschriften für Kunststoffgefäße“ Richtlinien zu Absatz 6.1.5.2.7 bzw. 6.5.6.3.6 - DIN EN ISO 13274
Labormethode B2	- DIN EN ISO 13274
Labormethode B3	- DIN EN ISO 13274
Labormethode C1	- RID Kapitel 6.1 Anhang „Prüfvorschriften für Kunststoffgefäße“ Richtlinien zu Absatz 6.1.5.2.7 bzw. 6.5.6.3.6 - DIN EN ISO 13274
Labormethode C2	- DIN EN ISO 13274
Labormethode C3	- DIN EN ISO 13274

2.1 Prüfkörper

Für die Herstellung der Prüfkörper wird auf formgepresste oder extrudierte Platten zurückgegriffen, welche aus einem geeigneten Referenzkunststoff hergestellt sind. Der Behälterwerkstoff selbst kann auch als Referenzmaterial herangezogen werden.

2.2 Prüfung von lösungsmittelhaltigen, filmbildenden Prüfmedien

Um zu verhindern, dass sich auf der Prüfkörperoberfläche durch Vernetzung ein Film bildet, der zu falschen Messwerten (Massenzunahme, andere Restzugfestigkeit, anderer Schmelzindex) und so zu falschen Ergebnissen führen würde, kann stellvertretend mit den enthaltenen Lösungsmitteln geprüft werden, sofern die filmbildenden Medien keine eigene schädigende Wirkung haben.

2.3 Labormethode A

Widerstand gegen Absorption/Anquellen (Verfahren A)

Bei diesem Verfahren wird die Widerstandsfähigkeit von Kunststoffverpackungen gegen Anquellung (Absorption) bestimmt, wenn sich diese in Kontakt mit dem Füllgut befinden.

Die prozentuale Zunahme der Masse bei Prüfung mit dem Füllgut darf höchstens so groß sein wie der Wert, der bei Prüfung mit der anwendbaren Standardflüssigkeit erreicht wird.

Standardflüssigkeiten
Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit)
n-Butylacetat / mit n-Butylacetat gesättigte Netzmittellösung
Essigsäure

2.4 Labormethode B

Widerstand gegen Spannungsrissauslösung

Bei diesem Verfahren wird die Widerstandsfähigkeit von Kunststoffverpackungen gegen Spannungsrissauslösung bestimmt, wenn sich diese in Kontakt mit dem Füllgut befinden.

Es ist eines der drei folgenden alternativen Verfahren anzuwenden:

B1) Stifteindrückprüfung

Bei diesem Verfahren müssen die Ergebnisse zeigen, dass mit dem Füllgut die Auswirkungen höchstens gleich wie die mit der zur Kontrolle verwendeten Standardflüssigkeit sind.

B2) Streifenbiegeprüfung

Bei diesem Verfahren müssen die Ergebnisse zeigen, dass mit dem Füllgut die Zeit bis zum Versagen mindestens ebenso lang wie die mit der zur Kontrolle verwendeten Standardflüssigkeit ist.

B3) Kriechversuch an Probekörpern mit umlaufender Kerbe (FNCT-Test)

Bei diesem Verfahren müssen die Ergebnisse zeigen, dass mit dem Füllgut die Zeit bis zum Versagen mindestens ebenso lang wie die mit der zur Kontrolle verwendeten Standardflüssigkeit ist.

Standardflüssigkeiten
Netzmittellösung
Essigsäure
n-Butylacetat / mit n-Butylacetat gesättigte Netzmittellösung

2.5 Labormethode C

Widerstand gegen molekularen Abbau

Bei diesem Verfahren wird die Widerstandsfähigkeit von Kunststoffverpackungen gegen molekularen Abbau bestimmt, wenn sich diese in Kontakt mit dem Füllgut befinden.

Es ist eines der drei folgenden alternativen Verfahren anzuwenden:

C1) Messung des Schmelzindices;

Bei diesem Verfahren darf der Schmelzindex des Prüfkörpers aus dem jeweiligen Werkstoff, der mit dem Füllgut in Kontakt ist, den des Prüfkörpers aus dem gleichen Werkstoff, der mit 55%iger Salpetersäure in Kontakt ist, nicht überschreiten.

Beträgt die Erhöhung des Schmelzindices im Vergleich der unbehandelten Proben zu den im Originalfüllgut vorgelagerten Proben (Differenz der Mittelwerte) nicht mehr als 15%, so gilt das Originalfüllgut als nichtschädigend im Sinne des molekularen Abbaus.

C2) Messung der Viskositätszahl;

Bei diesem Verfahren darf die Viskositätszahl der Probe aus dem jeweiligen Werkstoff, die mit

dem Füllgut in Kontakt ist, die der Probe aus dem gleichen Werkstoff, die mit 55%iger Salpetersäure in Kontakt ist, nicht unterschreiten

C3) Messung der Bruchdehnung.

Bei diesem Verfahren darf die Bruchdehnung der Probe aus dem jeweiligen Werkstoff, die mit dem Füllgut in Kontakt ist, die der Probe aus dem gleichen Werkstoff, die mit 55%iger Salpetersäure in Kontakt ist, nicht unterschreiten.

Anwendbarkeit der Verfahren

- i) Wenn die Absorption durch das Füllgut nach Verfahren A weniger als 1 % beträgt, ist, bevor der Schmelzindex gemessen wird, der Prüfkörper zu trocknen (z. B. bei Lagerung im Vakuum bei 50 °C), bis die Masse auf < 1 % konstant bleibt.
- ii) Wenn das Füllgut nach dem Trocknen zu einer höheren Absorption führt, bedeutet dies, dass das Verfahren C1 nicht anwendbar ist, in diesem Fall ist Verfahren C2 oder Verfahren C3 anzuwenden.
- iii) Wenn das Füllgut (z. B. organisches Peroxid) in den PE-Prüfkörper eindringt und bei höheren Temperaturen (wie sie bei der Messung des Schmelzindex auftreten) zur Vernetzung führt, ist das Verfahren C3 anzuwenden. Die Verfahren C1 und C2 sind dann nicht anwendbar.
- iv) Für vernetztes PE (PE-X) ist das Verfahren C3 anzuwenden. Die Verfahren C1 und C2 sind hierfür nicht anwendbar.

Standardflüssigkeiten
Salpetersäure (55%)