

Forschungsbericht 293

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

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

2010, ISBN 978-3-9813853-3-5

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

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

Die Werte der Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C der Formstoffe stehen nicht im Zusammenhang mit den in den Kältefallprüfungen ermittelten Grenzfallhöhen. Die Grenzfallhöhen der nicht vorgelagerten Kanister aus den Formstoffen mit niedrigerer Kerbschlagzähigkeit sind höher im Vergleich zum Formstoff mit höherer Kerbschlagzähigkeit. Der oxidativ schädigende Einfluss der Salpetersäure wirkt sich in höherem Maße bei dem Formstoff mit der niedrigeren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau in einer stärkeren Reduzierung der Grenzfallhöhen mit zunehmender Vorlagerungsdauer aus. Die 21-tägige Vorlagerung mit 55 %-iger Salpetersäure bei 40 °C bewirkte bei den Kanistern aus Formstoffen mit höherer Beständigkeit gegen oxidativen Abbau eine Erhöhung der Grenzfallhöhe in den Kältefallprüfungen. Mit Erhöhung der Vorlagerungszeit der Kanister auf 42 und 84 Tage wurden auch die Grenzfallhöhen der Kanister aus diesen Formstoffen aufgrund der mit dem längeren Zeitraum der Einwirkung verbundenen stärkeren oxidativen Schädigung durch die Salpetersäure reduziert. Die Grenzfallhöhe der Kanister aus dem Formstoff mit der niedrigeren Beständigkeit gegen oxidativen Abbau wurde dagegen durch die 21-tägige Vorlagerung erniedrigt und stieg mit zunehmender Vorlagerungsdauer wieder an. Der Formstoff wurde durch die Einwirkung der Salpetersäure über einen längeren Zeitraum elastisch.

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

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

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