

# **Wichtige Unterscheidungskriterien bei Industrierohren aus PP-Homopolymer und PP-Copolymer**

Dipl.-Ing. Thomas Frank  
Frank GmbH  
D - 64546 Mörfelden-Walldorf

## 1 Der Werkstoff Polypropylen

Die Herstellung von Polypropylen durch Polymerisation von Propylen mit stereospezifisch wirkenden Katalisatoren durch G. Natta im Jahr 1954 stellte die Grundlage für die industrielle Massenproduktion von Polypropylen sehr regelmäßiger Struktur dar. Polymere des Propylens (Propens) sind zwar schon viel länger bekannt, konnten aber aufgrund mangelnder Kristallinität nicht als technische Massenkunststoffe angewendet werden.

Bei der Polymerisation kommt es aufgrund von sterischen Einflüssen mit hoher Wahrscheinlichkeit zu Kopf-Schwanz-Kopf-Bindungen des Propens, d.h., die Methylgruppe (CH<sub>3</sub>-Gruppe) wird am zweiten C-Atom des Makromoleküls angehängt. Je nach räumlicher Anordnung dieser Methylgruppe unterscheidet man verschiedene stereoisomere Formen des Polypropylens. Bei gleicher sterischer Konfiguration des tertiären C-Atoms liegt isotaktisches PP vor. Ändert sich die sterische Konfiguration des tertiären C-Atoms abwechselnd, spricht man von syndiotaktischem PP. Findet man eine statistische Verteilung vor, handelt es sich um ataktisches PP. Von großtechnischer Bedeutung ist lediglich hoch isotaktisches Polypropylen (siehe auch Bild 1), das eine Helixstruktur ausbildet, welche auch als vorkristalliner Ordnungszustand bezeichnet werden kann.

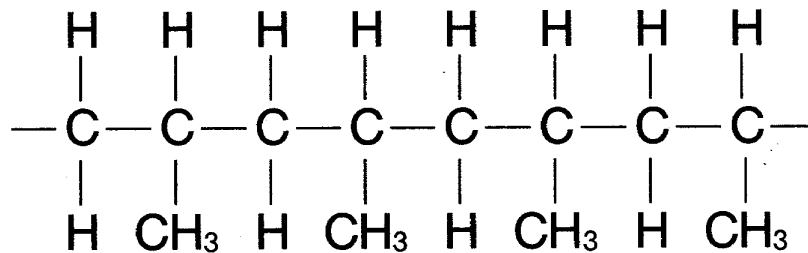


Bild 1: Isotaktisches Polypropylen

Die Helices bilden beim Abkühlen der Schmelze Kristallite (10-50 nm), die selbst verschiedene sphärolitische Überstrukturen (10<sup>3</sup>-10<sup>5</sup> nm) ausbilden können. Die mechanischen Eigenschaften von Polypropylen werden auch von der Größe und Art der Kristallstrukturen beeinflusst. Dieser Prozeß kann z.B. durch Nukleierung (Keimbildung) beeinflusst werden (Bild 2).

Der regelmäßige Aufbau dieser Molekülketten begünstigt das Entstehen kristalliner Bereiche. Die Makromoleküle werden jedoch selten in ganzer Länge in einen Kristallit eingebaut, da sie auch nichtisotaktische Anteile enthalten. Außerdem entstehen - besonders bei hohem Polymerisationsgrad - amorphe Anteile durch Verschlaufungen der Ketten in der Schmelze. Der kristalline Anteil liegt üblicherweise bei 45-65%. Der teilkristalline Aufbau von PP bewirkt wegen der hohen Sekundärkräfte im kristallinen Bereich eine hohe Steifigkeit und aufgrund der Beweglichkeit der Makromoleküle in der amorphen Phase Flexibilität und Zähigkeit des Werkstoffes.

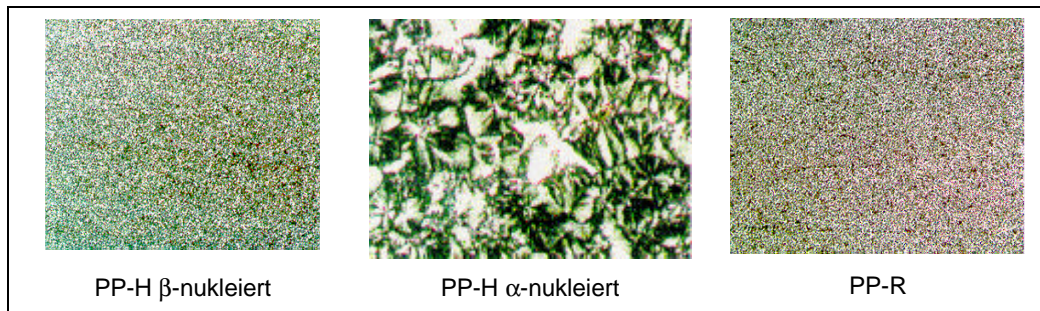


Bild 2: Lichtmikroskopische Aufnahmen verschiedener PP-Typen verdeutlichen die unterschiedlichen Kristallstrukturen

Das isotaktische Polypropylen, das heute im industriellen Anlagenbau eingesetzt wird, lässt sich in drei verschiedene Polymertypen einteilen: Die Homopolymere, die sich ausschließlich aus Propylen-Molekülen zusammensetzen, und die beiden verschiedenen Copolymere, bei denen in Blöcken (Polypropylen Blockcopolymerisat) oder statistisch verteilt (Polypropylen Randomcopolymerisat) Ethylenmonomere eingebaut werden (Tab. 1).

Monomersequenz	Produkt	Kurzbez.
PPPPPPPPPPP	Polypropylen Homopolymerisat	PP-H
PPPP+PPEEPPE	Polypropylen Blockcopolymerisat	PP-B
PPEPPPEPPPPP	Polypropylen Randomcopolymerisat	PP-R

Tab. 1: Polypropylen-Produktklassen

Die PP-Homopolymere besitzen eine hohe Isotaktizität und somit Kristallinität, daraus resultiert eine hohe Steifigkeit, Festigkeit und Wärmeformbeständigkeit. Die amorphen Bereiche beginnen bei etwa 0°C einzufrieren. Unterhalb dieser Temperatur ist PP-H relativ spröde. Die Homopolymere kristallisieren bevorzugt in der Form von Alpha- ( $\alpha$ -) Sphäroliten. Die Zugabe spezieller Nukleierungsmittel ermöglicht jedoch die Bildung der flexibleren Beta- ( $\beta$ -) Sphärolite (siehe auch Bild 2), die eine erhöhte Schlagzähigkeit für das Homopolymer zur Folge haben.

Bei der Herstellung der Blockcopolymere (PP-B) wird in einem zusätzlichen Polymerisationsprozeß ein Copolymer (in der Regel Ethen) in die Polypropylenkette eingebaut. Dadurch kann vor allem eine Erhöhung der Schlagzähigkeit bei tiefen Temperaturen erzielt werden, die obere Einsatztemperatur nimmt jedoch ab. Härte, Steifigkeit und Festigkeit sind ebenfalls gegenüber PP-H reduziert.

Die gleichzeitige Polymerisation von Propen mit Ethen erlaubt eine statistische Verteilung der eingebauten Comonomere (PP-R). Damit wird die Helixstruktur der isotaktischen Polymerkette unterbrochen, wodurch die Kristallinität absinkt. Die Folge ist gegenüber PP-H eine größere Zähigkeit und Flexibilität bei Abnahme von Steifigkeit und Härte. Die maximalen Einsatztemperaturen von PP-R sind besonders bei langen Beanspruchungszeiten einer der wesentlichen Vorteile dieses PP-Types.

Zur Schaffung qualitativ hochwertiger Endprodukte ist es notwendig, das PP-Basispolymer durch Zugabe von Additiven zu modifizieren. Dabei unterscheidet

man Funktions-, Füll- und Verstärkungsstoffe. Formmassen für den Einsatz im Rohrleitungsbau (Rohre und Formteile) werden besonders hinsichtlich ihrer Dauerbeständigkeit gegen Druck, Temperatur und Chemikalieneinwirkung sowie ihrer Schweißbarkeit optimiert. Wichtig ist besonders bei UV-Beanspruchung die Vermeidung der Oxidation durch Antioxidantien, wodurch der thermo- und photooxidative Abbau, der die Verschlechterung der Werkstoffeigenschaften zur Folge hat, für einen gewünschten Zeitraum verhindert werden kann. Die für Polypropylen typische kieselgraue Farbe (RAL 7032) wird durch die Beimengung von Ruß und einem weißen Farbpigment (ZnS oder TiO<sub>2</sub>) eingestellt.

Weitere Additive werden besonders zur Erzielung einzelner Werkstoffeigenschaften zugeführt, dabei müssen jedoch oftmals Abstriche bei anderen Kriterien in Kauf genommen werden. Nachfolgend sind einige gebräuchliche Sondertypen von Polypropylen beschrieben.

*PP-R, schwarz*

(Polypropylen-Randomcopolymerisat, schwarz eingefärbt)

Der wesentliche Vorteil dieser durch Beimengung von Ruß schwarz eingefärbten Materialtype liegt in der hervorragenden UV-Stabilität, die für längere Zeiträume den Einsatz im Freien ermöglicht. Allerdings ist durch die Modifikation eine geringe Abnahme der Schlagzähigkeit zu vermerken.

*PP-R, natur*

(Polypropylen-Randomcopolymerisat, naturfarben)

Da PP-R natur keinerlei Farbadditive enthält, wird es vor allem für Reinstwasser-Rohrleitungssysteme verwendet. Jedoch ist dieses Material nicht UV-beständig.

*PP-H-s*

(Polypropylen-Homopolymerisat, schwerentflammbar)

Aufgrund der hohen Steifheit von PP-H-s eignet es sich besonders für Lüftungsrohre, Abgasleitungen und auch Kaminsysteme. Für den Einsatz im Freien ist es aber aufgrund der fehlenden UV-Stabilisierung ohne Schutzmaßnahmen wenig geeignet.

*PP-R-el*

(Polypropylen-Randomcopolymerisat, elektrisch leitfähig)

Dieses Material wird eingesetzt, wenn der Anwendungsfall die Erdung des Rohrleitungssystems erfordert. Aufgrund des hohen Rußgehaltes ist PP-R-el UV-beständig, weist jedoch eine reduzierte Schlagzähigkeit und Zeitstandfestigkeit auf.

*PP-R-s-el*

(Polypropylen-Randomcopolymerisat, schwerentflammbar, elektrisch leitfähig)

Dieses Material vereint die positiven Eigenschaften der schwerentflammbaren und elektrisch leitfähigen PP-Typen. Es wird daher aus Sicherheitsgründen vor allem für den Transport von leichtentzündbaren Medien eingesetzt. Bei diesem Material bewirken die Additive eine reduzierte Schlagzähigkeit und Zeitstandfestigkeit sowie eine geringfügig veränderte chemische Beständigkeit.

## 2 Allgemeine Eigenschaften von Polypropylen

Polypropylen für den industriellen Rohrleitungsbau besitzt folgende Werkstoffeigenschaften:

- niedrige Dichte von 0,91 g/cm<sup>3</sup> (PVC 1,40 g/cm<sup>3</sup>)
- hohe Zeitstandfestigkeit
- sehr gute chemische Beständigkeit
- Beständigkeit gegenüber Mikroorganismen
- hohe Alterungsbeständigkeit
- gute Verschweißbarkeit
- sehr gute Abrasionsbeständigkeit
- nicht elektrisch leitend
- ausgezeichnete akustische Dämpfungseigenschaften
- besonders die Copolymere (PP-B und PP-R) sind sehr gut thermoplastisch verformbar (z.B. durch Tiefziehen).

Diese Aufzählung gilt zunächst für alle derzeit Verwendung findenden Formmassen. Die Zeitstandfestigkeit und die Beständigkeit gegenüber Chemikalienbeanspruchung weisen genau wie die Widerstandsfähigkeit gegenüber langsamem Rißwachstum, je nach Polymertyp und vorhandenen Additiven, Unterschiede auf. Diese werden in späteren Abschnitten näher erläutert.

Nachstehende Tabelle faßt einige Werkstoffeigenschaften in Abhängigkeit vom Polymertyp zusammen:  
Eigenschaft

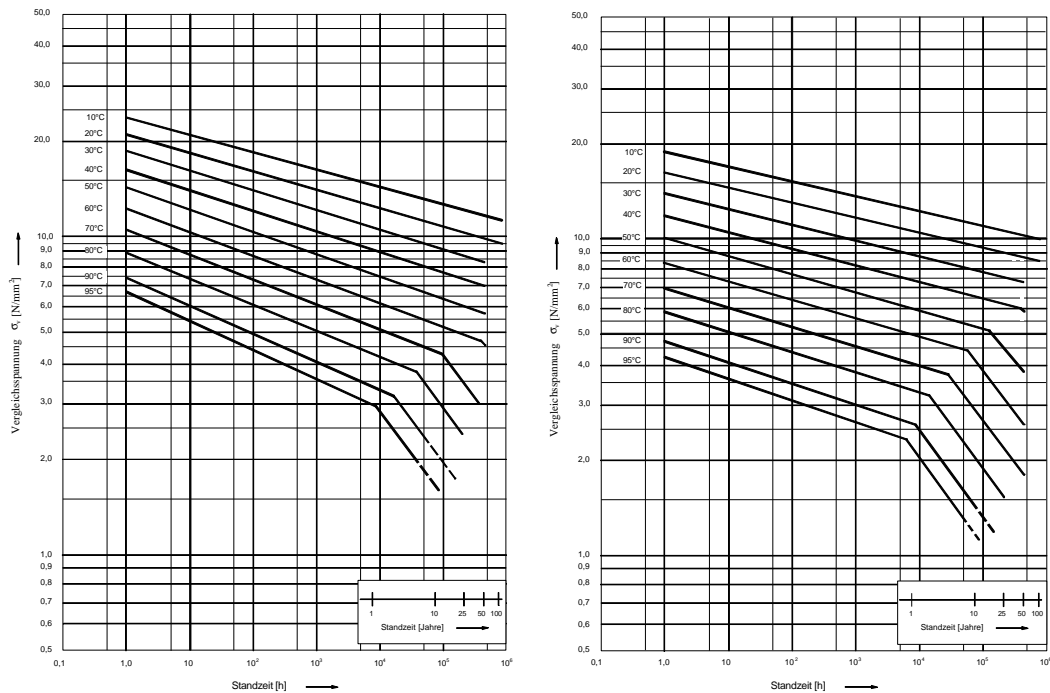
<b>Eigenschaft</b>	<b>Norm</b>	<b>Einheit</b>	<b>PP-H</b>	<b>PP-B</b>	<b>PP-R</b>
Dichte bei 23°C	DIN 53479 ISO 1183	g/cm <sup>3</sup>	0,91	0,91	0,91
Streckspannung	DIN 53495	N/mm <sup>2</sup>	30	25	25
Streckdehnung	DIN 53495	%	> 8	11	12
Reißdehnung	DIN 53495	%	> 50	-	>500
E-Modul (Zugversuch)	ISO 178	N/mm <sup>2</sup>	1200	1000	800
Kerbschlagzähigkeit bei 23°C (nach Charpy)	DIN/ISO 179	kJ/m <sup>2</sup>	6-30	max. 75	ca. 30
Schlagzähigkeit bei -30°C (nach Charpy)	DIN/ISO 179	kJ/m <sup>2</sup>	30 <sup>1)</sup>	80	45
Kristallit-Schmelztemperatur	DIN 53 736	°C	160 -165	160 - 165	150 - 155
Thermischer Längenausdehnungskoeffizient	DIN 53 752	1/°C	1,6 x 10 <sup>-4</sup>	1,6 x 10 <sup>-4</sup>	1,6 x 10 <sup>-4</sup>

<sup>β</sup>  
Tab. 2: Eigenschaften der Polymertypen im Vergleich

### 3 Zeitstandfestigkeit und zulässige Betriebsüberdrücke für die verschiedenen PP-Typen

Bei der Bestimmung der zulässigen Betriebsüberdrücke von Rohrleitungssystemen aus PP wird die Zeitstandfestigkeit als Berechnungsgrundlage herangezogen. Sie ist deshalb eine der wichtigsten Eigenschaften von Kunststoffrohren. Die Zeitstandfestigkeit beschreibt die Lebenserwartung eines Rohres, das unter Innendruck steht. Dabei hängt bei Thermoplasten die zum Bruch führende Spannung von der Temperatur und der Beanspruchungsdauer ab.

Die Zeitstandfestigkeit wird für verschiedene Temperaturen ermittelt und im Zeitstanddiagramm doppeltlogarithmisch (Spannung als Funktion der Zeit) dargestellt (siehe z.B. Bild 3). In der DIN 8078 sind die Mindest-Zeitstandkurven für die drei oben beschriebenen PP-Typen festgelegt (Bilder 3 bis 5). Diese Mindestkurven müssen von allen zur Verwendung kommenden Formmassen erfüllt werden. Dabei werden abhängig von der Temperatur an die einzelnen Polymertypen unterschiedliche Anforderungen gestellt.



Bilder 3 und 4: Zeitstandverhalten von Rohren aus PP-H (links) und PP-B (rechts) nach DIN 8078

Besonders bei hohen Temperaturen (die Temperaturobergrenze liegt bei druckbeaufschlagten PP-Rohrsystemen in der Regel bei ca. 95°C) tritt die unterschiedliche Zeitstandfestigkeit (Belastbarkeit) der einzelnen Polymertypen zu Tage. Polypropylen Blockcopolymerisat weist in diesem Bereich eine geringere Lebenserwartung auf (siehe auch Bild 4). Dies und die hohe Zähigkeit dieses Werkstoffes sind die Hauptgründe dafür, daß PP-B im Hausabflußbereich ein großes Anwendungsgebiet hat.

Die Neufassung der DIN 8078 von April 1996 berücksichtigt die Tatsache, daß mittlerweile die Wärmealterungsstabilisatoren für Polypropylen eine hohe Wärmealterungsbeständigkeit ermöglichen. Dadurch kann die generelle oxidationsempfindlichkeit des tertiären C-Atoms (z.B. im Vergleich zu Polyethylen) ausgeglichen werden.

Ein ausgezeichnetes Zeitstandverhalten bei höheren Temperaturen besitzt PP-R (siehe Bild 5). Dies ist die Hauptursache für den großen Erfolg des PP-R im Bereich der Warmwasseranwendungen. Aber auch im industriellen Anwendungsbe- reich können diese Vorteile sinnvoll ausgenutzt werden.

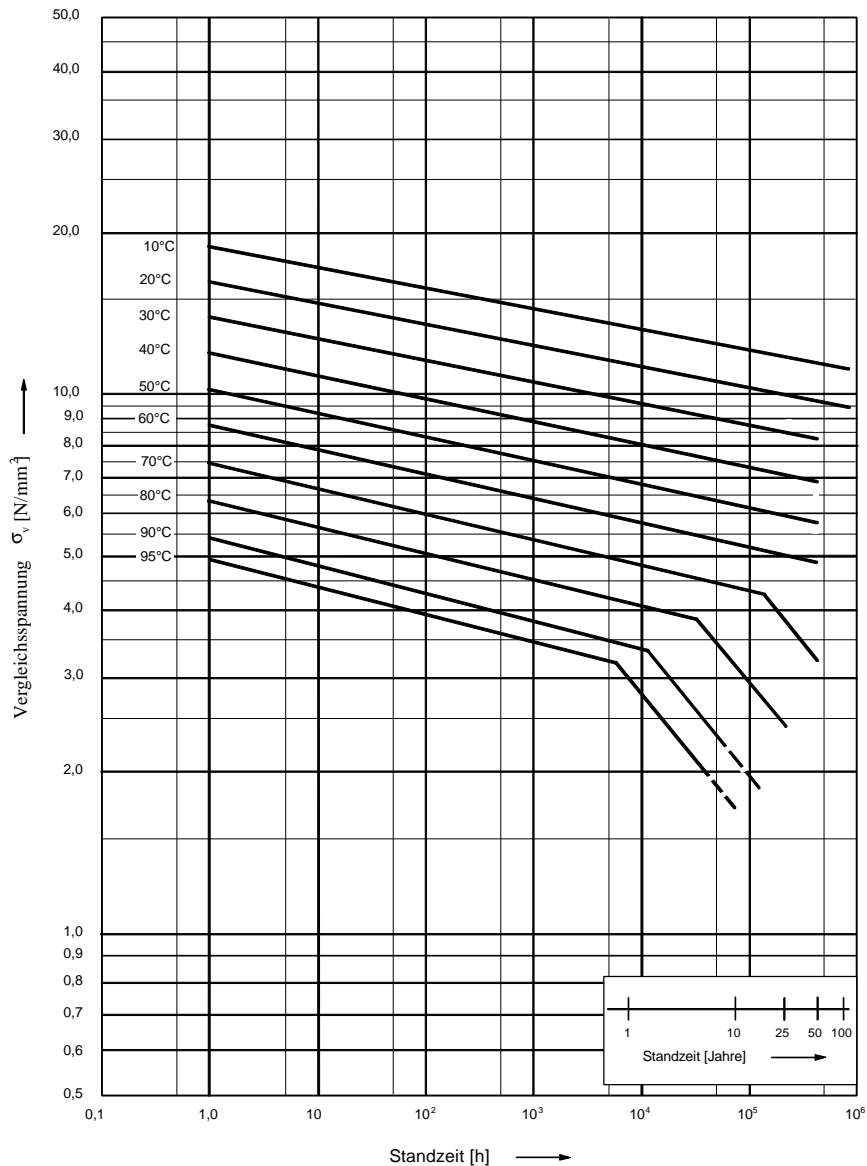


Bild 5: Zeitstandverhalten von Rohren aus PP-R nach DIN 8078

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen das Zeitstandverhalten der verschiedenen PP-Typen bei zwei ausgewählten Anwendungstemperaturen (60 und 80°C) im Vergleich.

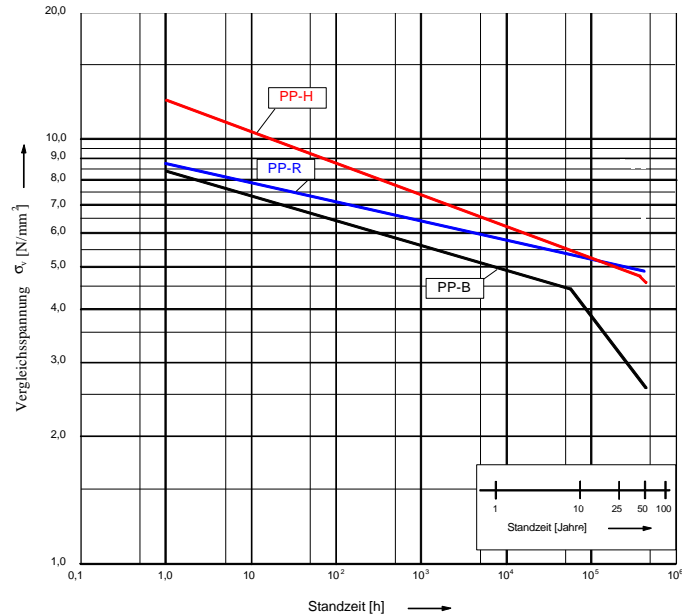


Bild 6: Zeitstandverhalten von Rohren aus PP bei 60°C

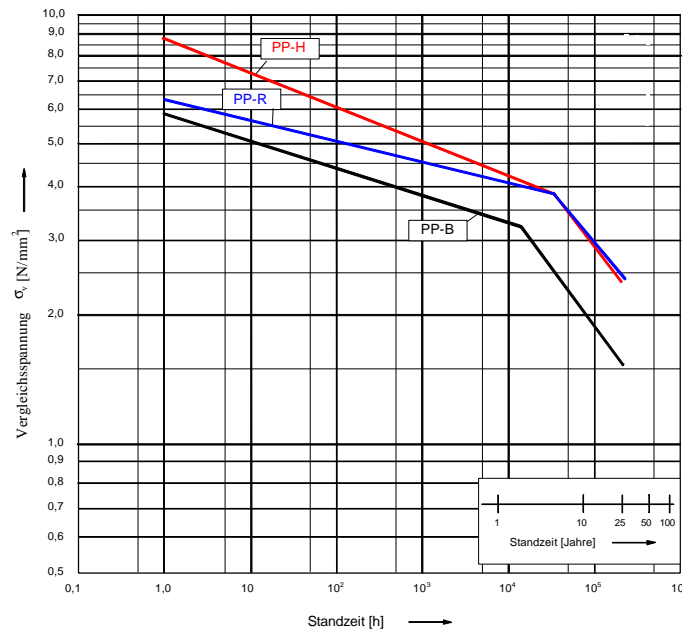


Bild 7: Zeitstandverhalten von Rohren aus PP bei 80°C

Charakteristisch für Thermoplaste ist das Abknicken der einzelnen Kurven im Zeitstanddiagramm. Dieser Knick stellt den Übergang vom in der Praxis erwünschten duktilen (flacher Ast der Kurve, Versagen durch Zähbruch) zum spröden Werkstoffverhalten (steiler Ast der Kurve, Versagen durch Spröbruch) dar.



Ein an einer Rohrleitung aufgebrachtener Innendruck erzeugt einen dreiaxigen Spannungszustand, wobei die Spannung in Umfangsrichtung  $\sigma_u$  die größte der drei Einzelspannungen darstellt. Diese wird (nach der Hauptspannungshypothese) für die Dimensionierung von Druckrohrleitungen zugrunde gelegt. Die maximal zulässige Spannung  $\sigma_{zul}$  kann aus den Zeitstanddiagrammen (Bilder 3 bis 5) entnommen werden. Wobei der dort für eine Temperatur und Belastungsdauer angegebene Wert mit dem erforderlichen Sicherheitsfaktor abgemindert werden muß.

Der für Rohre und Formteile zulässige Betriebsüberdruck hängt also nicht alleine vom in der Herstellung verwendeten Polymer, sondern auch von den erforderlichen Sicherheitsbeiwerten ab. In diesen Sicherheitsbeiwerten wird vor allem die Zähigkeit der Formmassen berücksichtigt. In der DIN 8078 wurden hier erstmals keine pauschalen (über den gesamten Temperaturbereich konstanten) Sicherheitsbeiwerte festgelegt, sondern die Temperaturabhängigkeit des Werkstoffverhaltens bei Polypropylen Homopolymerisat berücksichtigt. Bild 8 zeigt die zulässigen Betriebsüberdrücke eines Rohres mit dem Durchmesser-Wanddickenverhältnis (kurz SDR) von 11 in Abhängigkeit von der Temperatur für die verschiedenen Polypropylen-Produktklassen bei einer Beanspruchungsdauer von 50 Jahren (25 Jahre bei 80°C, sowie 10 Jahre bei 95°C) nach DIN 8077.

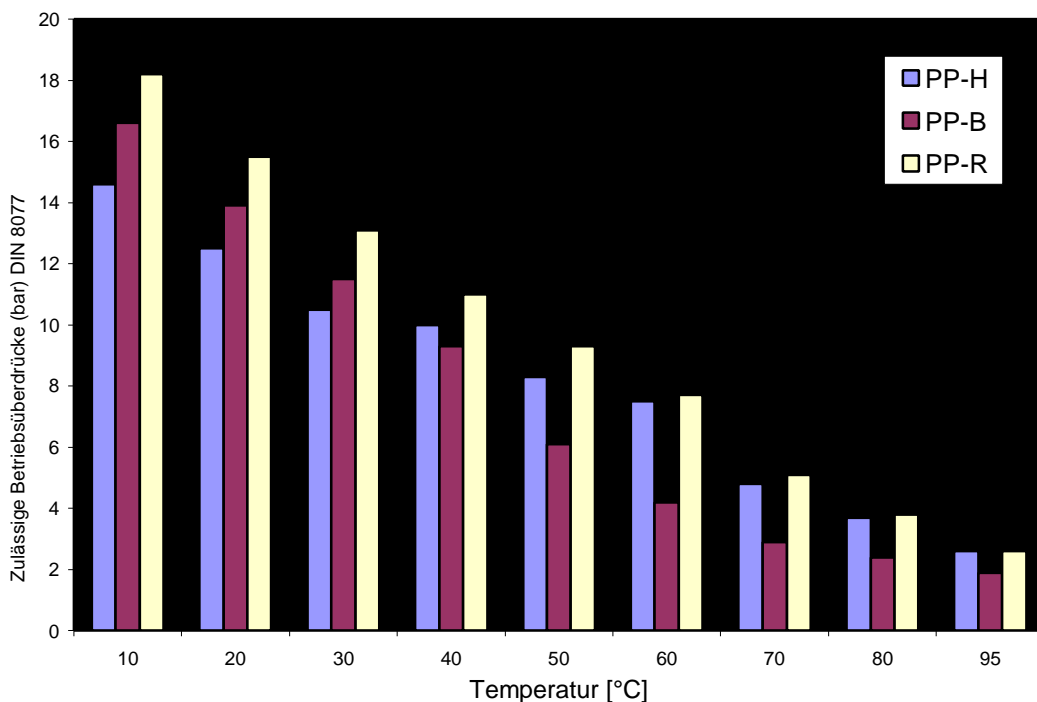


Bild 8: Zulässiger Betriebsüberdruck für die verschiedenen PP-Polymere nach DIN 8077 in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur

Die Sicherheitsbeiwerte, die dieser Abbildung zugrunde liegen, sind in Tabelle 3 angegeben. Abbildung 8 kann man entnehmen, daß die zulässigen Betriebsüberdrücke für PP-R über den gesamten Temperaturanwendungsbereich am höchsten sind. PP-H muß bei Temperaturen unterhalb 60°C mit einem höheren Sicherheitsbeiwert bemessen werden. Dadurch werden die bei diesen Tem-

peraturen vorhandenen Vorteile im Zeitstandverhalten mehr als aufgezehrt. Die im Vergleich niedrigste Zeitstandfestigkeit von PP-B drückt sich auch in der geringsten Druckbelastbarkeit aus.

Werkstoff	Temperatur		
	10 bis unter 40°C	40 bis 60°C	über 60°C
PP-H	1,6	1,4	1,25
PP-B / PP-R	1,25		

Tab. 3: Sicherheitsfaktor in Abhängigkeit von der Temperatur

Ein weiterer Faktor für die Beanspruchbarkeit von Bauteilen ist der Herstellungsprozeß. Hier ist bei Rohren das Vorhandensein von Eigenspannungen durch den Abkühlprozeß (bei PP-H-Rohren am stärksten zu beobachten) zu erwähnen. Diese Eigenspannungen überlagern sich im späteren Betrieb mit den Spannungen infolge Innendruck, Temperaturbeanspruchung und Chemikalieneinfluß. Hohe Eigenspannungen sind somit gleichbedeutend mit einer verminderten Belastbarkeit.

Dies gilt in gleichem Maße auch für formgespritzte Teile. Dort kann durch die Form und Lage des Angußsystems (z.B. Y- oder Ringangüsse), den Verlauf des Nachdruckes und die Verweildauer des Teiles im Werkzeug Einfluß auf die Eigenspannungen genommen werden. Hier besitzen Copolymere im Vergleich zum Homopolymer aufgrund des wesentlich günstigeren Schwundverhaltens entscheidende Vorteile.

Optimale Belastbarkeit erzielt man also mit einem PP-R-Formteil, das unter Ausnutzung aller Möglichkeiten im Herstellungsprozeß gefertigt wird. Bild 9 veranschaulicht dies anhand eines formgespritzten T-Stückes.

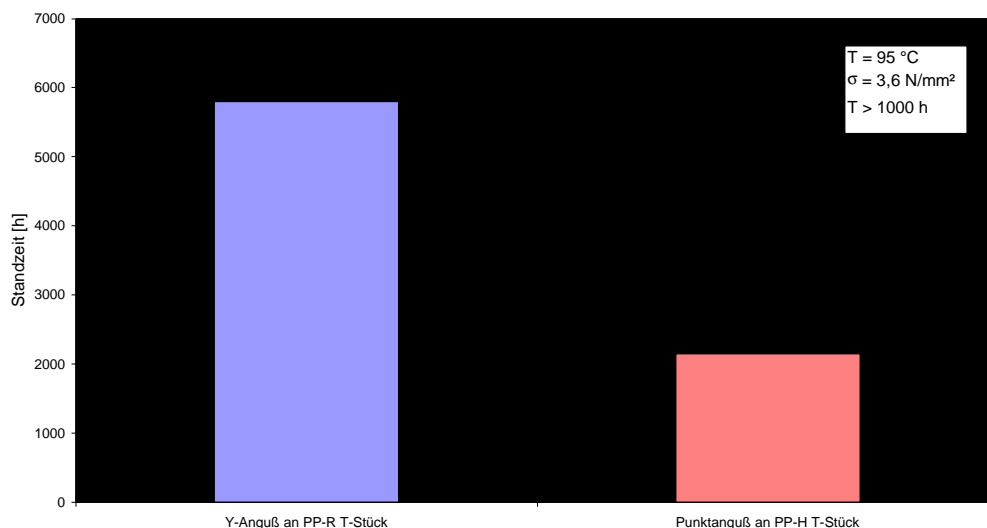


Bild 9: Zeitstandinnendruckversuch nach DIN 8078 (alt) an T-Stücken SDR 11

#### 4 Chemische Widerstandsfähigkeit von Polypropylen

Aufgrund seiner unpolaren Natur als hochmolekulares Polyolefin weist PP generell eine gute Beständigkeit gegenüber vielen Chemikalien auf. Der Angriff durch Chemikalien kann mit unterschiedlichen Wirkmechanismen erfolgen. So können z.B. oxidierende Medien eine Oxidation der PP-Makromoleküle und somit eine Kettenspaltung zur Folge haben. Aromatische Kohlenwasserstoffe schädigen den Werkstoff durch Quellung der amorphen Bereiche. Andere Medien wie z.B. Chromsäure können eine Spannungsrißbildung zur Folge haben. Die für diesen Mechanismus notwendige Spannung wird entweder von außen (Druck, Temperatur) eingebracht oder ist im Bauteil (Eigenspannung) vorhanden. Häufig entstehen Spannungen auch während der Verarbeitung. Hier bilden sich infolge des Abkühlungsprozesses im Bereich der Schweißung Spannungen aus, die von den Verarbeitungsparametern und der verwendeten Formmasse abhängen. Die geringsten Eigenspannungen werden erwartungsgemäß bei Randomcopolymeren beobachtet. Dies gilt für alle üblichen Schweißverfahren. Demzufolge besitzen diese Formmassen die größten Sicherheitsreserven bei spannungsrißauslösenden Medien.

Diese Tatsache kann zum Beispiel bei Natronlauge (NaOH) festgestellt werden. Hier haben verschiedene Untersuchungen nachgewiesen, daß die chemische Widerstandsfähigkeit von PP-R (z.B. als Standzeit im Zeitstandinnendruckversuch, wie in Bild 10 dargestellt) besser ist, als die von PP-H oder auch PP-B. Bei diesen Untersuchungen konnte bei den Homopolymeren kein Zusammenhang zwischen der Nukleierung und der chemischen Beständigkeit festgestellt werden (siehe auch Tab. 4).

Bei oberflächenaktiven Medien ist offensichtlich die Polymertypen ausschlaggebend für die chemische Widerstandsfähigkeit. Eine Erklärung hierfür ist sicherlich die im nächsten Abschnitt beschriebene Widerstandsfähigkeit gegenüber langsamem Rißfortschritt. Die Art der vorhandenen Additive dagegen hat offensichtlich bei diesen Medien nur einen untergeordneten Einfluß.

Ähnliche Ergebnisse wie bei den Zeitstandinnendruckversuchen konnten auch bei Zeitstandzugversuchen in 40%iger Natronlauge bei 80°C ermittelt werden. Dabei ergaben sich nicht nur wesentlich höhere Standzeiten für das PP-R-Basismaterial, sondern auch für die heizelementstumpfgeschweißten Proben (siehe Tab. 4).

NaOH 40 %	PP-R Probe 1	PP-R Probe 2	PP-H (a-nukleiert)	PP-B	PP-H (b-nukleiert)
<b>Standzeiten für HS-geschweißte Proben</b>	7546 h	9151 h	4489 h	868 h	1253 h

Tab. 4: Standzeiten verschiedener PP-Formmassen im Zeitstandzugversuch bei 80°C in 40%iger Natronlauge, Prüfspannung: 5,5 N/mm<sup>2</sup>

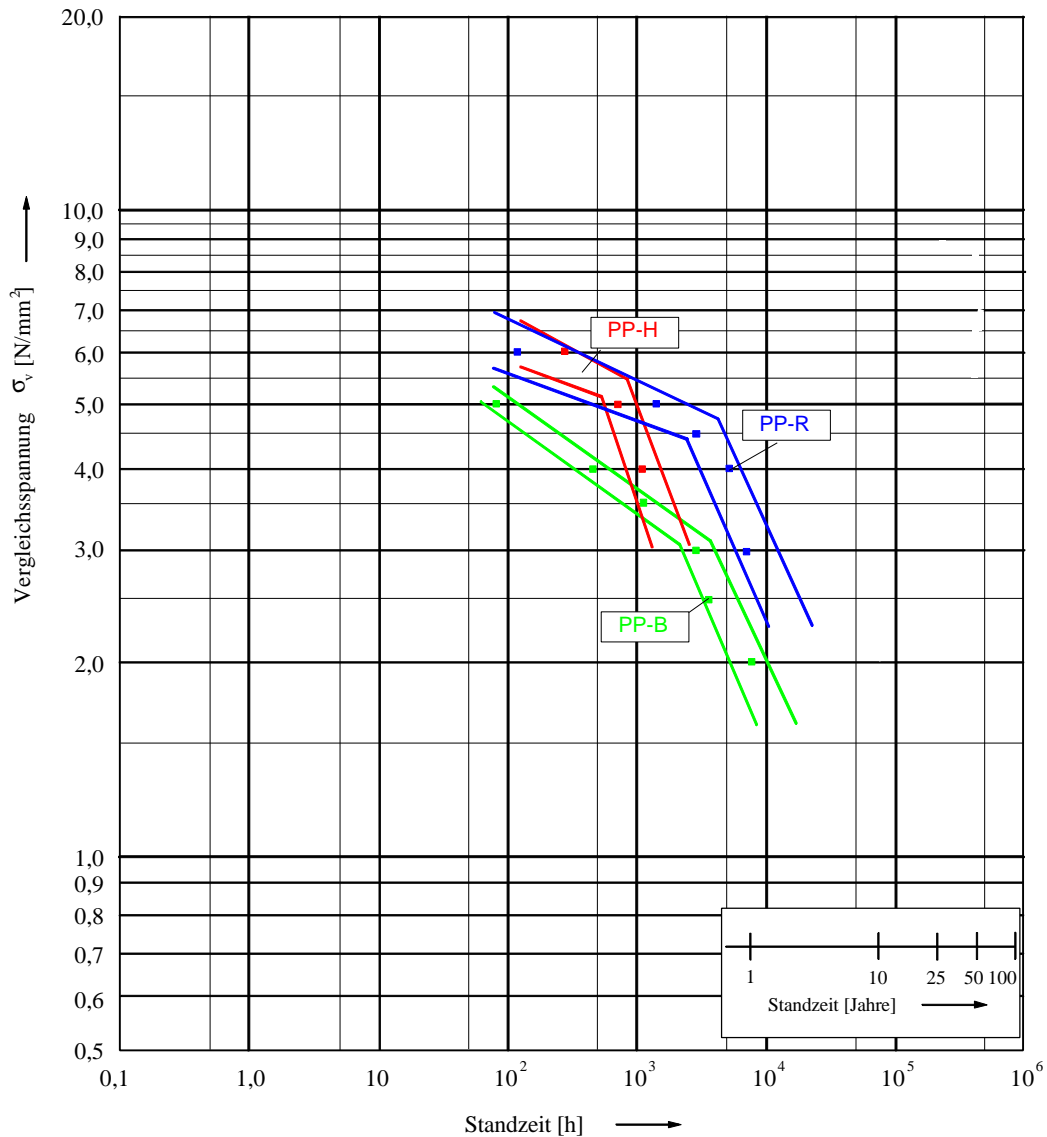


Bild 10: Zeitstandinnendruckversuche mit 50%iger Natronlauge bei 80°C

Die im Polypropylen enthaltenen Additive (z.B. Farbpigmente) können einen Angriff durch bestimmte Medien ermöglichen. So hat sich in der Praxis gezeigt, daß die Beständigkeit von Polypropylenen gegenüber dem chemisch aktiven Medium Salzsäure mit Chloraromaten stark vom Vorhandensein und der Zusammensetzung der Farbpigmente abhängt (Bild 11).

Die mit dem heute kaum noch gebräuchlichen Zinksulfid (ZnS) pigmentierten Polymere sind dabei wesentlich weniger widerstandsfähig, als die mit Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) pigmentierten und die nichteingefärbten Polypropylentypen.

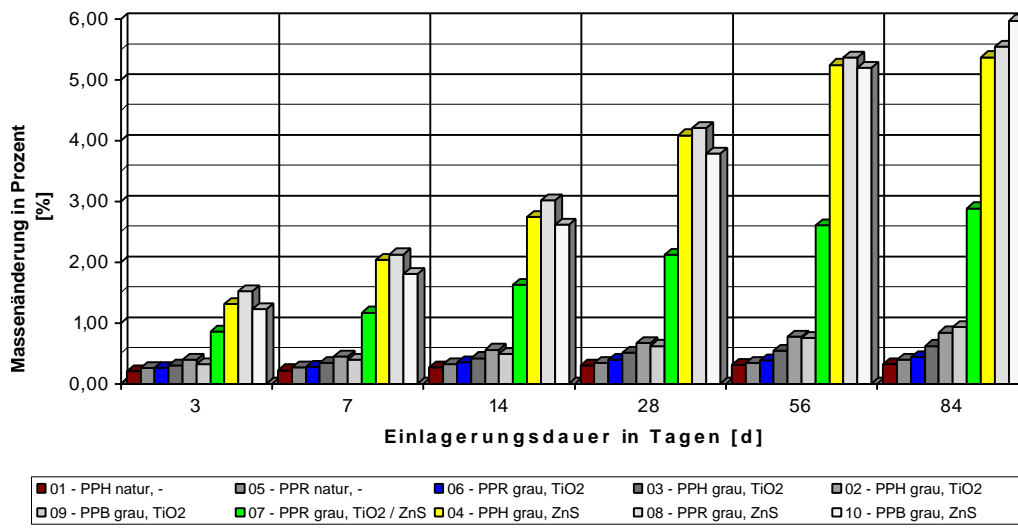


Bild 11: Vergleich der Massenänderung von PP-Typen in HCl+MCB+o-DCB bei 60°C

Gleichzeitig mit der Massenzunahme (Quellung), die in Bild 11 dargestellt ist, werden die mechanischen Werkstoffeigenschaften in unterschiedlichem Maße beeinflusst. Die bei Salzsäure bekannte Verfärbung des Polypropylens läßt auf eine chemische Reaktion des Mediums mit den im Polymer enthaltenen Zusatzstoffen schließen. Diese Verfärbung ist besonders bei ZnS-pigmentierten Formmassen zu beobachten. Hier findet offensichtlich primär eine chemische Reaktion zwischen dem Medium und den eingelagerten Farbpigmenten statt. Die abgebauten Farbpigmente hinterlassen Hohlräume im Werkstoff, in die das Medium eindringen kann. Dadurch wird die Diffusion des Mediums erleichtert, wodurch die Quellung des Materials beschleunigt wird.

Dieser Vorgang findet bei Rohrleitungsteilen von innen nach außen statt und führt in Abhängigkeit von Medienkonzentration, Druck und Temperatur nach einer gewissen Zeit zur Diffusion des Mediums durch die Rohrwand.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Unterschiede in der chemischen Widerstandsfähigkeit von Polypropylen nur bei einigen Medien beobachtet werden und nicht nur vom Polymer, sondern häufig von den beigefügten Additiven abhängig sind.

## 5 Widerstand gegenüber langsamen Rißfortschritt

Die Tatsache, daß kleine Fehlstellen bzw. Kerben bei langen Beanspruchungszeiten und/oder hohen Temperaturen zu einem spröden Versagen von PP-Rohren führen können (das Bruchbild zeigt einen kleinen Riß, der längs der Rohrachse verläuft), wird durch den Prozeß des langsamen Rißwachstums beschrieben. Dieser Versagensmechanismus entsteht, da bei Polypropylen infolge seiner teilkristallinen Struktur am Kerbgrund (Rißspitze) eine Spannungskonzentration zur Bildung der sogenannten Crazing-Zone (beginnend als Nukleierungszone siehe auch Bild 12) führt. Bekannt ist die Diskussion zu diesem Thema in Verbindung mit Polyethylen. Der Versagensmechanismus ist jedoch für alle thermoplastischen Kunststoffe ähnlich. Ausgangspunkte für diese Risse können Grenzflächen im Gefüge, z.B. zwischen den sphärolitischen Überstrukturen, oder konstruktionsbedingte Kerben (z.B. an Schweißnähten) sein.

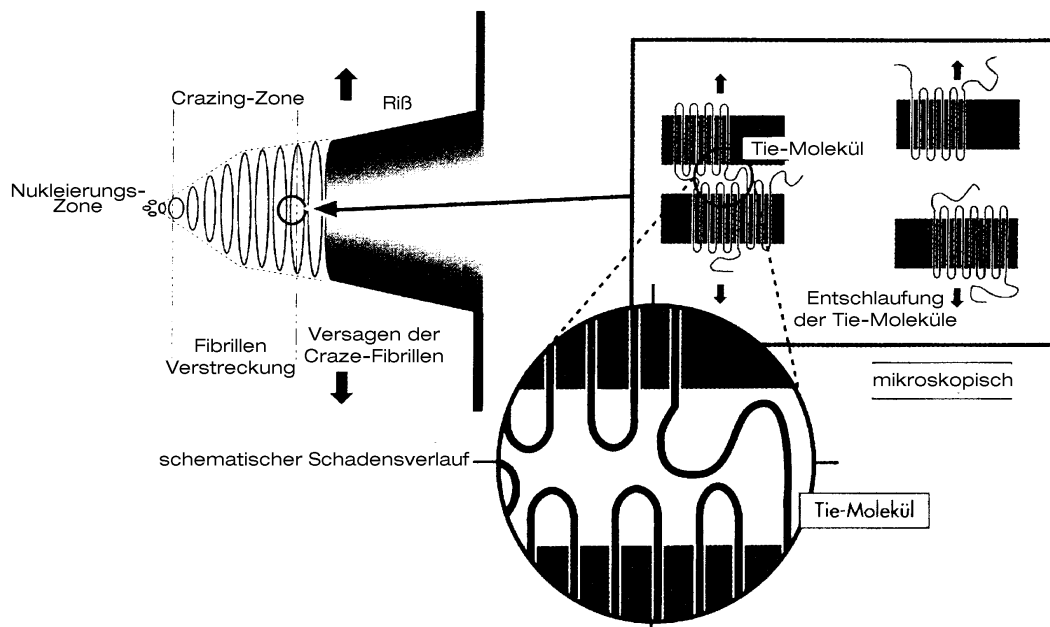


Bild 12: Prozeß des langsamen Rißwachstums

Die Crazing-Zone besteht aus einzelnen Craze-Fibrillen, die mit fortdauernder Belastung bis zum Versagen verstreckt werden. Dadurch erhöht sich immer wieder die Spannung im Kerbgrund, wodurch sich weitere Craze-Fibrillen aus der Nukleierungszone bilden. Das Versagen der Craze-Fibrillen ist durch das „Entschlafen“ der Tie-Moleküle (Moleküle, die mehrere kristalline Bereiche miteinander verknüpfen) anschaulich beschrieben. Die ständige Wiederholung dieser Vorgänge führt zum langsamen Fortschreiten des Risses durch das Material.

In der Vergangenheit wurden speziell für Polyethylen verschiedene Prüfverfahren entwickelt, die diese Vorgänge nachempfinden und eine Materialentwicklung unter dem Aspekt „hoher Widerstand gegenüber langsamen Rißwachstum“ ermöglichen. Eines dieser Verfahren ist der *Full Notch Creep Test* oder *FNCT*.

Beim **FNCT** werden an Probestäben mit einer definierten umlaufenden Kerbe Zeitstandzugversuche unter Netzmitteleinfluß bei erhöhter Temperatur (80 oder 95°C) durchgeführt. Dieses Prüfverfahren erlaubt bei relativ kurzen Prüfzeiten eine deutliche Differenzierung einzelner Formmassen.

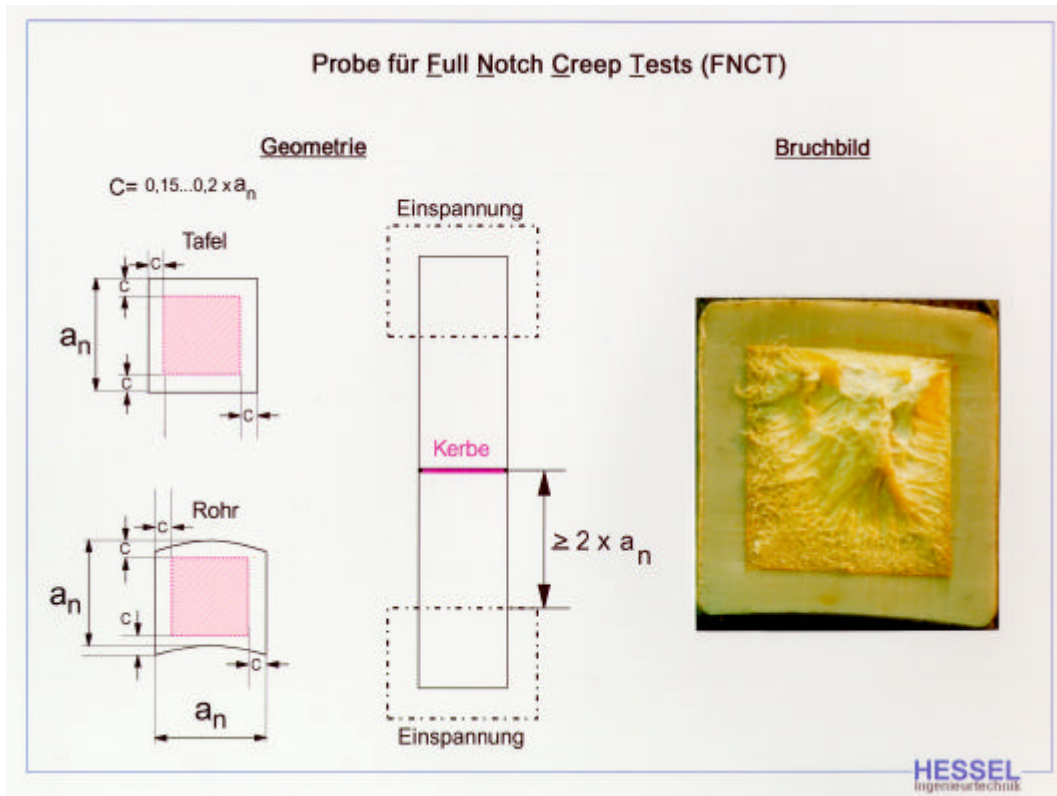


Bild 13: Probekörper für den FNCT

Die Untersuchungen wurden an Probekörpern aus Rohren der Dimension 110 x 10 mm bei den Temperaturen 80°C (Prüfspannung = 4 N/mm<sup>2</sup>) und 95°C (Prüfspannung = 3,5 N/mm<sup>2</sup>) in 2%igem Netzmittel (Arkopal N-100) durchgeführt. Nachfolgende Tabelle zeigt eine Zusammenfassung der Prüfergebnisse.

Werkstoff	80 °C, $s = 4 \text{ N/mm}^2$	95 °C, $s = 3,5 \text{ N/mm}^2$
PP-R (Typ B)	841 h	–
PP-R (Typ D)	632 h	275 h
PP-H (Typ S, $\alpha$ -N.)	340 h	198 h
PP-H ( $\beta$ -N.)	413 h	135 h
PP-H ( $\alpha$ -N.)	267 h	–
PP-B (Typ H)	206 h	–
PP-B (Typ B)	164 h	–

Tab. 5: Ergebnisse der Zeitstandzugversuche an gekerbten Proben von extrudierten PP-Rohren

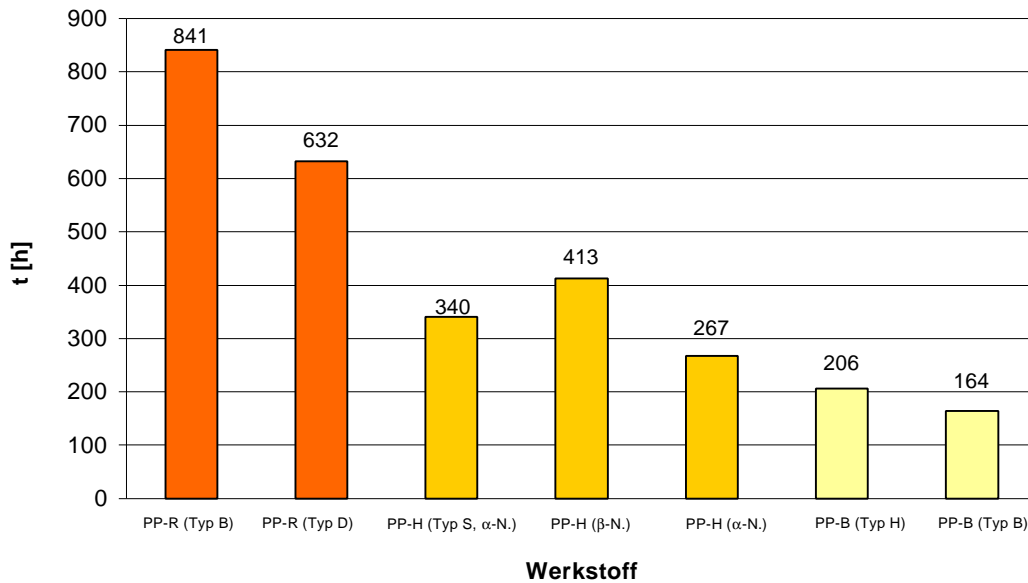


Bild 14: FNCT-Ergebnisse (Standzeiten) an Polypropylen geprüft in deionisiertem Wasser bei 80°C unter 2%igem Netzmitteleinfluß (Arkopal N-100)

Naturgemäß erreichen zähe Werkstoffe in diesem Test die höheren Standzeiten. Dies gilt auch für Polypropylen. In den Untersuchungen hat sich klar gezeigt, daß PP-R den größten Widerstand gegenüber langsamem Rißwachstum besitzt. Möglicherweise führt hier die Unterbrechung der Helixstruktur der isotaktischen Polymerkette zu einer besseren Verknäuelung in der amorphen Phase und damit zu größeren Haltekräften in der Crazing-Zone. Dieser Effekt konnte bisher bei Polypropylen Blockcopolymerisat nicht festgestellt werden. Offensichtlich wirkt sich die blockweise Einbindung der Ethylenmonomere hier nachteilig aus.

Die Größe der Sphärolite hat offensichtlich nur einen untergeordneten Einfluß auf die langsame Rißausbreitung. Die feineren Kristallstrukturen von β-nukleiertem PP-H brachten in dieser Untersuchung zumindest nur geringe Vorteile (siehe auch Bild 14).



## 6 Zusammenfassung

Bereits heute werden die einzelnen PP-Typen bevorzugt in unterschiedlichen Anwendungsgebieten eingesetzt. Mit den Blockcopolymerisaten lassen sich leichte und wirtschaftliche Abwassersysteme herstellen. Dort ist die hohe Schlagzähigkeit ein entscheidendes Argument für den Einsatz dieses Werkstoffes. In einigen Fällen wurden mit PP-B bei industriellen Anwendungen gute Erfahrungen gemacht. Auf diesem Sektor werden diese Formmassen voraussichtlich wegen ihrer geringeren Temperatur- und Druckbelastbarkeit bei gleichzeitig niedrigem Widerstand gegenüber langsamem Rißfortschritt auch in Zukunft ein Nischendasein führen.

Der hohe Elastizitätsmodul und der günstige Rohstoffpreis der Homopolymere prädestiniert diese PP-Formmassen für den Einsatz in Halbzeugen im Behälterbau. Diese Gründe sind auch ausschlaggebend dafür, daß Rohre für industrielle Anwendungen vorwiegend aus PP-H gefertigt werden.

Die höchste Beanspruchbarkeit durch Temperatur- oder Druckbelastung und den besten Widerstand gegenüber langsamem Rißfortschritt weist PP-R auf. Dies verknüpft mit den besonders gegenüber PP-H wesentlich geringeren produktionsbedingten Eigenspannungen sind die Hauptgründe dafür, daß PP-R in der Formteilproduktion mit großem Erfolg eingesetzt wird. Der Mehrpreis des Vormaterials spielt im Spritzgießprozeß nur eine untergeordnete Rolle. Da ein Formteil im Vergleich zum Rohr immer höheren Beanspruchungen ausgesetzt wird, gilt die Devise „beste Bauteileigenschaften durch optimales Vormaterial“.

Für alle Polymertypen gilt, daß sich die chemische Beständigkeit (gleiche Additive vorausgesetzt) nur geringfügig unterscheidet. Die hohe Zeitstandfestigkeit von PP-R hat gegenüber chemisch aktiven Medien, wie z.B. oxidierende Säuren oder Natronlauge, Vorteile in der Widerstandsfähigkeit zur Folge.

Die Schweißbarkeit der verschiedenen Formmassen untereinander ist seit langem nachgewiesen. Die Schweißnahteigenspannungen sind naturgemäß bei den Copolymeren geringer als bei den Homopolymeren. Dies und der hohe Widerstand gegenüber langsamem Rißfortschritt sind die Gründe dafür, daß Schweißverbindungen aus PP-R die höchsten Zeitstandfestigkeiten erzielen.

## 7 Literatur

- [1] DIN 8077 „Rohre aus Polypropylen“ (1997)
- [2] Hessel, J.: „Zeitstandverhalten von Polyethylen unter dem Einfluß lokal konzentrierter Spannungen“
- [3] Vestolen GmbH „Vergleichsuntersuchung Vestolen P 9422, P 9421, PV 7142 und Wettbewerbsmaterialien PP-B und PP-H“ (1995)
- [4] Agru Kunststofftechnik GmbH „PP-Rohrsysteme“
- [5] Frank, T.: „Weiterentwicklung eines Prüf- und Auswerteverfahrens zur Charakterisierung der Qualität von Kunststoff-Schweißverbindungen“ (1989)
- [6] Fleißner, M.: „Langsames Reißwachstum und Zeitstandfestigkeit von Rohren aus Polyethylen.“ Kunststoffe 77, (1987) Nr.1, S.45-50
- [7] Lecht, R., Schulte, U.: „Was nützt der FNCT dem Praktiker?“ Kunststoffe 87, (1997) Nr.10, S.1405,1406
- [8] Terwyen, H.: „Polypropylen als Rohrwerkstoff“
- [9] Pfützner, D.: „PP-Produktgruppenvergleich PPH, PPR und PPB unter Chemikalieneinwirkung und anwendungstechnische Charakterisierung für den Bereich Industriedruckrohre“ Diplomarbeit FH/FfM (1996)
- [10] Egen, U.: „Gefügestruktur in Heizelementschweißnähten an Polypropylen-Rohren“ (1985)