

# Verbesserung der Beständigkeit von Kunststoffen durch Additive

Dr. Markus C. Grob

Ciba Spezialitätenchemie AG, PA 24, R-1038.4.09, CH-4002 Basel, Schweiz

## **Zusammenfassung**

Kunststoffrohre kommen überall da zum Einsatz, wo eine lange Lebensdauer auch unter widrigen Umständen gefordert ist. Während des ganzen Lebenszyklus von der Polymerisation bis und mit zur Endanwendung unterliegen Polymere Abbaureaktionen, welche die Leistung des Endproduktes und damit dessen Lebensdauer negativ beeinflussen können. Um vorzeitige Alterung zu überwinden, gilt es eine geeignete Stabilisierung zu verwenden, welche der Anwendung, dem Rohstoff und der Verarbeitung Rechnung trägt. Beispiele für die Stabilisierung von Polyolefinrohren aus den Bereichen Kalt-/Heisswasser- und Gasanwendungen werden gegeben. Des Weiteren wird auf die Problematik von Biofilmaufbau und verminderte Lebenserwartung bei Verwendung von chloriertem Wasser eingegangen. Ciba Spezialitätenchemie AG hat eine lange Historie und grosse Erfahrung bei der Stabilisierung von Kunststoffrohren und kann als kompetenter Partner bei Neuentwicklungen im Rohrbereich mitwirken.

## **Stichworte**

Rohre, Lichtstabilität, Extraktionsresistenz, Biofilm, Langzeitbeständigkeit, Chlorwasser, Metalldesaktivatoren.

## **Einleitung**

Polymere Werkstoffe zeigen im alltäglichen Gebrauch Alterungserscheinungen, welche auf vielerlei Einflüsse zurückgeführt werden können: Thermomechanische, thermooxidative und photooxidative Prozesse führen zu Veränderungen, die man normalerweise als Abbaureaktionen betitelt. Letzteres ist nicht ganz korrekt, denn es können neben dem normalerweise zu beobachtenden Abbau auch andere chemische und physikalische Vorgänge - wie zum Beispiel Vernetzungen - ablaufen. In vielen dieser Prozesse spielt Sauerstoff eine zentrale Rolle. Es können aber auch andere aggressive Reagenzien die Kunststoffe angreifen, seien es nun aktives Chlor im chlorierten Trinkwasser, Stickoxide oder Schwefeloxide in Umgebung von Luftschadstoffen, Verbrennungsmotoren, in Industriearealen oder in der Abwasserkanalisation. Sehr schnell nach der Entwicklung der ersten Kunststoffe wurde realisiert, dass diese Alterungsreaktionen zwar nicht vollständig unterbunden aber doch sehr stark verlangsamt werden können. Damit lässt sich je nach Polymer die Einsatzdauer extrem stark verlängern, so spricht man bei heutigen Polyethylenrohren von Lebenserwartungen von weit über 50 Jahren. Neben den Alterungserscheinungen während des Gebrauchs unterliegen Kunststoffe auch während der Verarbeitung hoher thermischer Belastungen und grosser Scherung, was auch zu Veränderungen führen kann, die für den späteren Einsatz einen negativen Einfluss haben können. Auch diese Reaktionen können dank Einsatz von Additiven stark eingeschränkt werden.<sup>2, 6</sup> Im Bereich der Rohre spielt die Haltbarkeit eine zentrale Rolle, da vor allem erdvergrabene und im Meer verlegte Rohre so selten wie möglich ersetzt werden müssen, aber auch im Bereich der

Hausinstallationen – Fussbodenheizungen, Hauszuleitungen etc. – wird heutzutage eine lange Lebensdauer angestrebt.

### **Materialien für Rohre <sup>1</sup>**

Die Hauptmaterialien für Kunststoffrohre sind

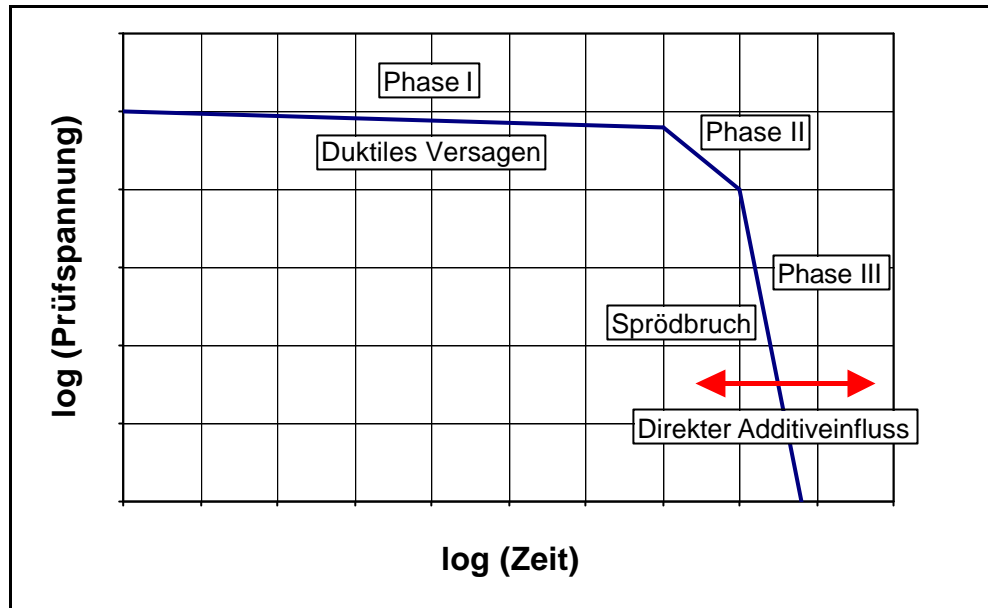
- PVC-U, PVC-HI (Druckrohre für Wasser, Abwasserleitungen, Drainagerohre),
- PVC-C (Heisswasseranwendungen),
- PE-HD, PE-MD (Druckrohre für Gas- und Wasserversorgung),
- PEX (vernetztes Polyethylen; Heizungstechnik, Heisswasserinstallation, relativ neu: Gas- und Trinkwasserinstallationen),
- PP (PP-h, PP-b, PP-r; Heizungs- und Sanitärbereich, chemischer Apparatebau, drucklose Kanalrohre),
- PB (Sanitärinstallationen, Fussbodenheizungen, Fernheizungen, geothermische Anwendungen, Feststofftransportleitungen),
- ABS, PVDF, Polyamide, Duroplaste.

Im Weiteren wird sich diese Arbeit auf die Materialien Polyethylene und Polypropylene konzentrieren.

### **PE-Pipes für Kaltwasser- und Gasdruckrohranwendungen**

Druckrohre für Kaltwasser- und Gasanwendungen sind in zahlreichen Normen genau reglementiert. Als Polyethylen wurde in der Vergangenheit vorwiegend das PE-HD eingesetzt. Nach der neuen Normung gemäss DIN 8075 wird zwischen PE63, PE80, PE100 unterschieden. Es handelt sich um eine Einteilung in Belastungsgruppen hinsichtlich des Innendrucks: PE80 = 8.0 MPa MRS; PE100 = 10 MPa MRS. MRS = *minimum required strength* ist ein Ausdruck für die geforderte Langzeitfestigkeit bei 20 °C und 50 Jahren. Diese Langzeitfestigkeit wird an Rohren im Zeitstandinnendruckversuch gemäss ISO 1167 ermittelt.<sup>3</sup> Dabei werden Rohrstücke bei verschiedenen Drücken und Temperaturen bis zum Bruch geprüft und anschliessend – nach Einteilung des Versagens in duktilen Versagen und in Sprödbrech – eine Lebensdauer auf 50 Jahre und 20 °C extrapoliert. Dabei werden diese Versuche in einem doppelten logarithmischen Diagramm Prüfspannung über der Standzeit – aufgetragen. Bei langen Prüfzeiten kommt man häufig zu einer Rohrkurve, die typischerweise aussieht, wie schematisch in Abbildung 1 angegeben.

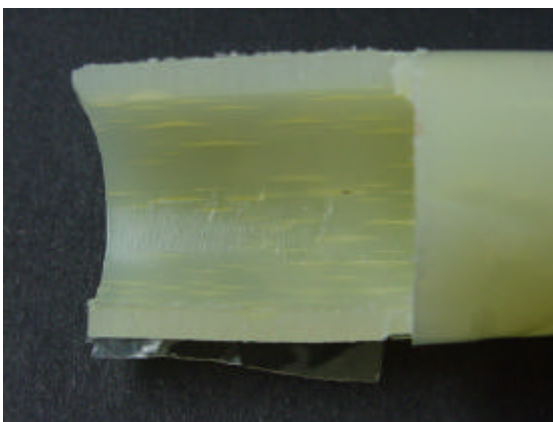
**Abbildung 1: Einteilung der Zeitstandkurve nach dem 3-Stufen-Modell**



Die drei Kurvenabschnitte Phase I, Phase II und Phase III bezeichnen dabei unterschiedliche Versagensmechanismen. So beobachtet man im flachen Teil ein duktiles Versagen, was bedeutet, dass man an die elastischen Grenzen des Materials gestossen ist. Dabei sehen die Rohre zum Teil beim Versagensort wie aufgeblasene Ballone aus. (Abbildung 3) Das Versagensverhalten in der Phase I ist somit weitgehend vom eingesetzten Material abhängig und von der sauberen Verarbeitung bei der Rohrextrusion. In der Phase III beobachtet man spröde Brüche infolge thermooxidativen Abbaus des Polymers. (Abbildung 2) Dies ist der Teil der Rohrkurve, welcher durch geeignete Stabilisierung direkt beeinflusst werden kann. So kann die Zugabe von einem HAS (hindered amine stabilizer) wie zum Beispiel 0.2 % Ciba® CHIMASSORB® 119 die Lebensdauer stark erhöhen. (Abbildung 4)

Phase II ist der Übergangsbereich zwischen Phase I und Phase III, in dem gemischte Bruchtypen auftreten können.

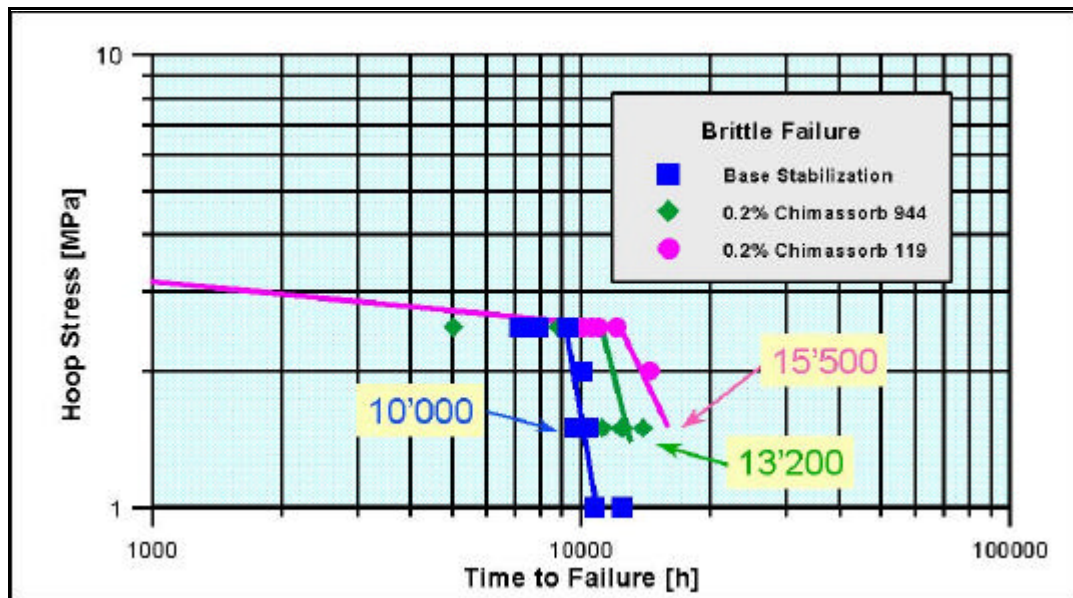
**Abbildung 2: Sprödbbruch**



**Abbildung 3: Duktiler Bruch**

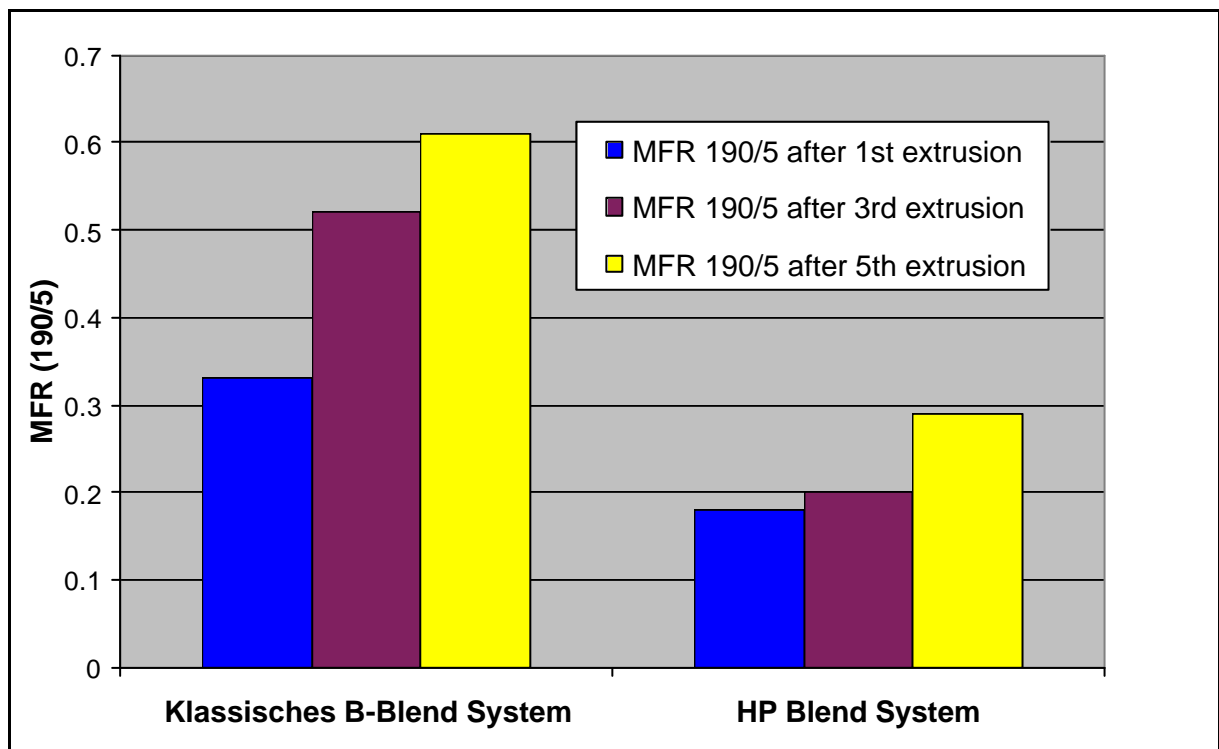


Abbildung 4: Zeitstandkurve mit und ohne HAS (CHIMASSORB 944, CHIMASSORB 119)



Klarerweise kann auch die Phase I durch eine gute Prozessstabilisierung beeinflusst werden. Somit wird das Material beim Verarbeiten geschützt, das heisst Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung werden möglichst gering verändert. In der letzten Jahren wurden neue Stabilisierungssysteme entwickelt, welche noch höhere Verarbeitungstemperaturen und höhere Scherung zulassen. (Abbildung 5)

Abbildung 5: Melt Flow während Mehrfachextrusion (Klassisches System auf Ciba® IRGANOX® B 215; HP Blend System auf IRGANOX HP 2215 basierend)

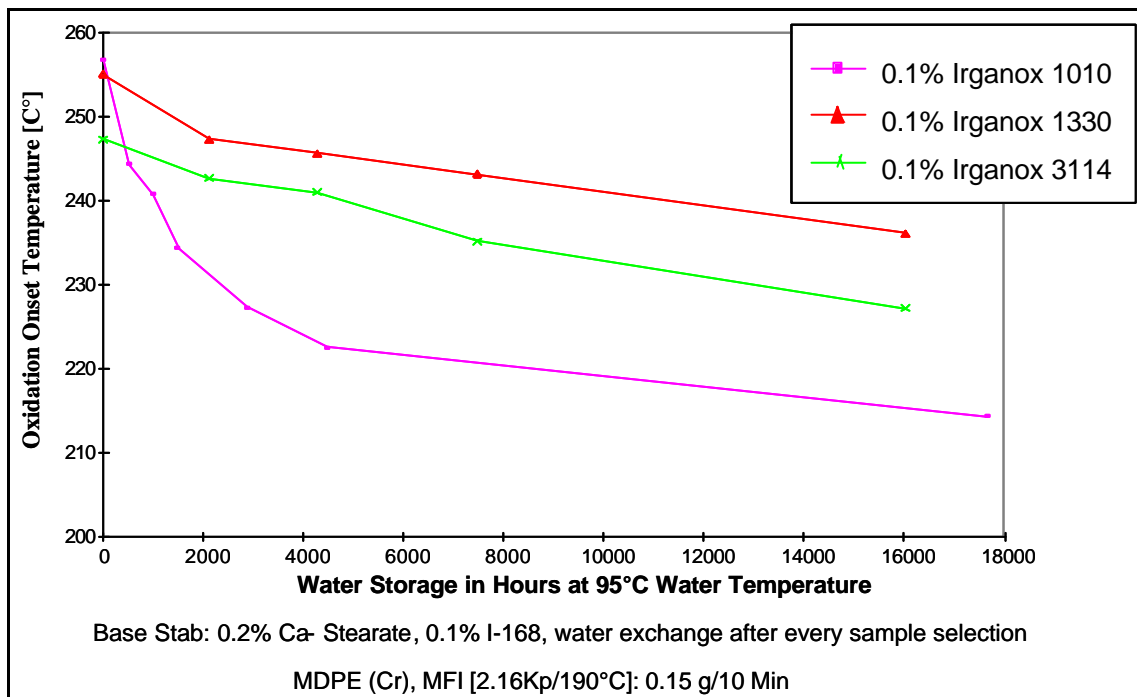


Neben der Langzeit- und der Prozessstabilität kann man mit geeigneten Additiven auch die Lichtstabilität von Rohren positiv beeinflussen: Es werden Lichtschutzmittel bei farbig pigmentierten Rohren eingesetzt, um den photooxidativen Abbau möglichst gering zu halten. Dabei kommen häufig Kombinationen von HAS (hindered amine stabilizers) und UV Absorbern zum Einsatz. Die Anforderungen an den Lichtschutz für Gas- und Wasserrohre, welche nachher erdverlegt werden, sind eher gering. Der Schutz dient in diesem Fall nur während der Lagerung der fertiggestellten Rohre bis zum Verlegen.

Trotzdem gibt es manchmal Spezialanwendungen, in denen Rohre während ihrer Lebensdauer von mehreren Jahrzehnten kontinuierlich dem Licht ausgesetzt sind. (Polyethylenrohre zum Pumpen von Rohöl in der Wüste, Rohre als Schutz von Stahlseilen bei Hängebrücken). Es können dabei nur geringe Einbußen bei den physikalischen Eigenschaften akzeptiert werden um die Funktionalität auch unter drastischen Bedingungen zu gewährleisten. Bei solchen Anwendungen müssen die thermoxidativen und photooxidativen Reaktionen mit geeigneten Kombinationen von Langzeitwärme- und Langzeitlichtstabilisatoren inhibiert werden.

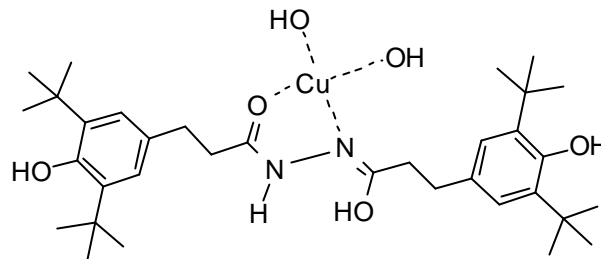
Neben der hohen und langandauernden Schutzwirkung müssen die eingesetzten Stabilisatoren auch eine gute Extraktionsresistenz haben, damit sie bei erhöhten Temperaturen nicht aus dem Werkstoff herausgelöst werden. Eine gute Extraktionsresistenz kann einerseits dank einer erhöhten Kompatibilität zwischen Additiv und Polymer erreicht werden. Andererseits kann das Molekulargewicht so hoch gewählt werden, dass die Additivmoleküle nur sehr beschränkt migrieren können. Der erste Fall wird bei extraktionsresistenten phenolischen Antioxidantien gewählt (Abbildung 6, wobei die *Oxidation Onset Temperature* als Hinweis für die aktiven phenolische Antioxidantien verwendet wird), während der zweite Weg bei den HAS (hindered amine stabilizers) eingeschlagen wird.

**Abbildung 6: Oxidation Onset Temperature während der Extraktion mit Wasser von MDPE stabilisiert mit phenolischen Antioxidantien**



Ein weiterer Abbaumechanismus, welcher bis jetzt nicht beschrieben wurde, kann durch Kupferionen induziert werden. Diese wirken in Kontakt mit Polyolefinen als Prodegradantien und können somit die Alterung beschleunigen, was dazu führen kann, dass die Kontaktstellen von Polyolefinrohren mit Messing schneller brüchig werden. Damit dies nicht geschieht, werden dem polymeren Werkstoff Metalldeaktivatoren zugegeben, welche die Kupferionen komplexieren und somit die Abbaureaktion unterbinden. (Abbildung 7)<sup>6</sup>

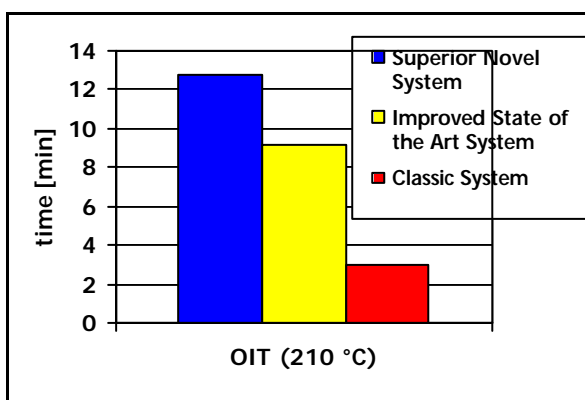
**Abbildung 7: Stabiler Komplex des Metalldeaktivators IRGANOX MD 1024 mit einem Kupferion<sup>6</sup>**



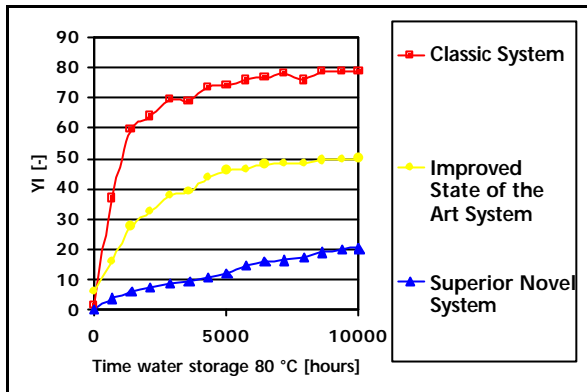
### PP Heisswasserrohre

Polypropylen wird dank seines höheren Schmelzpunktes oft als Heisswasserrohrmaterial eingesetzt. Daher gilt es, diese Rohre gegenüber der langandauernden thermischen Belastung zu schützen. Kamen früher häufig Stabilisatorkombinationen von phenolischen Antioxidantien mit Thio-synergisten zum Einsatz, wird heute auf diese bei Heisswasseranwendungen aus organoleptischen Gründen verzichtet. Dabei wurden von Ciba neue sehr effektive Systeme entwickelt, welche ohne schwefelhaltigen Verbindungen auskommen. Abbildung 8 zeigt den OIT (*oxygen induction time*) für die klassischen Stabilisatorkombinationen und für die neu entwickelten Systeme. Neben dem Vorteil eines höheren OITs zeigt es sich auch, dass die Verfärbung während der Wasserlagerung mit den neuen Systemen geringer ist. (Abbildung 9) Dabei kann diese Farbveränderung als Indikation für Abbaureaktionen verwendet werden. In Abbildung 10 erkennt man, dass die Proben, welche für 10000 Stunden bei 80 °C in Wasser gelagert und daraufhin im Ofen bei 120 °C gealtert wurden, stark unterschiedliche Zeiten bis zur Zerstörung aufweisen. Die Proben mit dem neu entwickelten Stabilisatorsystem halten fast 20 Mal länger als eine klassisch stabilisierte Probe. (Abbildung 10)

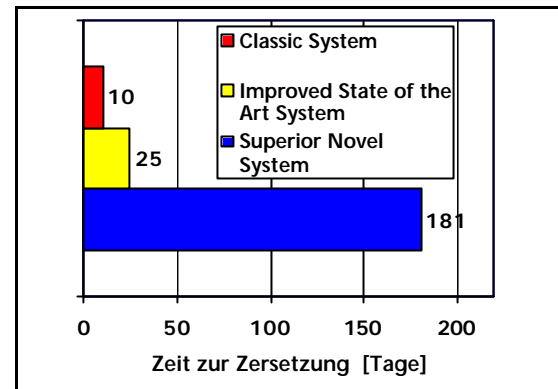
**Abbildung 8: OIT (*Oxygen Induction Time*) von drei PP Rohr Stabilisierungssystemen**



**Abbildung 9: Verfärbung während Wasserlagerung bei 80 °C von drei PP Rohr Stabilisierungssystemen**



**Abbildung 10: Zeit bis zur Zersetzung im Ofen bei 120 °C nach 10000 Stunden Wasserlagerung bei 80 °C**



### Biofilm

Neben verschiedenen chemischen und physikalischen Abbaureaktionen, welche bei Polymeren nachgewiesen wurden, können Werkstoffe je nach Umgebungsbedingungen von biologischen Materialien wie Algen etc. überzogen werden. Dies kann in gewissen Fällen zu ästhetischen Beeinträchtigungen führen. Die Additivserie Ciba® IRGAGUARD® A, B und F verhindert den Bewuchs mit Algen, Bakterien und Pilzen (Fungi). (Abbildung 11, Abbildung 12)

**Abbildung 11: Ablaufrohr ohne Algizid**



**Abbildung 12: Ablaufrohr mit 0.2 % Irgaguard A 2000**



### Chlorwasser in der Wasseraufbereitung

Chlor ist das weltweit am häufigsten angewandte Desinfektions- und Oxidationsmittel der Trinkwasseraufbereitung. Diese Anwendung macht ca. 5 % der gesamten Chlorproduktion aus. Das Verfahren der Wasserchlorierung relativ günstig und sehr zuverlässig und bietet einen guten Langzeitschutz dank der hohen Persistenz - im Vergleich zum Beispiel zu Ozon. Neben der Trinkwasseraufbereitung wird Chlorierung auch bei Schwimmbäder, Kühlwasser, Aufbereitung von speziellen Prozessabwasser und für die Desinfektion kommunaler Abwässer (besonders in den

USA) verwendet. Die Wirkungsweise von Chlorwasser liegt in seinem hohen Oxidationspotential, welches eine gute Abtötung von Keimen und eine Oxidation von Fremdstoffen bewirkt.

Wie bei einigen Studien gezeigt werden konnte, hat Chlorwasser einen Einfluss auf die Lebensdauer der Polyolefinrohre.<sup>5,4</sup> Dabei wurde festgestellt, dass das Rohr von innen her langsam zersetzt wird und dadurch den mechanischen Belastungen nicht mehr widersteht. (Tabelle 1)

**Tabelle 1: Zeit bis zum Versagen mit chloriertem und mit unchloriertem Wasser**

Formulierung	Nicht chloriertes Wasser: Zeit bis zum Bruch bei 105 °C, [Stunden]		Chloriertes Wasser Zeit bis zum Bruch bei 105 °C, 10 bar 3 ppm Chlor [Stunden]
	$\sigma$ high	$\sigma$ low	
A	12249	>14440	255
B	10065	>14440	568
C	12799	>14440	720
D	13178	>14440	883
E	9010	>14440	555
F	>14440	>14440	192
G	6106	6829	355

Die Tests mit nicht chloriertem Wasser wurden gemäss ISO 1167 durchgeführt, wobei bei diesen Bedingungen das Wasser nicht zirkulierte. Die Tests mit chloriertem Wasser wurden in einem mit Chlorwasser zirkulierendem System getestet. In beiden Fällen wurden PVDF Armaturen verwendet, um eventuelle Einflüsse von Messing zu vermeiden.  $\sigma$  high und  $\sigma$  low entsprechen 30 bzw. 60 % des Berstdruckes.

Es hat sich dabei gezeigt, dass durch geeignete neu entwickelte Stabilisator-Systemen die über Arrhenius berechnete Lebensdauer der Rohre stark gesteigert werden konnte. (Tabelle 2)

**Tabelle 2: Berechnete Lebensdauer aus Experimenten bei 85 °C, 95 °C und 105 °C**

Formulierung	Temperatur in °C für 50 Jahre Lebensdauer	Lebensdauer in Jahren bei 20 °C Betriebstemperatur
A	41.5	1295
B	43.4	1322
C	21.3	57
D	8.8	20
E	24.6	83
F	20.3	52
G	39.3	781

### Schlußfolgerungen

Kunststoffrohre müssen für die Herstellung und die Endanwendung stabilisiert werden, damit Abbaureaktionen unterbunden werden können. Diese Alterungsreaktionen laufen häufig, aber nicht ausschliesslich in Zusammenhang mit Sauerstoff ab. Die gesamte Stabilisierung muss unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Endanwendungen entwickelt und optimiert werden. So sind

Einsätze am Licht, in der Wasserversorgung, mit chloriertem Wasser, im Industrieabwasserbereich, in der Wüste unter Druck, als Abdeckung von Kabeln bei Hängebrücken alle sehr unterschiedlich und müssen dementsprechend mit einer optimierten Additivkombination ausgerüstet werden. Ciba Spezialitätenchemie AG bietet eine vollständige und breite Palette an Stabilisatoren und Effektadditiven, kann auf langjährige Erfahrung im Rohrbereich zurückblicken. Ciba ist ein verlässlicher Partner bei der Entwicklung von neuen Lösungen.

### **Literatur**

1. Bos, A. Werkstoffe. In *Kunststoffrohr Handbuch*; Ant, E.; Wehage, C. Eds.; Vulkan-Verlag: Essen, 1997; pp. 7.
2. Kramer, E.; Gensler, R. Alterungskennwerte. In *Thermische Einsatzgrenzen von Kunststoffen in Verarbeitung und Anwendung*; Ehrenstein, G. W.; Pongratz, S. Eds.; Springer-VDI-Verlag GmbH&Co.: Düsseldorf, 2000; pp. 1.
3. Lackner, V. "Der Rohrwerkstoff Polyethylen"; Erfolgreiche Strategien in der Rohrextrusion, 2001, Frankfurt.
4. Oertli, A. "Improved performance for HDPE pressure pipes used for chlorinated water"; *Plastics Pipes XI*, 2001, Munich.
5. Vibien, P.; Couch, J.; Oliphant, K.; Zhou, W.; Zhang, B.; Chudnovsky, A. "Assessing material performance in chlorinated potable water applications"; *Plastics Pipes XI*, 2001, Munich.
6. Zweifel, H. *Plastics Additives Handbook*, 5th ed.; Hanser Publishers: Munich, 2001.