

„Labormethode zum Nachweis der chemischen Verträglichkeit von Behälterwerkstoffen aus Polyethylen gegenüber Pflanzenschutzformulierungen“

Martin Böhning¹⁾, Harald Oehler²⁾, Maximilian Thuy¹⁾, Ute Niebergall¹⁾, Ingo Alig²⁾, Niels Brauch²⁾

¹⁾Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung,

Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

²⁾Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF,
Bereich Kunststoffe, Schlossgartenstraße 6, 64289 Darmstadt

Einleitung

Versagen durch langsames Risswachstum ist eine typische Versagensart für Bauteile und Verpackungen aus Polyethylen (PE). In der Regel geht dieses Risswachstum von einer lokalen mechanischen Spannungskonzentration aus, die durch äußere Einwirkung, lokale Fehlstellen oder Kerben oder der Kombination aus beidem bedingt ist. Das Risswachstum kann durch Kontakt des Materials mit flüssigen Medien beschleunigt werden - man bezeichnet diesen Fall als *umgebungsbedingten Spannungsriss*. Daher ist für die Nutzung von Polyethylen für Verpackungen und Großpackmittel (IBC) zum Transport von flüssigen Gefahrstoffen ein Nachweis einer "ausreichenden chemischen Verträglichkeit" notwendig, die insbesondere auch diesen *Spannungsriss* umfasst. Der Nachweis erfolgt einerseits durch die umfangreiche und langwierige Bauartprüfung an Behältern, kann aber - z.B. für nur geringfügige Veränderungen des Polymerwerkstoffes - durch anerkannte Laborprüfmethoden ergänzt werden.

Im Bereich der Pflanzenschutzmittel wurde hierfür der sogenannte *Flaschentest* entwickelt, der in der BAM-Gefahrgutregel GGR 015 sowie inzwischen auch in der DIN 2002 spezifiziert ist. Im Gegensatz zu anderen etablierten Prüfverfahren, bei denen Prüfkörper allseitig mit dem flüssigen Medium in Kontakt gebracht werden, können hier auch Materialien mit mehrschichtigem Aufbau bzw. Oberflächenmodifizierung geprüft werden, da sie nur einseitig beaufschlagt werden. Für den *Flaschentest* wurden einerseits Testflaschen und eine Vorrichtung für deren definierte Verformung und andererseits spezielle Prüf Flüssigkeiten entwickelt, die als repräsentativ für die Schädigungswirkung typischer Pflanzenschutzmittel angesehen werden. Das Testkonzept ist jedoch bislang nur national in Deutschland etabliert, und das Forschungsprojekt soll Grundlagen und Ergebnisse liefern, die das Einbringen in die europäische und internationale Regelsetzung erleichtern.

Schwerpunkte

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurde das Prüfverfahren *Flaschentest* sowie die entsprechenden Prüfflüssigkeiten näher betrachtet und eingehend auch mit anderen, international etablierten Prüfverfahren für Spannungsriss an PE-HD untersucht und verglichen. Hierbei wurden besonders folgende Punkte berücksichtigt:

- Vergleich Flaschentest mit Stifteindruckprüfung und Full Notch Creep Test (FNCT)
- Untersuchung von bis zu fünf typischen PE-HD Behälterwerkstoffen
- Einsatz der Prüfflüssigkeiten PFL-FR 2323 und PFL-FR 2344 bei allen Prüfverfahren
- Vergleich der Schädigungswirkung der PFL mit der ihrer Einzelkomponenten
- Vergleich der Schädigungswirkung einer binären Mischung relevanter Einzelkomponenten (Konzentrationsvariation)
- Vergleich der Schädigungswirkung relevanter Teilgemische
- Untersuchung des Sorptionsverhaltens (Sättigungskonzentration, Diffusionsgeschwindigkeit) aller untersuchten Medien
- Spannungsvariation (FNCT) – Charakterisierung des Übergangs von Risswachstum/Spannungsriss zu duktiler Verformung
- Charakterisierung der Schädigungsmechanismen durch detaillierte mikroskopische Bruchflächenanalyse (Lichtmikroskopie, Laserscanning-Mikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie)
- Optische Erfassung von Risswachstum und Kerböffnung (FNCT)
- Quantitative Auswertung durch digitale Bildkorrelation (FNCT)

Nachfolgend sind einige Teilergebnisse beispielhaft dargestellt.

Prüfflüssigkeiten für Pflanzenschutzformulierungen

Sowohl für den Flaschentest als auch für die vergleichend betrachteten Prüfmethoden Stifteindruckprüfung und FNCT wurden die in der DIN 2002 spezifizierten Prüfflüssigkeiten (Abb. 1) eingesetzt, die hinsichtlich ihrer Schädigungswirkung repräsentativ für Pflanzenschutzformulierungen sind.

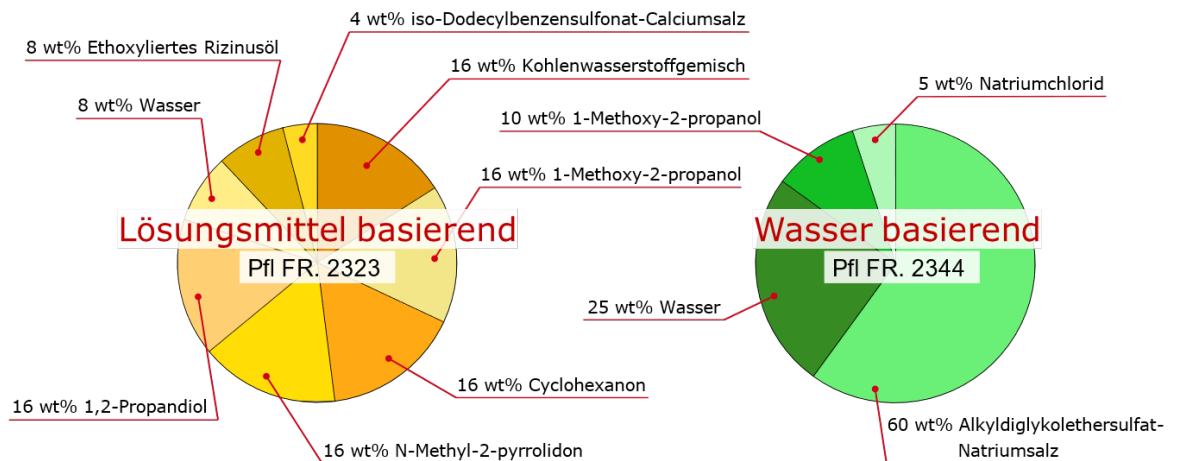


Abb. 1: Zusammensetzung der Prüfflüssigkeiten PFL-FR 2323 und PFL-FR 2344

Flaschentest

Die mit der entsprechenden Prüfflüssigkeit gefüllten Testflaschen werden in einer genormten Einspannvorrichtung (Abb. 2) verformt und unter definierten Bedingungen bei 40 °C gelagert, standardmäßig für 28 Tage.



Abb. 2: Quetscheinrichtung mit Testflaschen aus PE-HD

Nach der Lagerung werden Prüfkörper aus der Quetschzone präpariert und einer Schlagzugprüfung unterzogen. Die gemessene Schlagzugzähigkeit erlaubt Rückschlüsse auf den bei der Lagerung erreichten Schädigungsgrad.

Das Schadensbild in der Quetschzone wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) näher untersucht (Abb. 3), um Rissbildung und Rissfortschritt nachzuweisen.

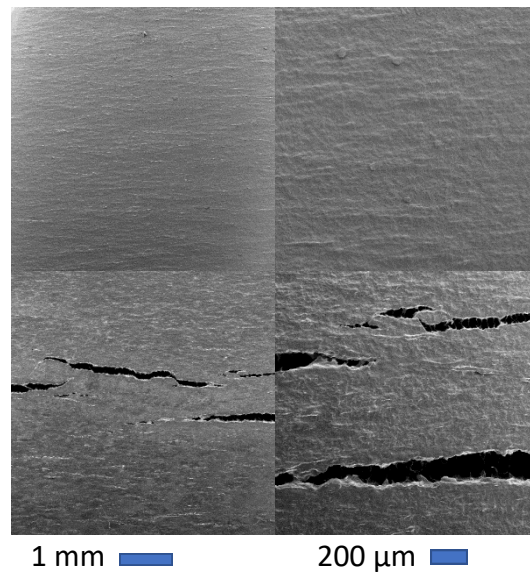


Abb. 3: Probenoberflächen im gequetschten Bereich nach der Lagerung bei 40 °C in PFL-FR2323 (oben) bzw. in PFL-FR2344 (unten), analysiert im REM.

Stifteindrückprüfung

Die Prüfkörper werden durch Einbringen eines Metaldorns mit 4 mm Durchmesser in eine Bohrung von 3 mm Durchmesser deformiert (Abb. 4) und so eine auf die Kerbung wirkende Spannung erzeugt. Mehrere Prüfkörper können auf einen Dorn aufgezogen und dann bei 40 °C gelagert werden.

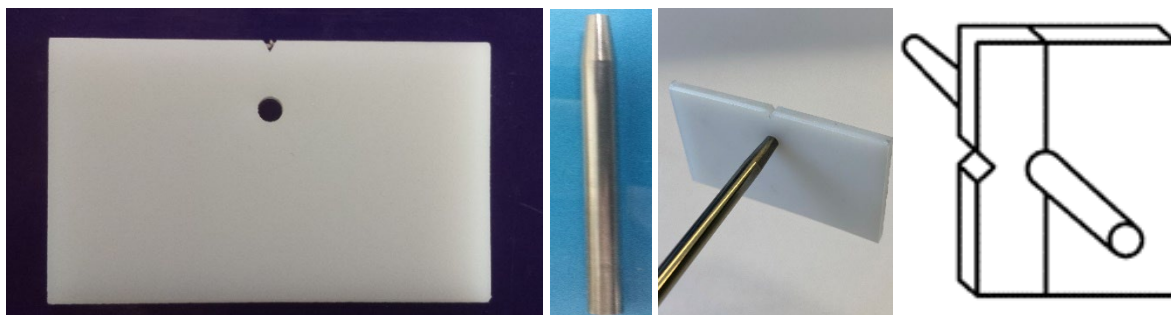


Abb. 4: Prüfkörper vor der Einlagerung für die s.g. Stifteindrückprüfung (links), Stahlstift (Mitte) und Prüfkörper beim Einbringen des Stiftes in die Bohrung im Prüfkörper (rechts)

Nach sequenzieller Entnahme der Prüfkörper wird der gekerbte Teil einer Zugprüfung unterzogen und die verbliebene Zugfestigkeit im Vergleich zu einer unbelasteten Probe ermittelt. Die Zeitdauer bis zum Erreichen von 50 % der Zugfestigkeit der unbelasteten Probe definiert den Kennwert zur Beurteilung der Spannungsrissbeständigkeit (Abb. 5).

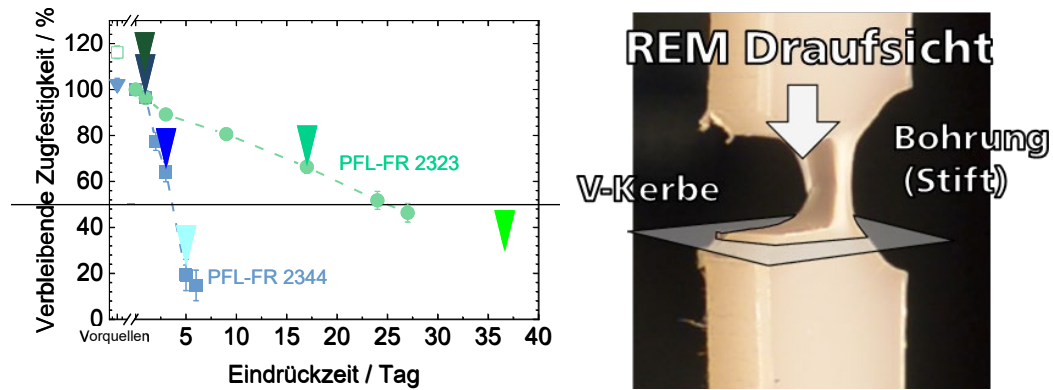


Abb. 5: Verbleibende Zugfestigkeiten nach Lagerung unter Spannung in den Prüfflüssigkeiten PFL-FR 2323 (grün) und PFL-FR 2344 (blau) (links). Im Foto eines Prüfkörpers während der Zugprüfung (rechts) ist die geometrische Lage Raster-Elektronenmikroskopischer Aufnahmen der Bruchfläche skizziert.

Zur Verifizierung des auftretenden Schädigungsmechanismus wurden die Bruchflächen mittels REM analysiert (Abb. 6).

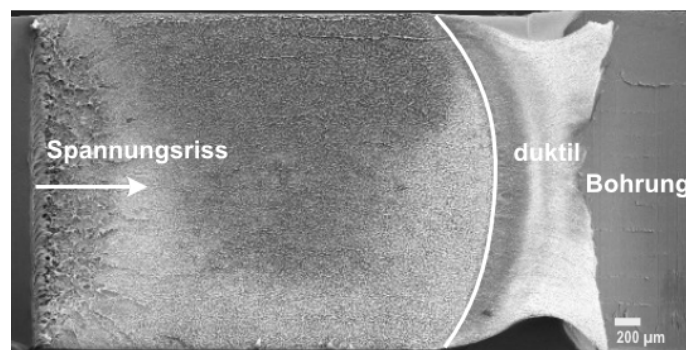


Abb. 6: REM-Aufnahme einer Bruchfläche nach der Stifteindrückprüfung

Ausgehend von der Kerbe (links) zeigt die Bruchfläche das charakteristische Muster für das Risswachstum durch Spannungsriß, entstanden durch die Vorschädigung während der Lagerung. Es folgt (Mitte) die Zone der duktilen Verformung durch den anschließenden Zugversuch. Rechts ist die Oberfläche der Bohrung für den Dorn zu sehen.

Full Notch Creep Test

Der Full Notch Creep Test (Abb. 7) stellt ein etabliertes Verfahren zur Prüfung gegenüber Spannungsriss dar. Ein allseitig gekerbter Prüfkörper wird zwischen zwei Klammern eingespannt, in das flüssige Prüfmedium eingebracht und mit einer konstanten Zugkraft belastet. Die Zeitdauer bei Lagerung unter definierten Bedingungen (hier. 40 °C) bis zum Bruch definiert den Kennwert zur Bewertung der Spannungsrissbeständigkeit.

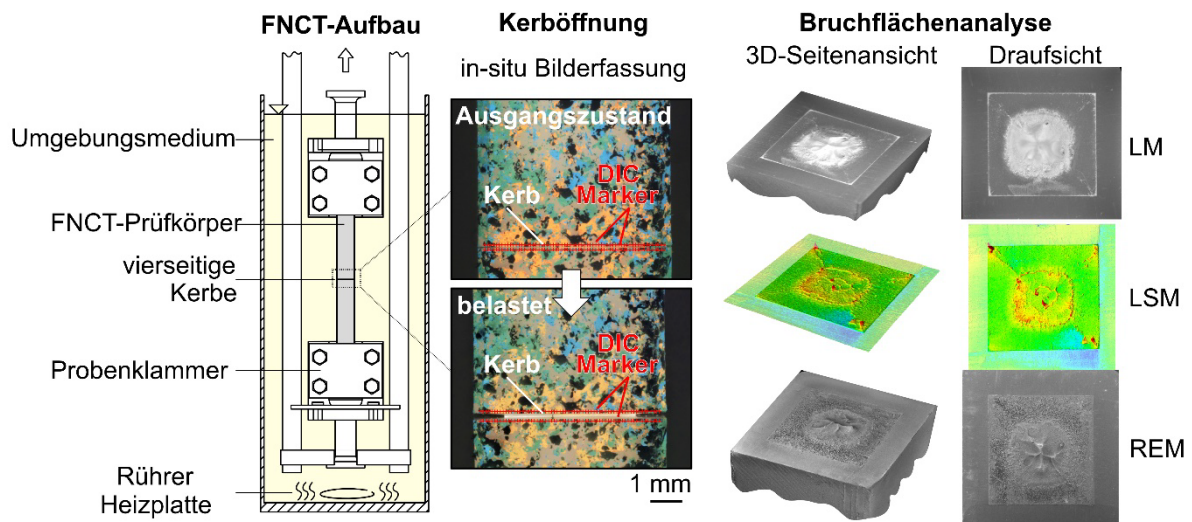


Abb. 7: Schematische Darstellung von Probenhalter/Medienbehälter (links); gekerbte FNCT-Probe mit Zufallsmuster für die digitale Bildkorrelation (Mitte); ex-post Bruchflächenanalyse – Lichtmikroskopie (LM), Laser-Scanning-Mikroskopie (LSM), Rasterelektronenmikroskopie (REM).

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurde die FNCT-Prüfung durch eine optische Erfassung per digitaler Bilderfassung ergänzt (Abb. 8).

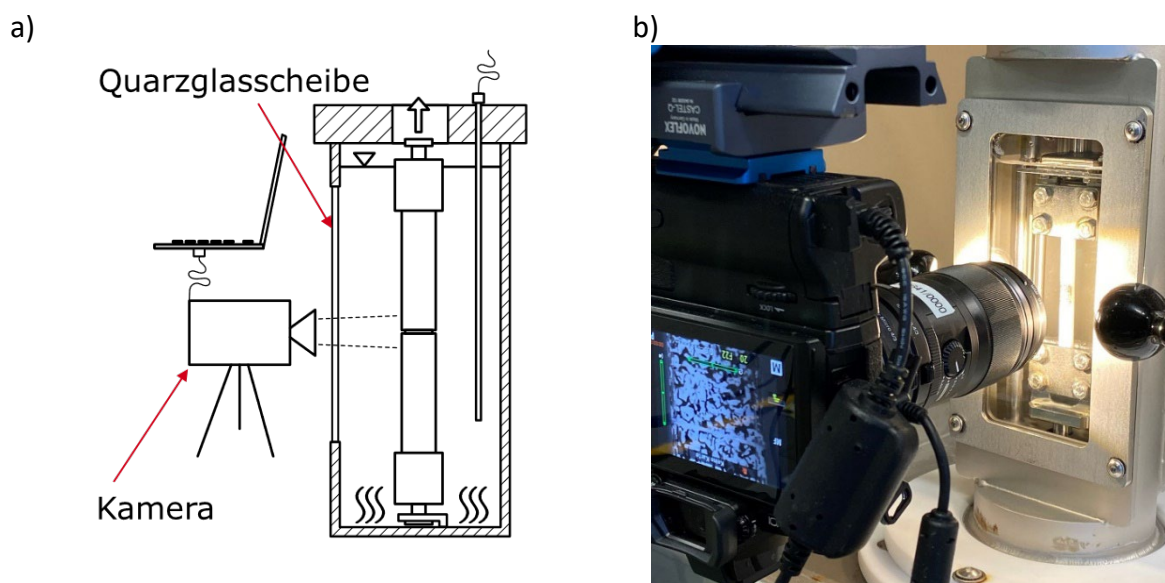


Abb. 8: a) Schema der optischen Erfassung der Kerb- bzw. Rissöffnung; b) Foto der Anordnung mit Digitalkamera und FNCT-Medienbehälter / Probenhalter

Dies erlaubt einerseits eine zeitaufgelöste Erfassung von Kerböffnung (crack opening displacement, COD) und Rissfortschritt, andererseits auch die quantitative Auswertung mittels digitaler Bildkorrelation eines zuvor auf den Prüfkörper aufgetragenen zufälligen Punktmusters. Die optische Erfassung der Kerböffnung verbessert außerdem die anschließende Analyse der Bruchfläche (Abb. 9) durch eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Zonen.

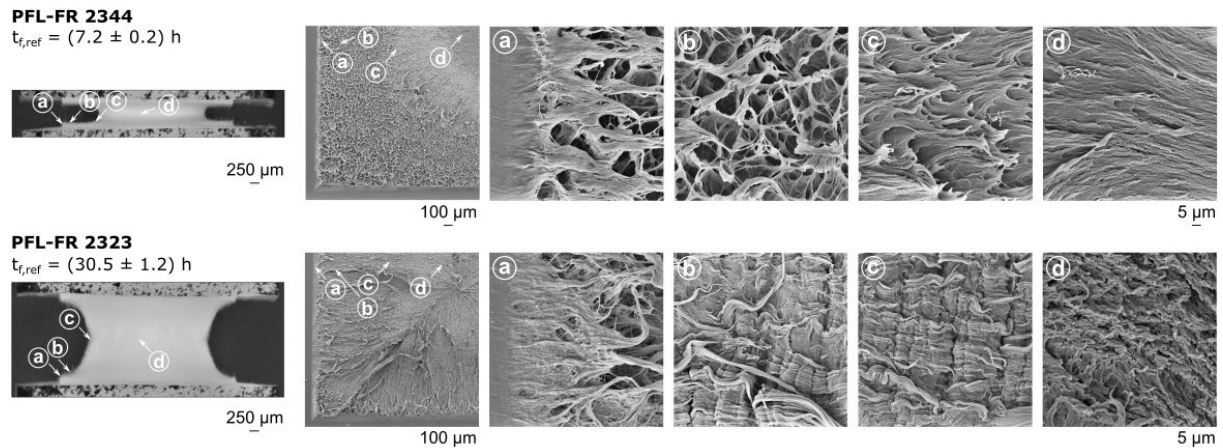


Abb. 9: Zuordnung der FNCT-Bruchflächenstrukturen (REM) zur Position der finalen Kerböffnung direkt vor dem Bruch (Seitenansicht, links). [4]

Vergleich der Prüfmethoden

Die generelle Eignung der *Prüfflüssigkeiten* PFL-FR 2344 und PFL-FR 2323 für Spannungsrisssprüfungen wurde bestätigt. Anhand des Vergleichs der drei eingesetzten Prüfmethoden (Abb. 10) wurden Vorteile und Grenzen ihrer methodenspezifischen Anwendbarkeit aufgezeigt.

Der *Full Notch Creep Test (FNCT)* bietet aufgrund der Kontrolle von Kerb und aufgetragener mechanischer Spannung zusammen mit der detaillierten Bruchflächenanalyse und der neu ergänzten optischen Erfassung der Kerböffnung die besten Voraussetzungen für eingehende wissenschaftliche Untersuchungen. Das neu realisierte optische in-situ Monitoring erweitert diese Möglichkeiten.

Demgegenüber erweist sich die *Stifteindrückprüfung* im Bereich der Pflanzenschutzmittel als äußerst praxistauglich, da die etablierten Prüfkörper und -bedingungen für PE-HD eindeutig Risswachstum, also Spannungsrisss hervorrufen und auch eine praxisrelevante Differenzierung erlauben. Gleichzeitig ist die Durchführung sehr effizient und ergibt hohe Reproduzierbarkeiten.

Der *Flaschentest* ist die einzige der betrachteten Prüfmethoden, die die notwendige einseitige Beaufschlagung der Behälterwandung mit dem flüssigen Prüfmedium ermöglicht, um oberflächenmodifizierte bzw. mehrschichtig aufgebaute Behälterwerkstoffe hinsichtlich ihres Spannungsrisssverhaltens zu prüfen. Dies ist insbesondere im Bereich von

Pflanzenschutzmitteln relevant, da die z.T. lösungsmittelhaltigen Formulierungen eine zusätzliche Permeationsbarriere erfordern. Auch hier wurde die generelle Eignung nachgewiesen, gleichzeitig wurden auch Ansätze für mögliche Verbesserungen identifiziert.

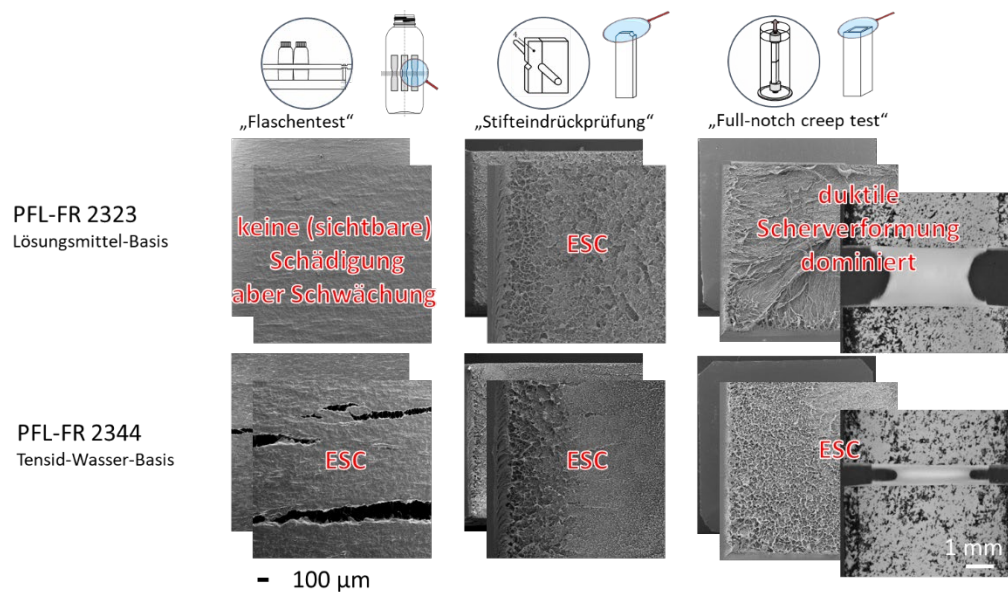


Abb. 10: Vergleich der im Projekt eingesetzten Prüfmethode für den Spannungsriss in Behältermaterialien aus PE-HD

Die Ergebnisse aus dem Forschungsprojekt wurden auch in einer Reihe wissenschaftlicher Veröffentlichungen publiziert.

Bislang sind erschienen bzw. akzeptiert:

[1] M. Thuy, U. Niebergall, H. Oehler, I. Alig, M. Böhning
Evaluation of the damaging effect of crop protection formulations on high density polyethylene using the Full Notch Creep Test
Polymer, 228 (2021) 123853.
DOI: 10.1016/j.polymer.2021.123853
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123853>

[2] M. Thuy, U. Niebergall, H. Oehler, I. Alig, M. Böhning
Damaging effect of admixtures used in crop protection products on high density polyethylene packaging material
Polym. Test., 114 (2022).
DOI: 10.1016/j.polymertesting.2022.107672 [OPEN ACCESS]
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107672>

[3] M. Thuy, M. Pedragosa-Rincon, U. Niebergall, H. Oehler, I. Alig, M. Böhning
Environmental Stress Cracking of High-Density Polyethylene Applying Linear Elastic Fracture Mechanics
Polymers (Basel), 14 (2022).
DOI: 10.3390/polym14122415 [OPEN ACCESS]
<https://doi.org/10.3390/polym14122415>

[4] M. Thuy, N. Brauch, U. Niebergall, I. Alig, H. Oehler, M. Böhning
Environmental stress cracking of PE-HD induced by liquid test media representing crop protection formulations in: ASTM STP1643 on Symposium on Advances in Accelerated Testing and Predictive Methods in Creep, Fatigue, and Environmental Cracking (akzeptiert, im Druck)

Nutzen für kleine und mittelständische Unternehmen

Die wirtschaftliche und gesellschaftliche Bedeutung der erzielten Forschungsergebnisse ergibt sich aus dem umfangreichen Einsatz von Kunststoffbehältern für Pflanzenschutzformulierungen durch KMU in Land- und Forstwirtschaft und deren Sicherheitsrelevanz beim Transport, d.h. der Vermeidung von Schadensfällen mit erheblichem Gefährdungspotential für Mensch und Umwelt.

Die Erkenntnisse helfen KMU, die Aussagekraft der Ergebnisse der Flaschentestprüfung besser einzuschätzen und zu belegen. Der Vergleich mit alternativen, ebenfalls etablierten Prüfmethoden zum Spannungsriss in PE-HD sowie die systematische Untersuchung relevanter Prüfmedien erleichtert die gezielte Auswahl eines jeweils geeigneten Prüf Szenarios für verschiedene Anwendungsfelder. Dies ist vor allem auch für zukünftig notwendige Nachweise im Zusammenhang mit der zunehmend geforderten Verwendung recycelter Werkstoffe von großer Aktualität und Relevanz.

Danksagung

Das IGF-Vorhaben (20673 N) der Forschungsvereinigung: *Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V. (FGK)* wurde über die *Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF)* im Rahmen des Programms zur Förderung der *industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)* vom *Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK)* aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



Für diese Förderung sei gedankt.

Ebenso gilt der Dank der Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V.



Weiterhin danken wir den im projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Unternehmen für ihre fachliche Unterstützung.

URL: <https://www.bam.de/labepop>