

Ermittlung des Einflusses der alkalischen Hydrolyse
auf
die Langzeitbeständigkeit
von
hochfesten Polyester(PET)-Garnen für Geotextilien

Zusammenfassung des Vorhabens

An fünf repräsentativen PET-Faserprodukten, darunter ein Geogrid, drei Hochfestgarne und ein Filamentvliesstoff, wurde das Verhalten bei innerer und äußerer(alkalischer) Hydrolyse untersucht. Bekanntlich findet bei Anwesenheit von Feuchte stets die innere Hydrolyse statt, während die äußere Hydrolyse von speziellen Voraussetzungen abhängt. Wenn die alkalische Hydrolyse studiert werden soll, ist daher stets die Überlagerung beider Hydrolysearten zu berücksichtigen.

Es war daher erforderlich, zunächst die innere Hydrolyse zu untersuchen, um die gewonnenen Kenntnisse zum Separieren der Auswirkungen der äußeren alkalischen Hydrolyse anwenden zu können.

Während die Festigkeitseigenschaften die Veränderungen durch die beiden Hydrolysearten gemeinsam erfassen, diente die Ermittlung der Carboxylendgruppen (CEG) als spezielles Instrument zur Kennzeichnung der inneren Hydrolyse.

Zunächst wurde das Verhalten der PET-Materialien in verdünnten nahezu neutralen ($[\text{OH}^-] < 10^{-5} \text{M}$) Salz- und Säure($< 10^{-2} \text{M}$)-Lösungen untersucht. Es zeigte sich, daß das Verhalten dem in reinem Wasser gleicht, also als innere Hydrolyse zu bezeichnen ist. Bei den untersuchten Säuren handelte es sich um Essigsäure, p-Hydroxybenzoesäure und Schwefelsäure. Die erste Säuren kann als Metabolit von Mikroorganismen, die zweite als Spaltprodukt von Huminsäuren, die dritte als oxidatives Korrosionsprodukt von Sulfiden in der Natur, wenn auch meist in deutlich niedrigerer Konzentration vorkommen. Die innere Hydrolyse wird ganz offensichtlich durch die Zusammensetzung der verdünnten Medien wenig beeinflusst. Dies gilt vermutlich immer dann, wenn diese Substanzen nicht nennenswert in die Fasern eindringen. Der kinetische Ablauf dieses Vorgangs wurde durch Arrheniusdiagramme, aus denen die scheinbare Aktivierungsenergie E_A und das zeitliche Verhalten der Materialien bei verschiedenen Temperaturen entnommen werden kann, charakterisiert.

Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie bei innerer Hydrolyse in Wasser sind für jeden zu charakterisierenden Werkstoff Untersuchungen bei mindestens 3 Temperaturen erforderlich. Vorzugsweise sollte dies mindestens bei etwa 90°C, 70°C und 60°C geschehen. Die Aktivierungsenergie ermöglicht die abschätzende Umrechnung des zeitlichen Ablaufs(z.B. Lebensdauer) von einer Temperatur auf andere. Wegen der exponentiellen Abhängigkeit der Lebensdauer von E_A muß diese möglichst genau vorliegen. Bei den untersuchten Materialien lag sie im Bereich von 96 bis 112 kJ/mol.

Weitere Probleme bei der Abschätzung der Lebensdauer ergeben sich durch folgenden Situationen: Der praktisch interessierende Einsatztemperaturbereich von GEO-Werkstoffen liegt in der Regel bei Temperaturen $< 50 \text{ }^\circ\text{C}$, also noch deutlich unterhalb der Glasübergangstemperatur von PET im nassen Zustand von etwa 60 °C. Dieser Temperaturbereich ist jedoch, wegen des dann sehr langsamen Reaktionsablaufs bei innerer Hydrolyse, schwer experimentell zugänglich. Nach wie vor werden daher Extrapolationen über die Glastemperatur hinweg erforderlich sein, die Unsicherheiten ergeben. Diese Situation muß durch einen Teilsicherheitsbeiwert abgedeckt werden.

Eine zusätzliche Komplikation entsteht durch die Neigung der PET-Materialien, unter den feuchten Umgebungsbedingungen, besonders oberhalb von G_T , nachzukristallisieren. Unterhalb von G_T ist mit Vorgängen der physikalischen Alterung zu rechnen. Beide Vorgänge haben Einfluß auf das Kraft-Dehnungs(K-D)-Verhalten, da sie zu einem spröderen Verhalten (steilerer K-D-Linie) führen. Diesen Vorgängen könnten molekulare Relaxationsvorgänge, die in entgegengesetzter Richtung (flachere K-D-Linie) wirken, überlagert sein. Auch für diese etwas unübersichtlichen Vorgänge sollte ein Teilsicherheitsbeiwert angesetzt werden, da sie die Auswertung beeinflussen.

Ein allgemeiner Zusammenhang zwischen dem CEG-Gehalt und der Beständigkeit gegen innere Hydrolyse konnte für die untersuchten Materialien nicht angegeben werden. Für jedes PET-Material nimmt der CEG-Gehalt bei innerer Hydrolyse mit guter Näherung mit einer Exponentialfunktion zu, so daß der CEG-Gehalt sich gut zur Verfolgung des zeitlichen Ablaufs der inneren Hydrolyse eignet. Der CEG-Gehalt allein reicht nicht aus, die Beständigkeit gegen innere Hydrolyse zu charakterisieren. Eine eingehende Studie des Einflusses des Molekulargewichts und der Morphologie war im Rahmen des Vorhabens nicht möglich.

Ein Einfluß der alkalischen Hydrolyse auf die innere Hydrolyse konnte unter den hier interessierenden Bedingungen nicht beobachtet werden. Es wird daher von einer Unabhängigkeit beider Prozesse ausgegangen. Die (alkalische) äußere Hydrolyse reagiert im Gegensatz zur inneren Hydrolyse dagegen sehr sensibel auf Änderungen des Ionenmilieus. Dabei konnte festgestellt werden, daß eine recht selektive Beschleunigung der äußeren Hydrolyse durch Calciumionen im Vergleich zu anderen Kationen wie Na^+ , K^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} oder Ba^{2+} stattfindet. Als konservatives Referenzsystem für die Untersuchung der äußeren Hydrolyse wird daher als Modellmedium Gips suspension vorgestellt. Gips ist weit verbreitet und hat eine wenig von der Temperatur abhängende Löslichkeit. In diesem System wurde die Abhängigkeit der äußeren Hydrolyse von der aktuellen Hydroxylionen $[\text{OH}^-]$ -Konzentration untersucht. Die Geschwindigkeitskonstante der äußeren Hydrolyse kann mit guter Näherung als proportional zur $[\text{OH}^-]$ -Konzentration angesetzt werden. Die Geschwindigkeitskonstante ist für jedes PET-Material gesondert zu bestimmen. Hochverstreckte kompakte Materialien zeichnen sich durch eine geringere Alkaliempfindlichkeit aus als weniger hoch orientierte. Exemplarisch wurde auch die Aktivierungsenergie der alkalischen Hydrolyse bestimmt. Auch dieser Wert muß für jeden zu charakterisierenden PET Werkstoff ermittelt werden, da hier die Morphologie der Faser und deren Abmessungen mit eingeht.

Die Aktivierungsenergie der alkalischen Hydrolyse ist deutlich kleiner (sie lag im Bereich von 46- 80 kJ/Mol) als die der inneren Hydrolyse. Dieses bedingt, daß unter sonst gleichen Bedingungen im Vergleich zur inneren Hydrolyse eine deutlich geringere Zeitraffung stattfindet. Es erleichtert jedoch die Untersuchungen, daß eine Erhöhung der $[\text{OH}^-]$ -Konzentration gegenüber den natürlich vorkommenden Verhältnissen zusätzlich zur Zeitraffung zur Verfügung steht. Aus diesem Grunde ist hier die Glasübergangstemperatur kein Problem. Oberhalb der Glastemperatur sind wieder gewisse stabilisierende Einflüsse der Kristallisation auf das Hydrolyseverhalten zu vermuten. Unterhalb der Glastemperatur ist mit einem gewissen Einfluß der physikalischen Alterung in dem gleichen Sinne zu rechnen. Hier müßten ähnlich wie bei der inneren Hydrolyse Teilsicherheitsbeiwerte bemessen werden.

Die Einflüsse von physikalischer Alterung und Kristallisation konnten im Rahmen dieses Vorhabens nicht als Parameter quantitativ berücksichtigt werden. Diese Effekte müßten gesondert untersucht werden.

Abschließend werden die morphologischen Ausprägungen besonders der Anfangsstadien der äußeren Hydrolyse durch rasterelektronische (REM) Aufnahmen verdeutlicht. Die entstehenden Kerben sind sicher für bewehrte Strukturen gefährlich. Da die extrapolierte Lebensdauer für nicht unter Spannung stehende Materialien bereits bei 20°C und pH 10 bereits deutlich geringer ist als für die innere Hydrolyse wird die Anwendung von PET-Materialien für langfristige Bewehrungszwecke nur für Böden mit $[\text{OH}^-]$ kleiner als 10^{-5} empfohlen. Unter solchen Bedingungen sind jedenfalls für nicht unter Spannung stehende Materialien keine Probleme zu erwarten, da bisher bei der inneren Hydrolyse keine Hinweise auf eine Spannungsempfindlichkeit vorliegen. Höhere Spannungen wurden hier jedoch nicht untersucht.

Damit stehen jedoch für eine erste Abschätzung des worst case Verhaltens von PET-Geowerkstoffen bei alkalischer Hydrolyse die erforderlichen wichtigsten Instrumente modellmäßig zur Verfügung. Die Lebensdauererwartungen von PET-Materialien können somit für innere und äußere Hydrolyse abgeschätzt werden, eine Durchführung von Meßreihen zur Ermittlung der charakteristischen Parameter läßt sich jedoch nicht vermeiden.