

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

**T 2874**

T 2874

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

Die Originalmanuskripte wurden reprotechnisch, jedoch nicht inhaltlich überarbeitet. Die Druckqualität hängt von der reprotechnischen Eignung des Originalmanuskriptes ab, das uns vom Autor bzw. von der Forschungsstelle zur Verfügung gestellt wurde.

Im Originalmanuskript enthaltene Farbvorlagen, wie z.B. Farbfotos, können nur in Grautönen wiedergegeben werden. Liegen dem Fraunhofer IRB Verlag die Originalabbildungen vor, können gegen Berechnung Farbkopien angefertigt werden. Richten Sie Ihre Anfrage bitte an die untenstehende Adresse.

© by Fraunhofer IRB Verlag

1999, ISBN 3-8167-5444-9

Vervielfältigung, auch auszugsweise,  
nur mit ausdrücklicher Zustimmung des Verlages.

**Fraunhofer IRB Verlag**

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau

Postfach 80 04 69

70504 Stuttgart

Nobelstraße 12

70569 Stuttgart

Telefon (07 11) 9 70 - 25 00

Telefax (07 11) 9 70 - 25 08

e-mail [irb@irb.fhg.de](mailto:irb@irb.fhg.de)

URL <http://www.irb.fhg.de>

**Bundesanstalt für Materialforschung  
und -prüfung (BAM)**

Projektgruppe VI.1901  
„Untersuchungen zur  
chemischen Beständigkeit  
von Polymerwerkstoffen“



1999-04-23

## **Abschlußbericht**

zum Forschungsvorhaben des Deutschen Institutes für Bautechnik(DIBT)  
Az: IV 1-5-666/92 Nr. 11.40

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

Hartmut F. Schröder

## Zusammenfassung (= Kurzbericht = Kurzfassung) 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 in die Festigkeitseigenschaften die Veränderungen durch die beiden Hydrolysevorgänge gemeinsam eingehen, diente die Ermittlung der Carboxylendgruppen (CEG) als selektives 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. Die innere Hydrolyse wird ganz offensichtlich durch die Zusammensetzung dieser 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 die andere. Wegen der exponentiellen Abhängigkeit der Lebensdauer von  $E_A$  muß diese möglichst genau vorliegen. Eine Ungenauigkeit von  $E_A$  um  $R \cdot T$  bewirkt bekanntlich nach dem Ansatz von Arrhenius eine Verkürzung der Lebensdauer nahezu um den Faktor 3.

Weitere Probleme bei der Abschätzung der Lebensdauer ergeben sich durch folgende Situationen: Der praktisch interessierende Einsatztemperaturbereich von GEO-Werkstoffen liegt in der Regel bei Temperaturen  $< 50^\circ\text{C}$ , also noch deutlich unterhalb der Glasübergangstemperatur von PET im nassen Zustand von etwa  $60^\circ\text{C}$ . 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.

Ein allgemeiner Zusammenhang zwischen dem Carboxylendgruppen-Gehalt (CEG) 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. 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 im Vergleich zu anderen im Bodenwasser vorhandenen Kationen deutlich größere und recht selektive Beschleunigung der äußeren Hydrolyse durch Calciumionen stattfindet. Als konservatives Referenzsystem für die Untersuchung der äußeren Hydrolyse wird daher als Modellmedium: Gipssuspension vorgestellt. In diesem System wurde die Abhängigkeit der äußeren Hydrolyse von der aktuellen  $\text{OH}^-$ -Konzentration ( $[\text{OH}^-]$ ) untersucht. Die Geschwindigkeit der äußeren Hydrolyse kann mit guter Näherung als proportional zur

OH-Konzentration angesetzt werden. Die Proportionalitätskonstante 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 müßte für jeden zu charakterisierenden PET Werkstoff zur Verfügung gestellt werden.

Die Aktivierungsenergie der alkalischen Hydrolyse wurde je nach Werkstoff im Bereich von 46-80 kJ/Mol gefunden. Sie ist damit deutlich kleiner als die der inneren Hydrolyse, die meist bei 96 bis 112 kJ/Mol lag. 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 [OH<sup>-</sup>]-Konzentration gegenüber den natürlich vorkommenden Verhältnissen zusätzlich zur Zeitraffung zur Verfügung steht, so daß die Untersuchungen auch unterhalb der Glastemperatur durchgeführt werden könnten. Aus diesem Grunde ist hier die Glasübergangstemperatur kein so schwerwiegendes Problem. Oberhalb der Glastemperatur sind wieder gewisse nichtkonservative 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. Insbesondere nach sechsjähriger Einwirkung einer Calcit- oder Dolomitsuspension bei 60 °C sind deutliche Oberflächenschäden zu sehen.

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 verschiedener marktüblicher Materialien wurden für die innere und äußere Hydrolyse für einige Situationen abgeschätzt.

Die Lebenserwartungen bei einer Umgebungstemperatur von 20 °C von nicht durch Bewitterung vorbeanspruchten hochwertigen PET-Materialien bis zu einer Minderung der Festigkeit um 10 % - bei Beanspruchung durch innere Hydrolyse - liegen danach in der Regel deutlich oberhalb von 100 Jahren. Die Lebenserwartung nimmt jedoch mit steigender Temperatur rasch ab. Diese Lebensdauer wird durch alkalische Hydrolyse wenig verändert, solange die Hydroxylionenkonzentration unterhalb von 10<sup>-5</sup>M, das entspricht einem pH < 9, bleibt.

Natürlich müssen bei der Festsetzung von Teilsicherheitsbeiwerten die Grenzen der hier vorgenommenen Extrapolationen, die Ungenauigkeiten der Messungen und natürlich der untersuchten Modellsysteme beachtet werden.

## Inhaltsübersicht:

### Zusammenfassung

### Liste der Abkürzungen

1. **Aufgabenstellung**
2. **Einleitung**
3. **Materialien und Untersuchungsmethoden**
  - 3.1 Versuchsmaterialien
  - 3.2 Verwendete Chemikalien
  - 3.3 pH-Messung
  - 3.4 Temperaturmessung
  - 3.5 Herstellung von Garnprobekörpern
  - 3.6 Versuchseinrichtungen für die Immersions-Lagerungen
  - 3.7 Mechanisch –technologische Untersuchungen
    - 3.7.1 Zugversuche
      - 3.7.1.1 Zugversuche mit Garnen
      - 3.7.1.2 Zugversuche mit Strängen des gewebten Geogitters
      - 3.7.1.3 Zugversuche mit Vliesstoffen
    - 3.7.2 Bestimmung der Feinheit von Garnen
    - 3.7.3 Prüfung der Dichte von Garnen
    - 3.7.4 Mittlerer Faserdurchmesser
  - 3.8 Versuchsmethoden für chemische Untersuchungen
    - 3.8.1 Bestimmung des Molekulargewichts
    - 3.8.2 Bestimmung der Carboxylendgruppen
    - 3.8.3 Bestimmung des Diethylenglykolgehaltes
  - 3.9 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen
4. **Ergebnisse**
  - 4.1 Ergebnisse der Faserdurchmesserbestimmung
  - 4.2 Ergebnisse zum Molekulargewicht
  - 4.3 Ergebnisse zum Diethylenglykol(DEG)-Gehalt
  - 4.4. Ergebnisse zur inneren Hydrolyse
    - 4.4.1 Orientierende Untersuchung saurer Medien
    - 4.4.2 Orientierende Untersuchung neutraler oder schwach alkalischer Medien
    - 4.4.3 Einfluß der Temperatur auf die innere Hydrolyse
      - 4.4.3.1 Untersuchungen an Garn Y1.3
      - 4.4.3.2 Untersuchungen an Garn Y2
      - 4.4.3.3 Untersuchungen an Garn Y3
      - 4.4.3.4 Untersuchungen an Geogitter GR1
        - 4.4.3.1 Untersuchungen am Vliesstoff NW1
- 5 **Ergebnisse zur alkalischen äußeren Hydrolyse**
  - 5.1 Einfluß des Ionenmilieus auf die alkalische Hydrolyse
  - 5.2 Einfluß der Hydroxylionen-Konzentration
  - 5.3 Einfluß der Temperatur auf die alkalische Hydrolyse
- 6 **Ergebnisse rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen**
- 7 **Literaturangaben**

## Liste der Abkürzungen

BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung
PA	Polyamid
PE	Polyethylen
PE-HD	Polyethylen hoher Dichte
PET	Polyethylenterephthalat
PP	Polypropylen
AA	Essigsäure
PHBA	p-Hydroxybenzoesäure
dtex	Dezitetex in 0,1 g/km, Einheit der längenbezogenen Masse (Feinheit) von Garnen (vgl. z.B. DIN 60 900 Teil 2)
f	Gibt bei der Garnbezeichnung von Multifilgarnen die Anzahl der Filamente des Garns an (z.B. f 200 heißt: das Garn besteht aus 200 Filamenten).
Z oder S	Gibt bei Garnbezeichnungen die Art der Drehung des Garns an. Die Anzahl der Drehungen pro m wird nachgestellt. (Z 60 heißt: Garn mit Z-Drehung und zwar mit 60 Drehungen/m)
DEG	Gehalt an Diethylenglykol
CEG	Carboxylendgruppengehalt
HZK	Höchstzugkraft
$[H^+]$	Die eckigen Klammern symbolisieren die Konzentration, hier also die an Protonen ( $H^+$ ) und deren Assoziaten mit Wasser.
$[OH^-]$	Konzentration an Hydroxylionen ( $OH^-$ )
pH	negativer dekadischer Logarithmus der $[H^+]$ , dies ist analog auf andere Stoffe zu übertragen, bei diesen ist es aber üblich die Ladung mit anzugeben z.B. $pCa^{2+}$
M	Bei Konzentrationsangaben: Molarität, d.h. die Anzahl von Molen des betreffenden Stoffes, die in einem Liter enthalten ist.
Ä	Die Mengenangabe Äquivalent (Ä oder equ oder auch Val) verwendet man anstelle von Mol, wenn die Stoffmenge bei einer bestimmten Reaktion gemeint ist. Hier ist die Menge an Carboxylendgruppen gemeint, die einem Mol Protonen gleichwertig ist bei der Neutralisationsreaktion mit z.B. Natronlauge. (Hier ist 1Ä also gleich 1 Mol der Carboxylendgruppen.)
RT	Produkt aus der sog. Gaskonstante R ( $8,314 JK^{-1}M^{-1}$ ) und der absoluten Temperatur $T [K] = \text{Temperatur } [^\circ C] + 273,15$
(g/g)	Zusatzangabe bei Konzentrationsangaben in %, die massebezogen sind.
$T_G$	Glasübergangstemperatur(auch Glasumwandlungstemperatur), Temperatur bei Polymeren, bei der längere Kettensegmente hinsichtlich der Brownschen Molekularbewegung einfrieren bzw. auftauen.

## 1. Aufgabenstellung

Geotextilien werden verstärkt zur Bewehrung von Böden eingesetzt. Als Beispiele seien Straßen und Bahndämme vor allem aber steile Böschungen genannt. Geotextilien auf Basis von Polyester(PET)-fasern werden für diese Zwecke vielfach verwendet. Im Vergleich zu den Geotextilien aus Polyolefinen wie Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE) sind insbesondere das Kriechverhalten und der Zugmodul sehr günstig. In dieser statischen Bewehrungsfunktion sind jedoch Sicherheitsüberlegungen von großer Bedeutung, da die Lebensdauer der Materialien kompatibel mit der Funktionsdauer der Bauwerke sein muß.

Während die Lebensdauer von Geotextilien auf Basis von Polyolefinen durch die physikalisch-chemischen Randbedingungen der Oxidation und die Wirkung kontaktierender eluierender Medien auf deren Oxidationsstabilisatorsysteme bestimmt wird, sind bei Geotextilien auf Basis von Polyestern hydrolytische Vorgänge am *Polymer* selbst maßgeblich. Ein Überblick wird hier z.B. in [01] gegeben.

Entsprechend der Funktion entsteht beim Einbau ein enger Verbund von Geotextil und Erdstoff. Die Ionenzusammensetzung des Bodenwassers wird stark von den kontaktierenden Mineralpartikeln beeinflusst. Die stationäre Konzentration des Gelösten wird von den involvierten Transportvorgängen, eventuellen chemischen Reaktionen, den Strömungsverhältnissen, den physikalischen Randbedingungen sowie der kontaktierenden Gasphase mitbestimmt.

Da Polyestergeotextilien in der Regel aus Multifilament-Garnen bestehen, deren Einzelfilamente Durchmesser im Bereich von 20µm besitzen, steht für die Wechselwirkung mit dem Bodenwasser eine große Austauschfläche zur Verfügung. Da bekanntlich die alkalische Hydrolyse eine Oberflächenreaktion ist, die bei geeigneten Bedingungen sehr rasch ablaufen kann, ist das Langzeitverhalten der Fasern in alkalischen Böden von besonderem Interesse.

Es wurde entsprechend der Themenstellung vermutet, daß alkalisch reagierende Mineralien durch Auslösen der alkalischen Hydrolyse im benetzten Bereich von PET-Fasern die Funktionsdauer von PET-Geotextilien entscheidend bestimmen.- Über diese Frage besteht jedoch bei Anwendern, Bauaufsicht und maßgeblichen Herstellern keine Einigkeit, so daß hier grundlegende Untersuchungen erforderlich sind.

Diese alkalische Hydrolyse wird jedoch stets von der inneren Hydrolyse begleitet.

Die innere Hydrolyse findet stets bei Gegenwart von Wasser oder schon Wasserdampf statt. Wasser löst sich, egal ob flüssig oder dampfförmig, in gewissem, z.B. von der Umgebungstemperatur und dem -Druck abhängigen, Umfang, in den nichtkristallinen Bereichen der PET-Fasern. Bei den hier interessierenden Temperaturen diffundiert es im Vergleich zur Geschwindigkeit der inneren Hydrolyse schnell genug, so daß die innere Hydrolyse praktisch überall, besonders natürlich in den amorphen Bereichen des Faserquerschnitts stattfindet. Damit unterscheidet sich diese Reaktion charakteristisch von der alkalischen Hydrolyse, die nur an benetzten Faseroberflächen ablaufen kann.

Da die für die innere Hydrolyse erforderlichen Feuchte-Bedingungen im Boden stets vorliegen, muß deren Wirkung stets berücksichtigt werden.

Dieser Vorgang der inneren Hydrolyse führt zu einer Zerstörung der hochmolekularen Strukturen und damit zu einer fortschreitenden Schwächung der PET-Fasern.

Auch hier besteht keine Einigkeit der interessierten Kreise, welche Rolle die Hydrolyse unter den Randbedingungen im Boden spielt. Es wird durchaus von einigen Anwendern und Herstellern ernsthaft vermutet, daß bei Temperaturen unterhalb der Glastemperatur auch diese Hydrolyseart zu vernachlässigen sei. Auch hier sind daher u.U. klärende Versuche erforderlich.

Es soll ein Versuchs- und Auswertungsmodell entwickelt werden, das die Ermittlung der Langzeitbeständigkeit der hochfesten Polyester-Multifilamentgarne gegenüber der alkalischen Hydrolyse erlaubt. Da gleichzeitig auch die innere Hydrolyse vielfach mit vergleichbarer Geschwindigkeit abläuft, mußte diese in dem Modell mit berücksichtigt werden.



Dazu sollen zunächst die untersuchten Garne chemisch und physikalisch in Hinblick auf ihre Beständigkeitseigenschaften charakterisiert werden.

Ferner sollen Versuchsbedingungen angegeben werden, bei denen die Hydrolyse zeitraffend so simuliert werden kann, daß eine Abschätzung der Lebensdauer bei üblichen Bodentemperaturen möglich wird. Dieses Verfahren soll modellmäßig auch auf andere Bodensysteme anwendbar sein.

Zu diesem Zweck sollen wesentliche Versuchsparameter des Bodenwassers, die die Hydrolyse-Reaktionen beeinflussen ermittelt werden.

In diesem Vorhaben werden die Verhältnisse im Boden für die PET-Hydrolyse überwiegend in wässrigen Lösungen unter erzwungener Konvektion studiert. Dies entspricht einer konservativen Versuchsdurchführung, da im normalen Erd- und Grundbau nicht mit ständiger Benetzung der Fasern und konvektivem Transport gerechnet werden kann. Hinsichtlich der Feuchte- und der Stofftransportbedingungen werden also extreme Bedingungen herangezogen. Bei dem Studium der alkalischen Hydrolyse wird als konservative Komponente eine Modelllösung mit hoher Calciumkonzentration eingesetzt.

Andererseits wird bei diesen Untersuchungen in wässriger Phase auch höchstens nur mit sättigenden Konzentrationen gearbeitet. Bei Zugrundelegen von zeitweise nichtsättigenden Feuchtebedingungen könnten im Prinzip auch zeitweise übersättigte Lösungen an den Faser-oberflächen entstehen. Für diese Situation sind aber keine zuverlässigen Daten bekannt. Sie dürften auch kaum den wesentlichen natürlichen Regelfall darstellen.

Im Prinzip sollte es aber möglich sein, auch diese Bedingungen auf dem hier vorgeschlagenen Weg zu erfassen, sofern nur gesicherte Daten vorliegen.

Gleiches gilt für die pH-Verhältnisse in der Nähe von Fasern unter realen Bodenbedingungen.

## 2. Einleitung

Geotextilien aus hochorientierten Polyethylterephthalat(PET)-fasern werden wegen ihrer hervorragenden mechanischen Kurz- und Langzeiteigenschaften bevorzugt zur Bodenbewehrung eingesetzt. Diese Funktion muß häufig langfristig für die Sicherheit des Bauwerks gewährleistet sein. Eine Reparatur oder ein Austausch ist vielfach ohne Zerstörung des Bauwerks nicht möglich.

Die chemische Oxidationsbeständigkeit heutiger technischer PET-Produkte ist derjenigen von vergleichbaren Geotextilien aus stabilisierten Polyolefin-Werkstoffen wie PP oder PE-HD meist überlegen. Die ungeklärte Hydrolyseempfindlichkeit von Polyesterprodukten führt jedoch immer wieder zu Unsicherheiten über die tatsächliche Langzeit-Beständigkeit dieser Werkstoffe. Im Unterschied zu den Beständigkeitseigenschaften der Polyolefine, bei denen die Beständigkeitseigenschaften der Produkte sehr individuell zu sehen sind, da sie stark durch das jeweils individuelle Stabilisatorsystem geprägt werden, sind die Hydrolyseeigenschaften von PET-Werkstoffen als inhärente Eigenschaft der Polymere anzusehen. Natürlich ist die Ausprägung im Einzelfall auch hier individuell unterschiedlich, da Polymerdaten (z.B. Molekulargewicht und dessen Verteilung, Endgruppengehalte) die Orientierung der amorphen und kristallinen Bereiche und deren Morphologie sowie sonstige Werkstoffkomponenten Auswirkungen haben können. Eine allgemeine Darstellung dieser Zusammenhänge findet man in [01].

Ein wesentliches Merkmal einer hohen Oxidationsstabilität ist ein unter 1,5% liegender Diethylenglykolgehalt des PET-Materials. [02]

Hinsichtlich der Hydrolyse von Polyesterwerkstoffen ist zu beachten, daß die Anwesenheit von Wasser als Dampf oder Flüssigkeit bei hinreichend langer Einwirkzeit zur Zerlegung der PET-Polymere in ihre Grundbausteine führt. Diese Situation ist im Boden ständig gegeben, da nach Richter [2a] die relative Feuchte der Bodenluft meistens bei 100% liegt.

Die Zerlegung der Polymermoleküle durch Wasser, ein als sog. innere Hydrolyse bezeichneter Vorgang, findet bei üblichen Bodentemperaturen nur sehr sehr langsam und über den gesamten Querschnitt der PET-Produkte in den nicht kristallinen, also in den amorphen und

mehr oder weniger fehlgeordneten Bereichen dort statt, wo aufgrund freier Volumina Wassermoleküle in Kontakt mit den Estergruppierungen der Polymere kommen können.

Die Wasserdiffusion ist bei den hier interessierenden Temperaturen deutlich schneller als die innere Hydrolyse. Daher ist nicht die Diffusion des Wassers, sondern die Hydrolysereaktion selbst geschwindigkeitsbestimmend. Dies ist durch die deutlich niedrigeren Aktivierungsenergie der Diffusion und die ausreichend hohe präsenzte gelöste Wassermenge bedingt. Der Vorgang der inneren Hydrolyse ist *chemisch* durch die bei der inneren Hydrolyse entstehenden Carboxyl- und Hydroxyl-Endgruppen oder durch Messungen des Molekulargewichts charakterisierbar.

Ein höherer Carboxylendgruppengehalt eines PET-Materials führt nach Vorstellungen von Ravens [03] und Zimmermann et al. [04][4a-c] zu einer selbstbeschleunigten Zersetzung des Materials durch innere Hydrolyse.

Die *mechanischen Eigenschaften* werden in der Regel ebenfalls verschlechtert. Deren Deutbarkeit kann jedoch durch Überlagerung mit anderen festigkeitsändernden Vorgängen, wie einer physikalischen Alterung oder einer Kristallisation, die beide die Festigkeitseigenschaften (Modul, Höchstzugkraft) verbessern, beeinträchtigt sein. Andere überlagerte Vorgänge, wie die Weichmachung durch gelöstes Wasser oder mechanische Schädigungen während der Lagerungen oder als Nebenerscheinung bei den Zugversuchen, z.B. durch im Garn eingeschlossene Partikel, verschlechtern dagegen die mechanischen Eigenschaften.

Bei pH-Werten oberhalb von pH=9,0 ist vor allem bei Langzeiteinwirkung zusätzlich auch mit merklicher alkalischer Hydrolyse zu rechnen. Bei pH-Werten oberhalb von pH = 11, wie das bei Einwirkung von gebranntem Kalk, Pflanzenasche, gewissen industriellen Aschen (feuchten Leichtmetalloxiden) aber auch Zementmilch oder Betoneluaten gegeben ist, kann eine recht rasche von der Oberfläche ausgehende Zerstörung der Materialien schon bei Raumtemperatur stattfinden. Nach Schreier [14] ist aber durchaus auch unter natürlichen Bedingungen mit der Ausbildung von Abrasions-pH-Werten im Bereich bis 10 und 11, je nach Sedimentmineralart, zu rechnen. Solche lokalen pH-Werte in den Kontaktbereichen der Partikeloberflächen, werden bei üblichen pH-Messungen nicht erfaßt.

Diese alkalische Hydrolyse ist eine Oberflächenreaktion. Sie wird deshalb auch äußere Hydrolyse genannt. Nach [05] kann man im Bereich von 0,1 bis 6 M Natronlauge von einer recht guten Proportionalität des Massenverlustes einer PET-Faser zu ihrer Oberfläche und zur Hydroxylionenkonzentration des umgebenden Mediums ausgehen. Weniger verstreckte titandioxidhaltige PET-Fasern hydrolysieren in alkalischen Medien deutlich rascher als hochverstreckte PET-Fasern. [06]

*Bemerkung:*

*Für die alkalische äußere Hydrolyse ist der pOH –wert, aus dem durch einfache Umrechnung die Konzentration an Hydroxylionen hervorgeht, wichtig. Die Angabe des pH ist weniger geeignet, da sie irreführend sein kann, sie ist aber trotzdem sehr verbreitet. Aus dem pH lässt sich ebenfalls pOH nach dem Massenwirkungsgesetz berechnen. Dabei ist jedoch die starke Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante des Wassers  $K_w = [H^+][OH^-]$  von der Temperatur [07] zu beachten! Wenn hier pH-Werte ohne Temperaturangaben erfolgen, so beziehen sie sich auf 20 °C.*

Beide Hydrolysevorgänge sind stark temperaturabhängig und vermutlich unabhängig voneinander. Da es bei den beiden Hydrolysearten um unterschiedliche Vorgänge geht, sind die scheinbaren Aktivierungsenergien bei der Auftragung nach Arrhenius deutlich voneinander verschieden. Dies bewirkt, daß für beide Vorgänge in einem durch Temperaturerhöhung beschleunigten Versuch, eine unterschiedliche Zeitraffung stattfindet.

Da auch hinsichtlich der Einschätzung der Relevanz der alkalischen (äußeren) Hydrolyse keine einheitliche Meinung in den interessierten Kreisen zu erzielen war, bestand für Modelle zur Bemessung von Teilsicherheitsbeiwerten dringender Forschungsbedarf.

### 3. Materialien und Untersuchungsmethoden

#### 3.1 Versuchsmaterialien

Folgende Materialien wurden in Absprache mit dem Auftraggeber ausgewählt. Es handelt sich um typische repräsentative Produkte für den deutschen Markt. Die Materialien wurden von den Herstellern kostenlos zur Verfügung gestellt.

Material-code	Materialart (Herstellerangaben)	Materialeigenschaften im Anlieferungszustand					
		Höchstzugkraft N	Höchstzugkraft-Dehnung %	Carboxylendgruppengehalte CEG $\mu\text{Ä/g}^{***}$	Diethylenglykol Gehalte DEG %[g/g]	Dichte der Garne (Methode) g/cm <sup>3</sup>	Kristallinität** $w_{c,d}$ %[g/g]
Y1.1	Multifilamentgarn 1100 dtex Z 130	79	16	22	-	1,4034(A)	59,1
Y1.3*	Multifilamentgarn 1100 dtex Z 130	80	14	28	0,96	1,4028(A) 1,4024(D)	58,6 58,3
Y2	Multifilamentgarn 1100 dtex f 200 Z60	etwa 85	15	13	1,09	1,3987(A)	55,2
Y3	Multifilamentgarn 1100 dtex f210	81	15	26	0,86	1,4004(A)	56,6
GR1	Ein Strang eines PVC-beschichteten gewebten Geogitters in Herstellungsrichtung	900 (70°C)	16 (70°C)	25	0,85	-	-
NW1	Mechanisch verfestigter Vliesstoff der Gewichtsklasse 200 bis 300 g/m <sup>2</sup>	Ca. 550 N pro 100g/m <sup>2</sup>	70	24	0,89	1,3804(A)	39,9

\*\*\* $\mu\text{Ä/g}$  heißt Mikroäquivalent pro g Polymer

\*Bei Y1.1 und Y1.3 handelt es sich um zwei verschiedene Spulen des gleichen Materials

\*\*Aus den Dichten kann die sog. Dichte-Kristallinität näherungsweise grob berechnet werden nach [16]:

$$w_{c,d} = (\rho_c / \rho) (\rho - \rho_a) / (\rho_c - \rho_a)$$

Wobei  $\rho$  die Dichte der Probe und  $\rho_c = 1,455 \text{ g/cm}^3$  bzw.  $\rho_a = 1,335 \text{ g/cm}^3$  die Dichten der völlig kristallinen bzw. völlig amorphen Substanzen darstellen

### 3.2 Verwendete Chemikalien

Für die Lagerungen wurden folgende Chemikalien eingesetzt:

Calciumsulfat Dihydrat p. a. (Gips) ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ )	Artikel 21245, Fluka Chemie AG, CH-9470 Buchs
Dolomit ( $\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$ )	Dolomitsteinmehl, Dolomit-Werke, Herzberg-Scharzfeld *)
Calcit ( $\text{CaCO}_3$ )	Type 104/gw, Gruben-Zentralkontor Wunsiedel *)
Ca-Bentonit	BENTONIT A, Erbslöh Geisenheim GmbH & Co, Geisenheim
Eisen-(III)-chlorid Hexahydrat ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ )	Artikel 7119, Carl Roth GmbH, Karlsruhe
Natriumhydroxid Plätzchen p. a.	Artikel 6498, Merck, Darmstadt
Wasser	Es wurde stets vollentsalztes Wasser oder frisch destilliertes Wasser verwendet.
Nitrilotriessigsäure Trinatriumsalz	Artikel 72565, Fluka Chemie AG, CH-9470 Buchs

Konzentrationsangaben zu den Lagerungen erfolgen jeweils in Gewichtsprozent.

\*) Zu der Zusammensetzung liegen Analysenangaben des Herstellers vor.

### 3.3 pH-Messung

Meßgerät	Digital-pH-Meter, Typ 647-1, der Firma Knick oder alternativ das pH/ ION Meter Typ pMX 3000 der Firma WTW
Elektrode	Glaselektrode, Typ U 402-S 7, der Firma Ingold
Kalibrier-Pufferlösungen	gebrauchsfertige Pufferlösungen pH 4,00 $\pm$ 0,02, pH 7,00 $\pm$ 0,02, pH 9,00 $\pm$ 0,02, pH 10,00 $\pm$ 0,02 pH 11,00 $\pm$ 0,05 Merck, Darmstadt

Die Kalibrierung erfolgte täglich vor den Messungen jeweils neu für jede Lagerungstemperatur. Die Ablesungen und pH- Einstellungen erfolgten auf 0,01 pH genau mindestens dreimal pro Woche. Über die jeweilige Lagerungszeit eines Probensatzes wurde das arithmetische Mittel der zwischenzeitlich gemessenen Temperaturen, der pH-Werte und der über den pK-Werte des Wassers berechnete pOH Wert, sowie der zugehörigen Konzentrationen  $[H^+]$  und  $[OH^-]$  berechnet. Die pK-Werte stammen aus [07].

### 3.4 Temperaturmessung

Meßgerät

Digitales Temperaturmeßgerät,

Typ 720 der Firma Testo, mit Pt 100-Meßfühler

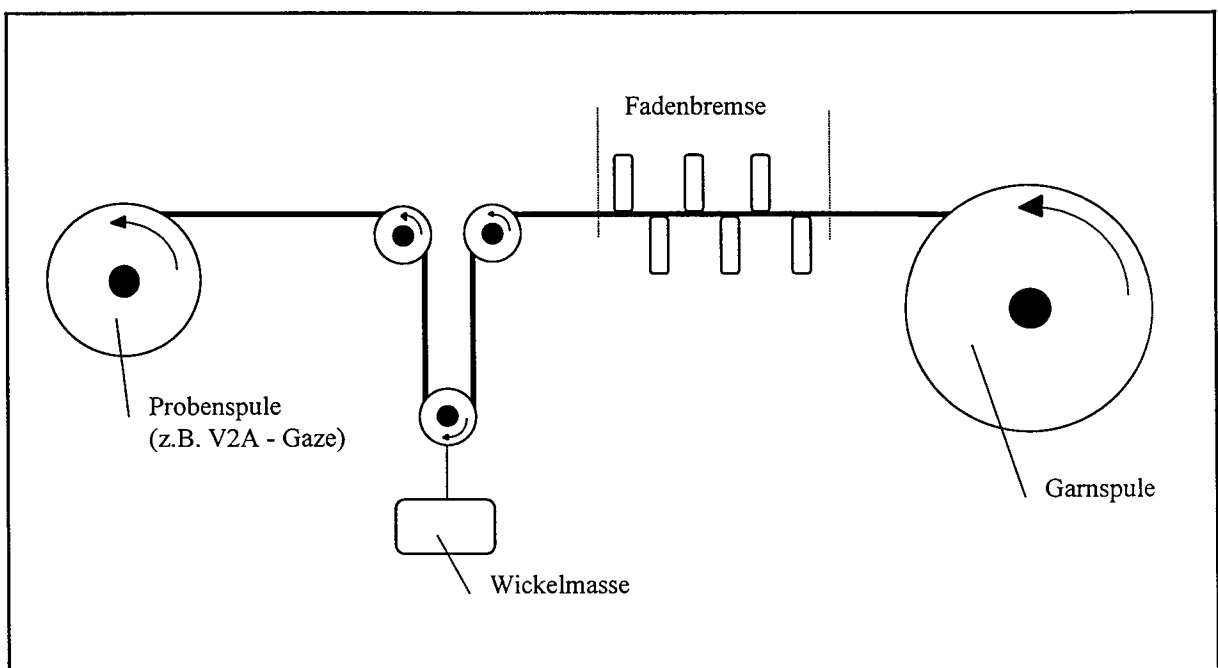
Die Ablesungen erfolgten auf 0,1 K genau. Die Messung erfolgte in der Regel zusammen mit der pH-Messung (vgl dort).

### 3.5 Einrichtung zur Herstellung von Garnprobekörpern

Die Garne wurden entweder spannungsfrei in weiten Schlaufen locker über jeweils zwei Edelstahlstäbe gelegt (*spannungsfreie* Lagerung) oder unter einer definierten Vorspannkraft schonend in einer speziell dazu erstellten Einrichtung (vgl.Skizze unten) einlagig, mit mind. einer Fadenbreite Abstand zwischen den Garnen, auf durchlässige Zylinder aus Edelstahlgaze (V2A-Spulen), Durchmesser etwa 60 mm, Höhe etwa 110 mm, gewickelt. Die Vorspannkraft errechnet sich aus der halben Wickelmasse (100g Wickelmasse entsprechen einer Vorspannkraft von 0,5 N).

Bemerkung: In Vorversuchen wurde der Einfluß verschiedener Zylindermaterialien auf die Ergebnisse der alkalischen Hydrolyse untersucht. Es zeigte sich, daß undurchlässige Zylinder die Konvektion des Lagergutes in gewissem Umfang behindern. Bei der inneren Hydrolyse in *Wasser* ist ein solcher Einfluß zwar weniger zu erwarten, bei der Untersuchung des Einflusses von anderen permeierenden Stoffen aber ebenfalls nicht auszuschließen. Diese V2A-Spulen wurden daher in der Regel für die Versuche eingesetzt.

#### Einrichtung zur Herstellung von Garnprobekörpern (Prinzipdarstellung)



Der Wickelvorgang erfolgte so, daß die *Drehung* des Garns erhalten blieb. Die Fadenleitorgane zum Umlenken des Garns waren aus speziellem Material mit besonders glatter Oberfläche. Zwischen den so abgelegten Fäden war jeweils ein Abstand von mindestens einem Garn-durchmesser. Die Enden des Garns wurden an dem Zylinder fixiert. Positionsänderungen auf dem Zylinder wurden nicht beobachtet. Es wird daher von einer *längenkonstanten* Lagerung ausgegangen. Die Zylinder standen senkrecht über dem Boden des Lagerungsgefäßes.

*Bemerkung:* Da bewehrende Geotextilien normalerweise unter ausreichend hohem Erddruck liegen und damit die Längenänderung dieser Materialien sehr eingeschränkt ist, wurde davon ausgegangen, daß eine annähernd *längenkonstante* Lagerung für die Garne sinnvoll ist. Bei *spannungsfreier* Lagerung wird insbesondere bei Temperaturen deutlich über 60 °C ein Schrumpfen der Garne beobachtet, das zu deutlich anderem Dehnungsverhalten der so gelagerten Proben im Vergleich zum Ausgangszustand führt. Die Beständigkeit gegenüber innerer Hydrolyse ist bei längenkonstanter Lagerung etwas günstiger als bei spannungsfreier Lagerung. Insofern sind diese Randbedingungen für die Dauerhaftigkeit der Garne von Bedeutung. Da die Garne in der Praxis Festigkeitsträger sind, wird auch die Annahme einer Spannung realistisch sein. Ein Nachteil der längenkonstanten Lagerung ist, daß die tatsächliche Höhe der Spannung nicht kontrolliert werden konnte. Es konnte jedoch beobachtet werden, daß die vorgespannten Garne nach Versuchsende stets noch unter deutlicher Spannung standen.

### 3.6 Allgemeines zu den Versuchseinrichtungen und der Durchführung der Immersions-Lagerungen

Die angelieferten PET-Garne wurden jeweils für die Herstellung der Probekörper für die Lagerungen direkt verwendet. Der Probekörper, also z.B. die V2A Spule mit dem Garn, wurde einer Behandlung mit Petrolether 40/60 zur Entfernung einer entsprechenden Avivage bei Raumtemperatur für etwa 5min unterworfen. Das Material NW1 wurde auf Hinweis des Herstellers zur Entfernung der Avivage mit Methanol gespült. Bei GR1 wurde keine Vorbehandlung vorgenommen.

Nach den Lagerungen wurden die Proben jeweils mit Wasser neutralgespült und bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend mindestens 24 Stunden bei 20 °C/65 r.F.klimatisiert.

*Bemerkung:* In einigen Fällen reichten diese Behandlungen nicht zur vollständigen Entfernung des Lagergutes oder etwaiger Reaktionsprodukte aus. So hat sich z.B. nach der alkalischen Hydrolyse in Gips Suspensionen die Entfernung etwa anhaftender Ca-terephthalatkristalle mit 10% Nitrilotriessigsäure-trinatriumsalzlösung (5 min), anschließender kurzer Wasserspülung und nachfolgender Behandlung mit 3% Essigsäure (5 min) vor dem abschließenden Neutralspülen mit Wasser bewährt.

Die Lagerungen erfolgten teilweise in mit Edelstahldeckel und umlaufendem Dichtungsprofil verschließbaren quaderförmigen Glasgefäßen aus Borosilikatglas, in die die Proben auf geeigneten Halterungen so eingebracht wurden, daß eine allseitige Benetzung durch das Medium gewährleistet war. Das Nutzvolumen dieser Gefäße betrug etwa 5 l. Die Temperierung erfolgte ggf. durch Einstellung der Gefäße in Umlufttrockenschränke (Heraeus, Typ T6200). Die Standardabweichung des Temperaturmittels über die Lagerungszeit war besser als  $\pm 1$  K. Zur Lagerung von Geotextilien in Suspensionen von Mineralien unter nicht durch Konvektion beherrschtem Stofftransport wurden diese nach der Entlüftung direkt in die Mineralsuspension (z.B. Calcit, Feldspat, Bentonit) eingeschlämmt.

Teilweise erfolgten die Lagerungen auch in Thermostatbädern wie z.B. Lauda KS 20, mit einem Arbeitsvolumen von etwa 17 l oder vom Typ Lauda M 25 mit einem Arbeitsvolumen von etwa 22,5 l. Die Gefäße sind aus hochwertigem Edelstahl. In diesen Gefäßen ist die Temperaturkonstanz räumlich und zeitlich auf etwa 0,3 °C bei 90 °C gegeben. Bei tieferen Temperaturen wird die Temperaturkonstanz noch besser sein. Diese Lagerungsbehälter wurden besonders für die Lagerungen bei Temperaturen oberhalb von 60 °C verwendet. Die Mischung der Lagerungsflüssigkeit ist durch einen an einer der kurzen Seitenwände befindlichen Rührer und eine eingebaute Zentrifugalpumpe, die die Lagerungsflüssigkeit ständig umpumpt, gegeben. Die Fließgeschwindigkeit des Wassers in der Nähe der Proben in diesen Gefäßen wurde grob auf etwa 2 cm/s abgeschätzt.

Die Kontroll-Messung der Lagerungstemperatur erfolgte regelmäßig etwa alle zwei Tage, teilweise, sofern erforderlich, auch täglich. In dem gleichen Rhythmus erfolgten in wässrigen Medien die pH-Messungen. Sofern erforderlich, wurde Lagerungsmedium, also z.B. Wasser, zur Einhaltung eines konstanten Pegels nachgefüllt. Die Proben wurden jeweils nach der Äquilibrierung der Medien auf die Versuchstemperatur eingebaut.

Für die Lagerungen in  $\text{CaSO}_4$ -Suspensionen, die als Modellösung für die alkalische Hydrolyse eingesetzt wurde, wurden neu entwickelte Lagerungszellen eingesetzt, bei denen das Medium zur besserer Durchmischung mittels einer kleinen Kreiselpumpe (Fabrikat: Eheim, Leistung 15 W) umgewälzt wurde. Hierbei wurde das Medium in einer Ecke des Gefäßes nahe der Oberfläche abgesaugt und durch eine, den freien Abmessungen des Bodens des Glasgefäßes angepaßte, flache Hohlplatte mit vielen nach oben gerichteten, gleichmäßig verteilten kleinen Bohrungen wieder eingespeist. Das gesamte Nutzvolumen von etwa 5 l des Gefäßes aus Borosilikatglas wurde dabei pro Minute etwa einmal umgewälzt. Der pH-Wert der Lösungen wurde mit 1n Natronlauge, sofern für die Einhaltung einer konstanten Hydroxylionenkonzentration erforderlich, mindestens werktäglich, eingestellt. Nach Zugabe von insgesamt 100 ml dieser Lösung wurde spätestens das Medium erneuert. Die Proben befanden sich in dem Gefäß vertikal angeordnet in einer Probenhalterung aus Edelstahl. Garne wurden längenkonstant oder spannungsfrei gelagert. Flächige Materialien oder steife Materialien wurden teilweise in Edelstahlhalterungen mit einer verbleibenden freien Einspannlänge von 200 mm aufrecht zur längeren Probenkante oder sofern dies nicht erforderlich war, auch direkt spannungsfrei am Boden des Gefäßes liegend, eingelagert. Der mittlere Probenabstand bei Lagerung in den Edelstahlhalterungen betrug etwa 1 cm.

Das anfängliche Verhältnis von Probenmasse zu Mediumvolumen betrug etwa 16 g/l.

Die jeweilige Lagerungstemperatur wurde durch Aufstellung der Gefäße in entsprechend temperierten Wärmeschränken oder Klimäräumen realisiert. Diese Lagerungsapparatur war bis zu Temperaturen von etwa 70°C, bedingt durch die Wärmebeständigkeit der Kreiselpumpen, geeignet. Für die angegebenen Lagerungstemperaturen kann von einer Genauigkeit von besser als  $\pm 1$  °C, gemittelt über die gesamte Lagerungsdauer, ausgegangen werden. Es wird der mittlere pH-Wert bzw.  $[\text{OH}^-]$  bzw.  $[\text{H}^+]$  über die gesamte Lagerungsdauer angegeben.

### 3.7 Mechanisch-technologische Untersuchungen

#### 3.7.1 Zugversuche

##### 3.7.1.1 Zugversuche mit Garnen

▷ Durchführung	Anlehnung an DIN53843, Teil 1 bzw. DIN EN ISO 2062
▷ Prüfgerät	PC-gesteuerte, elektronische Universalprüfmaschine, Typ 1445, Firma Zwick
▷ Freie Einspannlänge	100 mm
▷ Vorspannkraft	50 cN
▷ Klemmenabzugsgeschwindigkeit	50 mm/min
▷ Probenanzahl	20

##### 3.7.1.2 Zugversuche mit Strängen des gewebten Geogitters

▷ Durchführung	Anlehnung an DIN EN 29073. Teil 3
----------------	--------------------------------------

▷ Prüfgerät	PC-gesteuerte, elektronische Universalprüfmaschine, Typ 1474, Firma Zwick
▷ Freie Einspannlänge	100 mm
▷ Vorspannkraft	50 cN
▷ Klemmenabzugsgeschwindigkeit	50 mm/min
▷ Klemmenart	hydraulische Klemmen, hinterlegt
▷ Prüfrichtung	längs (= Herstellungsrichtung)
▷ Probenanzahl	mindestens 5

### 3.7.1.3 Zugversuche mit Vliesstoffen

▷ Durchführung	Anlehnung an DIN EN 29073. Teil 3
▷ Prüfgerät	PC-gesteuerte, elektronische Universalprüfmaschine, Typ 1445, Firma Zwick
▷ Probenabmessungen	Breite 100 mm, Länge 250 mm
▷ Freie Einspannlänge	100 mm
▷ Klemmenabzugsgeschwindigkeit	50 mm/min
▷ Probenanzahl	mindestens 5
▷ Prüfrichtung	längs (= Herstellungsrichtung)

### 3.7.2 Bestimmung der Feinheit von Garnen

▷ Durchführung	Anlehnung an DIN EN ISO 2060. (DIN 53830 Teil 3)
▷ Länge der Garnabschnitte	mindestens 300 mm
▷ Anzahl der Proben	mindestens 3
▷ Vorspannkraft	50 cN
▷ Wägegenauigkeit	0,01 mg

### 3.7.3 Prüfung der Dichte von Garnen

▷ Durchführung	Anlehnung an DIN 53479 Verfahren A (Auftriebsverfahren) oder Verfahren D (Dichtegradientenverfahren)
▷ Eintauchflüssigkeit (Verfahren A)	dest. Wasser
▷ Prüftemperatur	20 °C
▷ Probenmenge	etwa 0,2 g
▷ Dichtegradientenflüssigkeit	Wasser- Calciumnitrat
▷ Prüftemperatur	23 °C
▷ Probenart	Filamentabschnitte Länge 2 mm

### 3.7.4 Mittlerer Faserdurchmesser

Durchführung A:

Anlehnung an DIN 53811 (Mikroprojektion der Längsansicht)



Durchführung B:

Die Fäden wurden in einem geeigneten Medium eingebettet und nach dem Aushärten mit einem Mikrotom in 7 µm dicke Präparate geschnitten. An insgesamt 6 solcher Schnitte wurden mit Hilfe der Bildverarbeitung (Software: Image C) die Durchmesser der Querschnitte gemessen und ausgewertet.

### 3.8 Versuchsmethoden für chemische Untersuchungen

#### 3.8.1 Bestimmung des Molekulargewichts

##### Aufgabenstellung:

Zur Bestimmung der gewichtsmittleren Molmasse  $M_w$  wurde die sog. Gelpermeationschromatographie (GPC), auch Ausschlußchromatographie (SEC) genannt, eingesetzt.

Es sei zuvor kurz das **Prinzip** erläutert: die Methode ist eine spezielle Form der Flüssigkeitschromatographie. Die molekulardispers gelösten Moleküle der Polymerprobe werden nach der Größe der solvatisierten Polymerknäuel in dem Elutionsmittel (mobile Phase) an der in Säulen befindlichen porösen Trennmatrix (stationäre Phase) fraktioniert. Kleine Moleküle diffundieren im Mittel häufiger in die Poren der Trennmatrix und halten sich dort länger auf, werden also vom Elutionsmittel später eluiert. Die Trennung erfolgt innerhalb eines Volumens, des sog. Elutionsvolumens. Dieses ist stets kleiner als das Säulenvolumen. Dies setzt voraus, daß keine spezifischen Wechselwirkungen zwischen der stationären Phase und der zu eluierenden Substanz vorliegen. Die Wahl des richtigen Elutionsmittels ist daher besonders wichtig. [08] Das Elutionsvolumen kann auf die Knäuelgröße (Molmasse) der analysierten Moleküle kalibriert werden.

GPC-Anlage:

Gelchromatograph:	PL-GPC 210 von Polymer Laboratories mit RI-Detektor
Trennsäulen (columns)	2 lineare Trennsäulen PSS. 2 x 300 mm
UV-detektor	LDC/ Milton Roy
Säulentemperatur	25 °C
Flußmittel/-rate	Chloroform/HFIP 98/2 / 1 ml/min
Injektionsvolumen	50 µl
Polymerlösung	4 bis 5 mg des PET wurden in 400 µl Hexafluorisopropanol (HFIP) gelöst und mit Chloroform auf 4ml aufgefüllt, so daß die Endkonzentration etwa 1mg/ml betrug. Diese Lösung wurde durch ein Sartorius SRP 15 Filter(0,2 µm) in das GPC-Vial filtriert.

Kalibrierung

Monodisperse Polystyrol(PS) –Standards nach dem Prinzip der universellen Kalibrierung [10], mit folgenden Gleichungen:  
 $[\eta]_{PS} M_{PS} = [\eta]_{PET} M_{PET}$  und  $[\eta] = KM^\alpha$  sowie  
 (wobei  $[\eta]$  die Grenzviskositätszahl (Staudinger Index) bedeutet)  

$$\log M_{PET} = [(1 + \alpha_{PET})^{-1}] \log K_{PS}/K_{PET}$$

$$+ [(1 + \alpha_{PS}) / (1 + \alpha_{PET})] \log M_{PS}$$
 Die Mark-Houwink Konstanten  $K$  und  $\alpha$  für PS und PET wurden [09] entnommen.

#### 3.8.2. Bestimmung der Carboxylendgruppenghalte

##### Aufgabenstellung:

Die Carboxylendgruppenghalte (CEG-Gehalt) charakterisieren die PET-Garne. Sie korrelieren eng mit dem zeitlichen molekularen Ablauf der (inneren) Hydrolyse. Jede neue Endgrup-

pe zeigt an, daß genau eine Polymerkette durchtrennt wurde. Der CEG-Gehalt ist daher ein empfindliches Maß für das Fortschreiten der inneren Hydrolyse. Sofern das Verhältnis von Hydroxyl-Endgruppen zu Carboxylendgruppen gleich eins ist, ergibt der reziproke Wert des Carboxylendgruppengehaltes die mittlere Molekularmasse (Zahlenmittel). Diese Voraussetzung wird bei der inneren Hydrolyse erfüllt, nicht zwingend aber beim vom Hersteller vorgelegten Ausgangsprodukt, da durch geeignete Maßnahmen bei der Herstellung das Verhältnis der normalen Hydroxyl- und Carboxyl-Endgruppen deutlich beeinflußt werden kann, um z.B. bestimmte textile Eigenschaften (Tragekomfort/Feuchttransporteigenschaften) zu verbessern. Schließlich ist auch noch die chemische Maskierung der Carboxylendgruppen möglich. Dies wird z.B. häufig bei Qualitäten für PKW-Reifen praktiziert. In solchen Fällen ist natürlich der reziproke Carboxylgruppenwert nicht maßgeblich für die Molekularmasse (Zahlenmittel).

Die chemischen Auswirkungen der durchgeführten Lagerungen auf die Endgruppen der PET-moleküle werden durch die analytische Bestimmung der CEG-Gehalte quantitativ erfaßt.

**Probenahme:** Für die Analysen mußte PET-Material auch aus durch Zugversuche vorbeanspruchtem Garn mitverwendet werden. In der Regel beeinflussen die zusätzlichen Kettenenden durch Bruchenden im Zugversuch gerissener Fasern das Analyseergebnis nicht signifikant. Dies zeigte sich durch den Vergleich der CEG-Werte von gerissenen und nicht gerissenen Ausgangsmaterialproben der hier untersuchten Materialien.

#### **Versuchsdurchführung:**

Eine geeignete PET-Probenmasse (etwa 1g PET-Material bei Carboxylendgruppengehalt von 20  $\mu\text{Ä}$ ) wurde in einer Mischung aus frisch destilliertem 90 Vol % o-Kresol und 10 Vol % m-Kresol bei 110 °C unter Stickstoff gelöst. Nach dem Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur erfolgte der Zusatz einer geringen Menge Wasser zur Erhöhung der Leitfähigkeit. In dieser Lösung erfolgt die potentiometrische Titration mit 0,05n NaOH.

#### *Titriereinrichtung:*

Kolbenpräzisionsbürette	Typ Titronic T110 von Fa. Schott, mit Aufsatz TA 10 und Handtaster TR14.20
Elektrodentyp	Einstabmeßkette von Fa. Schott
Potentiometer	pH-Meter vom Typ PMX 3000 der Fa WTW

Es wurden in der Regel Doppelbestimmungen vorgenommen.

Der Variationskoeffizient einer Doppel-bis Vierfachbestimmung an derselben Probe lag bei etwa 3 %.

### **3.8.3 Bestimmung des Diethylenglykol (DEG)-Gehaltes**

**Aufgabenstellung:** Der DEG-Gehalt, bzw. die in DEG enthaltenen Ätherbindungen, beeinflussen in negativer Weise das oxidative und photooxidative Verhalten von PET-Materialien. [02] Der DEG-Gehalt sollte etwa 1,5 % [m/m] nicht überschreiten, entsprechend einem Gehalt von etwa einer DEG-Gruppierung auf 40 Ethylenterephthalateinheiten des PET-Polymers.

Die Proben der Ausgangsmaterialien sollen orientierend nach den Lagerungen untersucht werden.

**Probenahme:** Die Proben wurden aus dem Bereich entnommen, der der Lagerungsart ausgesetzt war. Danach wurden sie bei Raumtemperatur mit Petroläther 40/60 und danach mit Wasser zur weitestmöglichen Entfernung von Fremdstoffen gespült.

### Versuchsdurchführung

#### Prinzip:

Zunächst erfolgt der Aufschluß des Polyethylenterephthalats mit 80 % Hydrazinhydrat, danach folgt die quantitative Bestimmung des freigesetzten Diethylenglycols (DEG) durch Gaschromatographie.

Etwa 2 g des PET-Materials werden im Heber-Soxhlet mit Petroläther von Schlichte befreit. Es wird etwa 1 Stunde gekocht. Anschließend wird etwa 1 Stunde bei +70 °C getrocknet und über Nacht an das Raumklima angepaßt. Das Probenmaterial wird dann genau ausgewogen und im Rundkolben mit 10 ml 80 %iger Hydrazinhydratlösung, die 2,5 % 1,4 - Butandiol als inneren Standard enthält, versetzt. Der Kolben bleibt verschlossen unter Lichtabschluß etwa 14.2 h bei Raumtemperatur stehen. Anschließend wird unter Rückfluß 20 - 30 min. gekocht. Die Lösung wird dann durch Filtration durch ein 0,45 µm Filter von unlöslichem Terephthal-säure-dihydrazid befreit.

Die frisch angesetzten Lösungen werden am selben Tag analysiert..

#### Versuchsablauf und Auswertung

Es wurde mit dem Gaschromatographen HP 5890 II, ausgestattet mit dem Aufgabesystem Gerstel KAS 3, dessen Temperatur nach Probenaufgabe zunächst bei 70 °C für 0,5 min gehalten und dann mit 10 °C/min auf 240 °C aufgeheizt wird. Diese Temperatur wird für eine weitere Minute gehalten. Als Trennsäule wurde 30 m Fused Silica, ID 0.32 mm, und 1 µm Carbowax 20M verwendet. Der FID Detektor arbeitete bei 250 °C. Als Trägergas diente Stickstoff (2 bar). Die Injektion erfolgte 1: 1, splitless. Der Ofen wurde bei 150 °C isotherm betrieben.

Die Dauer eines Chromatogramms betrug etwa 17 min.

Für jede Lösung wurden meist 5 Injektionen getätigt, bis sich ein konstanter Meßwert eingestellt hat. An jedem Meßtag wurde frisch kalibriert. Für die Substanzen wurden Doppelbestimmungen durchgeführt, d. h. es werden jeweils zwei Lösungen angesetzt und gemessen. Aus den zwei Mittelwerten der Doppelbestimmung wird dann das Endergebnis durch Mittelung errechnet.

Kalibrierlösungen sind Hydrazinhydratlösungen (80 %) mit 2,5 % 1,4.-Butandiol als innerem Standard und DEG-Konzentrationen im Bereich der Meßprobenlösungen.

### 3.9 Rasterelektronenmikroskopische (REM)-Untersuchungen

#### Aufgabenstellung:

Mit Hilfe des Raster-Elektronen-Mikroskopes sollen chemische Schädigungen, wie z.B. Ätzfiguren, auf den Faseroberflächen nachgewiesen werden, die durch Lagerungsart, bzw. -dauer hätten entstehen können.

#### Bemerkung:

Die Zusammensetzung der aufliegenden Partikel, bzw. Ablagerungen wurde nicht bestimmt.

## Probennahme :

Die Proben für die Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurden aus nicht mechanisch beanspruchten Teilen der eingelagerten Materialien entnommen.

## Versuchsdurchführung:

Alle Proben waren, bedingt durch die Medienlagerungen, mäßig bis stark mit Partikeln besetzt. Um überhaupt freie Faseroberflächen betrachten zu können, wurden alle Proben gründlich in geeigneten Flüssigkeiten intensiv gespült und danach an der Raumluft getrocknet. Die so vorbereiteten Proben wurden auf Probentellern fixiert und dünn mit Nickel „besputtert“ (Prinzip der Kathodenzerstäubung). Bei dem verwendeten Mikroskop handelte es sich um ein Rasterelektronen-Mikroskop „Hitachi 4100“, wobei die Anregungsspannung in der Regel 10 kV betrug.

Für die Abbildungen wurden folgende Vergrößerungen gewählt:

500 : 1 (Übersicht), 3000 : 1 (Einzelfaser), 10 000 : 1 und 30 000 : 1 (Faserdetails)

Die Aussage, ob eine signifikante Veränderung bzw. chemische Schädigung der Oberflächen vorliegt oder nicht, wurde jeweils bis zu Vergrößerungen von etwa 70 000 : 1 geprüft.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Ergebnisse der Faserdurchmesserbestimmung

Die Untersuchung wurde exemplarisch am Garn Y1.3 vorgenommen.

Aus den Feinheitsbestimmungen der untersuchten Garnabschnitte ergab sich eine Feinheit der Filamente von 5,3 dtex. Die Untersuchung der Faserdurchmesser der Garnfilamente dieser Abschnitte anhand von 6 Garnquerschnitten, von denen 1039 Filament-Querschnitte vermessen wurden, ergab die in Abb. 08 dargestellten Ergebnisse. Ergänzend dazu noch die Angaben der folgenden Tabelle:

	Minimum*	Mittelwert	Maximum*	Standardabweichung
Querschnitte in $\mu\text{m}$	17,1	21,8	26,0	1,4
Feinheit in dtex	3,2	7,4	5,2	0,5

\* Die Angaben beziehen sich auf den kleinsten bzw. größten gefundenen Querschnitt.

## Ergebnis:

▷ Bei der Beurteilung von Faserdurchmessern unter dem Mikroskop ist mit erheblichen Schwankungen der Durchmesser zu rechnen. Der hier bei etwa 1000 vermessenen Querschnitten gefundene Variationskoeffizient betrug etwa 6%.

▷ Eine Beurteilung von Änderungen der Filament-Durchmesser an Hand von wenigen üblicherweise auf den REM-Bildern erkennbaren Durchmessern ist nicht mit ausreichender Sicherheit möglich, zumal häufig die Abbildungsgeometrie im REM nicht optimal ist.

## 4.2 Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen

Die Ergebnisse einer Lagerung in Wasser bei 90 °C an dem Garn Y1.3, ergänzt um die Ergebnisse der Carboxylendgruppenbestimmungen und der ermittelten Höchstzugkräfte, sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt:

Lagerungszeit von Y1.3 in Wasser (Wickelmasse 100g) in Wochen	Molekulargewicht (Gewichtsmittel) g/Mol und (%)	Carboxylendgruppengehalt $\mu\text{Ä/g}$	Reziproker Carboxylendgruppengehalt in %	Höchstzugkraft in %
0	68700 (100)	28	100	100
3,0	58400 (85)	35	80,5	99,5
6,0	47800 (70)	46	60,9	88,1
9,0	39200 (57)	61	46,3	80,8
12	31500 (46)	83	33,9	69,5
15	24500 (36)	105	26,7	57,2
18	19400 (28)	137	20,4	46,2

### Ergebnis:

Einer Reduktion der Höchstzugkraft um etwa 10 % steht eine Verringerung des Molekulargewichts (Gewichtsmittel) um etwa 30 % und eine Erhöhung der Carboxylendgruppen um etwa 60% gegenüber.

Einer Reduktion der Höchstzugkraft um etwa 50 % steht eine Verringerung des Molekulargewichts (Gewichtsmittel) auf etwa ein Viertel und eine etwa Verfünfachung des Carboxylendgruppengehalts gegenüber.

(Diese Feststellungen beziehen sich auf die Verhältnisse bei Y1.3)

## 4.3 Ergebnisse zum DEG-Gehalt

Es erfolgte eine orientierende Untersuchung des Diethylenglykolgehaltes der Werkstoffe im Ausgangszustand und nach ausgewählten Behandlungen um zu sehen, ob eventuell auch durch oxidative Vorgänge verursachte Änderungen der Polymere zu berücksichtigen sind. Die Ergebnisse wurden in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Diethylenglykolgehalt % (g/g) der Geotextilfasern		
Material	Vorbehandlung// Lagerungsbedingungen	Diethylenglykolgehalt % (g/g)
Y1.3	Entfernung der Avivage bei Raumtemperatur// Keine	0,96
Y1.3	Entfernung der Avivage bei Raumtemperatur//7d Glob.UV-Standard-Bedingungen für Geotextilien danach 7d Umlufttrockenschrank bei 90°C danach 21 d in Wasser bei 90 °C	0,93
Y1.3	Entfernung der Avivage bei Raumtemperatur// 7d Glob. UV-Standard-Bedingungen für Geotextilien danach 84 d in Wasser bei 90 °C	0,91
Y2	Entfernung der Avivage bei Raumtemperatur// Keine	1,09

Y2	Entfernung der Avivage bei Raumtemperatur// 3 a bei 60 °C in 0,01 M KCl bei pH 7,4	1,12
Y3	Entfernung der Avivage bei Raumtemperatur// Keine	0,86
Y3	Entfernung der Avivage bei Raumtemperatur// 112d bei 90 °C in Wasser	0,88
GR1	Ablösung der Beschichtung mit THF// Keine	0,85
GR1	Ablösung der Beschichtung mit THF// 150 d bei 90 °C in Wasser	0,83
NW1	Entfernung der Avivage bei Raumtemperatur mit Methanol // Keine	0,59
NW1	1099 d Lagerung in Dolomit Scharzfeld Suspension bei 60 °C	0,52

### Ergebnis:

- ▷ Die DEG-Gehalte aller Materialien liegen im als normal zu bezeichnenden Bereich (DEG < 1,5%)
  - ▷ Die Veränderungen der DEG-Gehalte sind unbedeutend. Sie liegen innerhalb oder nahe bei der Meßgenauigkeit der Methode, die bei etwa 0,03% liegt.
  - ▷ Die oxidativen Veränderungen der untersuchten Materialien, soweit diese durch die DEG-Gehalte erkennbar sind, sind vernachlässigbar.
- Es wird daher angenommen, daß die chemischen Veränderungen der Materialien ausschließlich auf hydrolytischen Veränderungen beruhen.

*Bemerkung:* Die signifikanten Unterschiede des DEG-Gehaltes zwischen den Proben sind wahrscheinlich auf unterschiedliche Katalysatorsysteme bei der Herstellung des PET zurückzuführen. Sie geben also einen Hinweis darauf, daß die untersuchten Materialien zumindest teilweise aus PET-Granulaten unterschiedlicher Produktionsbedingungen entstammen.

## 4.4 Ergebnisse zur inneren Hydrolyse.

### Vorgehensweise:

Es wurden zunächst für die Ergebnisse verschiedener Lagerungsbedingungen jeweils die *Carboxylendgruppengehalte als Indikator der durch die mit der inneren Hydrolyse verbundenen molekularen Veränderungen* und die *Höchstzugkräfte als Summen-Indikatoren für alle festigkeitsrelevanten Vorgänge* in Diagrammen einander gegenübergestellt. In diesen Diagrammen ist gleichzeitig der reziproke Wert der Carboxylendgruppengehalte aufgetragen, da dieser in günstigen Fällen etwa das Zahlenmittel des Molekulargewichts darstellt.

### Bemerkung:

Die äußere Hydrolyse beeinflusst den CEG-Wert nur gering, da der betroffene Volumenanteil beim äußeren Angriff klein gegen das Gesamtvolumen der Fasern ist. Daher ist der molekulare zeitliche Verlauf der inneren Hydrolyse durch den zeitlichen Verlauf des CEG-Werts gut verfolgbar. - Dagegen spiegelt der zeitliche Verlauf der Höchstzugkraft die Gesamt ereignisse aus der Sicht ihrer Auswirkung auf die Kurzzeitfestigkeit wieder. Diese Ereignisse ergeben sich aus chemischen und physikalischen Einwirkungen. Die chemischen resultieren hier einerseits aus den Einwirkungen der inneren Hydrolyse, die die innere Festigkeit der Fasern durch Molekülzerlegungen, besonders in den festigkeitsrelevanten nicht kristallinen Anteilen mindert, andererseits auch aus den Einwirkungen der äußeren Hydrolyse, die die Faserquerschnitte mindert und ggf. ankerbt, zusammen. Zu diesen chemischen Ereignissen kommen noch die physikalischen Vorgänge. *Oberhalb der Glasumwandlungstemperatur  $T_G$*  ist besonders unter Feuchtigkeitseinwirkung mit einem Voranschreiten der Kristallisation in den Fasern zu rechnen. Diese wird besonders dort ansetzen, wo die Polymermoleküle bereits durch Orientierung eine günstige räumliche Anordnung dafür besitzen oder durch die Kettenzerlegung neue Beweglichkeit gewonnen haben. In der Auswirkung führt dieser Vorgang zu höheren Festigkeiten und verringerten Dehnungen. Andererseits können auch gegenläufige Relaxationsvorgänge ablaufen. Bei Temperaturen *unterhalb von  $T_G$*  ist schließlich mit den

Vorgängen der physikalischen Alterung zu rechnen, die auf eine Verminderung der molekularen Beweglichkeit durch Verringerung des sog. freien Volumens hinauslaufen. Dieser Vorgang führt ebenfalls zu einer Erhöhung der Höchstzugkraft. Daher ist die richtige Deutung der Veränderungen der Höchstzugkraft recht komplex und konnte hier nicht im Einzelnen erfolgen. Bei den späteren Auswertungen sollte dies berücksichtigt werden.

#### 4.4.1 Orientierende Untersuchung wässriger saurer Medien

Die Ergebnisse für entsprechende Lagerungen bei 90 °C im deutlich sauren Bereich von

$$2 \cdot 10^{-4} \text{ M} < [\text{H}^+] < 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

sind für abgestufte Minderungen der Höchstzugkraft in der Abb. 09 und für die reziproke CEG-Zahl in Abb. 10 dargestellt. Zum Vergleich ist rechts jeweils die Situation in Wasser dargestellt.

Ausführlicher sind die Abhängigkeiten wie folgt dargestellt:

In Abb. 11: für 1mM Schwefelsäure bei Wickelmasse 100g

In Abb. 12: für 1mM Schwefelsäure bei Wickelmasse 1000g

In Abb. 13: für 0,05M Essigsäure bei Wickelmasse 100g

In Abb. 14: für 0,05M Essigsäure bei Wickelmasse 1000g

In Abb. 15: für 0,05M p-Hydroxy-Benzoesäure bei Wickelmasse 100g

In Abb. 16: für 0,05M p-Hydroxy-Benzoesäure bei Wickelmasse 1000g

In Abb. 17: für Wasser bei Wickelmasse 100g

#### Ergebnis:

(Die Untersuchung wurde an Garn Y1.3 durchgeführt)

▷ Unter den untersuchten Bedingungen, die schon deutlich härter sind, als sie unter natürlichen Bedingungen auftreten sollten, wird nur eine geringfügig höhere Schädigung als mit Wasser beobachtet.

▷ Bei der am deutlichsten schädigenden p-Hydroxy-Benzoesäure, die aber in der Natur nur in wesentlich geringeren Konzentrationen als Bestandteil der polymeren Huminsäuren vorkommt und in dieser gebundenen Form sicher nicht schädigen kann, wird bei höherer Garnvorspannung (1000g Wickelmasse entsprechen einer Kraft von etwa 5 N) ein leicht ungünstigeres Verhalten gefunden. Bei Schwefelsäure und bei Essigsäure ist hier eine leicht stabilisierende Wirkung zu beobachten.

Insgesamt ist die Situation aber nur wenig anders als die innere Hydrolyse in Wasser zu bewerten.

▷ Die Bildungsgeschwindigkeit von Carboxylgruppen steigt mit fortschreitender Lagerungszeit deutlich an. Die aus der Literatur bekannte autokatalytische Wirkung der entstandenen Kettenenden auf die Materialzersetzung ist sehr deutlich an der Steigerung der CEG-werte zu erkennen.

Hier können die Ergebnisse kinetischer Untersuchungen von Zimmermann [4b] angewendet werden. Er gibt folgendes kinetisches Gesetz für in der Morphologie ähnliche PET-Produkte an:

$$k t = (1/([A_0] + [B_0]) \ln \frac{[A_0]([B_0] + [X])}{[B_0]([A_0] - [X])})$$

dabei bedeuten:

$[A_0]$  die Zahl der spaltbaren Esterbindungen im Ausgangsmaterial.

Dies ist hier, wegen Molekulargewicht(Masse) des PET des Garns etwa 60 000 g/Mol und des Molekulargewichts der PET-Einheit 192 g/Mol, folglich etwa 10000  $\mu\text{Ä/g}$ .

$[B_0]$  Carboxylendgruppenkonzentration des PET zu Versuchsbeginn .

Dies ist hier etwa 13 bis 28  $\mu\text{Ä/g}$  (gemäß Tabelle zu Kapitel 3.1)

[X] Die Zunahme der Carboxylendgruppenkonzentration des PET während des Versuchs in  $\mu\text{Ä/g}$ .

Dies ist für unsere Versuche maximal eine Konzentration von etwa  $150 \mu\text{Ä/g}$ .

k Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der inneren Hydrolyse in  $\text{g}/(\mu\text{Äd})$

Mit unseren Bedingungen:  $[B_o] [X] \ll [A_o] [B_o]$  und für  $[X] < 150 \mu\text{Ä/g}$  erhält man dann leicht

$$[X] = [B_o] e^{kt([A_o] + [B_o])} - [B_o]$$

Da  $[X] + [B_o]$  bei uns der aktuelle gemessene CEG –Wert ist, bietet sich die kinetisch begründete Auftragung als Exponentialfunktion an. Dies ist auch in allen Diagrammen geschehen. Die Anpassungen sind bei den höheren Temperaturen, wie man aus den Diagrammen unschwer erkennt, überwiegend sehr gut, bei tieferen Temperaturen etwas weniger gut, vermutlich weil auch weniger Punkte zur Verfügung stehen. Auf dieser Basis könnte also auch eine chemisch begründete Auswertung erfolgen.

Es ist in jedem Fall gut erkennbar, daß die in der Literatur angegebene kinetische Gesetzmäßigkeit der autokatalytischen Wirkung der CEG auch an den hier untersuchten hochorientierten GEO-PET-Garnen in guter Näherung erfüllt ist.

▷ Gleichzeitig ist aber auch ersichtlich, daß dieser autokatalytische CEG-Verlauf sich weit weniger ausgeprägt auf die Festigkeit des Materials auswirkt:

Während die Festigkeit(HZK) durch ein Polynom 2.Ordnung in t (Lagerungszeit) beschrieben werden kann, nimmt die CEG exponentiell mit der Versuchszeit zu.

(Alle HZK konnten mit Polynomen 2. Ordnung mit  $R^2$  wenig kleiner als 1 angepasst werden. In den Diagrammen sind jeweils die Ausgleichskurven (mit Ausnahme von Abb. 64) eingetragen.)

Eine Theorie für diesen Zusammenhang ist uns nicht bekannt. Die Deutung könnte etwa so sein, daß offenbar die für die Festigkeit verantwortlichen höherorientierten Molekülketten (tie-molecules) etwas verzögert angegriffen werden. Möglicherweise sind diese, wegen ihrer Verstreckung, bevorzugt in einer für den chemischen Angriff ungünstigeren Konformation. Dies könnte im Prinzip durch IR-messungen nachgewiesen werden, ist hier aber nicht geschehen.

▷ Eine niedrige Carboxylendgruppenzahl des Materials im Ausgangszustand wirkt sich daher günstig auf dessen Lebensdauer aus. Der Vergleich der Lebensdauererwartungen der verschiedenen in Kapitel 4.4.3 untersuchten Produkte ergibt, daß außer der Carboxylendgruppenzahl noch andere Parameter die Lebensdauer bei innerer Hydrolyse bestimmen müssen.

#### 4.4.2 Orientierende Untersuchung wässriger neutraler oder schwach alkalischer Medien

Diese Untersuchungen konnten aus zeitlichen Gründen nur für einige Beispiele, d.h. ebenfalls nicht systematisch untersucht werden.

In Abb. 18 sind links die Ergebnisse einiger Untersuchungen bei  $60^\circ\text{C}$  gezeigt, bei denen die alkalische äußere Hydrolyse unterschiedliche Beiträge zur Minderung der Höchstzugkraft liefert. So zeigen die ersten drei Säulengruppen den Einfluß zunehmender alkalischer Hydrolyse infolge der deutlich ansteigenden  $[\text{OH}^-]$ -Konzentration. Für die Calcitsuspension ist die alkalische Hydrolyse weniger wirksam, weil hier die auf die alkalische Hydrolyse stark beschleunigend wirkende  $[\text{Ca}^{2+}]$ -Konzentration wesentlich niedriger ist als in der Gipsuspension.

Bemerkung: Die Anwesenheit deutlich niedrigerer  $[\text{Ca}^{2+}]$ -Konzentrationen im Boden könnte, sofern dies auch im Mikrobereich gesichert ist, in entsprechenden günstigeren Teilsicherheitsbeiwerten Niederschlag finden. Es ist zu beachten, daß Gips im süddeutschen Raum häufig als Verunreinigung präsent ist. [18]

Wesentlich ist nun aber der Vergleich mit den vier linken Säulengruppen von Abb. 18 und Abb. 19. Man erkennt das nachfolgend formulierte



**Ergebnis:**

▷ Die innere Hydrolyse (angezeigt durch CEG) läuft unabhängig von den dramatischen Vorgängen der äußeren Hydrolyse an der Faseroberfläche ab.

**4.4.3. Einfluss der Temperatur auf die innere Hydrolyse****4.4.3.1 Untersuchungen an Garn Y1.3**

Der Temperatureinfluß wurde für das Material Y1.3 für folgende Bedingungen untersucht:

Abb. 17: Lagerung in Wasser bei 90 °C, Wickelmasse 100 g (vgl. 4.2.1)

Abb. 20: Lagerung in Wasser bei 90 °C, Strang spannungsfrei

Abb. 21: Lagerung in Wasserdampf über gesättigter KCL-Lösung bei 90 °C, Wickelmasse 100g

Abb. 22: Lagerung in Wasser bei 80 °C, Wickelmasse 100g

Abb. 23: Lagerung in Wasser bei 80 °C, Wickelmasse 1000g

Abb. 24: Lagerung in Wasser bei 70 °C, Wickelmasse 100g

Abb. 25: Lagerung in Calciumcarbonatsuspension bei 70 °C, Wickelmasse 1000g

Abb. 26: Lagerung in Calciumcarbonatsuspension bei 70 °C, Wickelmasse 100g

Abb. 27: Lagerung in Wasser bei 61 °C, Wickelmasse 100g

In die Diagramme wurden mit ganz wenigen Ausnahmen die Regressionsgeraden eingezeichnet. Die HZK-Kurven wurden mit einem quadratischen Polynom die CEG Kurven mit Exponentialfunktionen angepasst. Die Korrelationskoeffizienten  $R^2$  waren durchgehend größer als 0,9.

Aus diesen Darstellungen lassen sich mit Hilfe der zusammenfassenden Arrheniusdarstellung in Abb. 28 und 29, die für Minderungen von 10, 20 und 50% der Höchstzugkraft bzw. 1/CEG vorgenommen wurde, folgende Ergebnisse herleiten:

**Ergebnisse:****Y1.3**

(Die hier aufgeführten grundsätzlichen Bemerkungen sind auf die anderen Materialien analog zu übertragen, ohne daß dort ausdrücklich auf dieses Kapitel hier verwiesen wird. Dies gilt auch für allgemeine Bemerkungen an anderer Stelle.)

▷ Die Auswertungen verkomplizieren sich teilweise durch ein Ansteigen der Höchstzugkraft im Anfangsbereich der Lagerungen auf über 100%. Da hier vermutet wird, daß Kristallisation (bei  $T > T_G$ ) oder physikalische Alterung (bei  $T < T_G$ ) vorliegt, wurde die Auswertung mit dieser höheren Höchstzugkraft als 100%-Wert vorgenommen.

*Bemerkung:* Die Glastemperatur liegt bei hochverstreckten Materialien bei trockenem PET im Bereich von 70 bis 90 °C. Die durch Einwirkung des Wassers bedingte Weichmachung und die bei der Hydrolyse entstehenden kürzeren Ketten des PET setzen dessen Glasübergangstemperatur  $T_G$  sicher herab.[auch 4a, Seite 3]. Eine Bestimmung von  $T_G$  unter diesen Bedingungen erfordert spezielle Ausstattungen, die uns nicht zur Verfügung standen.

Vermutlich liegt  $T_G$  für nasses PET im Bereich von 60 °C. Nach der gutachtlichen Stellungnahme[4a] spielt diese Frage aber auch nach dokumentierten Untersuchungen keine Rolle. Auf Seite 7 stellen die Gutachter fest, daß die chemische innere Hydrolysereaktion nicht von der Glastemperatur abhängen sollte, wenngleich sie einräumen, daß bei mindestens einem anderen Polyester eine Änderung der Temperaturabhängigkeit der Hydrolyse bei  $T_G$  gefunden wurde. Offenbar kommt es also beim PET weniger darauf an, wie beweglich die Estergrup-

pierung bei der Reaktion ist, sondern mehr auf die des Reaktionspartners Wasser. Gegen die Extrapolation auf Temperaturen unterhalb von  $T_G$  werden daher ausdrücklich keine grundsätzlichen Bedenken geltend gemacht. Da hier keine völlige Klarheit herrscht, wird unsererseits die Absicherung durch einen Teilsicherheitsbeiwert empfohlen.

Aus diesem Grunde sind im Anfangsbereich der HZK-Kurven leichte Abweichungen von dem sonst gut ( $R^2$  ist  $>0,9$ ) durch ein Polynom 2.Ordnung beschreibbaren Verlauf gegeben. Diese gewisse Unsicherheit des 100%-Wertes wäre durch einen entsprechenden Teilsicherheitsbeiwert abzudecken.

▷ Der zeitliche Verlauf der CEG-Werte (bzw.  $1/CEG$ ) lässt sich recht gut ( $R^2$  ist  $>0,9$ ) durch eine Exponentialfunktion anpassen (der log dieser Funktion ist also linear in  $t$ ). Während die Carboxylgruppenbildung schon deutlich selbstbeschleunigend verläuft, ist der Festigkeitsabfall im wesentlichen noch linear mit der Zeit.

▷ Die Arrheniusdarstellungen, berechnet nur auf der Basis der reinen Wasserlagerungen, ergeben brauchbare Geraden, aus denen sich die scheinbare Aktivierungsenergie (für den Temperaturbereich von  $60^\circ\text{C}$  bis  $90^\circ\text{C}$ ) von  $105,7$  kJ/Mol berechnen lässt. Man erkennt, daß die in Calcit gelagerten Proben praktisch mit der Wasserlagerung bei der CEG-Auftragung koinzidieren. Eine nennenswerte alkalische Hydrolyse ist jedoch nach Abb. 29 nicht ganz auszuschließen. Auch die Versuche in Gipslösung differieren leicht von dem Verlauf mit Wasser. Auch hier müßten sich noch statistische Untersuchungen zu der Signifikanz der Unterschiede anschließen.

(Zum Vergleich: McMahon[11] gibt für PET-Folien für den Bereich  $60$  bis  $130^\circ\text{C}$  einen Wert von  $107,7$  kJ/Mol an, Zimmermann[4a] zitiert Golike und Lasoski(1960), die für den Temperaturbereich von  $60$ - $175^\circ\text{C}$  eine Aktivierungsenergie von  $96,6$  kJ/Mol fanden). Die Unsicherheit von  $E_A$  in unseren Messungen wäre durch einen entsprechenden Teilsicherheitsbeiwert abzudecken.

(Dabei ist zu beachten, daß kleine Änderungen von  $E_A$  große Auswirkungen auf die Lebensdauerberechnung haben! Schon die Änderung um  $RT$  bewirkt nahezu eine Drittelung bzw. Verdreifachung der Lebensdauer. Eine Durchsicht der Ergebnisse nach strengen statistischen Gesichtspunkten wäre also für die sicherheitstechnischen Festlegungen erforderlich.)

▷ Die damit (aus den Formeln der Ausgleichsgeraden) errechneten Zeiten für die Minderung der Höchstzugkraft bzw.  $1/CEG$  um  $10$ ,  $20$  und  $50\%$  bei einer Umgebungstemperatur von  $20^\circ\text{C}$  sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt: Die Ungenauigkeit der Auswertung steigt besonders bei den HZK-Werten bei den höheren Minderungen, da hier teilweise extrapoliert wurde.

Material: Y1.3	Zeit in Jahren bei $20^\circ\text{C}$ für die Minderung um		
	10 %	20%	50%
HZK	702	1338	(1150)
$1/CEG$	75	161	502

▷ Die Lagerung des Materials in Wasserdampfatosphäre statt in Wasser, wie das überwiegend im Erdbau der Fall sein dürfte, wirkt sich günstig auf die Lebenserwartung des Materials aus (Abb. 21, Abb. 28 und Abb. 29). Der Partialdruck des Wassers in PET muß danach bei Wasserlagerung höher liegen. Angaben dazu wurden nicht direkt gefunden. Nach [02, jedoch Seite p.489] ist die Wasseraufnahme im Temperaturbereich  $20$  bis  $90^\circ\text{C}$  weitgehend temperaturunabhängig und würde maximal auf  $1\%$  ansteigen. Da unter den gewählten Bedingungen [12] etwa  $0,572$  bar ( $78,5\%$  RH) Wasserdampfdruck herrschen, wäre eine Wasseraufnahme von etwa  $0,6\%$  (also wie bei  $20^\circ\text{C}$  bei  $0,019$  bar Wasserdampfdruck) bei Temperaturunabhängigkeit zu erwarten. Auch Zimmermann [4a, auf Seite 8] nimmt an, daß bei Versuchen in

Wasser stets die maximale Wasserkonzentration in PET unabhängig von der Temperatur vorliegt. Dieses ist eine wichtige Voraussetzung für die Deutung der Wasserlagerungen bei verschiedenen Temperaturen.

▷ Die spannungsfrei gelagerten Proben verhalten sich tendenziell etwas ungünstiger als die Materialien unter leichter Spannung (vgl. Arrheniusdiagramme 29). Es liegen aber keine systematischen Messungen außer diesen hier für Y1, den bei Y3 und den bei Y2 bei 90°C, vor. Diese Unsicherheit wäre durch einen entsprechenden Teilsicherheitsbeiwert abzudecken.

In Abb. 29a ist das Langzeitverhalten des Materials bei verschiedenen Temperaturen (z.B. Bodentemperaturen) dargestellt, um die hohe Bedeutung dieses Parameters zu verdeutlichen. Durch die starke Temperaturabhängigkeit geht die Dauerhaftigkeit des PET-Materials bei höheren Temperaturen stark zurück. Hier ist allerdings durch die Verschärfung der Versuchsbedingungen durch die Wasserlagerung eine Sicherheitsreserve gegeben.

Das Diagramm verdeutlicht gleichzeitig die Konsequenzen von Meßungenauigkeiten. Die mit größeren Fehlern behafteten Werte (da meist extrapoliert) der Kurven für 50 % Minderung der Höchstzugkraft führten hier zu einer geringeren Aktivierungsenergie als bei 20 % Minderung mit der Folge, daß die auf 20 °C heruntergerechnete Lebenserwartung für 50 % Minderung kleiner ist als bei 20 % Minderung.

#### 4.4.3.2 Untersuchungen an Garn Y2

Der Temperatureinfluß wurde für das Material Y2 für folgende Bedingungen untersucht:

Abb. 30: Lagerung in Wasser bei 90 °C, Wickelmasse 100g

Abb. 31: Lagerung in Wasser bei 90 °C, Strang spannungsfrei

Abb. 32 : Lagerung in Wasserdampf über gesättigter KCL-Lösung bei 90 °C, Wickelmasse 100g

Abb. 33: Lagerung in nahezu neutraler 1mM KCl bei 60 °C, Wickelmasse 100g

Abb. 34: Lagerung in Gips suspension bei 61 °C, Wickelmasse 100g

Abb. 35: Lagerung in ganz leicht alkalischer Calcit suspension bei 60 °C, Wickelmasse 100g

Abb. 36: Lagerung in deutlich alkalischer Gips suspension bei 62 °C, Wickelmasse 100g

Abb. 37: Lagerung in intensiv alkalischer Gips suspension bei 61 °C, Wickelmasse 100g

Abb. 38: Lagerung in 1mM Kaliumchloridlösung bei 51 °C, Wickelmasse 100g

Abb. 39: Lagerung in Gips suspension bei 51 °C, Wickelmasse 100g

Aus diesen Darstellungen lassen sich mit Hilfe der zusammenfassenden Arrheniusdarstellung in Abb. 40 und Abb. 41, die für Minderungen von 10, 20 und 50% der Höchstzugkraft bzw. 1/CEG vorgenommen wurde, folgende Ergebnisse herleiten:

#### Ergebnisse:

##### Y2

▷ Die Auswertungen verkomplizieren sich vielfach (besonders erkennbar bei den höheren Temperaturen) durch ein Ansteigen der Höchstzugkraft im Anfangsbereich der Lagerungen auf über 100%. Da hier vermutet werden kann, daß eine Nachkristallisation (bei  $T > T_G$ ) oder physikalische Alterung (bei  $T < T_G$ ) vorliegt, wurde die Auswertung mit dieser höheren Höchstzugkraft, die als 100%-Wert verwendet wurde, vorgenommen. Aus diesem Grunde sind im Anfangsbereich der HZK-Kurven leichte Abweichungen (die Anfangswerte liegen zunächst deutlich kleiner als 100%) von dem sonst gut ( $R^2$  ist  $>0,9$ ) durch ein Polynom 2. Ordnung beschreibbaren Verlauf, gegeben. Diese Unsicherheit wäre durch einen entsprechenden Teilsicherheitsbeiwert abzudecken.

▷ Der zeitliche Verlauf der CEG-Werte (bzw.  $1/CEG$ ) lässt sich recht gut ( $R^2$  ist  $>0,9$ ) durch eine Exponentialfunktion anpassen (der log dieser Funktion ist also linear in t).

▷ Die Arrheniusdarstellungen ergeben recht gute Geraden aus denen sich die scheinbaren Aktivierungsenergien (für den Temperaturbereich von  $50^\circ\text{C}$  bis  $90^\circ\text{C}$  (10%) bzw.  $60^\circ\text{C}$  –  $90^\circ\text{C}$  (für 20% und 50%) von 108 kJ/Mol bis 96,5 kJ/Mol berechnen lassen. (Zum Vergleich: McMahon [11] gibt für PET-Folien für den Bereich 60 bis  $130^\circ\text{C}$  einen Wert von 107,7 kJ/Mol an.) Die Unsicherheit von  $E_A$  wäre durch einen entsprechenden Teilsicherheitsbeiwert abzudecken. (vgl. auch die Bemerkungen bei Y1.3)

▷ Die damit errechneten Zeiten für die Minderung der Höchstzugkraft bzw.  $1/CEG$  um 10, 20 und 50% sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt:

Material: Y2	Zeit in Jahren bei $20^\circ\text{C}$ für die Minderung um		
	10 %	20%	50%
HZK	324	460	537
$1/CEG$	17	34	101

▷ Die Lagerung des Materials in Wasserdampfatmosfera statt in Wasser, wie das überwiegend im Erdbau der Fall sein dürfte, wirkt sich günstig auf die Lebenserwartung des Materials aus. (Abb. 32)

▷ Die spannungsfrei gelagerten Proben verhalten sich tendenziell etwas ungünstiger als die Materialien unter leichter Spannung (vgl. Arrheniusdiagramm). Es liegen aber keine systematischen Messungen außer diesen hier, den bei Y3 und den bei Y1.3 bei  $90^\circ\text{C}$ , vor. Diese Unsicherheit wäre durch einen entsprechenden Teilsicherheitsbeiwert abzudecken.

In Abb 41a ist das Langzeitverhalten des Materials bei verschiedenen Temperaturen (z.B. Bodentemperaturen) dargestellt, um die hohe Bedeutung dieses Parameters zu verdeutlichen.

#### 4.4.3.3 Untersuchungen an Garn Y3

Der Temperatureinfluß wurde für das Material Y3 für folgende Bedingungen untersucht:

Abb. 42: Lagerung in Wasser bei  $89^\circ\text{C}$ , Wickelmasse 100g

Abb. 43: Lagerung in Wasser bei  $89^\circ\text{C}$ , Wickelmasse 1000g

Abb. 44: Lagerung in Wasser bei  $90^\circ\text{C}$ , Strang spannungsfrei

Abb. 45: Lagerung in Wasserdampf über gesättigter KCL-Lösung bei  $90^\circ\text{C}$ ,  
Wickelmasse 100g

Abb. 46: Lagerung in Wasser bei  $71^\circ\text{C}$ , Wickelmasse 100g

Abb. 47: Lagerung in Wasser bei  $61^\circ\text{C}$ , Wickelmasse 100g

Abb. 48: Lagerung in alkalischer Gipssuspension bei  $60^\circ\text{C}$ , Wickelmasse 100g

Abb. 49: Lagerung fast neutraler Gipssuspension bei  $62^\circ\text{C}$ , Wickelmasse 100g

Abb. 50: Lagerung fast neutraler Gipssuspension bei  $62^\circ\text{C}$ , Wickelmasse 1000g

Abb. 51: Lagerung in alkalischer Gipssuspension bei  $32^\circ\text{C}$ , Wickelmasse 100g

Aus diesen Darstellungen lassen sich mit Hilfe der zusammenfassenden Arrheniusdarstellung in Abb. 52 und Abb. 53, die für Minderungen von 10, 20 und 50% der Höchstzugkraft bzw.  $1/CEG$  vorgenommen wurde, folgende Ergebnisse herleiten:

#### Ergebnisse:

##### Y3

▷ Die Auswertungen verkomplizieren sich teilweise (besonders erkennbar bei den höheren Temperaturen) durch ein Ansteigen der Höchstzugkraft im Anfangsbereich der Lagerungen

auf über 100%. Da hier vermutet wird, daß Kristallisation (bei  $T > T_G$ ) oder physikalische Alterung (bei  $T < T_G$ ) vorliegt, wurde eine Auswertung mit dieser höheren Höchstzugkraft als 100%-Wert vorgenommen. Aus diesem Grunde sind im Anfangsbereich der HZK-Kurven leichte Abweichungen von dem sonst gut ( $R^2$  ist  $>0,9$ ) durch ein Polynom 2. Ordnung beschreibbaren Verlauf gegeben. Diese Unsicherheit wäre durch einen entsprechenden Teilsicherheitsbeiwert abzudecken.

▷ Der zeitliche Verlauf der CEG-Werte (bzw.  $1/CEG$ ) lässt sich recht gut ( $R^2$  ist  $>0,9$ ) durch eine Exponentialfunktion anpassen (der log dieser Funktion ist also linear in  $t$ ).

▷ Die Arrheniusdarstellungen ergeben recht gute Geraden, aus denen sich die scheinbaren Aktivierungsenergien für den Temperaturbereich von  $60\text{ °C}$  –  $90\text{ °C}$  von  $106\text{ kJ/Mol}$  (bei 50%) bis  $112\text{ kJ/Mol}$  (bei 10 und 20%) berechnen lassen.

(Zum Vergleich: McMahan[11] gibt für PET-Folien für den Bereich  $60$  bis  $130\text{ °C}$  einen Wert von  $107,7\text{ kJ/Mol}$  an, vgl. Bemerkungen zu Y1.3). Die Unsicherheit von  $E_A$  wären durch einen entsprechenden Teilsicherheitsbeiwert abzudecken.

▷ Die damit errechneten Zeiten für die Minderung der Höchstzugkraft bzw.  $1/CEG$  um 10, 20 und 50 % sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt:

Material: Y3	Zeit in Jahren bei $20\text{ °C}$ für die Minderung um		
	10 %	20%	50%
HZK	676	1071	1652
$1/CEG$	73	146	460

▷ Die Lagerung des Materials in Wasserdampfatmosfera statt in Wasser, wie das überwiegend im Erdbau der Fall sein dürfte, wirkt sich günstig auf die Lebenserwartung des Materials aus. (Abb. 45)

▷ Die spannungsfrei gelagerten Proben verhalten sich tendenziell etwas ungünstiger als die Materialien unter leichter Spannung (vgl. Arrheniusdiagramm). Es liegen aber keine systematischen Messungen außer diesen hier und den bei Y1.3 und Y3 bei  $90\text{ °C}$  vor. Diese Unsicherheit wäre durch einen entsprechenden Teilsicherheitsbeiwert abzudecken.

In Abb. 54 ist das Langzeitverhalten des Materials bei verschiedenen Temperaturen (z.B. Bodentemperaturen) dargestellt, um die hohe Bedeutung dieses Parameters zu verdeutlichen.

#### 4.4.3.4 Untersuchungen an Geogitter GR1

Der Temperatureinfluß wurde für das Material **GR1** für folgende Bedingungen untersucht:

Abb. 55: Lagerung in Wasser bei  $90\text{ °C}$ , spannungsfrei

Abb. 58: Lagerung in Wasser bei  $80\text{ °C}$ , spannungsfrei

Abb. 59: Lagerung in Wasser bei  $70\text{ °C}$ , spannungsfrei

In den Abb. 56 und Abb. 57 ist die vorteilhafte Einwirkung von Wasserdampf im Vergleich zu Wasser zu erkennen.

Aus den Abb. 55 bis Abb. 59 lassen sich mit Hilfe der zusammenfassenden Arrheniusdarstellung in Abb. 60 und Abb. 61, die für Minderungen von 10, 20 und 50% der Höchstzugkraft bzw.  $1/CEG$  vorgenommen wurde, folgende Ergebnisse herleiten:

**Ergebnisse:****GR1**

▷ Die Auswertungen verkomplizieren sich etwas (besonders erkennbar bei den höheren Temperaturen) durch ein Ansteigen der Höchstzugkraft im Anfangsbereich der Lagerungen auf über 100%. Da hier vermutet wird, daß Kristallisation (bei  $T > T_G$ ) oder physikalische Alterung (bei  $T < T_G$ ) vorliegt, wurde eine Auswertung mit dieser höheren Höchstzugkraft als 100%-Wert vorgenommen. Aus diesem Grunde sind im Anfangsbereich der HZK-Kurven leichte Abweichungen von dem sonst gut ( $R^2$  ist  $>0,9$ ) durch ein Polynom 2.Ordnung beschreibbaren Verlauf gegeben. Diese Unsicherheit wäre durch einen entsprechenden Teilsicherheitsbeiwert abzudecken.

▷ Der zeitliche Verlauf der CEG-Werte (bzw.  $1/CEG$ ) lässt sich recht gut ( $R^2$  ist  $>0,9$ ) durch eine Exponentialfunktion anpassen (der log dieser Funktion ist also linear in t).

▷ Die Arrheniusdarstellungen ergeben eine brauchbare Geraden aus (aus den HZK) denen sich die scheinbaren Aktivierungsenergien (für den Temperaturbereich von 70 °C bis 90 °C von 97 kJ/Mol (bei 10%) bis 109 kJ/Mol (bei 50 %) berechnen lassen. (Zum Vergleich: McMahon [11] gibt für PET-Folien für den Bereich 60 bis 130°C einen Wert von 107,7 kJ/Mol an. , vgl. auch bei Y1.3).

Damit verhält sich das PVC-beschichtete Gewebe sehr ähnlich zu den untersuchten nicht beschichteten hochfesten PET-Garnen.

▷ Die damit errechneten Zeiten für die Minderung der Höchstzugkraft bzw.  $1/CEG$  um 10, 20 und 50% sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt: Die extrapolierten Lebenserwartungen bei 20 °C liegen allerdings deutlich niedriger als bei dem nichtbeschichteten PET-Garn Y3, aus dem es vermutlich hergestellt wurde. Die Ursachen für diesen Unterschied sind unklar.

Es sei darauf hingewiesen, daß aus der Literatur [16,17] entnommen werden kann, daß PVC-Beschichtungen durchaus nicht passiv gegenüber PET-Fasern sein müssen, sondern dessen Zerstörung fördern können, wenn die das PVC stabilisierenden Additive verbraucht oder eluiert sind. Denkbar ist auch eine Schädigung einfach auch durch die Behinderung der Freisetzung der Reaktionsprodukte der PET-Hydrolyse.

Material: GR1	Zeit in Jahren bei 20 °C für die Minderung um		
	10 %	20%	50%
HZK	199	453	1200
$1/CEG$	37	73	306

▷ Die Proben sind hier spannungsfrei gelagert worden. Es wird aber nicht vermutet, daß hier der Grund für das abweichende Verhalten von den anderen Materialien zu suchen ist.

In Abb. 62 ist das Langzeitverhalten des Materials bei verschiedenen Temperaturen (z.B. Bodentemperaturen) dargestellt, um die hohe Bedeutung dieses Parameters zu verdeutlichen.

**4.4.3.2 Untersuchungen an Vliesstoff NW1**

Der Temperatureinfluß wurde für das Material NW1 für folgende Bedingungen untersucht:

Abb. 63: Lagerung in Wasser bei 90 °C, spannungsfrei

Abb. 64: Lagerung in Wasser bei 80 °C, spannungsfrei

Abb. 65: Lagerung in Wasser bei 70 °C, spannungsfrei

Abb. 66: Lagerung in Wasser bei 60 °C, Dolomitsuspension, spannungsfrei

Abb. 67: Lagerung in Wasser bei 60 °C, Calcitsuspension, spannungsfrei

Abb. 68: Lagerung in Gipsuspension mit  $[OH^-] = 9 \cdot 10^{-6} M$  bei 60 °C, spannungsfrei

Abb. 69: Lagerung in Gipsuspension mit  $[OH^-] = 5,4 \cdot 10^{-5} M$  bei 60 °C, spannungsfrei

Abb. 70: Lagerung in Gipssuspension mit  $[\text{OH}^-] = 8 \cdot 10^{-4} \text{M}$  bei 60 °C, spannungsfrei  
 Abb. 71: Lagerung in schwach alkalischer Jurakalksuspension bei 50 °C, spannungsfrei

Aus diesen Darstellungen lassen sich mit Hilfe der zusammenfassenden Arrheniusdarstellung in Abb. 72 und Abb. 73, die für Minderungen von 10, 20 und 50% der Höchstzugkraft bzw. 1/CEG vorgenommen wurde, folgende Ergebnisse herleiten:

### Ergebnisse:

#### NW1

▷ Die Auswertungen verkomplizieren sich vielfach (besonders erkennbar bei den höheren Temperaturen) durch ein Ansteigen der Höchstzugkraft im Anfangsbereich der Lagerungen auf über 100%. Da hier vermutet wird, daß Kristallisation (bei  $T > T_G$ ) oder physikalische Alterung (bei  $T < T_G$ ) vorliegt, wurde eine Auswertung mit dieser höheren Höchstzugkraft als 100% vorgenommen. Aus diesem Grunde sind im Anfangsbereich der HZK-Kurven leichte Abweichungen von dem sonst gut ( $R^2$  ist  $>0,9$ ) durch ein Polynom 2.Ordnung beschreibbaren Verlauf gegeben. Diese Unsicherheit wäre durch einen entsprechenden Teilsicherheitsbeiwert abzudecken.

▷ Der zeitliche Verlauf der CEG-Werte (bzw. 1/CEG) lässt sich recht gut ( $R^2$  ist  $>0,9$ ) durch eine Exponentialfunktion anpassen (der log dieser Funktion ist also linear in t).

▷ Die Arrheniusdarstellungen ergeben recht gute Geraden, aus denen sich die scheinbaren Aktivierungsenergien für den Temperaturbereich von 50 °C bis 90 °C von 100 kJ/Mol (bei 10%) bis 107 kJ/Mol (bei 20%) berechnen lassen. (Zum Vergleich: McMahon [11] gibt für PET-Folien für den Bereich 60 bis 130°C einen Wert von 107,7 kJ/Mol an, vgl. auch bei Y1.3) Die Unsicherheit von  $E_A$  wäre durch einen entsprechenden Teilsicherheitsbeiwert abzudecken.

▷ Die damit errechneten Zeiten für die Minderung der Höchstzugkraft bzw. 1/CEG um 10, 20 und 50% sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt:

Material: NW1	Zeit in Jahren bei 20 °C für die Minderung um		
	10 %	20%	50%
HZK	221	640	710
1/CEG	71	164	596

▷ Die geringen Unterschiede im Hydrolyseverhalten in der Calcit- bzw. Dolomit- bzw. neutralen Gipssuspension erscheinen wenig signifikant. Die alkalische Hydrolyse macht sich im Bereich  $[\text{OH}^-] > 10^{-5} \text{M}$  bei 60 °C erkennbar bemerkbar. Bekanntlich sind aber weniger verstreckte Fasern und solche mit Störstellen durch  $\text{TiO}_2$ -Gehalt, wie dies hier zutrifft, deutlich empfindlicher gegen alkalische Hydrolyse als hochverstreckte PET-Garne.

Es ist zu beachten, daß die Aktivierungsenergie der alkalischen Hydrolyse deutlich kleiner ist als die der inneren Hydrolyse. Dies bewirkt, daß die Zeitraffung unterschiedlich ist. Bei niedrigeren Temperaturen wird die Geschwindigkeit der äußeren Hydrolyse im Vergleich zu höheren Temperaturen cet.par. deutlich weniger vermindert als die der inneren Hydrolyse.

In Abb. 74 ist das Langzeitverhalten des nassen etwa neutralen Materials bei verschiedenen Temperaturen (z.B. Bodentemperaturen) dargestellt, um die hohe Bedeutung dieses Parameters bei der inneren Hydrolyse zu verdeutlichen.

### Zusammenfassende Bemerkung:

Für wesentliche praktisch wichtigen Situationen wurde die innere Hydrolyse studiert.

Als Modellsystem eignet sich die Lagerung der Fasern in destilliertem Wasser. Es wird aber gezeigt, daß meist verdünnte Säuren und Salzlösungen (ohne Ammoniumsalze) wenig differierende Ergebnisse liefern. Auch leicht alkalische Böden mit  $\text{pH} < 9$  bei  $20\text{ °C}$  gehören unter den hier untersuchten Bedingungen mit aus praktischer Sicht nur unwesentlichen Garnspannungen dazu.

Eine gleichzeitig ablaufende äußere Hydrolyse, d.h. in Böden mit  $\text{pH} > 9$ , beeinflusst die innere Hydrolyse zwar nicht merklich. Unter solchen Bedingungen könnten jedoch bei praxisnahen Materialspannungen durch Kerbeffekte zusätzliche Gesichtspunkte wesentlich werden, die hier nicht untersucht wurden.

Beim Studium des Geogrids deutete sich an, das möglicherweise eine Beschichtung nicht nur mechanische Schutzwirkungen hat, sondern offenbar durch die Beschichtung die Beständigkeit gegenüber innerer Hydrolyse auch etwas vermindert wird. Dieser Fragestellung konnte jedoch auch nicht weiter nachgegangen werden.

Über die Temperaturabhängigkeit des Festigkeitsverlusts und die Anwendung der Arrheniusgleichung ist das zeitliche Verhalten bei innerer Hydrolyse (abschätzend) vorhersagbar. Dabei kann festgestellt werden, daß die Abschätzung über die Wasserlagerungen konservativ ist, da in den meisten Erdbauwerken meist keine Wassersättigung vorliegt, d. h. eher die Versuche mit etwa 80% bis 100% r.F. zutreffen dürften, wie dies orientierend z.B. bei Y3 (Abb. 45) bei  $90\text{ °C}$  und 80 % r.F. untersucht wurde. Die Lebenserwartung unter diesen Bedingungen war um etwa 50% höher.

Die Entwicklung der CEG-Gruppen erlaubt einen Zugang zur chemischen Kinetik der inneren Hydrolyse und eine raschere Vorhersage des Verhaltens von PET-Materialien bei innerer Hydrolyse als über das Festigkeitsverhalten. Die Ergebnisse der zeitlichen Abhängigkeit der CEG sind offensichtlich konform mit Literaturbefunden. Es resultiert jedoch aus den Ergebnissen, daß ein niedriger CEG-Wert für sich allein noch kein ausreichendes Kriterium für die Beständigkeit gegen innere Hydrolyse darstellt. Es wird daher weiterhin empfohlen, daß Hydrolyseverhalten durch Lagerungsversuche in Wasser im Temperaturbereich von  $60$  bis  $90\text{ °C}$  zu belegen.

Bei dem Ansatz einer Ausgangs-CEG-Konzentration für die Festsetzung eines Teilsicherheitsbeiwerts wäre noch eine ggf. zulässige Freibewitterung des Materials durch einen zusätzlichen Teilsicherheitsbeiwert zu berücksichtigen, da durch Bewitterung der CEG-Wert innerhalb weniger Tage deutlich erhöht wird. Der CEG-Wert sollte also auch nach einer zulässigen Freibewitterung ggf. einen Richtwert nicht überschreiten.

Es werden weitere Hinweise für bei der Festsetzung von Teilsicherheitsbeiwerte zu beachtende Gesichtspunkte gegeben. So wird die Extrapolation auf die Gebrauchstemperaturen über die Glastemperatur hinweg vorgenommen. Ferner ließ sich bei den Lagerungsversuchen bei  $60$  bis  $90\text{ °C}$  eine gewisse Nachkristallisation nicht vermeiden, die das Material beständiger macht als dies unter normalen Bedingungen ist. Diese Effekte lassen sich derzeit schwer quantitativ abschätzen. Vermutlich handelt es sich aber um geringe Korrekturen, da die Materialien schon hoch orientiert vorliegen.

## 5. Ergebnisse zur alkalischen äußeren Hydrolyse

Aufgrund der Untersuchungen im Textilbereich [05] im Bereich hoher pH-Werte ist bekannt, daß dort eine Proportionalität zwischen der Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen PET-Hydrolyse und der Natronlaugekonzentration im Bereich  $[\text{NaOH}] > 0,1\text{ M}$  nachgewiesen werden konnte.

Im Boden liegen normalerweise wesentlich niedrigere Alkalitäten vor. Meist werden bei Bodentemperaturen von etwa  $10$  bis  $20\text{ °C}$  pH-Werte nicht höher als  $10$  angegeben. Im Normalfall liegen die pH-werte aber unterhalb von  $9$ .



Diese „Boden-pH-werte“ betreffen meist den pH-Wert wässriger Extrakte der Böden. Sie müssen also nicht die tatsächlichen Verhältnisse wiedergeben, da die Verdünnung die Ionensituation nachhaltig verfälschen kann. Ferner werden die pH-Werte besonders von dem CO<sub>2</sub>-Gehalt des Bodenwassers und der Bodenluft, wie lange bekannt ist, beeinflusst. Dieser Gehalt hängt einerseits von der biologischen Aktivität des umgebenden Bodens ab, der natürlich auch den jahreszeitlichen Temperaturschwankungen unterworfen ist, andererseits kann der CO<sub>2</sub>-Gehalt auch durch das Niederschlagswasser direkt beeinflusst werden. In beiden Fällen gehen die Durchlässigkeiten des Bodensediments für Gas bzw. Wasser in dem Sinne ein, daß hohe Durchlässigkeiten den Abbau etwa vorhandener stärker alkalischer Bodenlokalitäten sehr begünstigen können. Dies wurde durch kürzlich vorgestellte Ergebnisse von Müller&Volland [13] untermauert. Die im Boden am Geotextil wirklich vorliegenden ungestörten Verhältnisse sind jedoch nach wie vor nicht ausreichend bekannt. In wenig durchströmten oder/und gegen den Zufluß von CO<sub>2</sub> abgeschirmten Bereichen könnten sich nach Schreier [14] weiterhin abrasive pH-Werte im Bereich von >9 einstellen. Deren Wirkung soll abgeschätzt werden.

Besondere Bedingungen liegen dort vor, wo etwa Bodenverunreinigungen durch signifikante Mengen an Pflanzenasche oder anderer stark alkalisch reagierender Substanzen, wie etwa Ätzkalk zur Bodenverbesserung oder Flugasche mit nennenswertem Gehalt an Leichtmetalloxiden anzunehmen ist. Kritisch können auch nennenswerte Mengen an Ammoniumsalzen ([NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]-salze), etwa durch Düngung oder andere Aminkontaminationen sein. Diese Besonderheiten werden hier nicht behandelt.

In diesen abrasiven Bereichen sind sicher stagnierende Strömungsverhältnisse anzunehmen sind, so daß der Stofftransport eher durch Diffusion als durch Konvektion erfolgen wird.

Die experimentellen Untersuchungen werden hier konservativ überwiegend in durch erzwungene Konvektion gut durchmischten Behältern (vgl. Abschnitt 3.6) durchgeführt werden, um die Auswertung nicht durch die großen Streuungen des schwer definierbaren diffusiven Transportes zu verkomplizieren. Es sei aber darauf hingewiesen, daß einige Lagerungen in Mineralien auch unter solchen stagnierenden Bedingungen vorgenommen wurden.

Eine zeitraffende Simulation dieser Vorgänge bei höchstens 60°C erfordert zwingend zur Einhaltung der für das Vorhaben vorgegebenen Zeit, bei ebenfalls begrenzten apparativen Ressourcen, daß nur der [OH<sup>-</sup>] – Konzentrationsbereich 10<sup>-4</sup> M bis etwa 10<sup>-2</sup> M experimentell berücksichtigt werden kann.

Wegen des hohen Aufwandes dieser Langzeit-Untersuchungen war es nur möglich, diese modellhaft an ausgewählten Materialien vorzunehmen.

## 5.1 Einfluß des Ionenmilieus auf die alkalische äußere Hydrolyse

Hier könnte im Prinzip sowohl an Kationen, wie an Anionen gedacht werden. Beide können direkt oder indirekt auf die alkalische PET-Hydrolyse einwirken.

Die direkte Wirkung wäre ein Eingriff in den Mechanismus der alkalischen Hydrolyse, der, jedenfalls in homogener flüssiger Phase, einer der best untersuchtesten Reaktionsmechanismen darstellt [15]. Indirekte Einflüsse wären denkbar nach den Vorstellungen der abrasiven pH-Werte [14], nach denen die Hydrolysevorgänge der Verwitterung von Mineralien, die schwache Säureanionen eingebaut enthalten, wie z.B. die oligomeren Kieselsäure-Anionen der Feldspäte oder die [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] Anionen der Karbonate, zu deutlich alkalischen Kompartimenten in der Nähe solcher Mineralpartikel führen. Diese entziehen sich einer üblichen pH-Messung, könnten aber Einfluss auf die Hydrolyse kontaktierender PET-Fasern nehmen. Schreier [14] gibt für die lokalen Abrasions-pH-Werte von Carbonaten z.B. Werte von 8 bis 11 an. Eine weitere Eingriffsmöglichkeit der Anionen ist ihr Einfluß auf die Kationenkonzentrationen etwa durch Komplexbildung und die Bildung schwer löslicher Verbindungen.

Hier wird angenommen, daß derartige pH-Werte existent sind, daß aber die Hydrolyse noch von den präsenten Kationenkonzentrationen abhängen könnte. Schreier gibt für die hier ablauf-

fenden bodenbildenden Vorgänge keine klaren Zeitkonstanten an. Dies wäre für eine Beurteilung des Gefahrenpotentials wichtig.

Hier kann nur in allgemeiner Form der grundsätzliche Ablauf der alkalischen Hydrolyse bei verschiedenen Modellsituationen untersucht werden. Für die Anwendung des Modells sind Kenntnisse der jeweils konkreten Bodensituation erforderlich.

Gängige Kationen wären z.B.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$ .

Der Einfluß dieser Ionen auf die durch alkalische Hydrolyse verursachte Minderung der Höchstzugkraft von Garn Y1.1 wurde orientierend bei der Konzentration  $[\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ M}$  untersucht. Die Ergebnisse nach 28d Immersionslagerung sind in Abb. 01 dargestellt.

#### *Ergebnis:*

▷ Es ergibt sich offensichtlich eine recht spezifische Beschleunigung der alkalischen Hydrolyse in Gegenwart von Calciumionen. Die alkalische Hydrolyse läuft z.B. in Gegenwart von Calciumionen etwa dreimal so schnell wie in Gegenwart von Natriumionen oder Magnesiumionen vergleichbarer Konzentration (0,01 M) ab. Derartige Konzentrationen von  $[\text{Ca}^{2+}]$  sind nicht praxisfremd. Sie könnten z.B. in Gegenwart von Gips auftreten.

Die Calciumionen-Konzentrationen in Gegenwart von Calcit sind jedoch deutlich niedriger. Hier ist die alkalische Hydrolyse bei angenommen gleicher  $[\text{OH}^-]$ -Konzentration sicher niedriger als unter gleichen Bedingungen in Gipslösung, so daß hier ein anderer Teilsicherheitsbeiwert angesetzt werden sollte. Dieser Sachverhalt läßt sich anhand später angegebener Ergebnisse (Abschnitt 5.2) verifizieren.

▷ Die Untersuchung in Gegenwart von etwa dieser  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration (0,01 M) stellt eine erste worst case- Abschätzung der alkalischen Hydrolyse dar. Es wurde daher für die Untersuchungen der alkalischen Hydrolyse eine Gips suspension als Untersuchungssystem gewählt.

Die Löslichkeit von Gips ist nur schwach temperaturabhängig. Die Gegenwart von Bodenkörper sorgt für konstante Konzentrationen. Die Anlagerung von Gipspartikeln führte zu keinen nachweisbaren Kerbungen. Die Gipspartikel lassen sich leicht von den Fasern durch kurze Behandlung mit dem Natriumsalz der Nitritotriessigsäure ablösen. Gleiches gilt für kristalline Anlagerungen des Calciumterephthalats auf den Fasern.

## **5.2 Einfluß der Hydroxylionen-Konzentration**

Aufgrund des allgemein bekannten grundsätzlichen Mechanismus [15] der alkalischen Hydrolyse ist das Hydroxylion  $\text{OH}^-$  als direkter Reaktionspartner des Ester-carboxylkohlenstoffatoms der Verursacher der alkalischen Hydrolyse. Die kinetischen Verhältnisse der homogenen Reaktion in der flüssigen Phase sind jedoch nicht unmittelbar auf die hier vorliegende Phasengrenzreaktion anwendbar, bei der mit Sicherheit Donnanpotentiale mit zu berücksichtigen sind. Zimmermann [4a, Seite 10, Abschnitt 6.2] geht davon aus, daß die alkalische äußere Hydrolyse nicht durch die Glasübergangstemperatur beeinflusst wird.

Es ist im einfachsten Fall eine Proportionalität zu der  $[\text{OH}^-]$ -Konzentration bzw. präziser der Aktivität zu erwarten.

Für die Untersuchungen wurden die Materialproben in wässrige Gips suspensionen eingelagert, deren pH-Wert durch Zugabe von Natronlauge konstant gehalten wurde.

Die Versuchsergebnisse für Garn Y3 sind in Abb. 02 dargestellt. Es wurden jeweils die Höchstzugkräfte (HZK) und zugehörigen Dehnungen nach den angegebenen Lagerdauern ermittelt.

Als günstige Art der Auftragung hat sich die Darstellung der Quadratwurzel aus der Höchstzugkraft über der Lagerdauer erwiesen, da dabei wie man der Abb. 02 entnehmen kann, in guter Näherung lineare Abhängigkeiten erhalten werden, die sich gut für weitere Überlegun-

gen eignen. Die für jede lineare Kurve charakteristische Konstante  $k_E$ , die hier Geschwindigkeitskonstante der alkalischen Hydrolyse genannt sei, kann z.B. hinsichtlich der Abhängigkeit von der  $[\text{OH}^-]$ -Konzentration weiter untersucht werden, die Ergebnisse sind in Abb. 03 dargestellt.

Bemerkung: Diese Auftragung lässt sich leicht modellmäßig erklären, da hier ein Oberflächenangriff vorliegt, die Festigkeit aber auf den Querschnitt bezogen ist.

### Ergebnisse:

▷ Die zeitliche Abhängigkeit der alkalischen Hydrolyse kann in dem untersuchten Modellsystem im  $[\text{OH}^-]$ -Konzentrationsbereich von  $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  bis  $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  wie folgt beschrieben werden:

$$\sqrt{\text{HZK}} = 100 - k_E x \quad (\text{bei } [\text{OH}^-] = \text{konstant}) \quad \{01\}$$

wobei  $\sqrt{\text{HZK}}$  in % erhalten wird. ( $x$  ist die Lagerdauer in  $d$  (Tagen)).

Umgekehrt ergibt sich  $\sqrt{\text{HZK}}$  aus  $\sqrt{(\text{HZK in } \%)}$  nach der Gleichung:

$$\sqrt{\text{HZK}} = 10 \sqrt{\text{HZK(in } \%)},$$

wenn man HZK in % (der Ausgangsfestigkeit) angibt.

*Nebenbemerkung:* Auch die im letzten Abschnitt beschriebenen Abhängigkeiten von der Kationenkonzentration ließen sich durch entsprechende Gleichungen mit guter Näherung beschreiben. Es hätten daher anstelle der Gesamtschädigungen nach 28d Lagerung auch die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten  $k_E$  angegeben werden können. Dieses gilt für alle hier durchgeführten Untersuchungen der alkalischen Hydrolyse, auch wenn anstelle der ganzen Meßreihe nur das, das Ergebnis beschreibende  $k_E$  angegeben wird.

Bei längeren Versuchszeiten ( $x > 100 \text{ d}$ ) bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  mußte bei der Auswertung die innere Hydrolyse berücksichtigt werden. Da diese unabhängig von der äußeren Hydrolyse abläuft und in den hier vorliegenden Versuchszeiten in guter Näherung linear verläuft, war dies mit den Versuchsergebnissen der inneren Hydrolyse bei derselben Temperatur leicht rechnerisch möglich.

▷ Die Abhängigkeit von  $k_E$  von der  $[\text{OH}^-]$ -Konzentration kann mit guter Näherung als Proportionalität angegeben werden:

$$k_E = c_E \cdot [\text{OH}^-] \quad \{02\}$$

Für die Geschwindigkeit der alkalischen Hydrolyse kann daher von einer  $[\text{OH}^-]$ -Konzentration auf eine andere umgerechnet werden. Es wird angenommen, daß dieser Zusammenhang auch bei tieferen Temperaturen gilt. Dies ist zumindest plausibel. Der Nachweis ist aus zeitlichen Gründen für niedrige  $[\text{OH}^-]$ -Konzentrationen nicht möglich gewesen.

Für das Garn Y2 wird das Ergebnis einer entsprechenden Untersuchung in Abb. 04 gezeigt.

### 5.3 Einfluß der Temperatur auf die alkalische äußere Hydrolyse

Die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der alkalischen Hydrolyse im Bereich  $T < 60 \text{ }^\circ\text{C}$  für die untersuchten Garne Y1.1, Y2 und Y3 erbrachte folgende Ergebnisse, die in den Abb. 05, Abb. 06 und Abb. 07 dargestellt sind. Beim Garn Y1.1 wurden diese Versuche mit zwei unterschiedlichen (anfänglichen) Garnspannungen durchgeführt. Die Wickelmasse  $100 \text{ g}$  bewirkt eine Zugkraft auf das Garn von etwa  $0,5 \text{ N}$ , die von  $1000 \text{ g}$  etwa  $5 \text{ N}$ .

Um diese Darstellung zu ermöglichen, wurden jeweils bei einer konstanten  $[\text{OH}^-]$ -Konzentration Lagerungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Aus technischen Gründen mußten diese Versuche mit einer relativ hohen  $[\text{OH}^-]$ -Konzentration durchgeführt werden, um innerhalb der Laufzeit des Vorhabens Ergebnisse zu erhalten. Es mußte daher zwingend vorausgesetzt werden, daß die Gleichung {02} auch bei tieferen Temperaturen gilt.

### Ergebnisse:

- ▷ Im Arrheniusdiagramm erhält man mit brauchbarer Näherung eine lineare Abhängigkeit des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen Hydrolyse, die eine abschätzende Umrechnung der Ergebnisse von 60°C auf Gebrauchstemperaturen erlaubt.
- ▷ In den Arrheniusdiagrammen sind die Steigungen nur bei den Garnen Y2 und Y3 etwa vergleichbar. Aus ihnen errechnet sich eine scheinbare Aktivierungsenergie von etwa 52 kJ/K\*Mol bzw. 46 kJ/K\*Mol.

Für das Garn Y1.1 ergeben sich jedoch etwa 80 kJ/K\*Mol.

**Bemerkung:** Diese unterschiedlichen Steigungen ergeben sich offensichtlich daraus, daß die Stütztemperaturen für Y2 und Y3 etwa die gleichen sind, während die von Y1.1 wesentlich enger benachbart sind. Dies würde auf eine Nichtlinearität der Beziehung hinweisen. Dabei sind die Extrapolationen beim Garn Y1.1 dann also weniger zufriedenstellend, da die weitere Extrapolation auf der unsicheren Seite liegt. Zu vermuten ist eine ähnliche Steigung wie bei den anderen Garnen, bei denen man ebenfalls bei Zugrundelegung nur der höheren Temperaturen zu einer größeren Steigung kommen würde.

Aus den Anpassungsgeraden der Arrheniusdiagramme errechnen sich für die Garne Y2 und Y3 und mit den genannten Vorbehalten für Y1.1 folgende Lebensdauern bis zur Minderung der Höchstzugkraft auf 90% bzw. 50% durch alkalische Hydrolyse bei 20°C und bei pH 10 (dies entspricht  $[\text{OH}^-] = 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ):

Y2:	t(90)= 61 a	t(50)= 351a
Y3:	t(90)= 41 a	t(50)= 235a
Y1.1(100g)	t(90)= 152 a	t(50)= 871a
Y1.1(1000g)	t(90)= 83 a	t(50)= 476a

Es wird nochmals darauf hingewiesen, daß die gewählten Versuchsbedingungen als sehr sehr konservativ anzusehen sind.

Würde man den Langzeiteinsatz nur bis pH 9 zulassen, wie bisher üblich und offenbar auch sinnvoll, so würden sich die angegebenen Lebensdauern verzehnfachen.

Diese Angaben sollten die Festsetzung von Teilsicherheitsbeiwerten, die die Bodensituation berücksichtigen, ermöglichen.

Ein offener Punkt ist die Erfassung des Risikos von Kerbstellen durch alkalische äußere Hydrolyse, die an Schwachstellen des Garns innerhalb der Einbindungslänge wirksam wären. Diese Fragestellung war hier jedoch nicht zu bearbeiten. Diese Gesichtspunkte sind jedoch gerade bei Bodenbewehrungen wesentlich.

## 6 Ergebnisse der Untersuchungen mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop

### Allgemeines

An dem PET-Vliesstoff NW1 und dem Kett-PET-Garn Y3, als typische Vertreter geotextiler Werkstoffe, sollen mit Hilfe des Raster-Elektronen-Mikroskopes Veränderungen der Faser-

oberflächen durch innere bzw. äußere Hydrolyse nachgewiesen werden, die ggf. durch Lagerungsart, bzw. -dauer entstehen können.

Eine genauere Abschätzung des jeweiligen tatsächlichen Schadensumfanges über Art und Intensität der beobachteten Schädigungsmerkmale ist dabei natürlich nicht möglich. Die beobachteten Anteile, bezogen auf das gesamte eingelagerte Material, sind diesbezüglich zu klein. (verfahrensbedingt).

Die chemische Zusammensetzung und die Form der etwa aufliegenden Partikel, bzw. Ablagerungen spielen für die hier vorliegende Problemstellung primär keine Rolle. Sie wurde deshalb nicht gesondert bestimmt, bzw. nicht näher beschrieben.

Neben den Ausgangszuständen wurden folgende Lagerungsarten und Materialien ausgewählt:

### **Vliesstoff NW1**

Lagerung in Birkenfelder Feldspat,  $[\text{OH}^-] = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$

Lagerungszeit 156 Tage

Lagerung in Wollastonit,  $[\text{OH}^-] = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$

Lagerungszeit 156 Tage

Lagerung in Anorthit,  $[\text{OH}^-] = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$

Lagerungszeit 156 Tage

Lagerung in Saar - Kali - Feldspat,  $[\text{OH}^-] = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$

Lagerungszeit 156 Tage

Lagerung in Ca Bentonit,  $[\text{OH}^-] = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$

Lagerungszeit 2421 Tage

Lagerung in Calcit Wunsiedel,  $[\text{OH}^-] = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$

Lagerungszeit 2422 Tage

Lagerung in Dolomit Scharzfeld,  $[\text{OH}^-] = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$

Lagerungszeit 2417 Tage

### **Garn Y3**

Lagerung in Gipssuspension,  $[\text{OH}^-] = 8,1 \cdot 10^{-7} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$

Lagerungszeit 14 Tage

Lagerung in Gipssuspension,  $[\text{OH}^-] = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$

Lagerungszeit 729 Tage

Lagerung in Gipssuspension,  $[\text{OH}^-] = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$

Lagerungszeit 731 Tage

Lagerung in Gipssuspension,  $[\text{OH}^-] = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$

Lagerungszeit 21 Tage

Lagerung in Gipssuspension,  $[\text{OH}^-] = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$

Lagerungszeit 60 Tage

Lagerung in Gipssuspension,  $[\text{OH}^-] = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$

Lagerungszeit 14 Tage

Die bei den Untersuchungen erstellten REM-Aufnahmen befinden sich in der Anlage: REM.

## Vliesstoff NW 1

### Ausgangszustand

Die zugehörigen REM – Bilder befinden sich in der Anlage: REM – NW1 – Blatt 1

**500-fach:** alle Filamente zeigen glatte Oberflächen mit nur sehr wenigen aufliegenden kleinen Partikeln.

**3000-fach:** Neben oberflächlichen Kratzern und einigen sehr kleinen locker aufliegenden Partikeln, sind helle Flecke auf der Faseroberfläche sichtbar.

**10 000-fach:** Bild 3 ist eine Vergrößerung aus Bild 2. Deutlich ist hier ein Unterschied zwischen den kleinen Partikeln und den hellen Flecken sichtbar: Die Partikel liegen locker auf, die Flecke scheinen sich innerhalb oder unterhalb der Faseroberfläche zu befinden. Weiter zeigt das Bild eine kleine mechanische Beschädigung, in der sich kleine Partikel festgesetzt haben.

**30 000-fach:** Der helle Fleck erscheint wie ein Partikel, der sich innerhalb der Fasersubstanz befindet. Die Oberfläche erscheint weitgehend glatt, bzw. leicht körnig.

**Zusammenfassung:** Im Ausgangszustand zeigen die Fasern neben oberflächlichen Kratzern und kleinen locker aufliegenden Partikeln, eine weitgehend glatte Oberfläche.

### Lagerung in Birkenfelder Feldspat, $[\text{OH}^-] = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$

#### Lagerungszeit 156 Tage

Die zugehörigen REM – Bilder befinden sich in der Anlage: REM – NW1 – Blatt 2

**500-fach:** Alle Filamente zeigen glatte Oberflächen mit einigen kleinen und größeren aufliegenden Partikeln.

**3000-fach:** Neben oberflächlichen Kratzern, produktionsbedingten Längsriefen, sowie einigen locker aufliegenden Partikeln, sind helle Flecke auf der Faseroberfläche sichtbar. Diese Flecke stehen offensichtlich in keinem Zusammenhang zur alkalischen Hydrolyse und werden deshalb nicht weiter beurteilt.

**10 000-fach:** Die Oberfläche ist sehr glatt. Zwei schmale, in Faserlängsrichtung verlaufende Vertiefungen sind augenscheinlich durch mechanische Einwirkungen entstanden.

**30 000-fach:** Diese Darstellung zeigt gegenüber der 10 000-fachen Vergrößerung keine neuen Erkenntnisse und fehlt deshalb.

**Zusammenfassung:** Nach Lagerung in Birkenfelder Feldspat,  $[\text{OH}^-] = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$  (156 Tage) zeigen die Fasern oberflächliche Kratzer, Längsriefen und kleinere locker aufliegende Partikel. Eine alkalische Hydrolyse hat hier nicht stattgefunden.

### Lagerung in Wollastonit, $[\text{OH}^-] = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$

#### Lagerungszeit 156 Tage

Die zugehörigen REM – Bilder befinden sich in der Anlage: REM – NW1 – Blatt 3

**500-fach:** Alle Filamente zeigen glatte Oberflächen mit wenigen kleinen und größeren aufliegenden Partikeln.

**3000-fach:** Neben oberflächlichen Kratzern und einigen sehr kleinen locker aufliegenden Partikeln, sind helle Flecke auf der Faseroberfläche sichtbar.

**10 000-fach:** Bild 3 ist eine Vergrößerung aus Bild 2. Deutlich ist hier ein Unterschied zwischen den kleinen Partikeln und den hellen Flecken sichtbar: Die Partikel liegen locker auf, die Flecke scheinen sich innerhalb der Faseroberfläche zu befinden.

**30 000-fach:** Die Faseroberfläche wirkt ein wenig rau. Der helle Fleck erscheint wie ein Partikel, der sich innerhalb der Fasersubstanz befindet.

**Zusammenfassung:** Nach Lagerung in Wollastonit,  $[\text{OH}^-] = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$ , (156 Tage) zeigen die Fasern neben oberflächlichen mechanischen Beschädigungen und kleinen locker aufliegenden Partikeln eine leicht geraute Oberfläche. Eine alkalische Hydrolyse hat hier nicht stattgefunden.

**Lagerung in Anorthit,  $[\text{OH}^-] = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$**

**Lagerungszeit 156 Tage**

Die zugehörigen REM – Bilder befinden sich in der Anlage: REM – NW1 – Blatt 4

**500-fach:** Alle Filamente zeigen glatte Oberflächen mit einigen kleinen und größeren aufliegenden Partikeln.

**3000-fach:** Neben oberflächlichen Kratzern und einigen sehr locker aufliegenden Partikeln, sind helle Flecke auf der Faseroberfläche sichtbar.

**10 000-fach:** Bild 3 ist eine Vergrößerung aus Bild 2. Die Oberfläche ist sehr glatt. Deutlich ist wieder der Unterschied zwischen aufliegenden Partikeln und den hellen Flecken erkennbar: Die Partikel liegen locker auf, die Flecke scheinen sich innerhalb oder unterhalb der Faseroberfläche zu befinden.

**30 000-fach:** Die Darstellung zeigt gegenüber der 10 000-fachen Vergrößerung keine neuen Erkenntnisse und fehlt deshalb.

**Zusammenfassung:** Nach Lagerung in Anorthit,  $[\text{OH}^-] = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$

(156 Tage) zeigen die Fasern oberflächliche Kratzer und kleinere locker aufliegende Partikel. Die Faseroberfläche ist weitgehend glatt, eine alkalische Hydrolyse hat hier nicht stattgefunden.

**Lagerung in Saar - Kali - Feldspat,  $[\text{OH}^-] = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$**

**Lagerungszeit 156 Tage**

Die zugehörigen REM – Bilder befinden sich in der Anlage: REM – NW1 – Blatt 5

**500-fach:** Alle Filamente zeigen glatte Oberflächen mit einigen kleinen und größeren aufliegenden Partikeln. Das Aussehen der Fasern in der unteren linken Bildhälfte ist technisch bedingt.

**3000-fach:** Die Faseroberfläche ist glatt und zeigt neben oberflächlichen Kratzern kleine und größere locker aufliegende Partikel.

**10 000-fach und 30 000-fach:** Die Oberfläche ist glatt und zeigt neben oberflächlichen Kratzern einige plattige Ablagerungen.

**Zusammenfassung:** Nach Lagerung in Saar - Kali - Feldspat,  $[\text{OH}^-] = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$

(156 Tage) zeigen die Fasern oberflächliche Kratzer, und einige plattige Ablagerungen. Eine alkalische Hydrolyse hat hier nicht stattgefunden

**Lagerung in Ca Bentonit,  $[\text{OH}^-] = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$**

**Lagerungszeit 2421 Tage**

Die zugehörigen REM – Bilder befinden sich in der Anlage: REM – NW1 – Blatt 6

**500-fach:** Alle Filamente zeigen leicht unruhige Oberflächen mit nur sehr wenigen aufliegenden kleinen Partikeln.

**3000-fach:** Die Oberfläche ist leicht unruhig. Sie zeigt neben oberflächlichen Kratzern kleine Beschädigungen, die augenscheinlich durch mechanische Einwirkungen entstanden sind.

**10 000-fach:** Die Faseroberfläche wirkt leicht narbig. Sie zeigt neben oberflächlichen Kratzern kleine Beschädigungen, die augenscheinlich durch mechanische Einwirkungen entstanden sind.

**30 000-fach:** Die Faseroberfläche ist leicht narbig. Die abgebildeten Vertiefungen sind mit den üblichen Mulden oder Schlitzten, die durch äußere Hydrolyse entstehen, nicht vergleichbar.

**Zusammenfassung:** Der Zustand der Faseroberflächen nach Lagerung in Ca Bentonit,  $[\text{OH}^-] = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$ , (2421 Tage) läßt keine sicheren Merkmale einer alkalischen Hydrolyse erkennen.

**Lagerung in Calcit Wunsiedel,  $[\text{OH}^-] = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$**

**Lagerungszeit 2422 Tage**

Die zugehörigen REM – Bilder befinden sich in der Anlage: REM – NW1 – Blatt 7

**500-fach:** Die Faseroberflächen wirken unruhig. Aufliegende Partikel oder Verkrustungen sind kaum vorhanden.

**3000-fach:** Die Faseroberfläche wirkt stark aufgeraut. Am auffallensten sind größere und kleinere ovale Mulden, sowie ausgeprägte Längsriefen.

**10 000-fach:** Bild 3 ist eine Vergrößerung aus Bild 2. Deutlich ist die korrodierte Faseroberfläche mit den ovalen Mulden erkennbar.

**30 000-fach:** Die Faseroberfläche ist hier stark korrodiert. Die ovalen Mulden haben in ihrem Inneren die gleiche korrodierte Struktur, wie die übrige Faseroberfläche.

**Zusammenfassung:** Die korrodierte Faseroberfläche nach Lagerung in Calcit Wunsiedel,  $[\text{OH}^-] = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$  (1422 Tage) zeigt typische Merkmal dafür, daß eine alkalische Hydrolyse stattgefunden hat.

**Lagerung in Dolomit Scharzfeld,  $[\text{OH}^-] = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$**

**Lagerungszeit 2417 Tage**

Die zugehörigen REM – Bilder befinden sich in der Anlage: REM – NW1 – Blatt 8

**500-fach:** Die Faseroberfläche wirkt teilweise rau und teilweise schuppig. Aufliegende Partikel oder Verkrustungen sind kaum vorhanden.

**3000-fach:** Die Faseroberfläche erscheint stark zerstört. Am auffallensten sind viele ovale Längsmulden.

**10 000-fach:** Bild 3 ist eine Vergrößerung aus Bild 2. Deutlich ist die zerklüftete Faseroberfläche mit vielen großen und kleinen ovalen Mulden erkennbar.

**30 000-fach:** Die ovalen Mulden und die Faseroberflächen zeigen eine korrodierte Struktur. Die abgebildeten großen Mulden bestehen augenscheinlich aus jeweils zwei kleineren, fast runden Vertiefungen.

**Zusammenfassung:** Nach Lagerung in Dolomit Scharzfeld,  $[\text{OH}^-] = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$



(2417 Tage) hat eine alkalische Hydrolyse stattgefunden, gut zu erkennen an den korrodierten Faseroberflächen.

### Zusammenfassende Beurteilung des Vliesstoffes NW1 nach verschiedenen Lagerungsarten und -zeiten, jeweils bei 60 °C

[OH <sup>-</sup> ] M	Äquivalenter. pH * bei 20 °C	Lage- rungszeit d	[OH <sup>-</sup> ] · La- gerungszeit M · d · 10 <sup>4</sup>	Mineralsuspension (ungerührt, Proben eingeschlämmt)	REM-Diagnose zur alkalischen Hydrolyse
1,5 · 10 <sup>-6</sup>	8,34	156	2,3	Birkenfelder Feldspat	nein
3,0 · 10 <sup>-5</sup>	9,64	156	47	Wollastonit	nein
4,6 · 10 <sup>-5</sup>	9,83	156	72	Anorthit	nein
4,6 · 10 <sup>-6</sup>	8,83	784	36	Saar-Kalifeldspat	nein
1,2 · 10 <sup>-5</sup>	9,25	2421	291	Ca Bentonit	nein
2,2 · 10 <sup>-5</sup>	9,51	2422	533	Calcit Wunsiedel	ja
2,3 · 10 <sup>-5</sup>	9,53	2417	556	Dolomit Scharzfeld	ja

\* Berechnet mit  $pK_w(20\text{ °C}) = 14,167$  nach [07] und  $pH = \log [OH^-] + pK_w$

Bei den Lagerungen bei 60 °C in Ca Bentonit war bei nahezu neutralen Bedingungen ( $[OH^-] \approx 10^{-5}$ ) auch nach 6,5 Jahren keine von der Oberfläche ausgehende chemische Zerstörung der Faseroberfläche feststellbar. Bei Birkenfelder Feldspat und Saar-Kalifeldspat ist dies ebenfalls zu erwarten, jedoch reicht die Versuchszeit für diese Feststellung noch nicht aus.

Bei Wollastonit und Anorthit ist auf längere Zeit eine alkalische Hydrolyse zu erwarten. Die Versuchszeit ist jedoch bisher für diese Feststellung noch zu kurz.

Für die vergleichende Bewertung der verschiedenen Lagerungen hinsichtlich der zu erwartenden von der Oberfläche ausgehenden Zerstörung der Fasern durch alkalische(äußere) Hydrolyse kann bei der hier jeweils vorliegenden etwa gleichen Versuchstemperatur in erster Näherung das Produkt aus der Konzentration der korrodierenden Hydroxylionen und der Lagerungszeit in Spalte 3 herangezogen werden.

Man findet dann:

Bei allen [OH<sup>-</sup>] - Werten deutlich größer als  $1 \cdot 10^{-5}$  M, jeweils nach 6,5 Jahren, hat eine alkalische Hydrolyse stattgefunden.

Zu dem Zustand der Faseroberflächen ist zusammenfassend festzustellen:

Im Ausgangszustand sowie nach Lagerungen ohne einen erkennbaren chemischen Angriff wurden an den PET-Fasern einige oberflächliche mechanische Beschädigungen, hin und wieder herstellungsbedingte Riefen in Faserlängsrichtung und mehr oder weniger starker Partikelbesatz gefunden. All diese oberflächlichen Beschädigungen haben keinen Einfluß auf die Faserfestigkeit und wurden deshalb nicht weiter bewertet.

Hatte dagegen ein chemischer Angriff stattgefunden, war dies grundsätzlich spätestens bei der 3000-fachen Vergrößerung erkennbar. Charakteristisch für das Erscheinungsbild der hier stattgefundenen alkalischen Hydrolyse ist eine korrodierte Faseroberfläche mit in Faserlängsrichtung orientierten Mulden und Schlitzen. Innerhalb dieser Mulden und Schlitze ist ebenfalls eine korrodierte Struktur zu finden.

### **Garn Y3**

#### **Ausgangszustand**

Die zugehörigen REM – Bilder befinden sich in der Anlage: REM – Y3 – Blatt 1

**500-fach:** Alle Filamente zeigen glatte Oberflächen mit einigen aufliegenden kleinen Partikeln.

**3000-fach:** Die Faseroberflächen zeigen teilweise herstellungsbedingte Längsriefen, leichte oberflächliche Kratzer und locker aufliegende Partikel.

**10 000-fach:** Die Faseroberfläche ist recht glatt und zeigt neben oberflächlichen Kratzern einige größere und kleinere aufliegende Partikel.

**30 000-fach:** Zu den bereits beschriebenen Merkmalen, wird hier eine sehr leicht narbige Struktur der Faseroberfläche erkennbar.

**Zusammenfassung:** Im Ausgangszustand zeigen die Fasern oberflächliche Kratzer, herstellungsbedingte Längsriefen und kleinere z.T. locker aufliegende und z.T. fest haftende Partikel (im  $\mu\text{m}$ -Bereich).

#### **Lagerung in Gipssuspension, $[\text{OH}^-] = 8,1 \cdot 10^{-7} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$**

##### **Lagerungszeit 14 Tage**

Die zugehörigen REM – Bilder befinden sich in der Anlage: REM – Y3 – Blatt 2

**500-fach:** alle Filamente zeigen glatte Oberflächen mit einigen aufliegenden kleinen Partikeln.

**3000-fach:** Die Faseroberflächen zeigen herstellungsbedingte Längsriefen, oberflächliche Kratzer und locker aufliegenden Partikel.

**10 000-fach** Die Faseroberfläche ist glatt und zeigt neben oberflächlichen Kratzern einige größere und kleinere aufliegende Partikel.

**30 000-fach:** Neben den bereits beschriebenen Merkmalen, wird hier eine sehr leicht narbige Struktur der Faseroberfläche erkennbar.

**Zusammenfassung:** Nach Lagerung in Gipssuspension,  $[\text{OH}^-] = 8,1 \cdot 10^{-7} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$

(14 Tage) hat sich gegenüber dem Ausgangszustand nichts verändert. Ein äußere Hydrolyse hat nicht stattgefunden.

#### **Lagerung in Gipssuspension, $[\text{OH}^-] = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$**

##### **Lagerungszeit 729 Tage**

Die zugehörigen REM – Bilder befinden sich in der Anlage: REM – Y3 – Blatt 3

**500-fach:** alle Filamente zeigen glatte Oberflächen mit aufliegenden kleineren und größeren Partikeln.

**3000-fach:** Die Faseroberflächen zeigen vereinzelt herstellungsbedingte Längsriefen, oberflächliche Kratzer, Druckstellen und locker aufliegende Partikel.

**10 000-fach:** Die Faseroberfläche ist glatt und zeigt neben oberflächlichen Kratzern einige locker aufliegende Partikel sowie plattige Ablagerungen.

**30 000-fach:** Die Oberfläche wirkt gegenüber dem Ausgangszustand feinnarbig. Sie zeigt neben locker aufliegenden Partikeln auch plattige Ablagerungen.

**Zusammenfassung:** Nach Lagerung in Gipssuspension,  $[\text{OH}^-] = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$

(729 Tage) hat sich gegenüber dem Ausgangszustand nicht viel verändert. Ein äußere Hydrolyse hat nicht stattgefunden.

**Lagerung in Gipssuspension,  $[\text{OH}^-] = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$** **Lagerungszeit 731 Tage**

Die zugehörigen REM – Bilder befinden sich in der Anlage: REM – Y3 – Blatt 4

**500-fach:** Die Faseroberfläche wirkt bereits schuppig und zeigt größere und kleinere Partikel.

**3000-fach:** Die Faseroberfläche wirkt stark korrodiert. Neben einer porigen Oberfläche, sind schmale bis ovale Mulden, die in Faserlängsrichtung verlaufen, erkennbar.

**10 000-fach:** Deutlich ist die korrodierte Faseroberfläche mit einer schmalen und einer ovalen Längsmulde erkennbar. Die Oberflächenstrukturen innerhalb und außerhalb der Mulden sind gleich.

**30 000-fach:** Es wird die korrodierte, bzw. schuppige Faseroberfläche weiter verdeutlicht. Der in einer sehr kleinen Mulde erkennbare kleine Schlitz in Faserlängsrichtung macht deutlich, wie unterschiedlich tief die Korrosion geht.

**Zusammenfassung:** Nach Lagerung in Gipssuspension,  $[\text{OH}^-] = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$  (731 Tage) zeigt die stark korrodierte Faseroberfläche deutlich einen Angriff durch alkalische Hydrolyse.

**Lagerung in Gipssuspension,  $[\text{OH}^-] = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$** **Lagerungszeit 21 Tage**

Die zugehörigen REM – Bilder befinden sich in der Anlage: REM – Y3 – Blatt 5

**500-fach:** Die Faseroberfläche wirkt aufgeraut und zeigt wenige kleine, locker aufliegende Partikel.

**3000-fach:** Bei dieser Vergrößerung erscheint die aufgeraut wirkende Oberfläche, als sei sie durch haftende Partikel verursacht worden. Neben einigen herstellungsbedingten Längsriefen und schmalen Querstreifen, wahrscheinlich durch mechanische Beanspruchungen verursacht, sind in ihrer Mitte durch chemische Korrosion aufgeweitete längliche Gruben erkennbar.

**10 000-fach:** Das aufgeraut wirkende Erscheinungsbild der Faseroberfläche wird einerseits durch eine Vielzahl von rundlichen Ablagerungen verursacht. Andererseits ist eine leicht korrodierte Faseroberfläche sowie in ihrer Mitte aufgeweitete längliche Gruben erkennbar.

**30 000-fach:** Die von der Oberfläche ausgehende Zerstörung ist nun gut erkennbar. Die dargestellten länglichen Gruben zeigen in ihrem Inneren die gleiche Oberflächenstruktur wie die übrige Faseroberfläche.

**Zusammenfassung:** Nach Lagerung in Gipssuspension,  $[\text{OH}^-] = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$  (21 Tage) sind die beobachteten Merkmale der von der Oberfläche ausgehende Zerstörung, wie längliche Gruben und typisch für die äußere (alkalische) Hydrolyse.

**Lagerung in Gipssuspension,  $[\text{OH}^-] = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$** **Lagerungszeit 60 Tage**

Die zugehörigen REM – Bilder befinden sich in der Anlage: REM – Y3 – Blatt 6

**500-fach:** Die Faseroberfläche wirkt aufgeraut und zeigt wenige kleine, locker aufliegende Partikel.

**3000-fach:** Neben einer aufgeraut wirkenden Oberfläche sind in Faserlängsrichtung verlaufende schmale Vertiefungen erkennbar.

**10 000-fach:** Die Faseroberfläche ist leicht korrodiert und zeigt schmale Schlitz in Faserlängsrichtung.

**30 000-fach:** Noch einmal ist die leicht korrodierte Faseroberfläche zu sehen, sowie ein Schlitz, der in seinem Inneren die gleiche Oberflächenstruktur aufweist, wie die Faseroberfläche selbst. Der Angriff auf die Faseroberfläche ist hier unterschiedlich intensiv. Man erkennt korrodierte Flächen neben nur leicht narbigen Flächen.

**Zusammenfassung:** Nach Lagerung in Gipssuspension,  $[\text{OH}^-] = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$

(60 Tage) ist die Faseroberfläche korrodiert, d.h. ein chemischer Angriff durch alkalische Hydrolyse hat stattgefundenen.

### Lagerung in Gipssuspension, $[\text{OH}^-] = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$

#### Lagerungszeit 14 Tage

Die zugehörigen REM – Bilder befinden sich in der Anlage: REM – Y3 – Blatt 7

**500-fach:** Die Faseroberfläche wirkt fein aufgeraut und zeigt bereits längliche Vertiefungen, die einen chemischen Angriff vermuten lassen.

**3000-fach:** Die Oberfläche ist stellenweise stark korrodiert und zeigt größere und kleinere längliche Mulden.

**10 000- und 30 000-fach:** Neben größeren und kleineren, bzw. schmalen und breiten Mulden, ist eine Porosität, die sich in Faserquerrichtung orientiert, charakteristisch. Die abgebildeten Mulden zeigen eine stärker korrodierte Oberflächenstruktur, als die eigentliche Faseroberfläche.

**Zusammenfassung:** Nach Lagerung in Gipssuspension,  $[\text{OH}^-] = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$

(14 Tage), also. unter stark alkalischen Bedingungen, ist die Faseroberfläche deutlich korrodiert, d.h. ein Angriff durch alkalische Hydrolyse hat stattgefunden.

### Zusammenfassende Beurteilung des Garns Y3

nach Lagerung in (gerührter)Gipssuspension bei  $60^\circ\text{C}$  und verschiedenen  $[\text{OH}^-]$  –Konzentrationen

$[\text{OH}^-]$ M	Äquivalenter pH * bei $20^\circ\text{C}$	Lagerungszeit d	$[\text{OH}^-] \cdot$ Lage- rungszeit $\text{M} \cdot \text{d} \cdot 10^4$	REM-Diagnose zur alkalischen Hydrolyse
$8,1 \cdot 10^{-7}$	8,08	14	0,11	nein
$1,9 \cdot 10^{-6}$	8,45	729	14	nein
$3,8 \cdot 10^{-4}$	10,7	731	2780	ja
$3,4 \cdot 10^{-3}$	11,7	21	714	ja
$1,2 \cdot 10^{-3}$	11,2	60	720	ja
$1,2 \cdot 10^{-2}$	12,2	14	1680	ja

\* Berechnet mit  $\text{p}K_w(20^\circ\text{C}) = 14,167$  nach  $[\text{OH}^-]$  und  $\text{pH} = \log [\text{OH}^-] + \text{p}K_w$

Bei den Lagerungen in Gipssuspension bei  $60^\circ\text{C}$  waren bei nahezu neutralen Bedingungen ( $[\text{OH}^-] < 10^{-5} \text{ M}$ ) auch nach mehr als 2 Jahren keine Korrosionen an der Faseroberfläche feststellbar.

Bei allen  $[\text{OH}^-]$  - Werten deutlich größer als  $10^{-5}$  und längerer Lagerungszeiten war ein chemischer Angriff durch alkalische Hydrolyse zu erwarten.

( $[\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ M}$  entspricht bei  $20^\circ\text{C}$  einem pH 9,17)

Dies wurde hier nur für  $[\text{OH}^-] > 10^{-4} \text{ M}$  gezeigt.

Zu dem Zustand der Faseroberflächen ist zusammenfassend festzustellen: im Ausgangszustand sowie nach Lagerungen ohne einen erkennbaren chemischen Angriff wurden einige oberflächliche mechanische Beschädigungen, hin und wieder herstellungsbedingte Riefen in Faserlängsrichtung und mehr oder weniger starker Partikelbesatz gefunden. All diese oberflächlichen Beschädigungen dürften keinen Einfluß auf die Festigkeit haben und wurden deshalb nicht bewertet.

Hatte dagegen ein chemischer Angriff stattgefunden, war dies grundsätzlich spätestens bei der 3000-fachen Vergrößerung erkennbar. Charakteristisch für das Erscheinungsbild der hier stattgefundenen alkalischen Hydrolyse ist eine korrodierte Faseroberfläche mit mehr oder weniger stark ausgeprägten Querstrukturen. Im Gegensatz hierzu stehen in Faserlängsrichtung orientierte größere Mulden und Schlitze, die wiederum in ihrem Inneren nahezu die gleichen Querstrukturen aufweisen, wie die Faseroberfläche selbst.

Derartige Querstrukturen sind als mögliche Kerbstellen zu beachten.

Es konnte also gezeigt werden, daß auch unter den natürlichen Bodensituationen recht nahe kommenden Versuchsbedingungen eine alkalische äußere Hydrolyse stattfinden kann, die bei Langzeitanwendungen von PET-faserbewehrten Strukturen zu beachten wäre.

## 7 Literatur:

- [01] H. Schröder, G. Kneip, M. Roose; K-GEO 92, Luzern, Mai 1992, SVG c/o EMPA St. Gallen, pp229
- [02] H. Ludewig; Chemie und Technologie von Polyesterfasern, Akademie Verlag Berlin 1975, p.131
- [2a] J. Richter; „Der Boden als Reaktor. Modelle für Prozesse im Boden. F. Enke Verlag, Stuttgart, 1986, p 45 und 72
- [03] D.A.S. Ravens and I.M.Ward; Trans. Farad.Soc. 1961, 57, 150
- [04] H. Zimmermann; Soc. of Plast. and Rubber Eng., 2<sup>nd</sup>. Int symp. on Degr, and Stab. of Polymers, Dubrovnik Oct.1978, paper 02
- [4a] H. Zimmermann und J. Springer, „Gutachten für das DIBt zur Vorgehensweise bei der Beurteilung der Dauerhaftigkeit von PET-Geotextilien“, Berlin den 26.10.93
- [4b] H. Zimmermann, Nguyen Thac Kim; Polym. Eng. Sci. 1980, 20, 680
- [4c] H. Zimmermann, in N. Grassie, Ed., Developments in Polymer Degradation, London & New York, Applied Science Publ. Ltd, 1984, Chapter 3, pp79
- [05] G. Stein , „Die alkalische Hydrolyse physikalisch und chemisch modifizierter Polyesterfasern“; Dissertation RWTH Aachen, 13.07.1976
- [06] H. F.Schröder und G.Kneip; 3. Informations –und Vortragsveranstaltung über „Kunststoffe in der Geotechnik“, München, März 1993, Herausgeber R.Floss, DGEG e.V., D-45128 Essen, pp80
- [07] D’Ans Lax, 4.Auflage, Band 1, Springer Verlag ,1992, 639
- [08] E. Schröder, G. Müller, K.-F. Arndt; Polymer Characterization, Akademie –Verlag Berlin 1989, pp166
- [09] K.Weisskopf, J. Polym.Sci. A; 1988, 26, pp1919
- [10] Z. Grubisic, R. Rempp and H. Benoit, J. Polym. Sci., 1967, 5, pp753
- [11] W. McMahan, H.A. Birdsall, G.R. Johnson, C.T. Camilli; J. Chem. and Engen. Data, 1959,4(1), pp57
- [12] L. Greenspan; J.Res. of NBS-A.Physics and Chem. Vol.81A, No 1, Jan-Feb.1977, 89

- [13] B.Müller, G. Volland ; 3. Informations –und Vortragsveranstaltung über „Kunststoffe in der Geotechnik“, München, März 1997, Herausgeber R.Floss, DGEG e.V.,D-45128 Essen, pp157
- [14] Ch.M.Schreier, Geologisches Gutachten für das DIBt vom 06.11.1993: „Wasserstoffionenkonzentrationen in Böden und Sedimenten“
- [15] Peter Sykes, Reaktionsmechanismen der organischen Chemie, 9.Auflage, 1992, 279f, 425, 453
- [16] M.P. Ansell, J.Text.Inst.,1983, 5, 263-271
- [17] D.J. Carlson, J.Appl. Polym.Sci.,1982,27, 1589-1600
- [18] G.Volland, persönliche Mitteilung 03.99

Garn Y1.1: Alkalische Hydrolyse  
Einfluß der Kationenart auf die Minderung der Höchstzugkraft  
(28 Tage, 60 °C,  $[Me^{x+}] = 10^{-2}$  M,  $[OH^-] = 10^{-2}$  M, V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

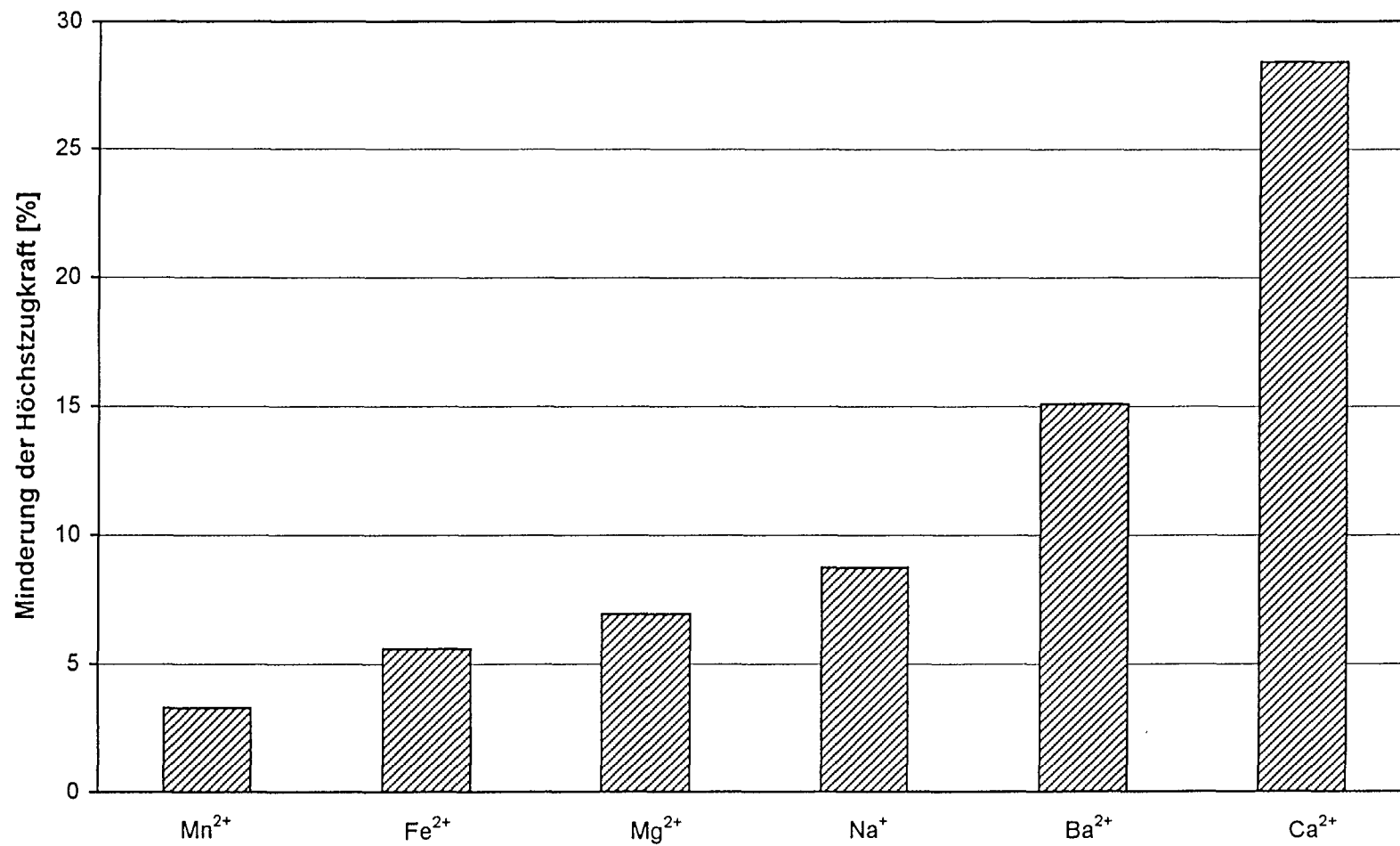


Abb. 01

Garn Y3: Quadratwurzel der Höchstzugkraft  
 nach Lagerung in Gipssuspensionen mit verschiedenen Hydroxylkonzentrationen bei 60 °C  
 (V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

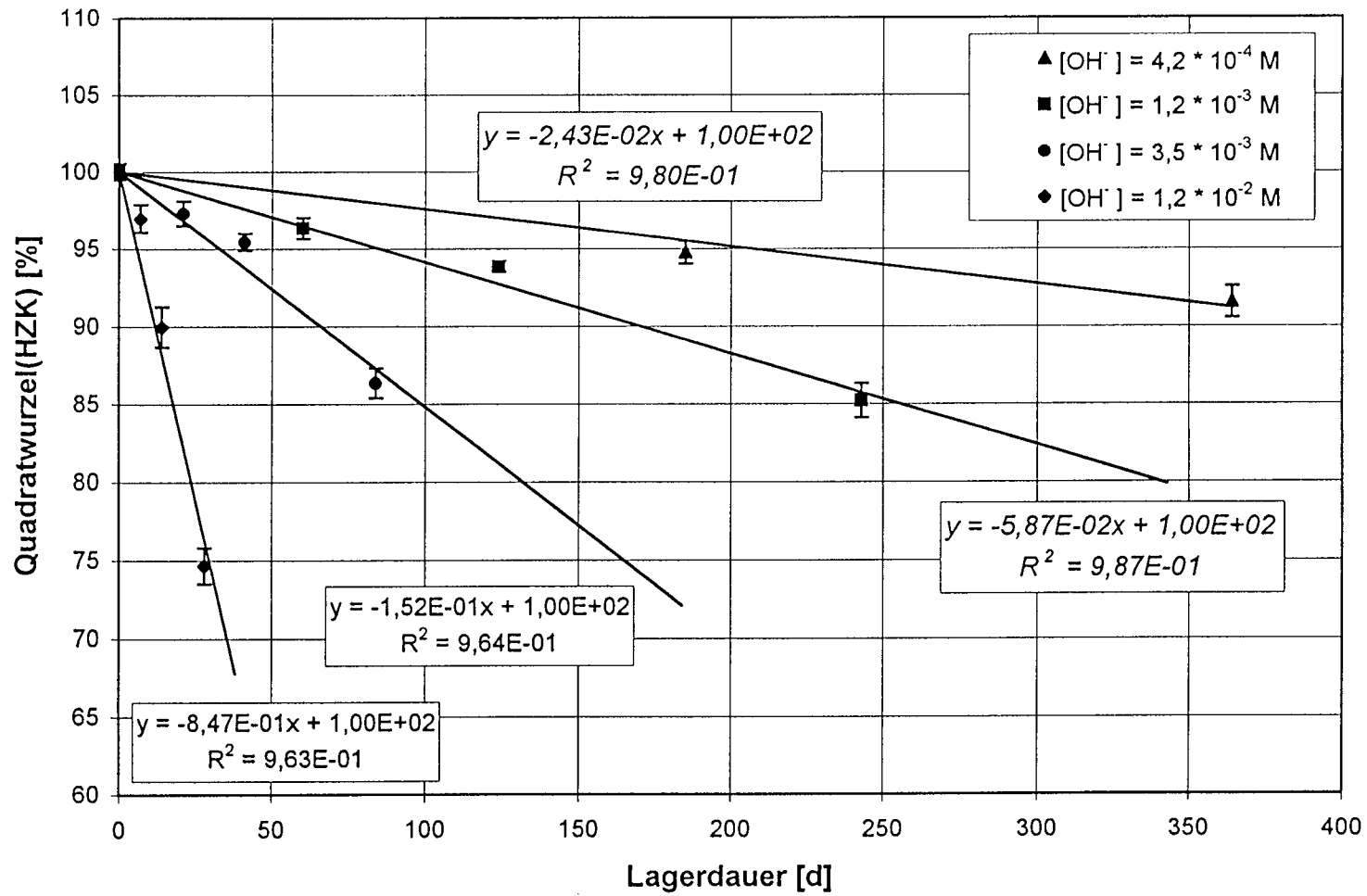


Abb. 02



Garn Y3: Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Hydroxylionenkonzentration  
bei Lagerung in Gipssuspensionen bei 60 °C  
(V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

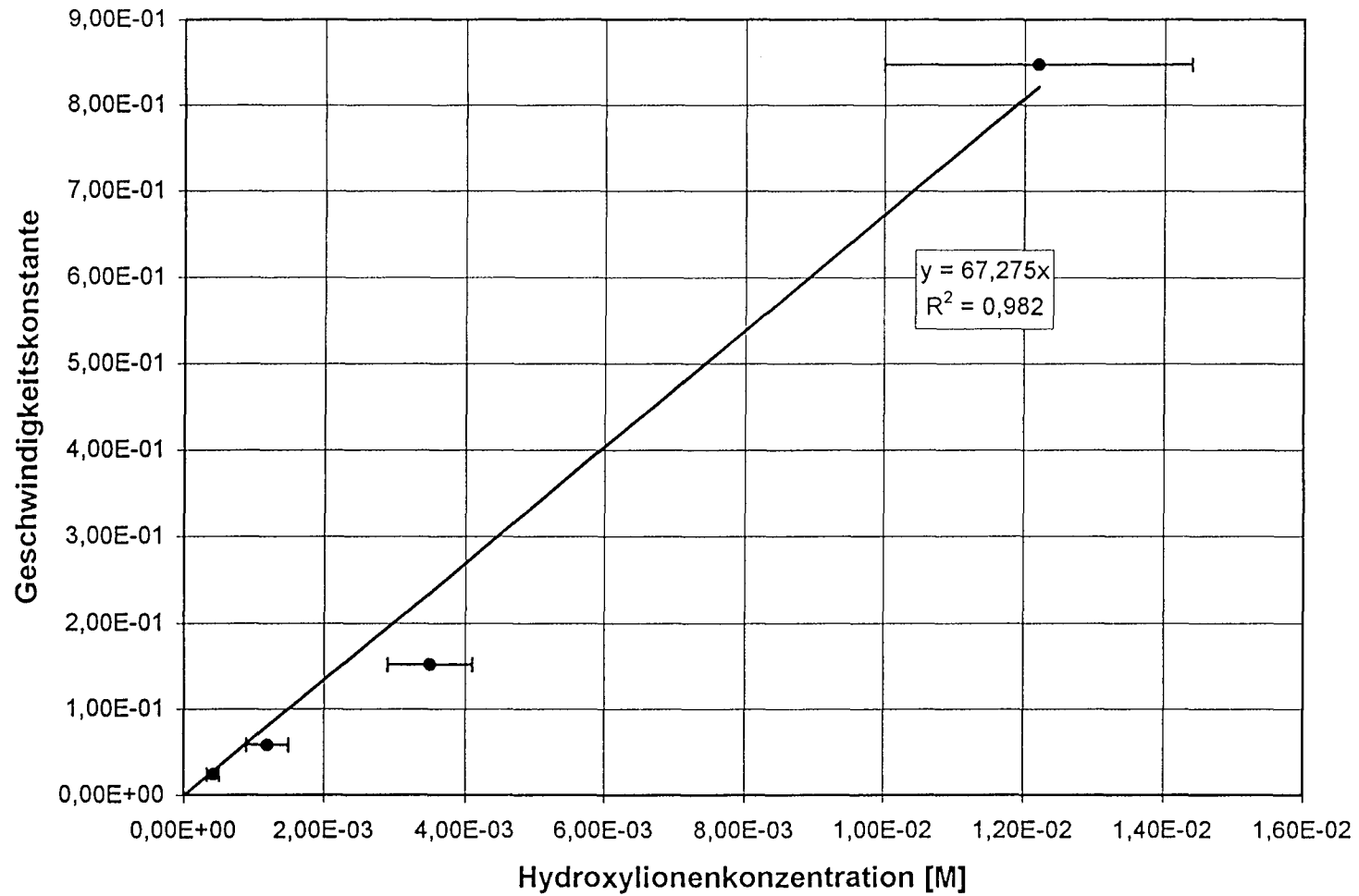


Abb. 03

Garn Y2: Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Hydroxylionenkonzentration  
bei Lagerung in Gips suspensionen bei 61 °C  
(V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

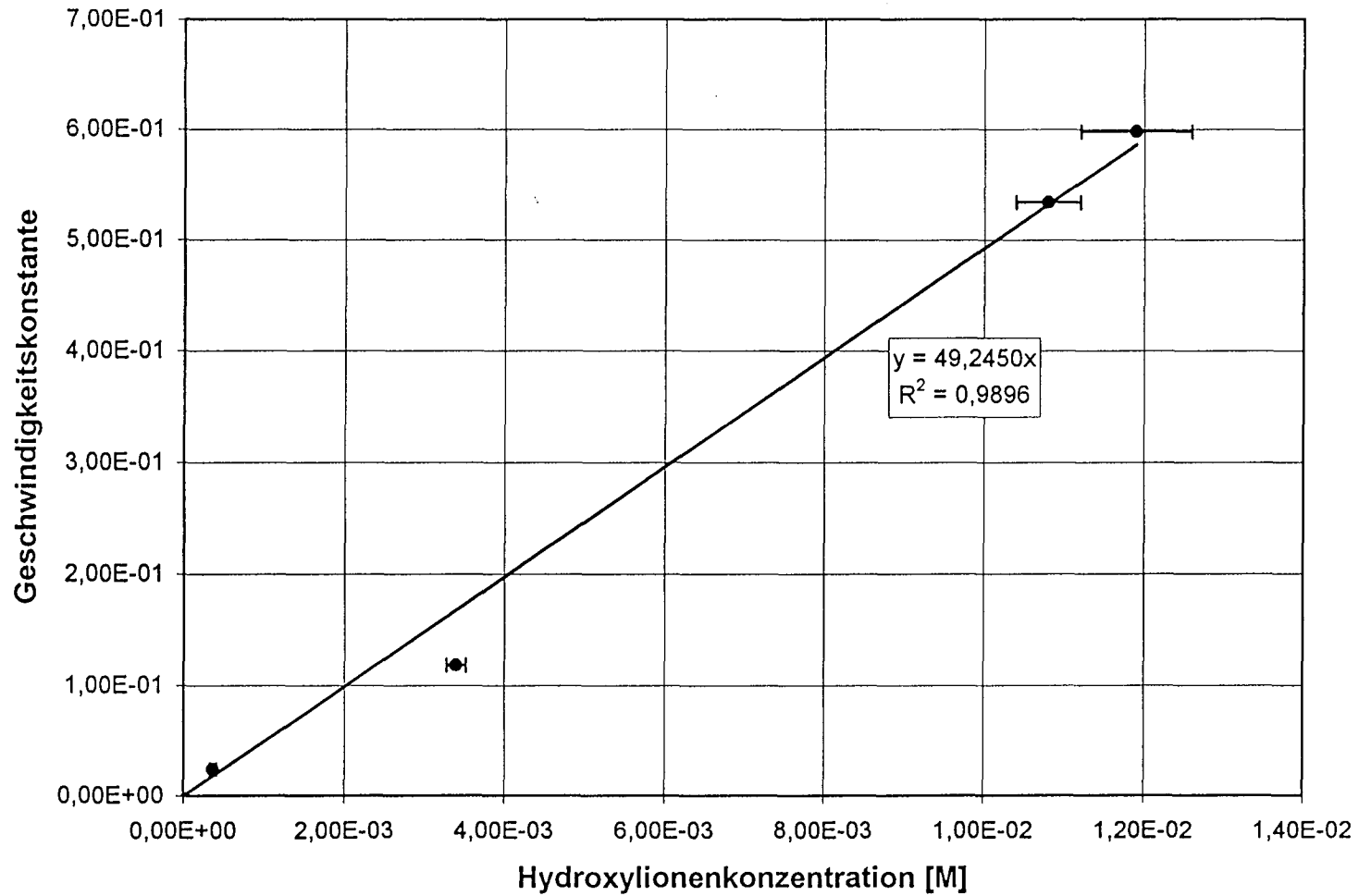


Abb. 04

Garn Y3: Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen Hydrolyse ( $k_E$ )  
als Funktion der reziproken Temperatur für die Abschätzung des Einflusses der alkalischen  
(äußeren) Hydrolyse auf die Minderung der Höchstzugkraft  
(Gipssuspension,  $[\text{OH}^-] = 1,2 \times 10^{-2} \text{ M}$ )

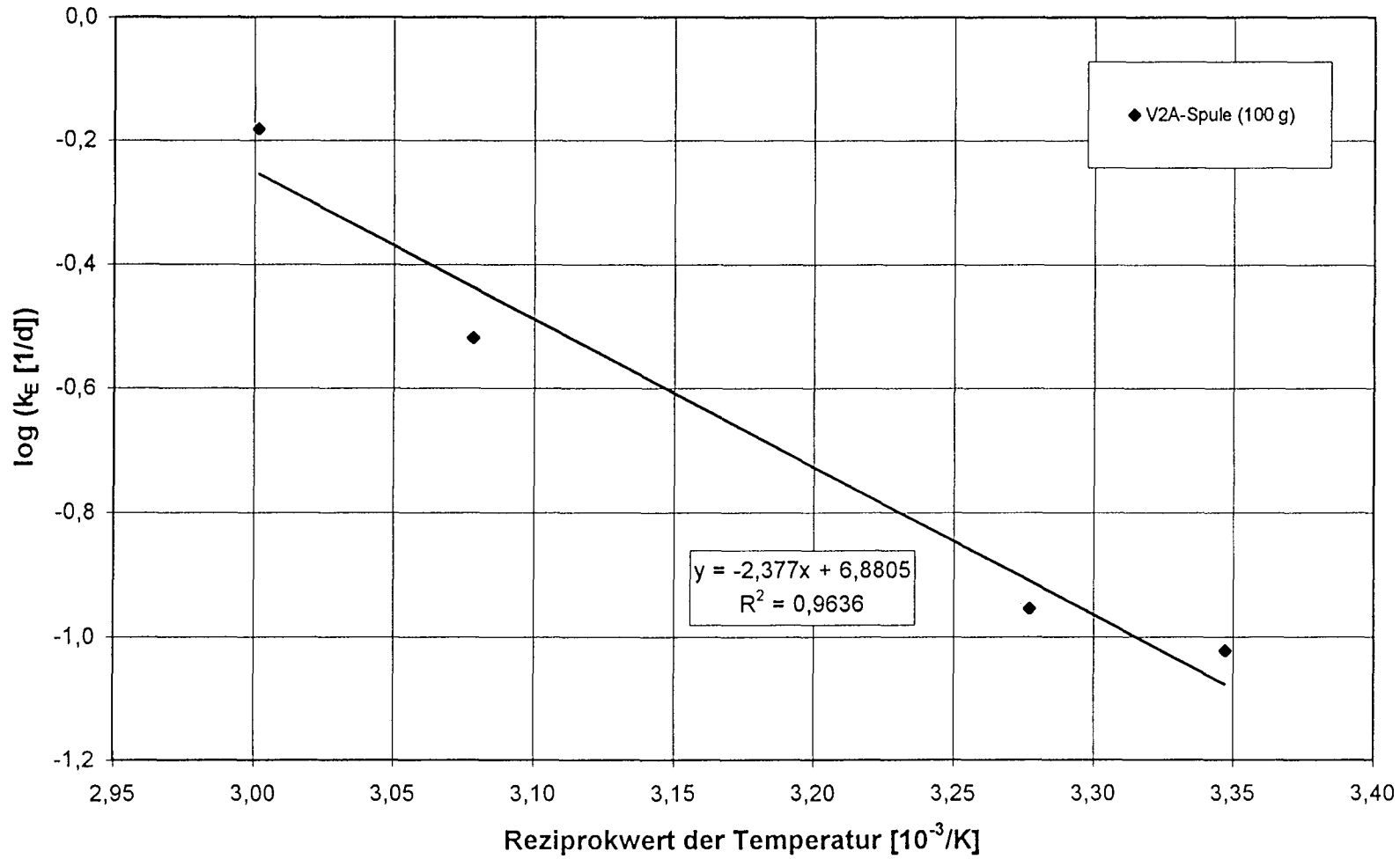


Abb. 05

Garn Y2: Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen Hydrolyse ( $k_E$ )  
als Funktion der reziproken Temperatur für die Abschätzung des Einflusses der alkalischen  
(äußeren) Hydrolyse auf die Minderung der Höchstzugkraft  
(Gipssuspension,  $[OH^-] = 1,2 \times 10^{-2} \text{ M}$ )

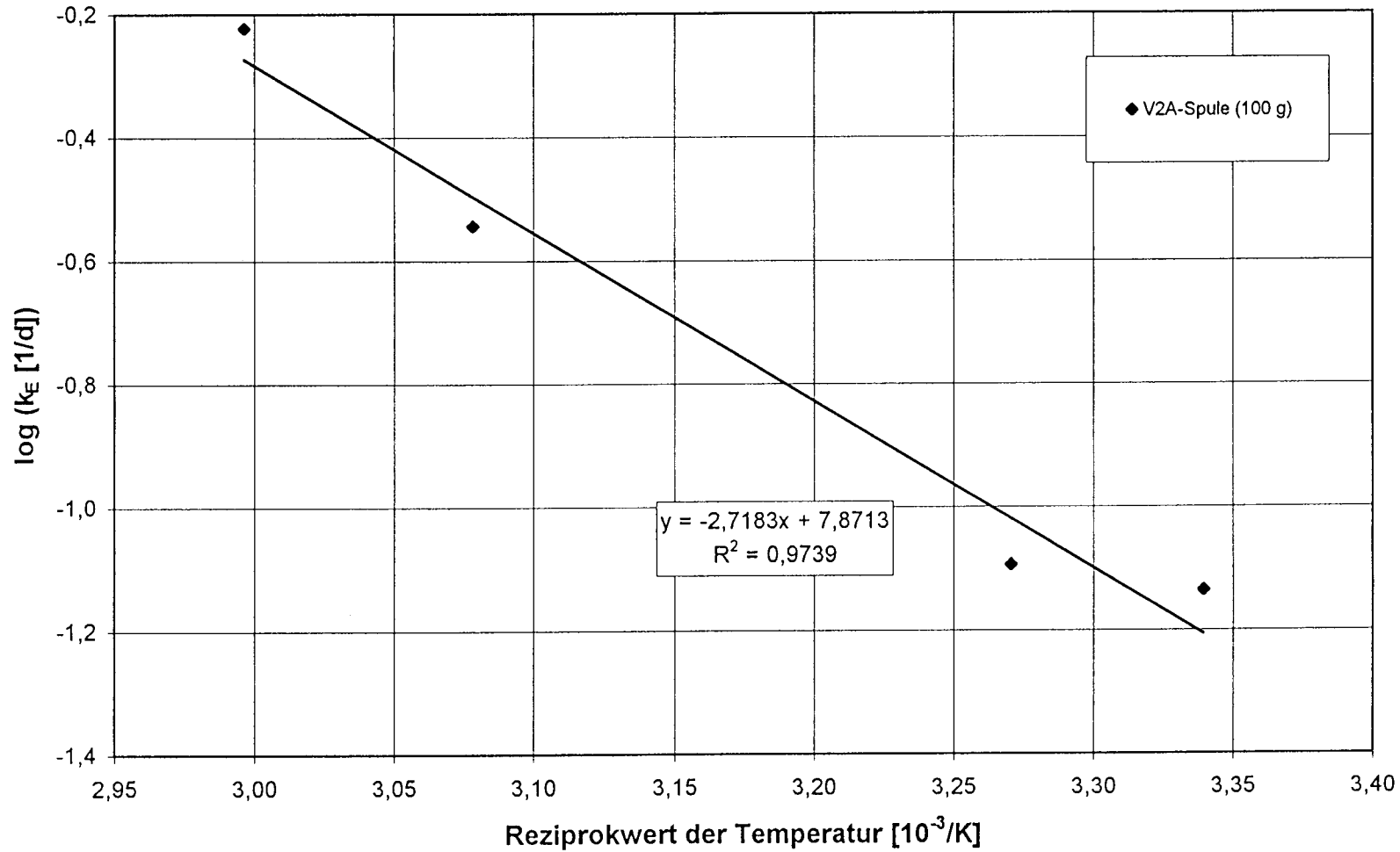


Abb. 06

Garn Y1.1: Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen Hydrolyse ( $k_E$ ) als Funktion der reziproken Temperatur für die Abschätzung des Einflusses der alkalischen (äußeren) Hydrolyse auf die Minderung der Höchstzugkraft (Gipssuspension,  $[OH^-] = 1,2 \times 10^{-2} \text{ M}$ )

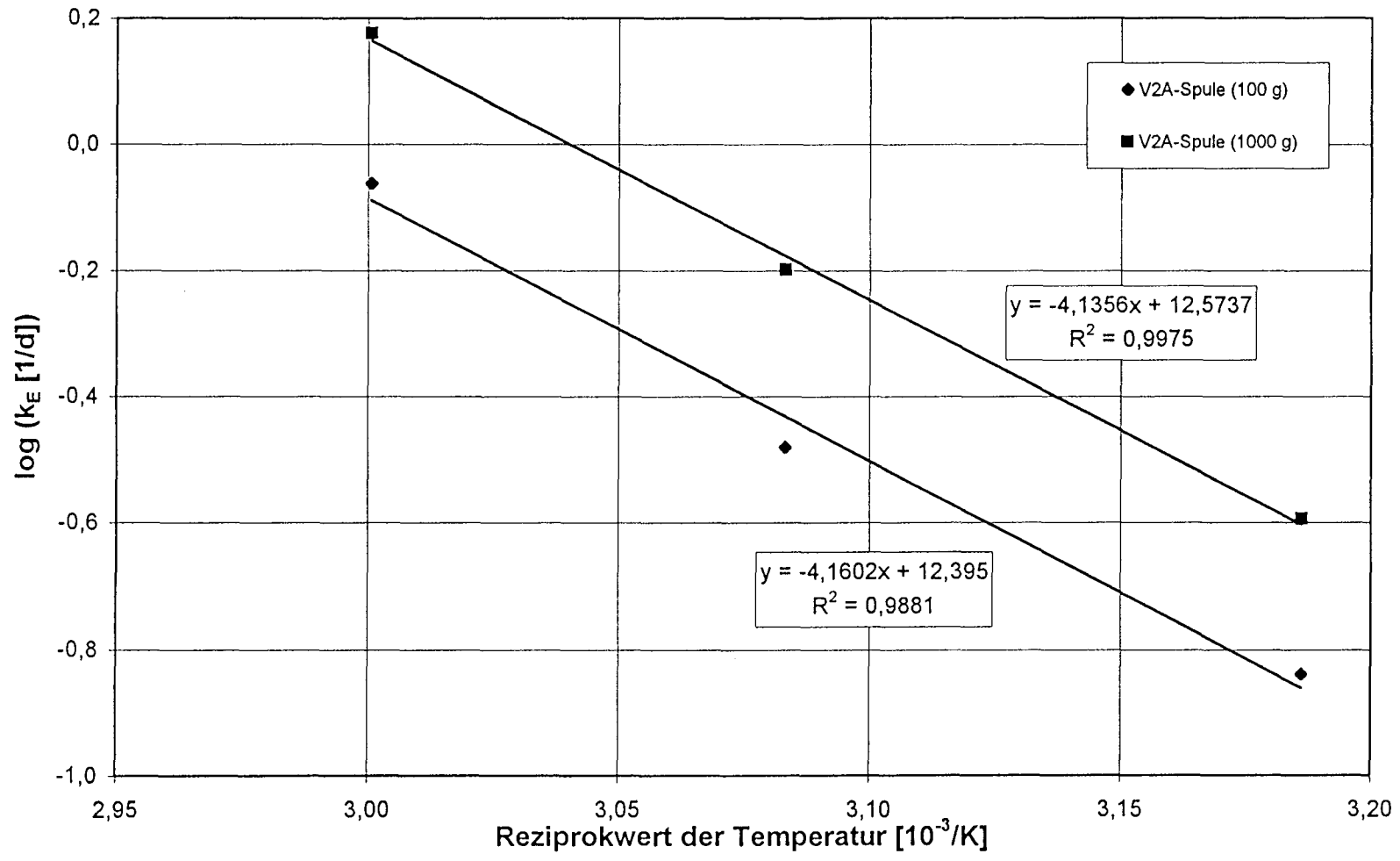


Abb. 07

**Garn Y1: Querschnittsmessung  
an 1039 Filamenten im Anlieferungszustand  
- Häufigkeitsdiagramm -**

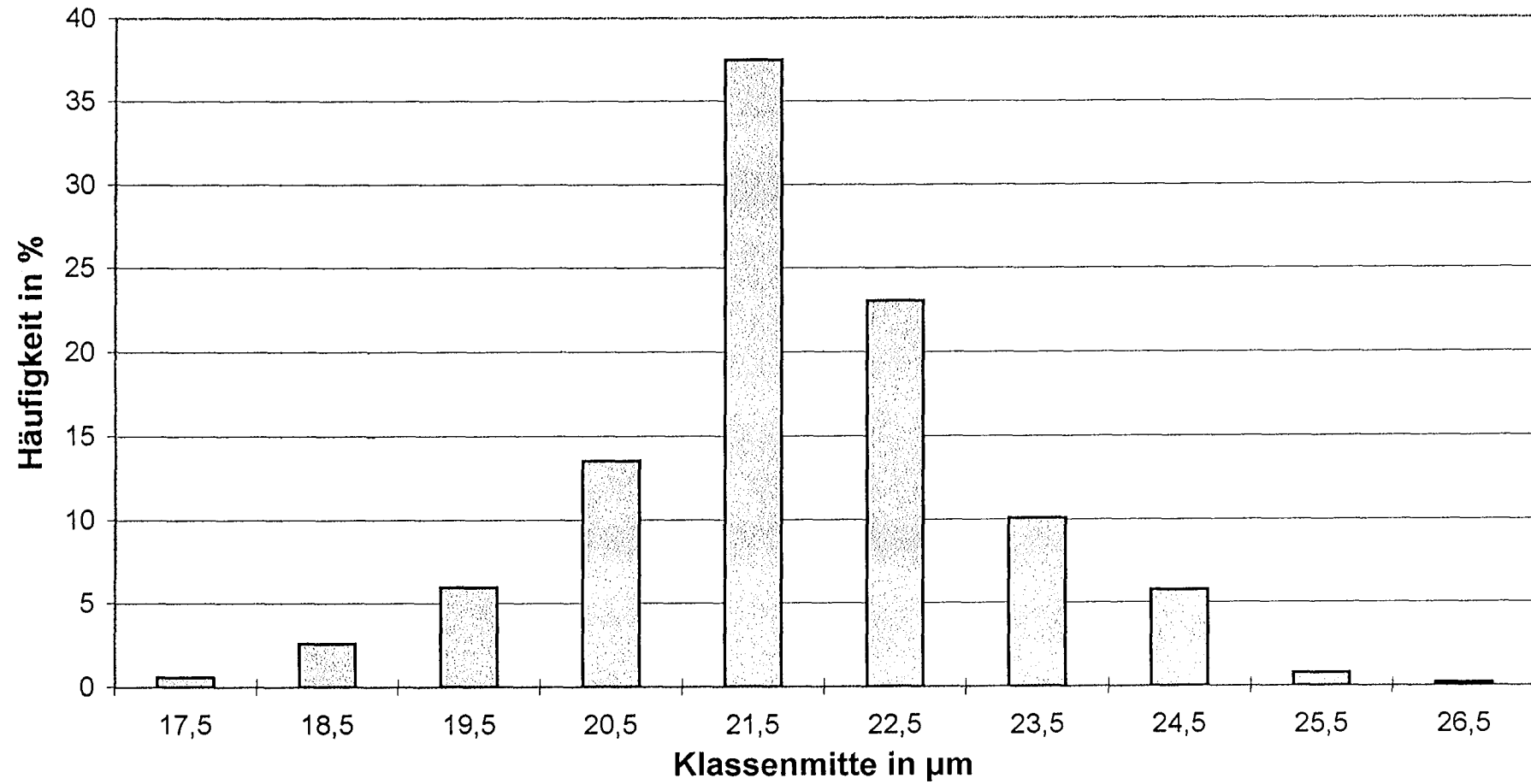


Abb. 08

Garn Y1.3: Lagerdauer für 10, 20 und 50 % Minderung der Höchstzugkraft  
 Vergleich verschiedener wässriger, saurer Medien mit Wasser  
 (Lagertemperatur 90 °C)

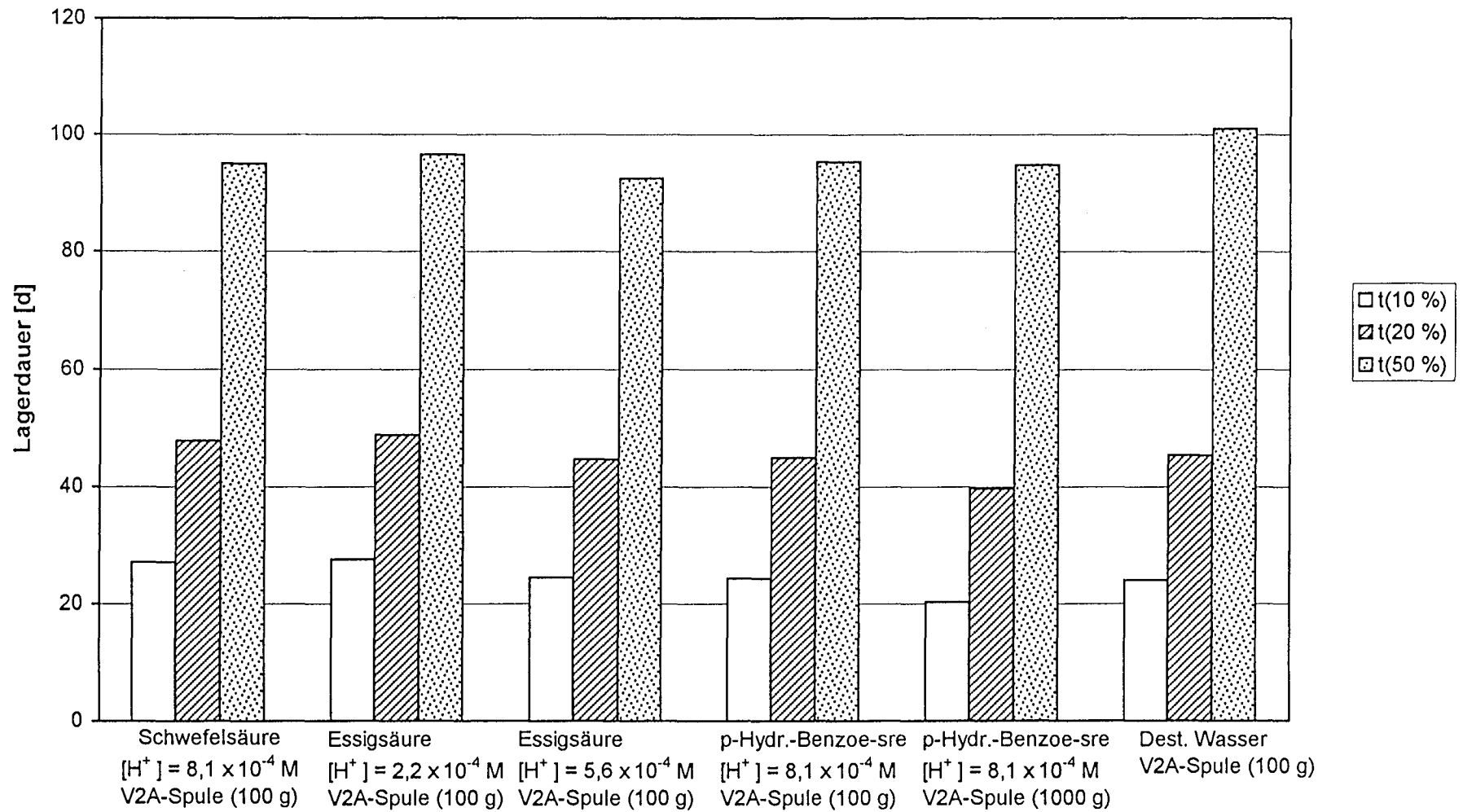


Abb. 09

Garn Y1.3: Lagerdauer für 10, 20 und 50 % Minderung von 1/CEG  
 Vergleich verschiedener wäßriger, saurer Medien mit Wasser  
 (Lagertemperatur 90 °C)

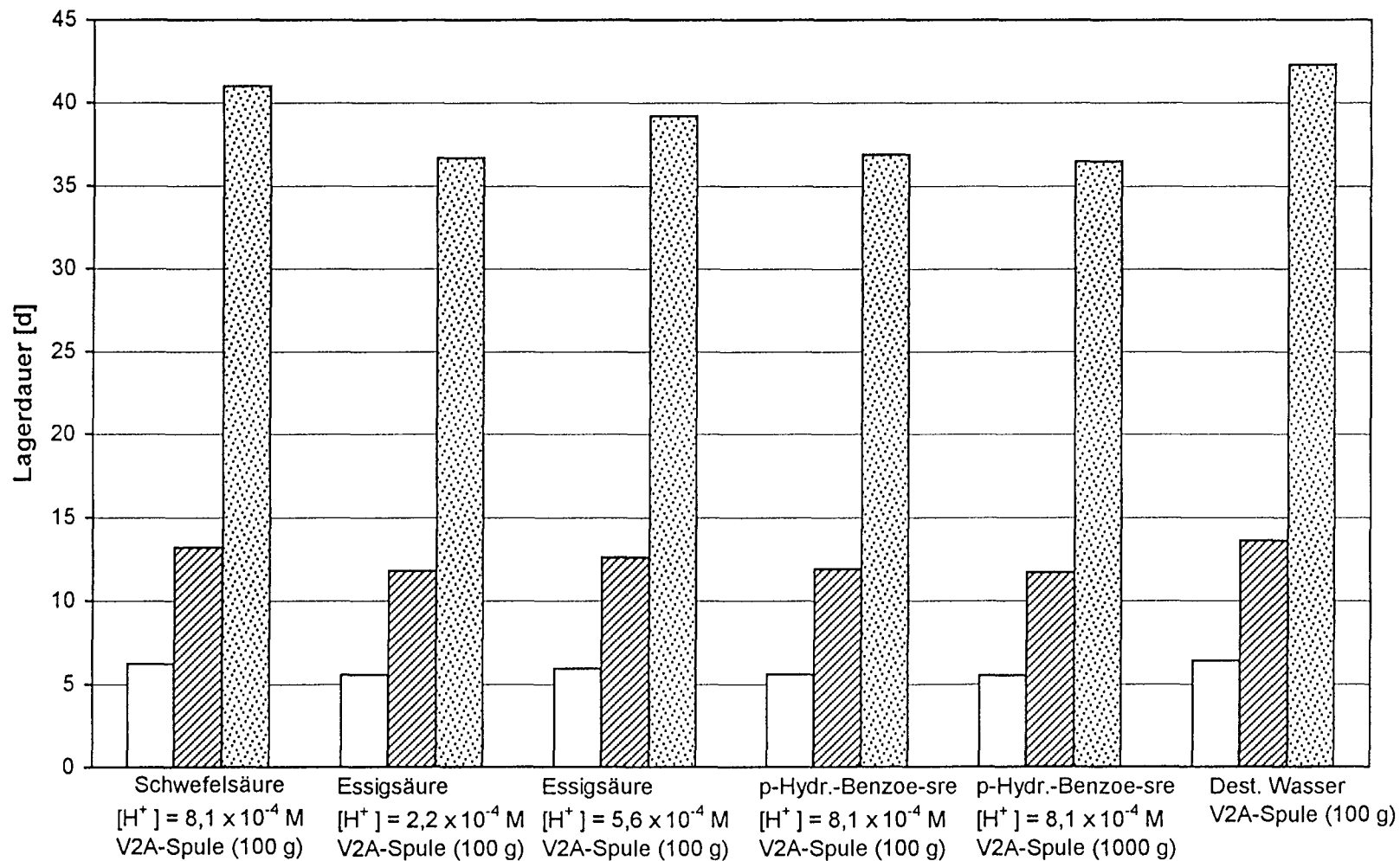


Abb. 10



Garn Y1.3: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
nach Lagerung in 1 mM Schwefelsäure,  $[H^+] = 8,13 \times 10^{-4} \text{ M}$ , 90 °C  
(V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

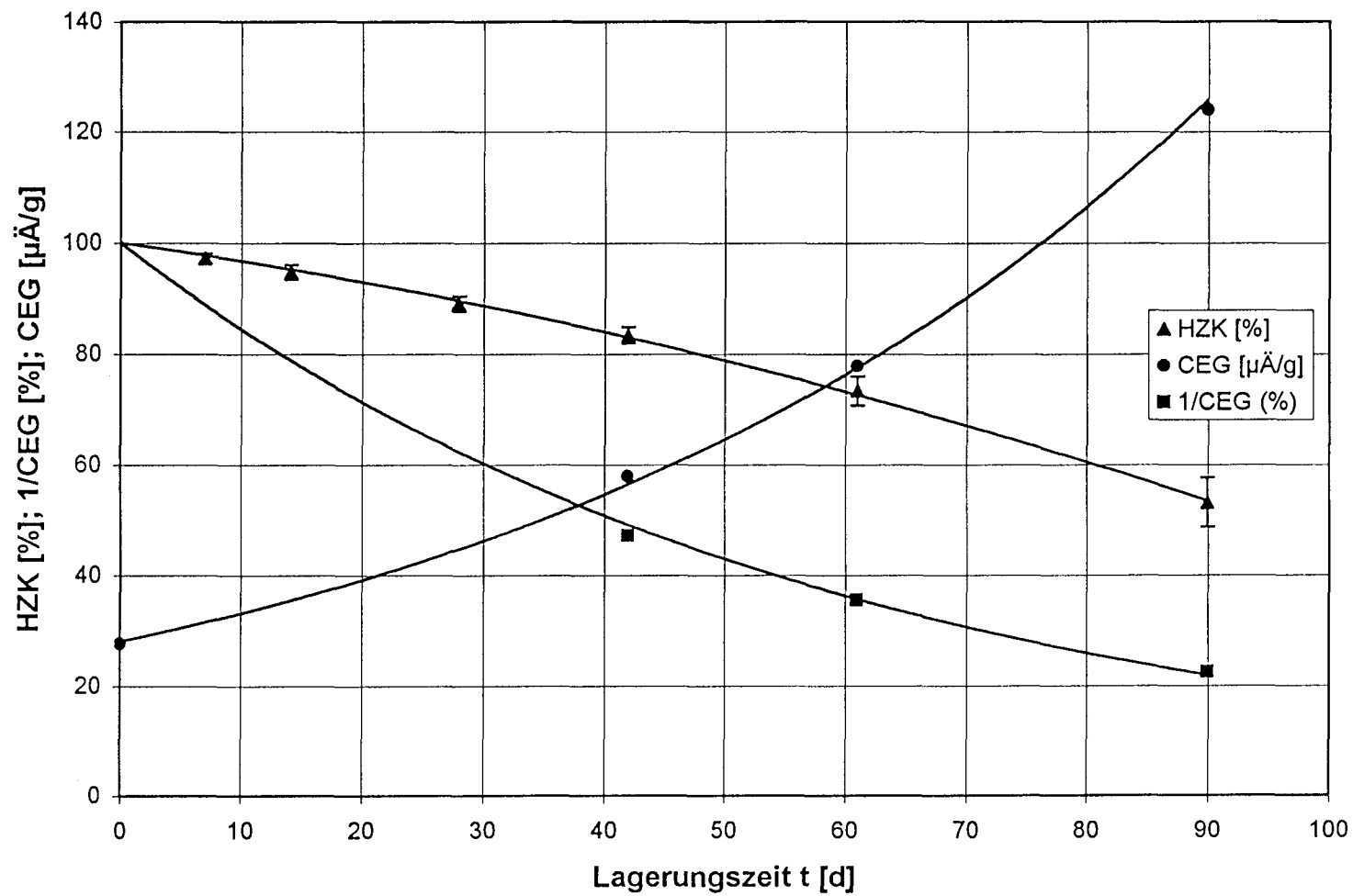


Abb. 11

Garn Y1.3: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
nach Lagerung in 1 mM Schwefelsäure,  $[H^+] = 8,13 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $90^\circ \text{C}$   
(V2A-Spule, Wickelmasse 1000 g)

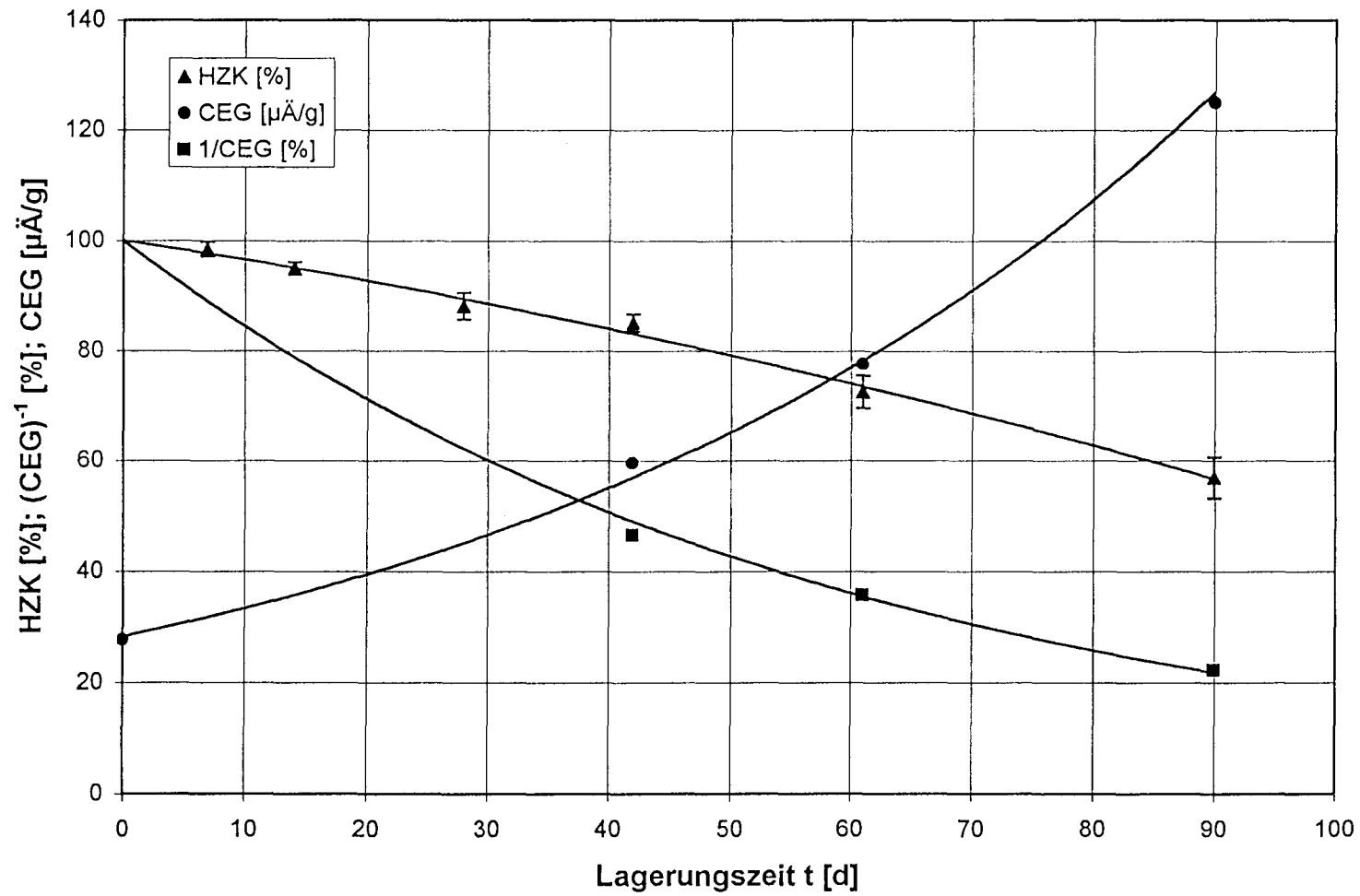


Abb. 12

Garn Y1.3: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
 nach Lagerung in 0,05 M Essigsäure,  $[H^+] = 5,62 \times 10^{-4} \text{ M}$ , 90 °C  
 (V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

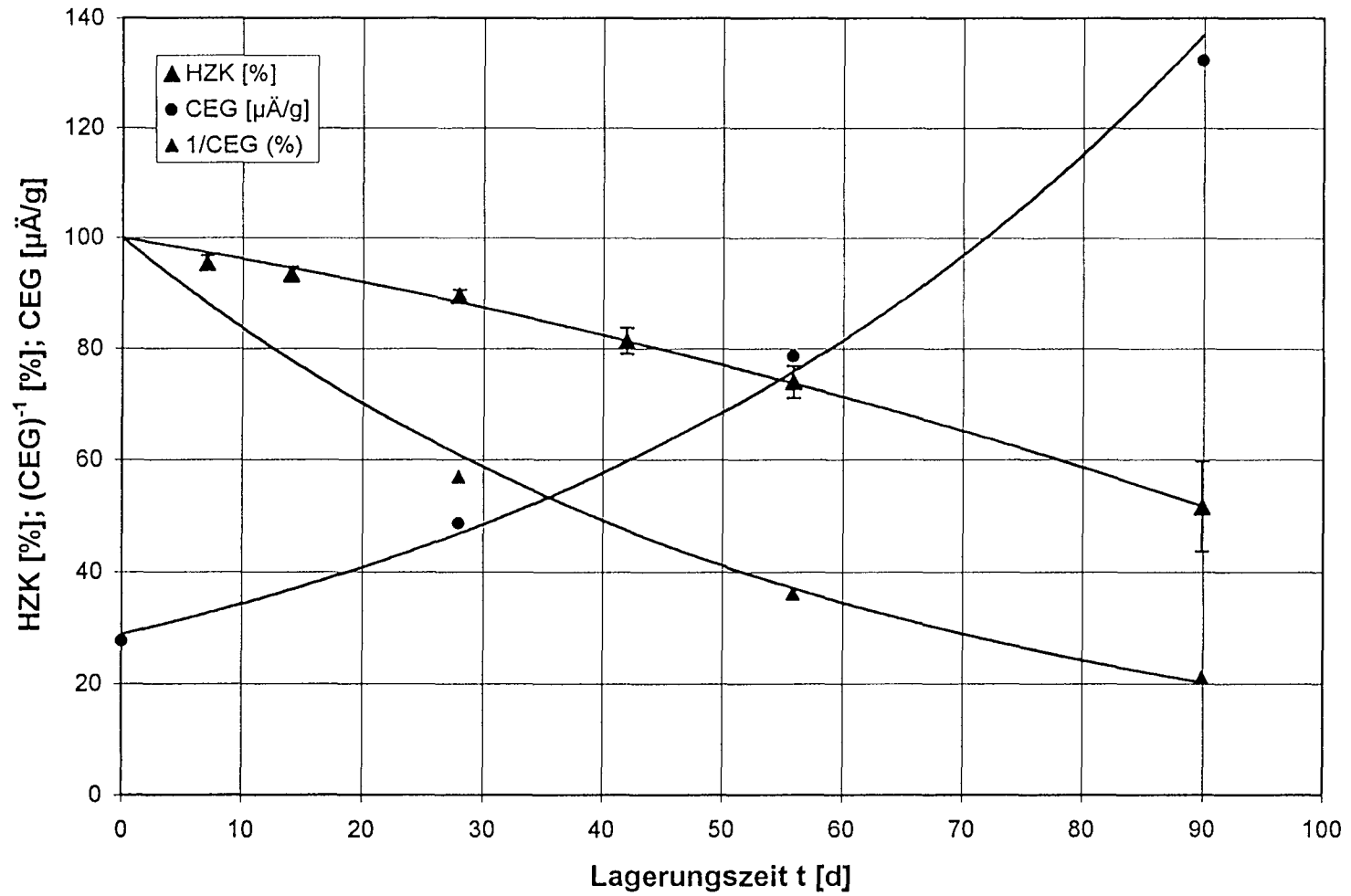


Abb. 13

Garn Y1.3: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
nach Lagerung in 0,05 M Essigsäure,  $[H^+] = 2,19 \times 10^{-4}$  M, 90 °C  
(V2A-Spule, Wickelmasse 1000 g)

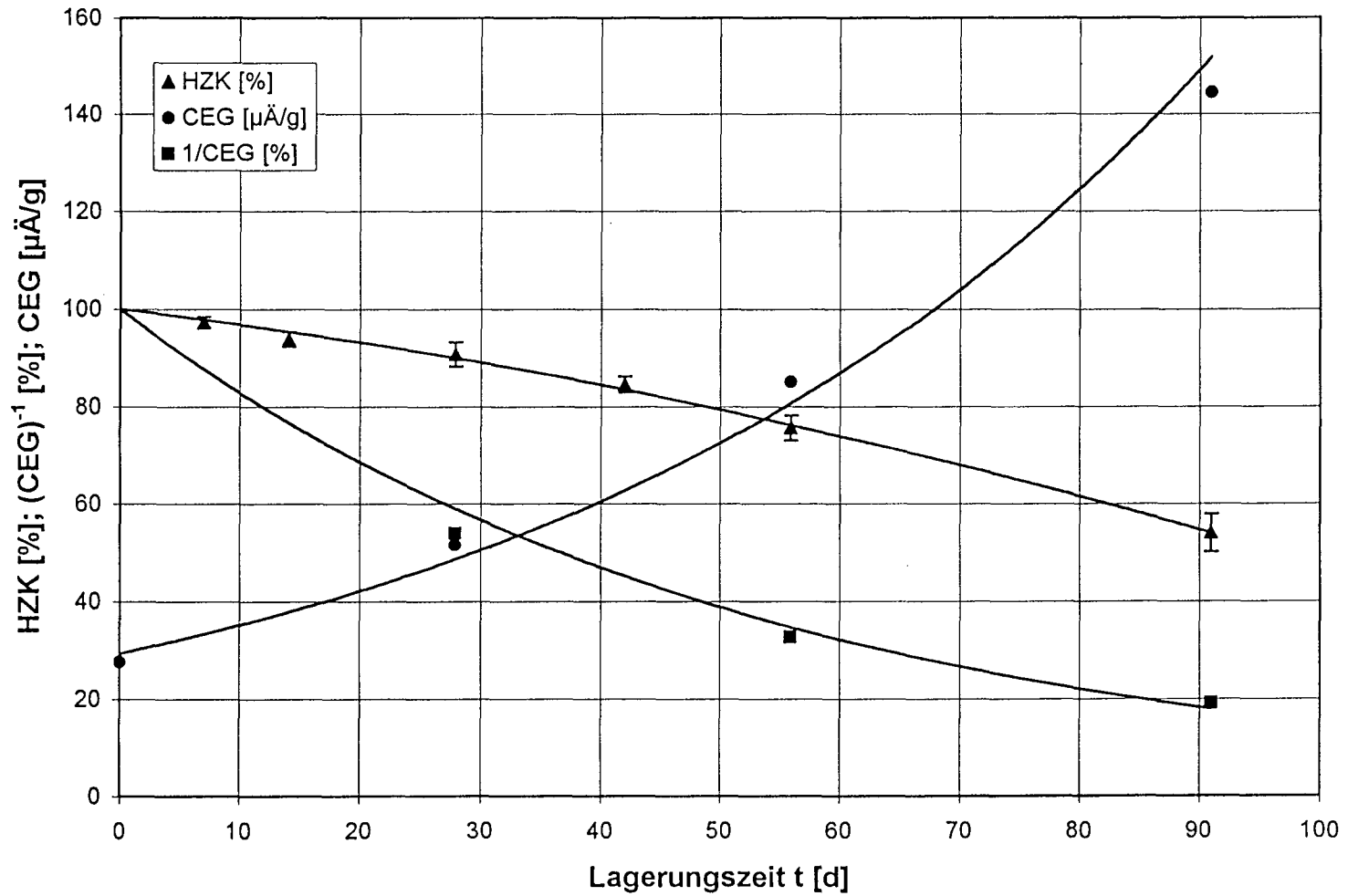


Abb. 14

Garn Y1.3: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
 nach Lagerung in 0,05 M p-Hydroxy-Benzoesäure,  $[H^+] = 3,09 \times 10^{-4}$  M, 90 °C  
 (V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

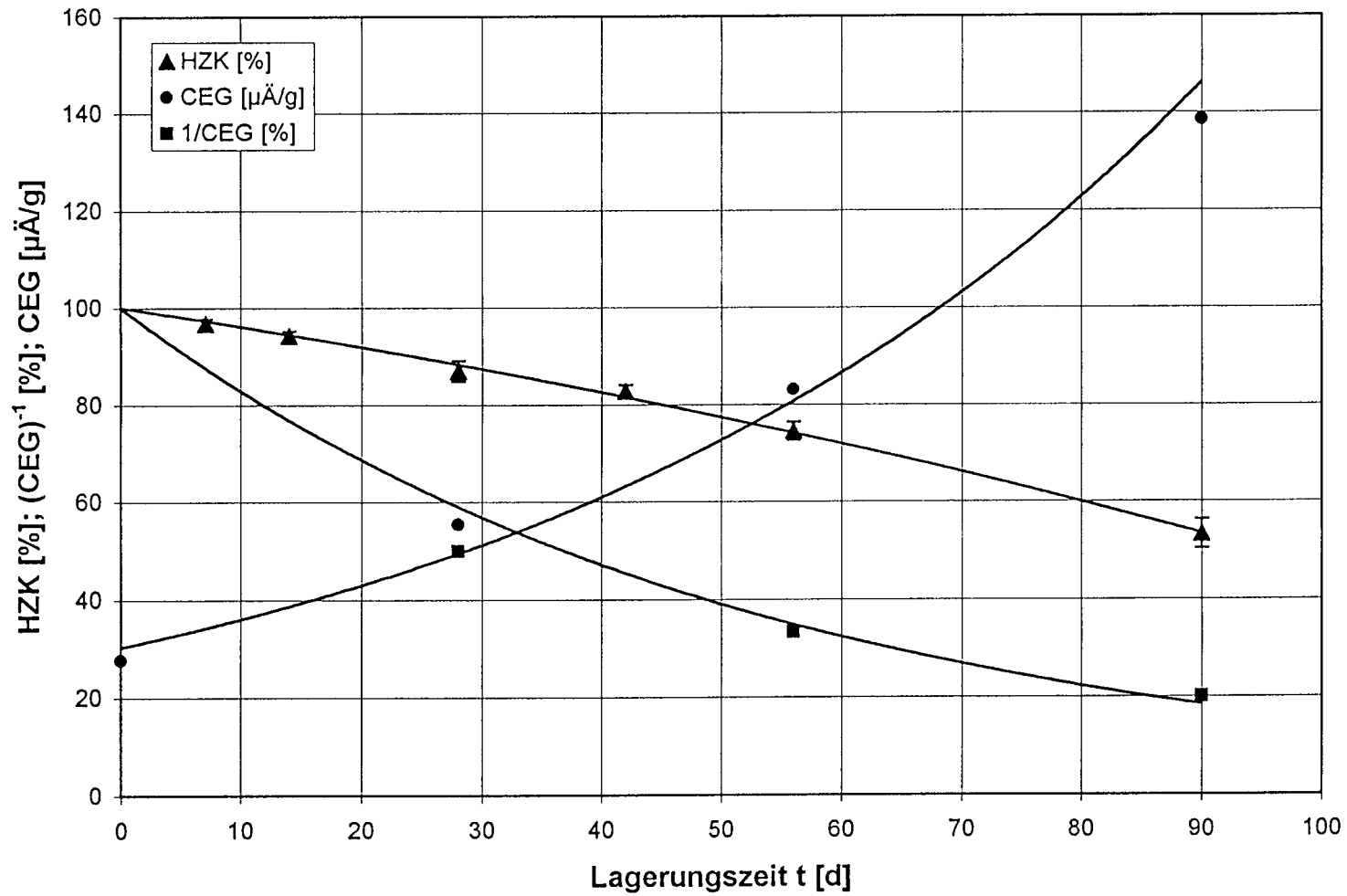


Abb. 15

Garn Y1.3: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
 nach Lagerung in 0,05 M p-Hydroxy-Benzoesäure,  $[H^+] = 3,09 \times 10^{-4}$  M, 90 °C  
 (V2A-Spule, Wickelmasse 1000 g)

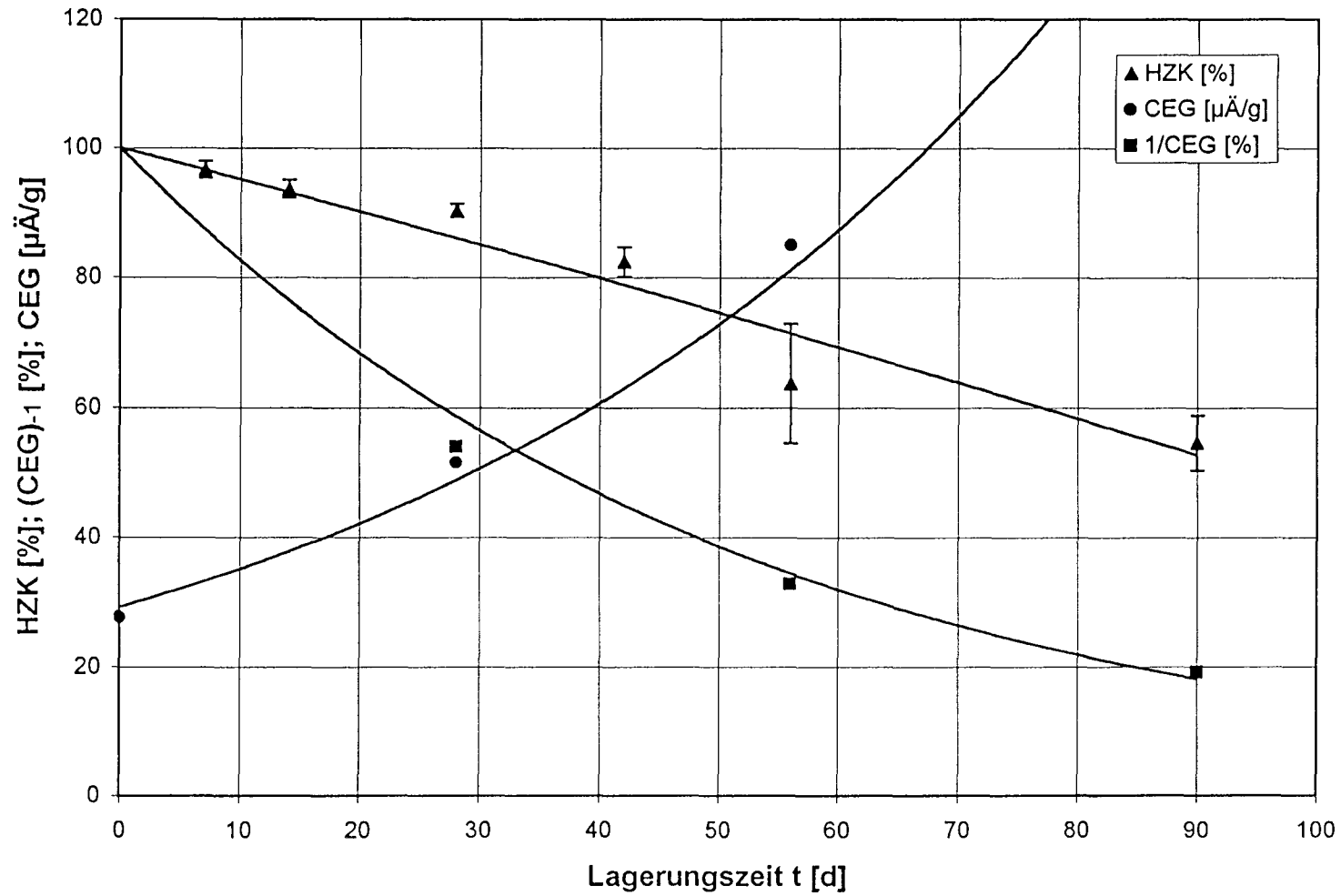


Abb. 16

Garn Y1.3: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
 nach Lagerung in destilliertem Wasser bei 90 °C  
 (V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

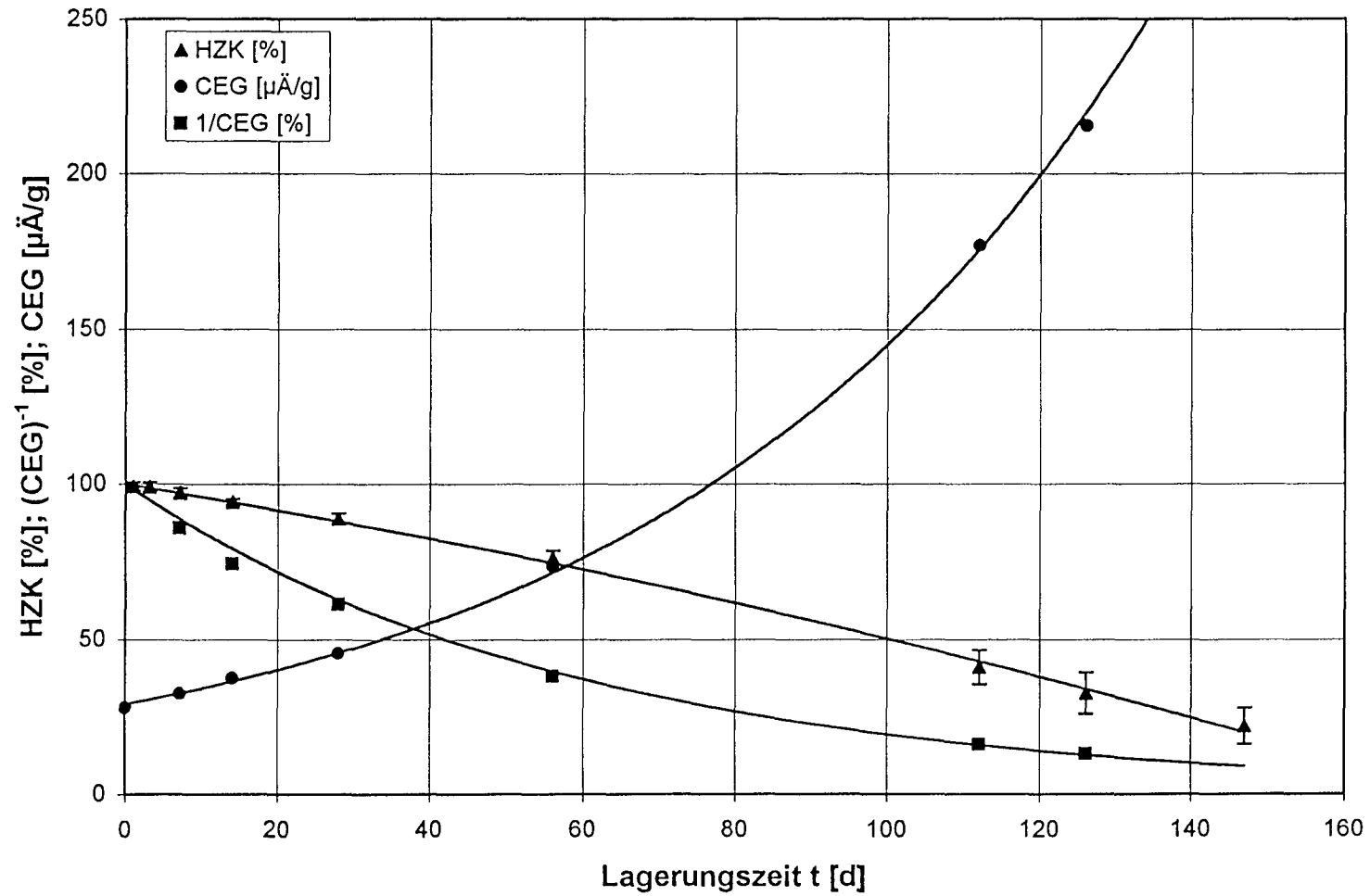


Abb. 17

Garn Y2: Lagerdauer für 10, 20 und 50 % Minderung der Höchstzugkraft  
 Vergleich verschiedener wässriger und alkalischer Medien  
 (V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

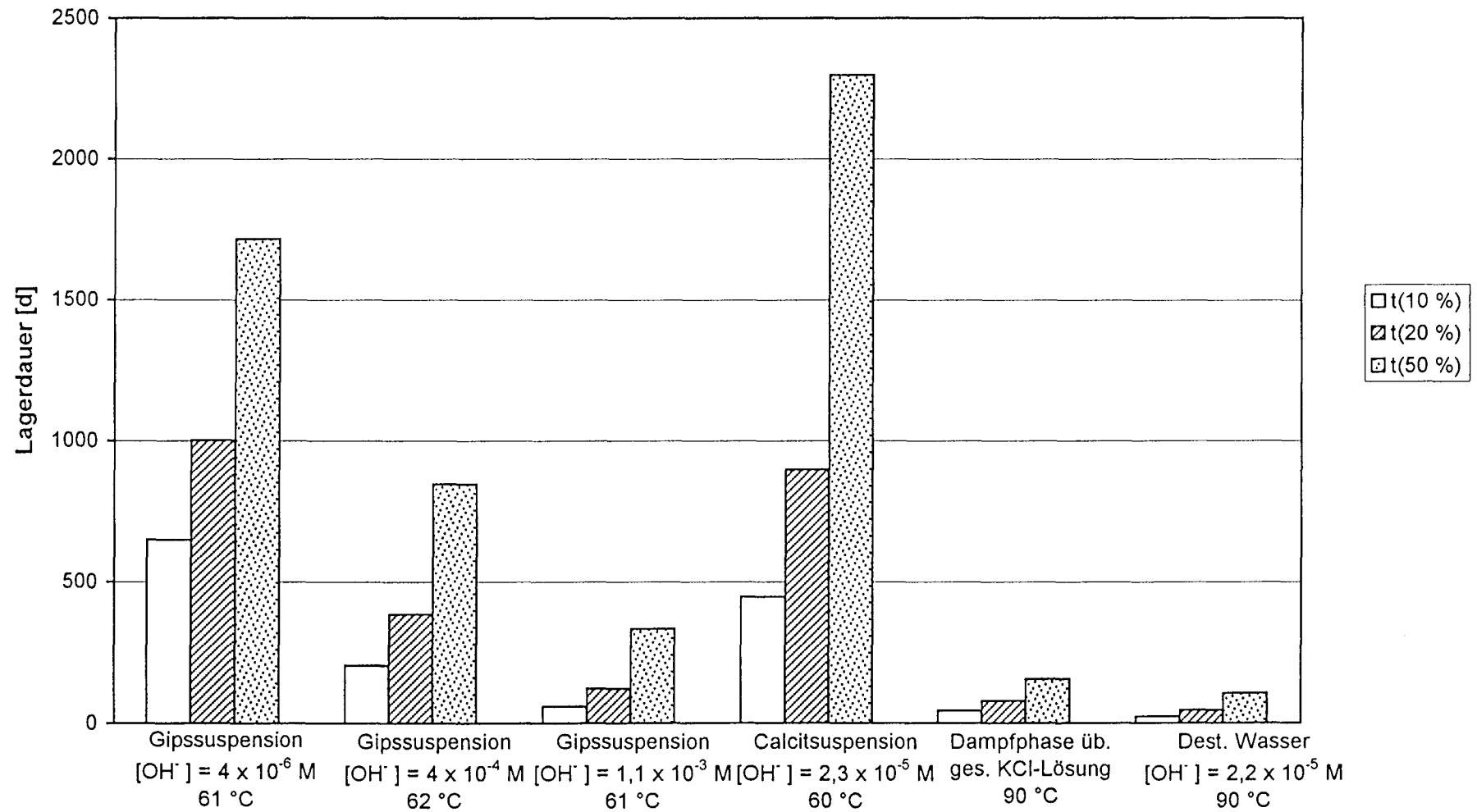


Abb. 18



Garn Y2: Lagerdauer für 10, 20 und 50 % Minderung von 1/CEG  
 Vergleich verschiedener wäßriger und alkalischer Medien  
 (V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

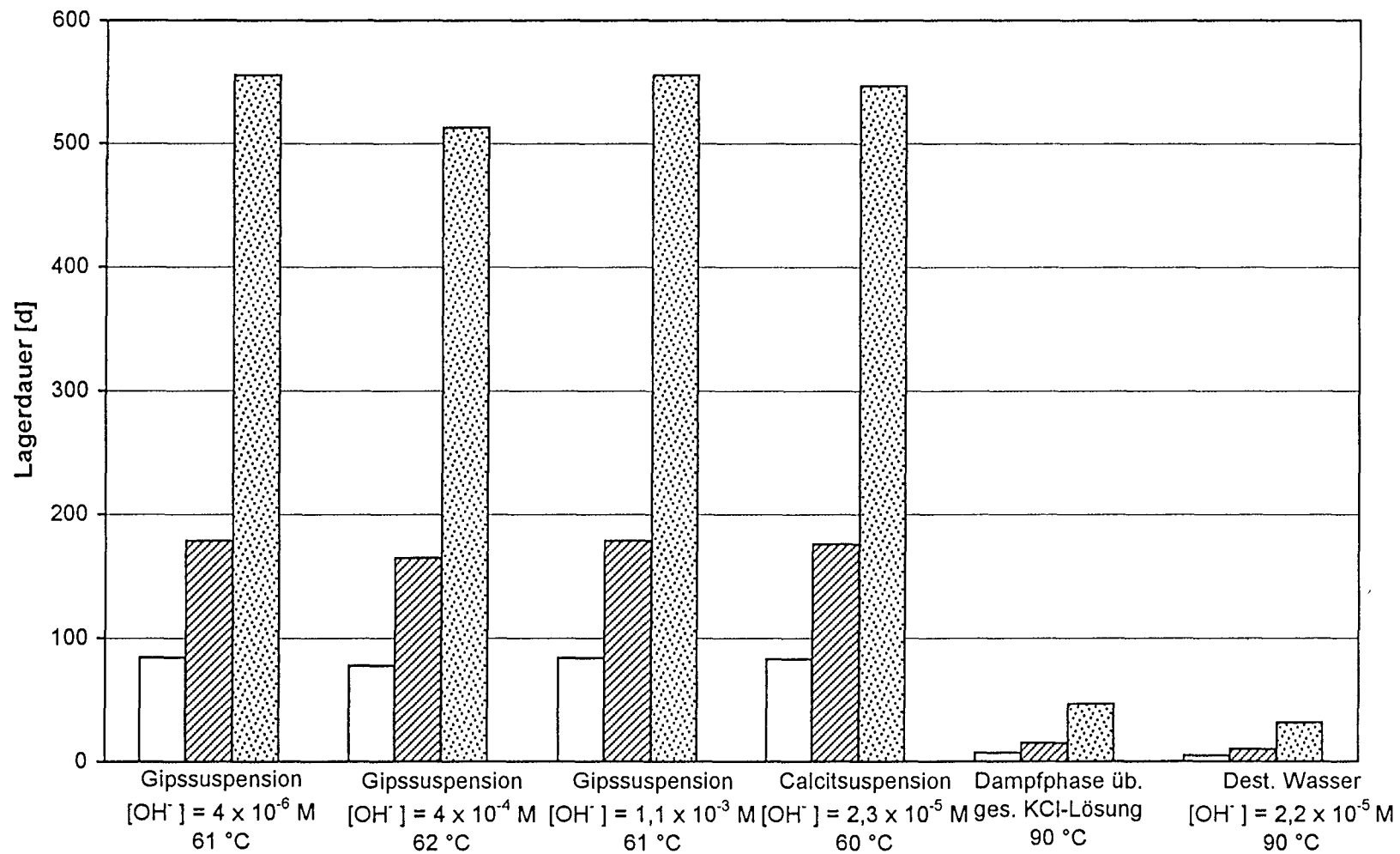


Abb. 19

Garn Y1.3: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
 nach Lagerung in destilliertem Wasser bei 90 °C  
 (Strang, spannungsfrei gelagert)

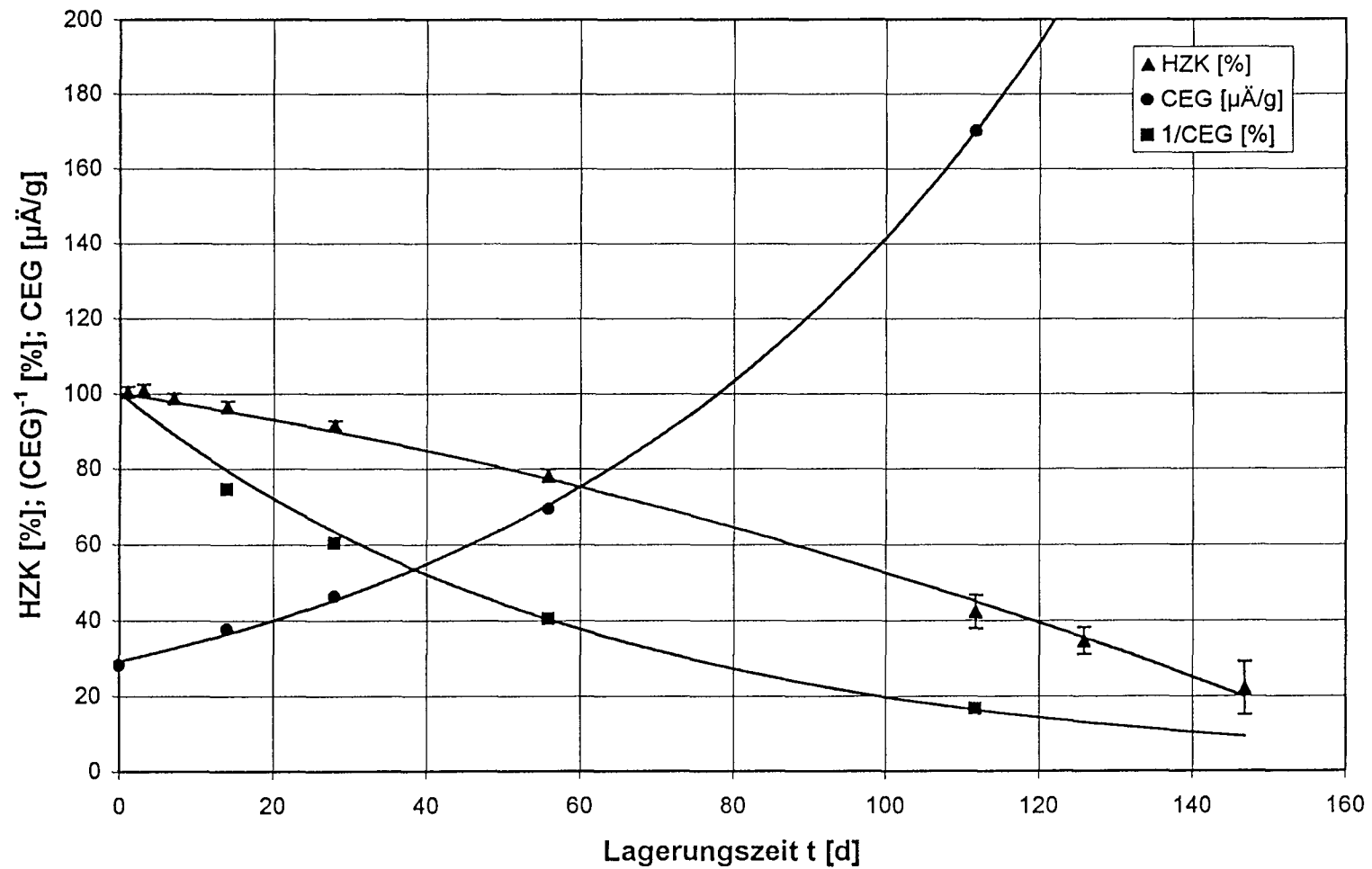


Abb. 20

Garn Y1.3: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
 nach Lagerung im Dampfraum über gesättigter Kaliumchloridlösung bei 90 °C  
 (V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

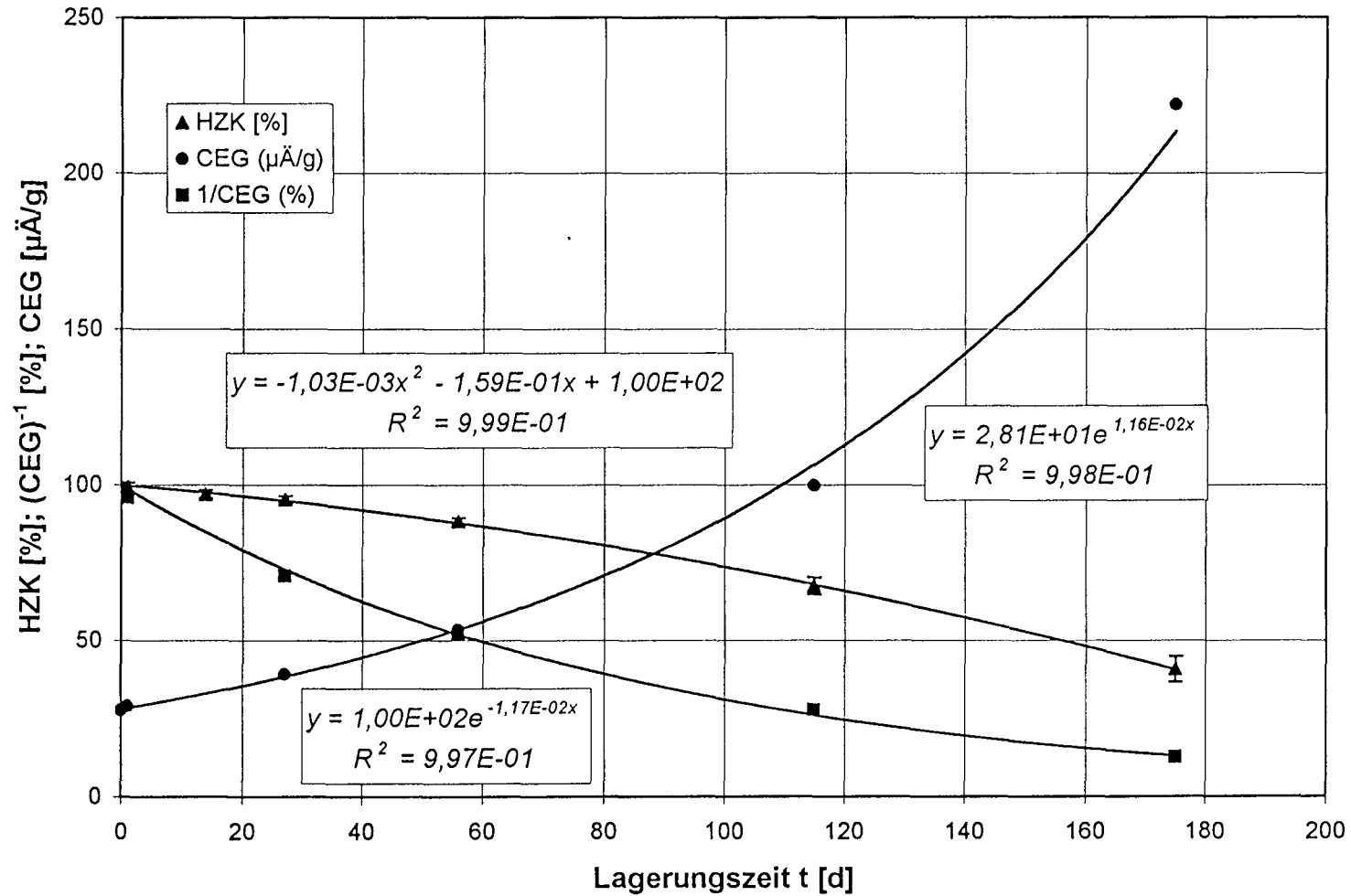


Abb. 21

Garn Y1.3: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
 nach Lagerung in destilliertem Wasser bei 80 °C  
 (V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

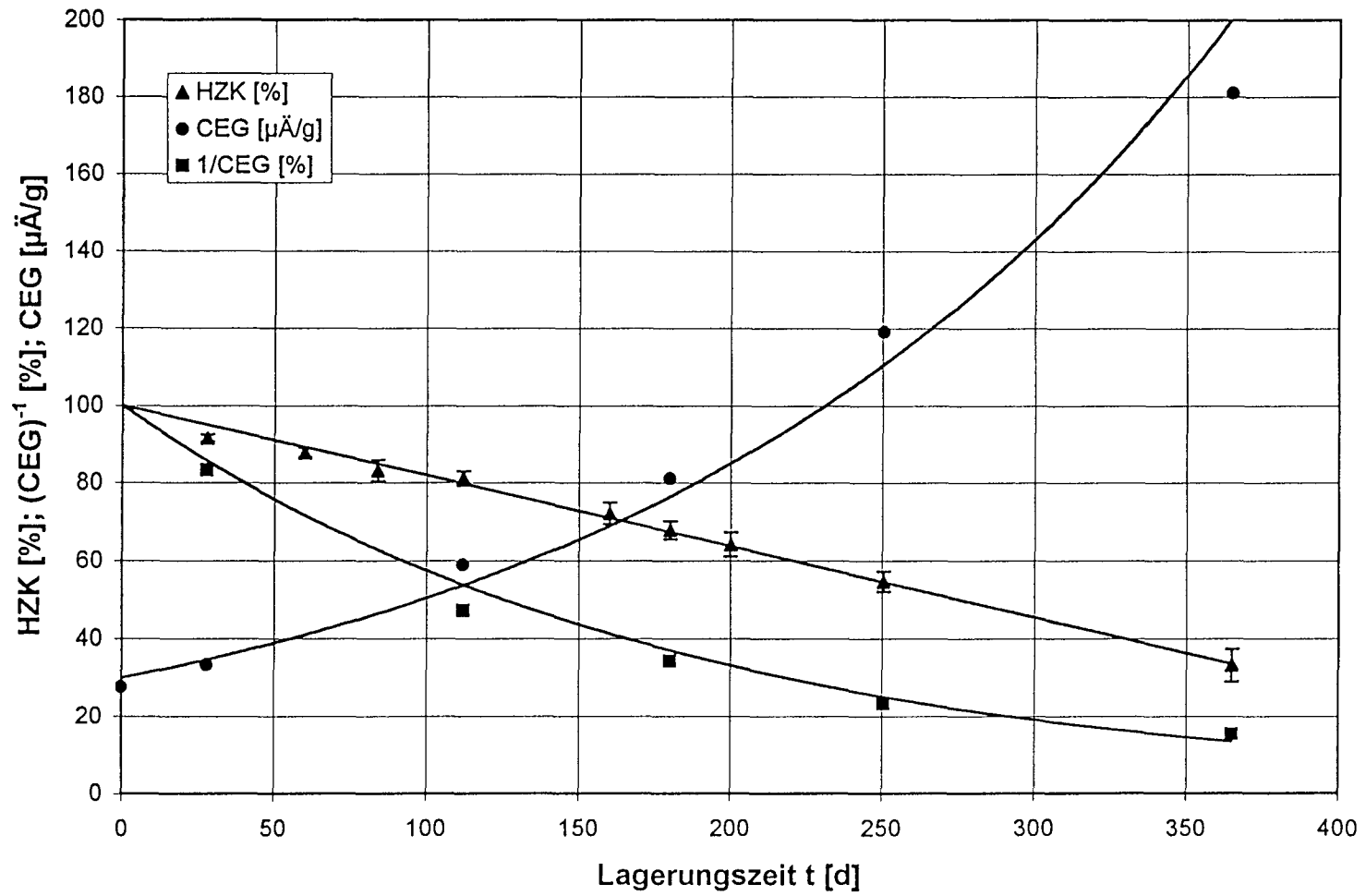


Abb. 22

Garn Y1.3: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
 nach Lagerung in destilliertem Wasser bei 79,79 °C  
 (V2A-Spule, Wickelmasse 1000 g)

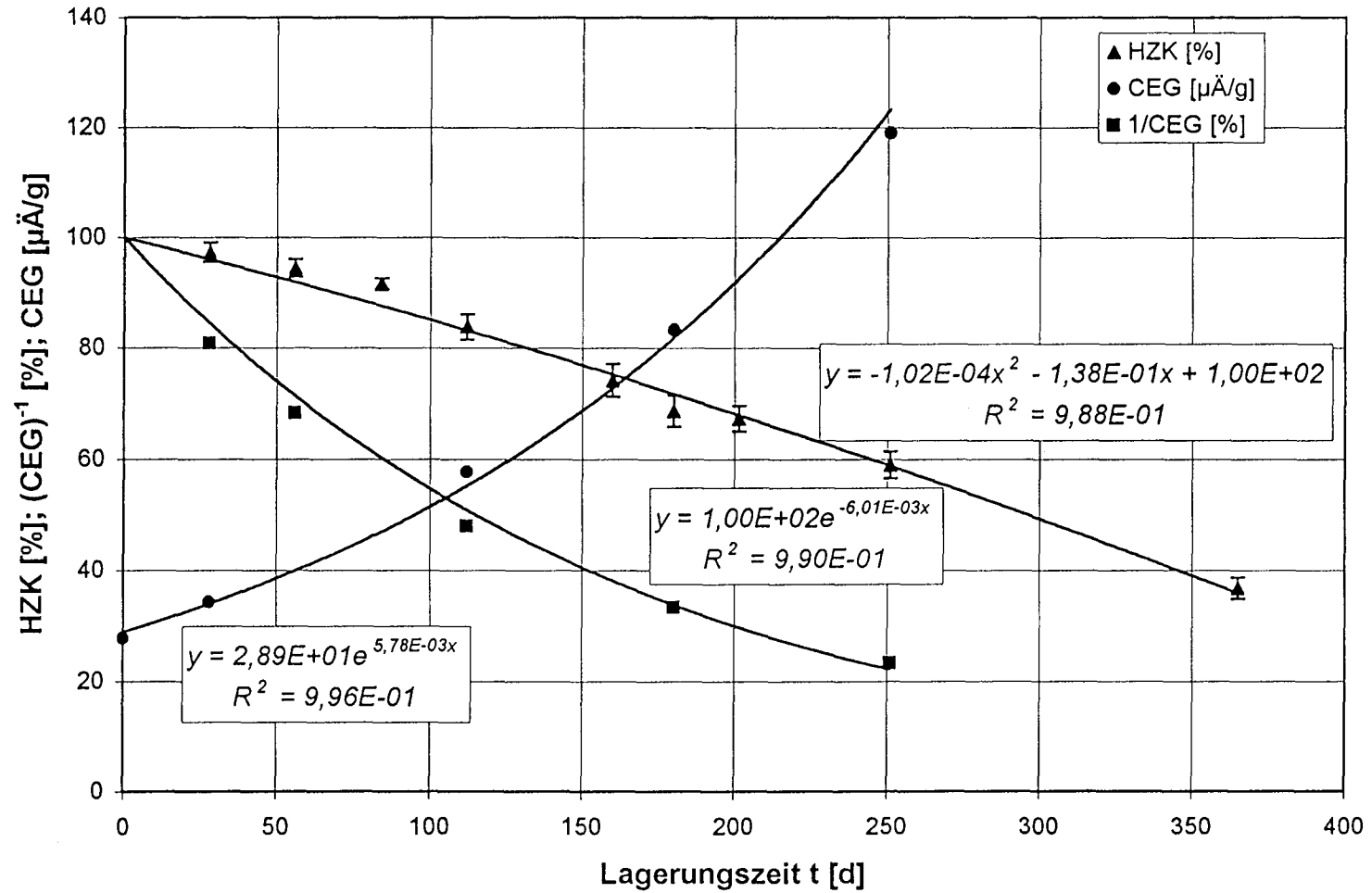


Abb. 23

Garn Y1.3: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
nach Lagerung in destilliertem Wasser bei 70 °C  
(V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

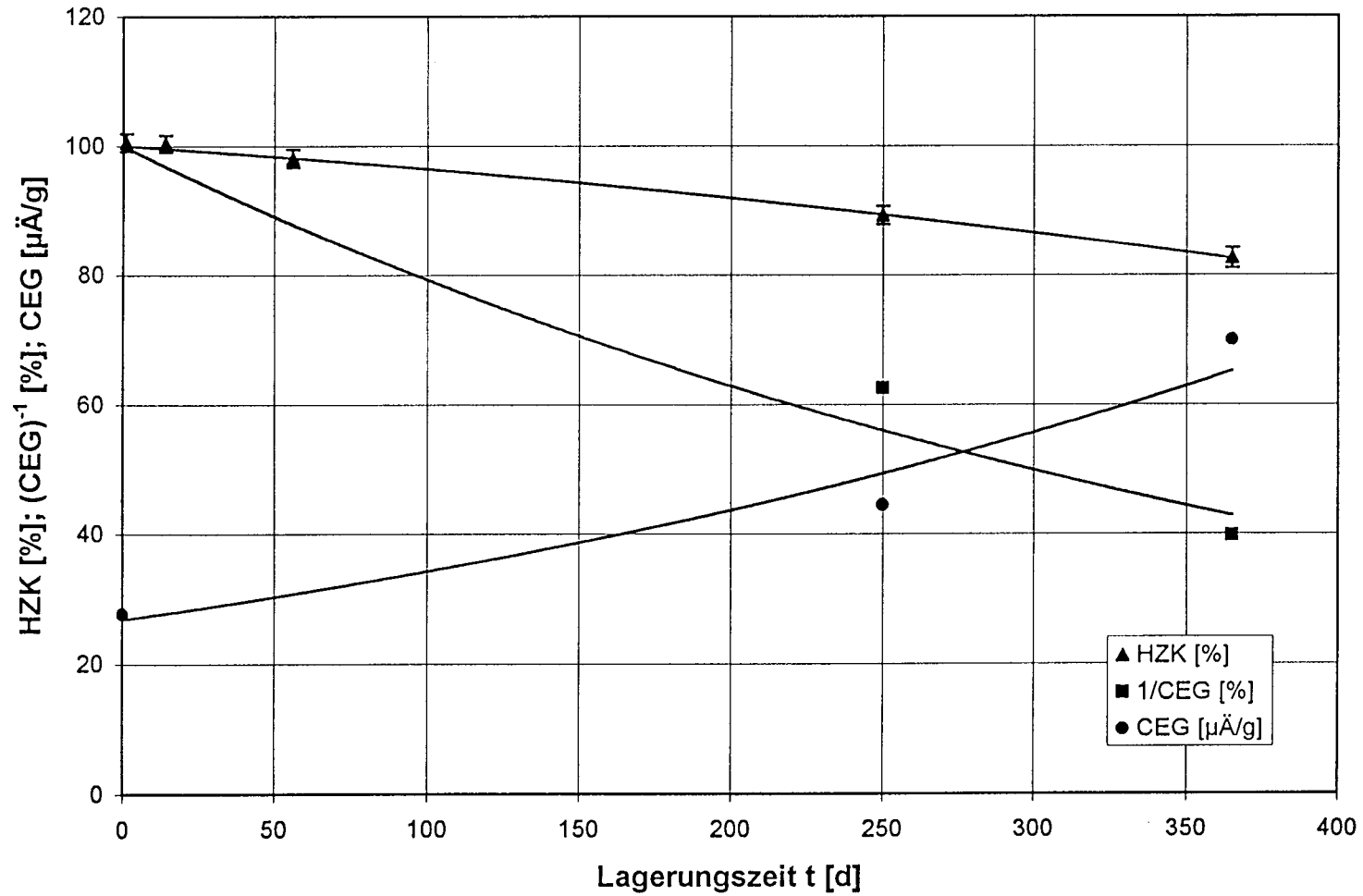


Abb. 24

Garn Y1.3: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
nach Lagerung in Calciumcarbonatsuspension,  $[\text{OH}^-] = 6,99 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $70 \text{ }^\circ\text{C}$   
(V2A-Spule, Wickelmasse 1000 g)

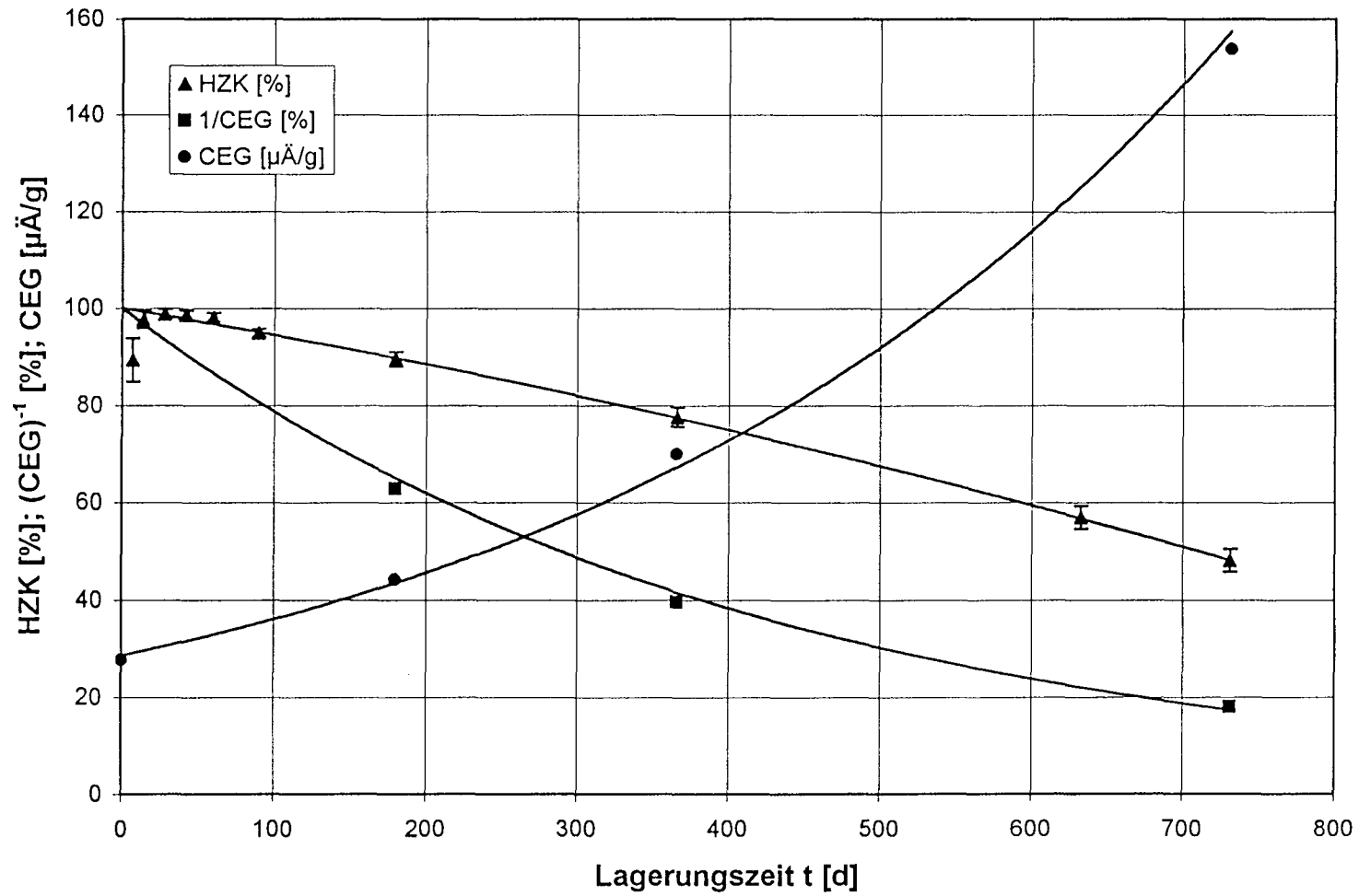


Abb. 25

Garn Y1.3: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
 nach Lagerung in Calciumcarbonatsuspension,  $[\text{OH}^-] = 6,73 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $70^\circ \text{C}$   
 (V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

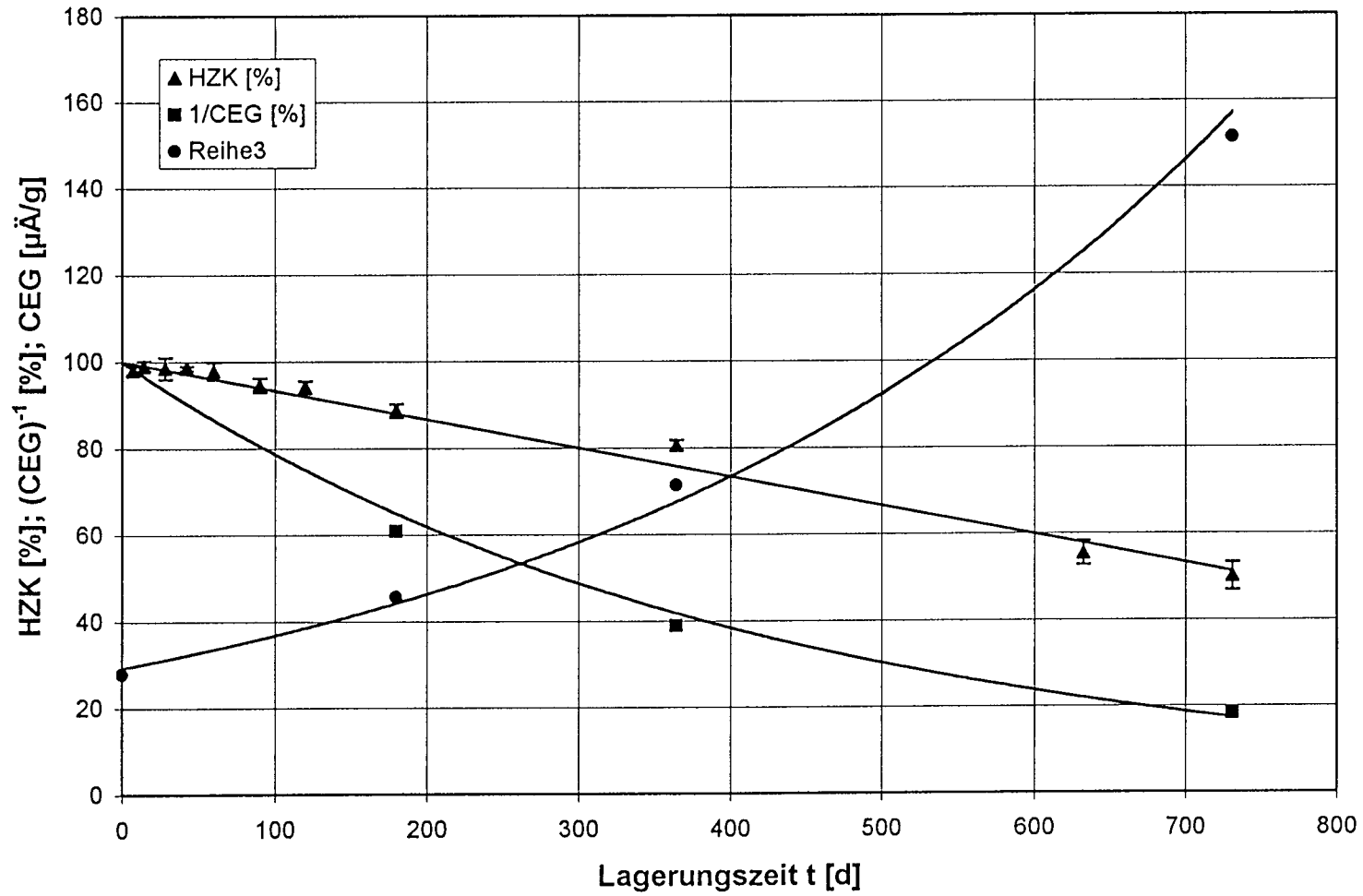


Abb. 26



Garn Y1.3: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
nach Lagerung in destilliertem Wasser bei 61 °C  
(V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

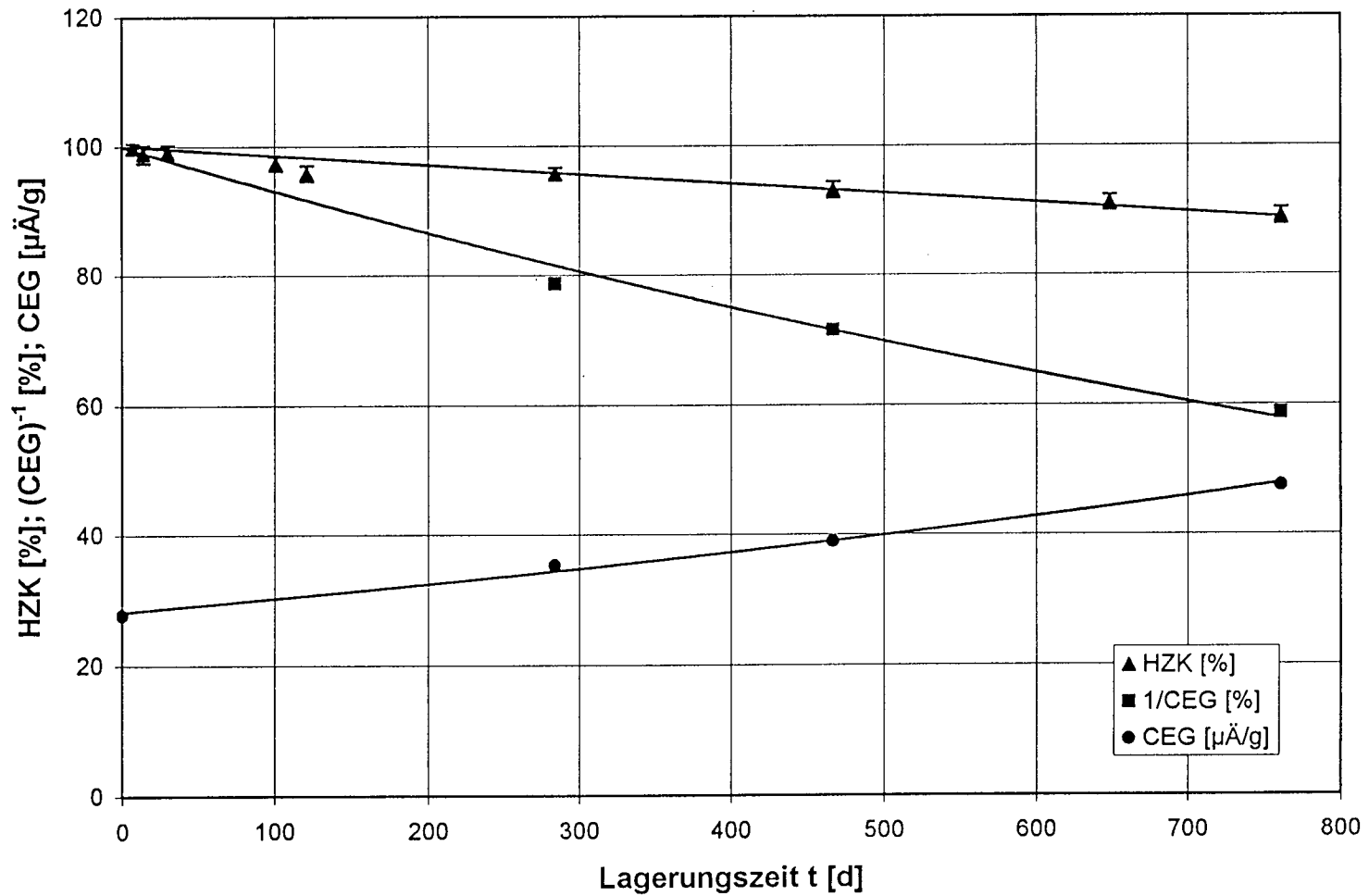


Abb. 27

Garn Y1.3: Arrhenius-Auftragung für die Abschätzung der Lebensdauer  
 Lagerdauer bis 10, 20 und 50 % Minderung von 1/CEG  
 als Funktion der reziproken Temperatur  
 (Regressionsgeraden für dest. Wasser, V2A-Spule 100 g)

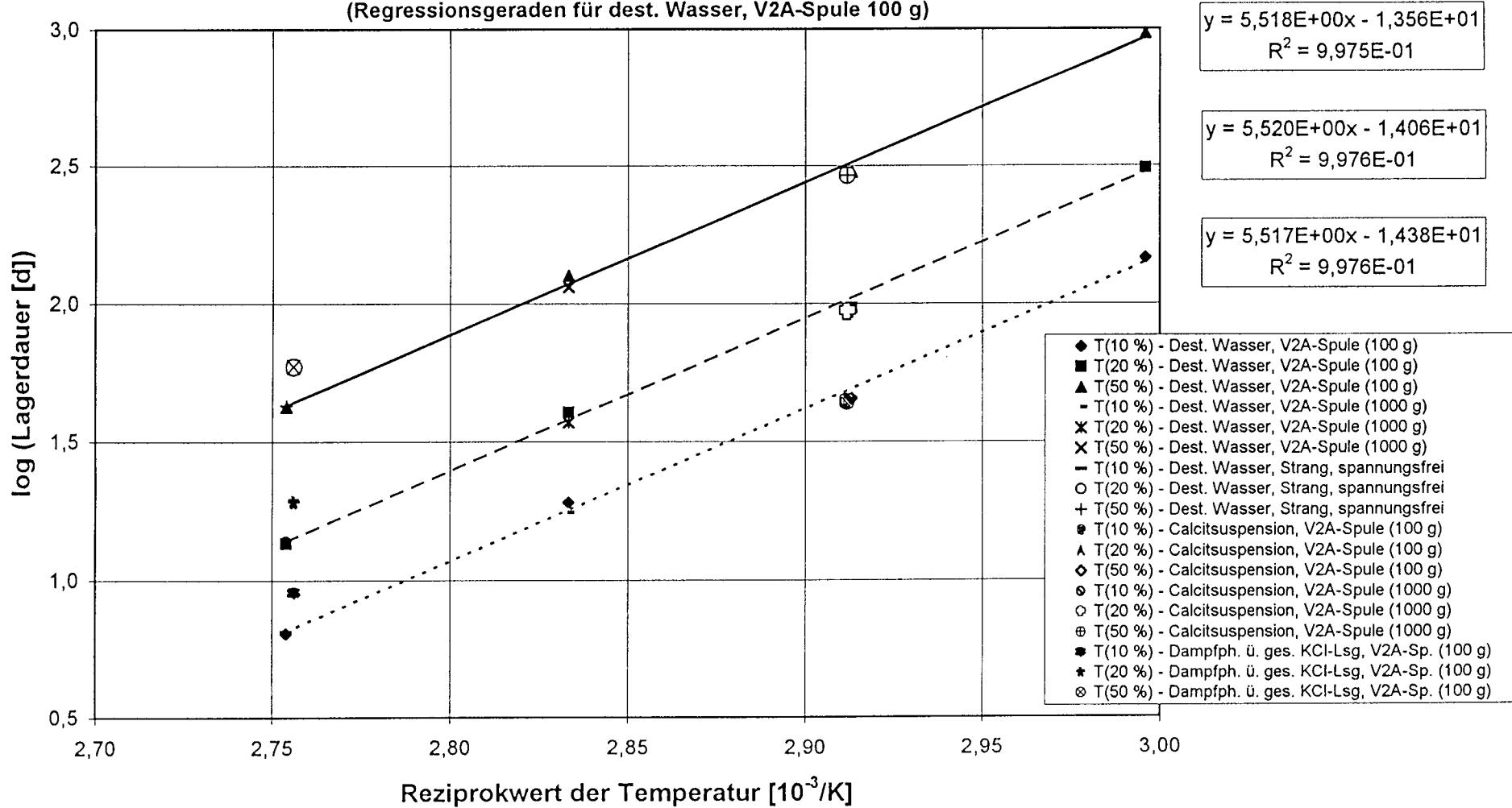


Abb. 28

Garn Y1.3: Arrhenius-Auftragung für die Abschätzung der Lebensdauer  
 Lagerdauer bis 10, 20 und 50 % Minderung der Höchstzugkraft  
 als Funktion der reziproken Temperatur  
 (Regressionsgeraden für dest. Wasser, V2A-Spule 100 g)

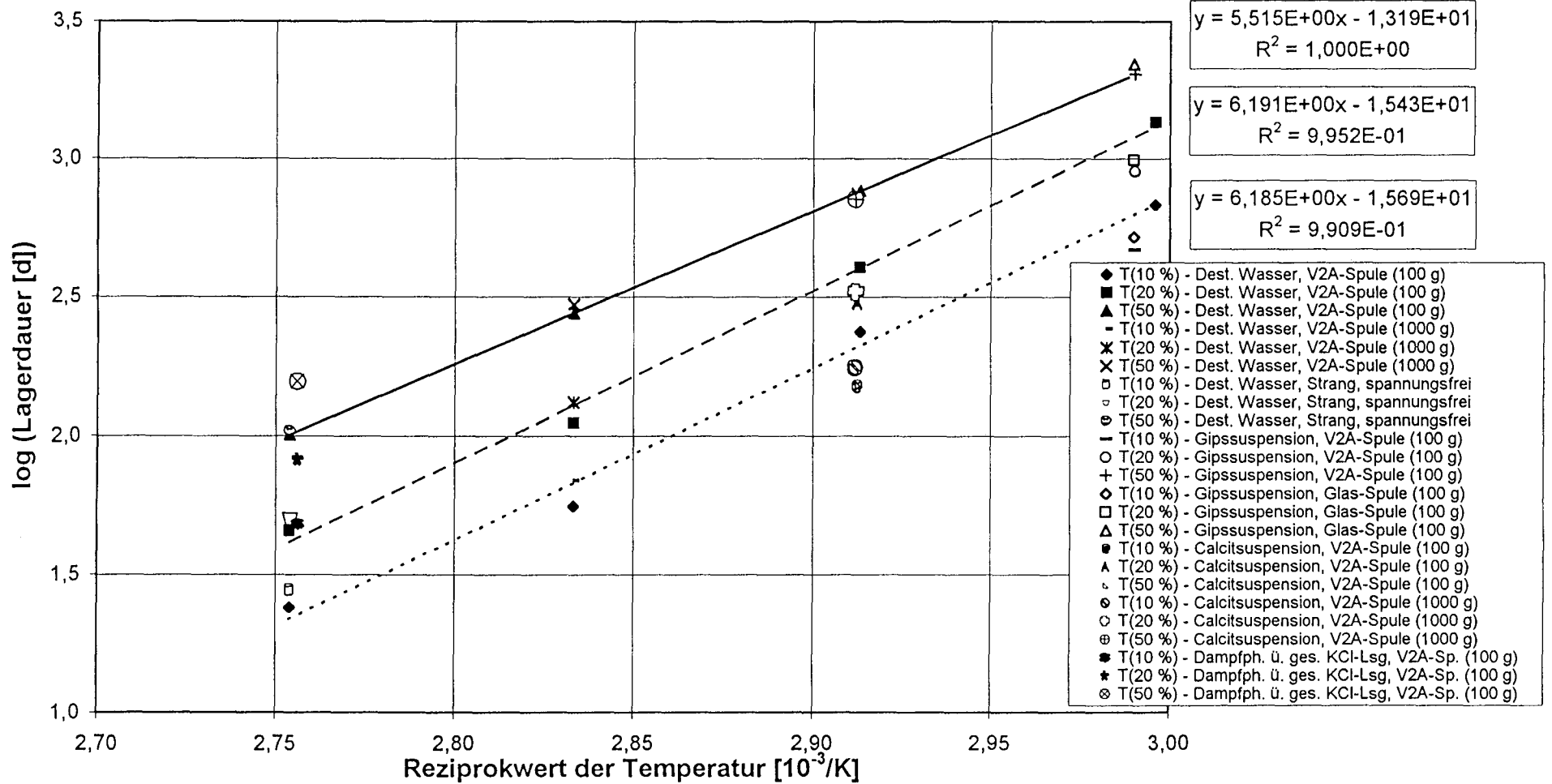


Abb. 29

Garn Y1.3: Lagerdauer in destilliertem Wasser bis 10, 20 und 50 % Minderung der Höchstzugkraft als Funktion der Temperatur

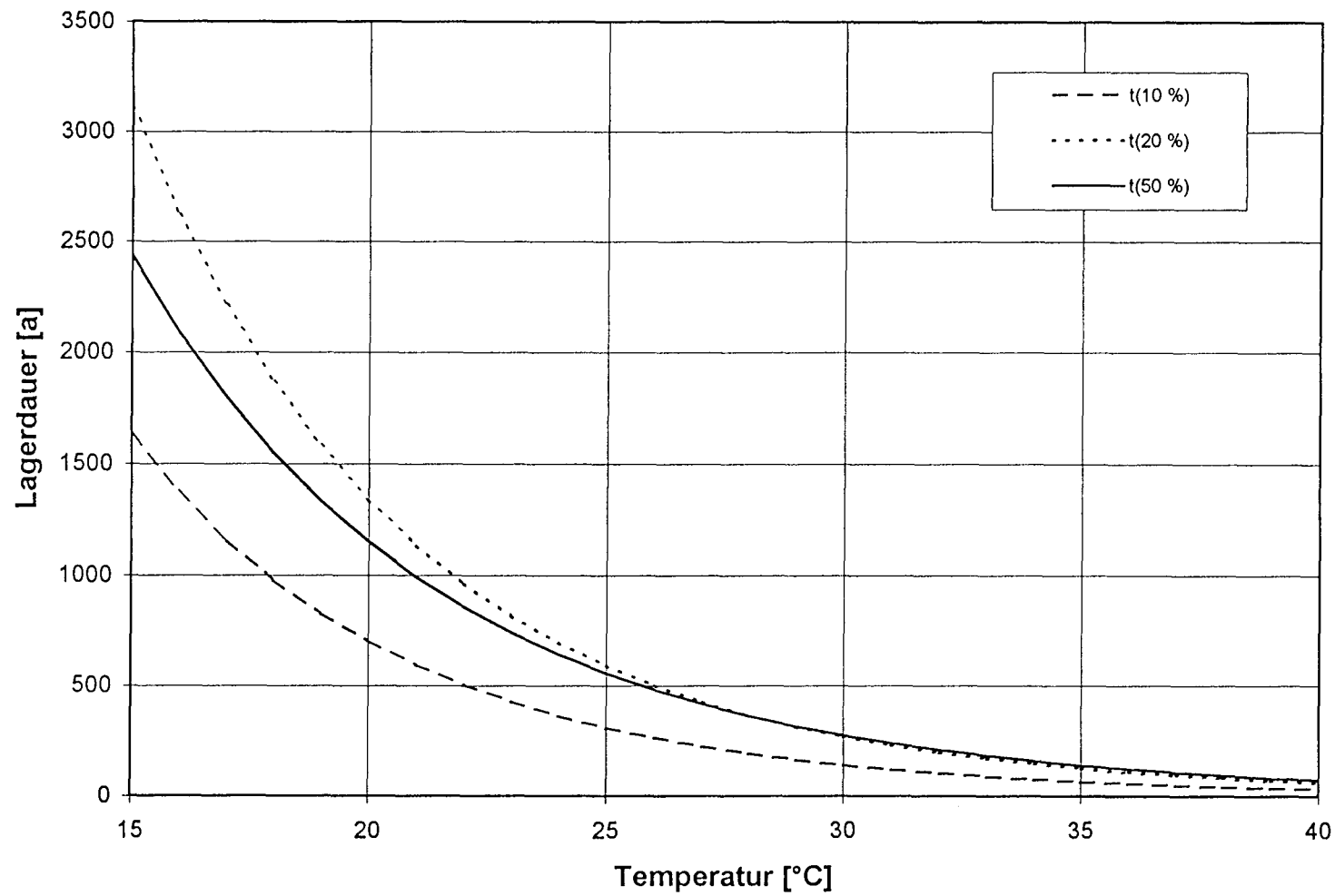


Abb. 29a

Garn Y2: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
nach Lagerung in destilliertem Wasser bei 90 °C  
(V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

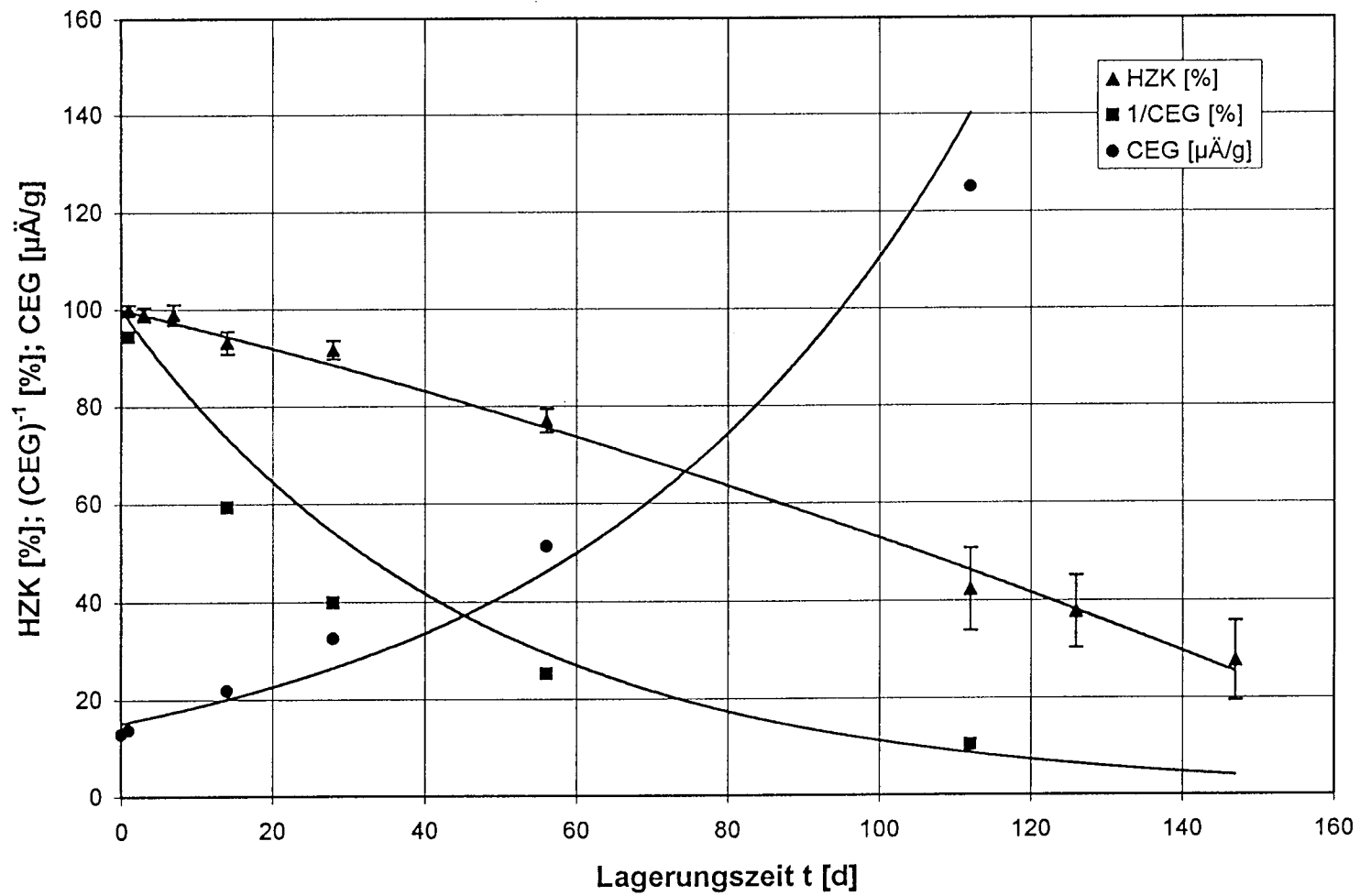


Abb. 30

Garn Y2: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
 nach Lagerung in destilliertem Wasser bei 90 °C  
 (Strang, spannungsfrei gelagert)

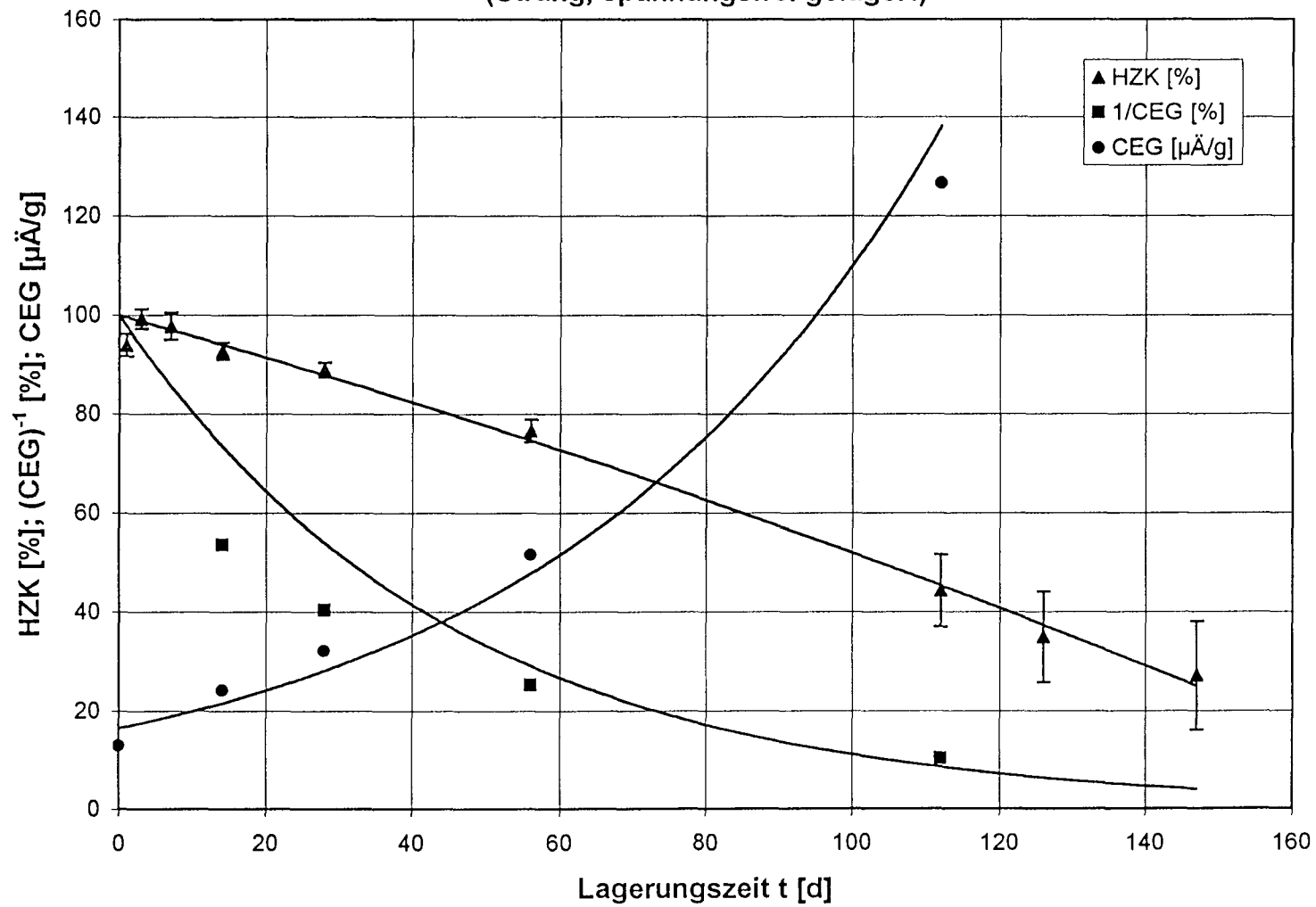


Abb. 31

Garn Y2: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
 nach Lagerung im Dampfraum über gesättigter Kaliumchloridlösung bei 90 °C  
 (V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

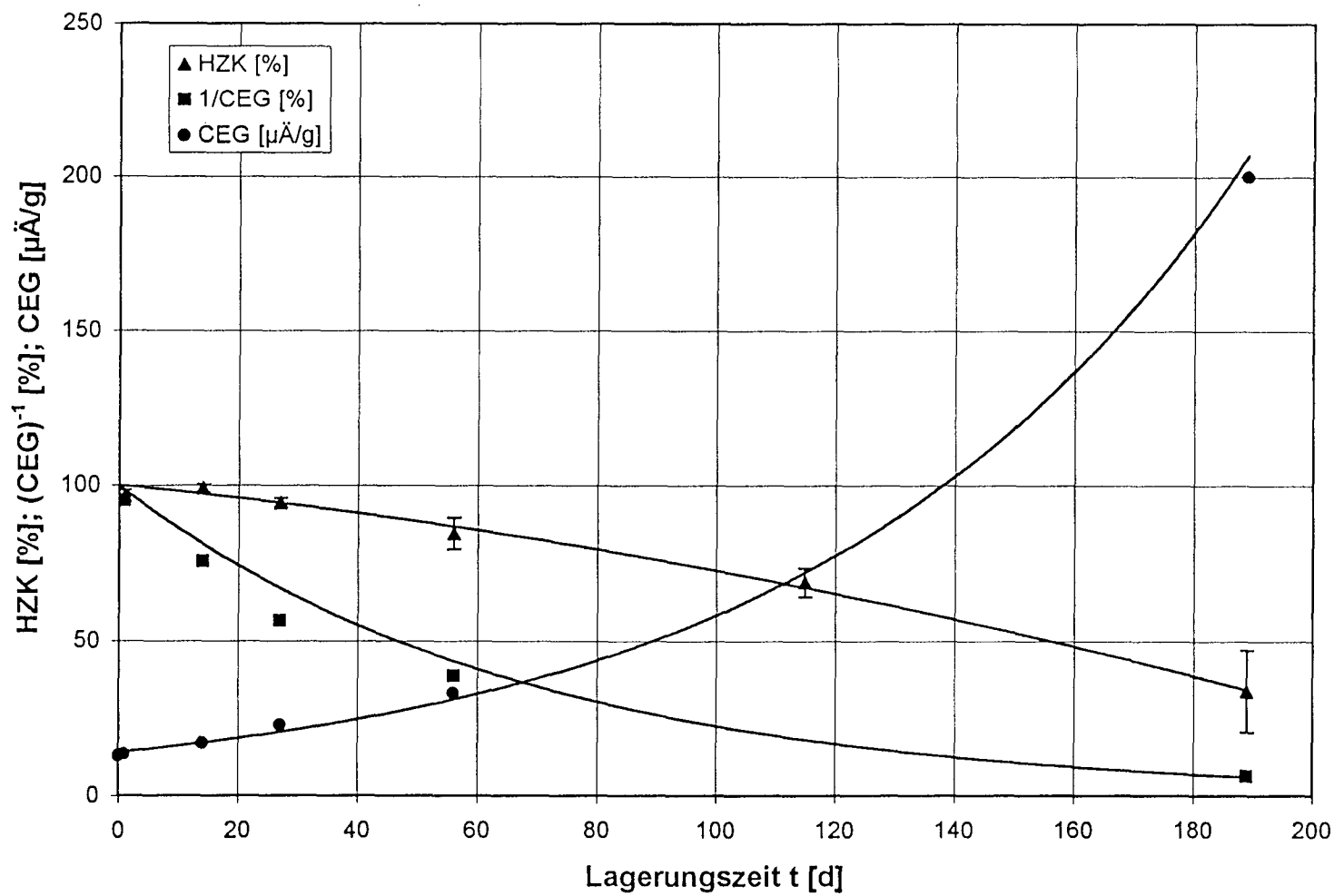


Abb. 32

Garn Y2: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
 nach Lagerung in 1 mM Kaliumchlorid,  $[OH^-] = 5,52 \times 10^{-6} \text{ M}$ , 60 °C  
 (V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

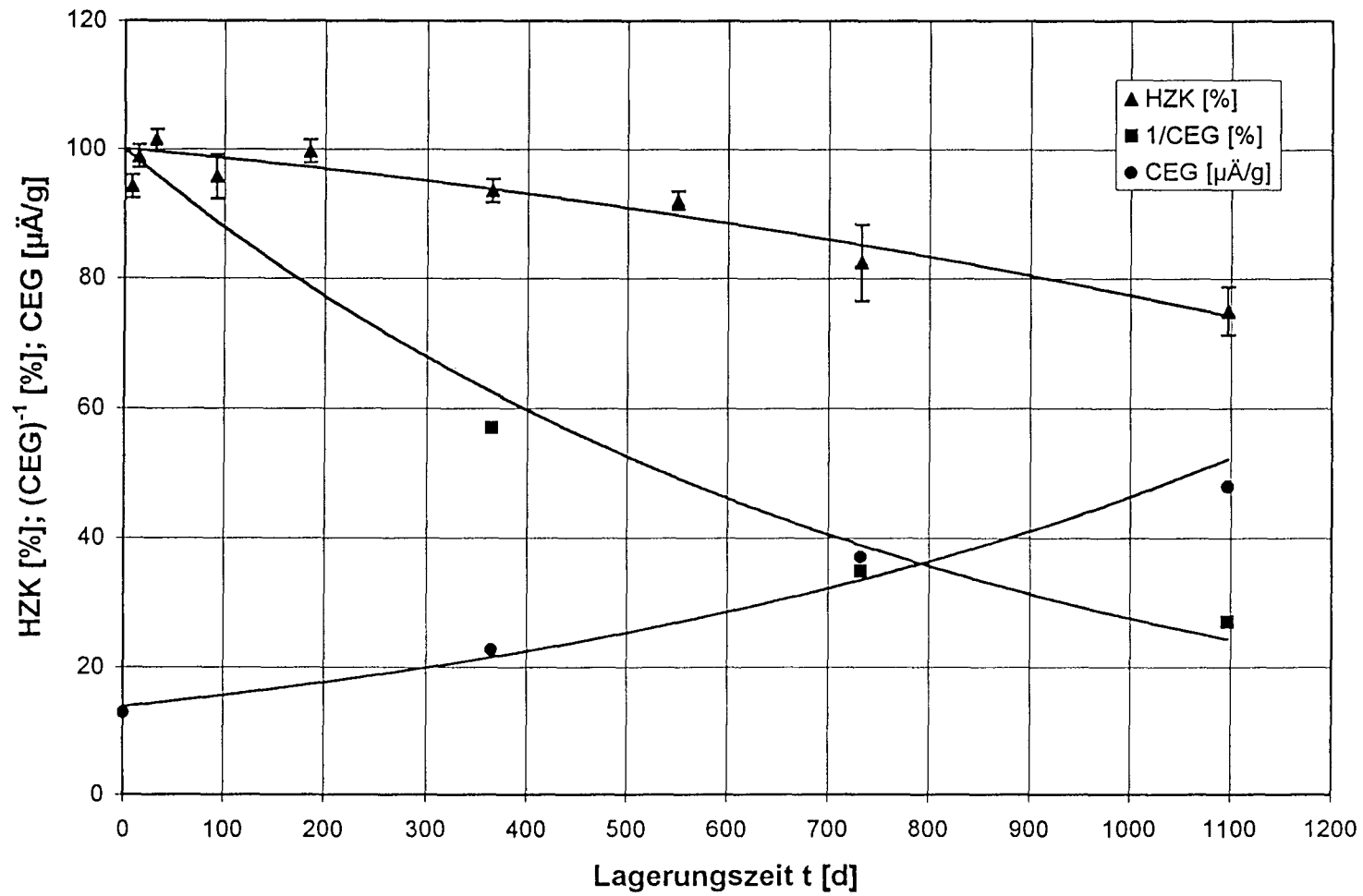


Abb. 33



Garn Y2: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
nach Lagerung in Gipssuspension,  $[\text{OH}^-] = 3,52 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,  $61 \text{ }^\circ\text{C}$   
(V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

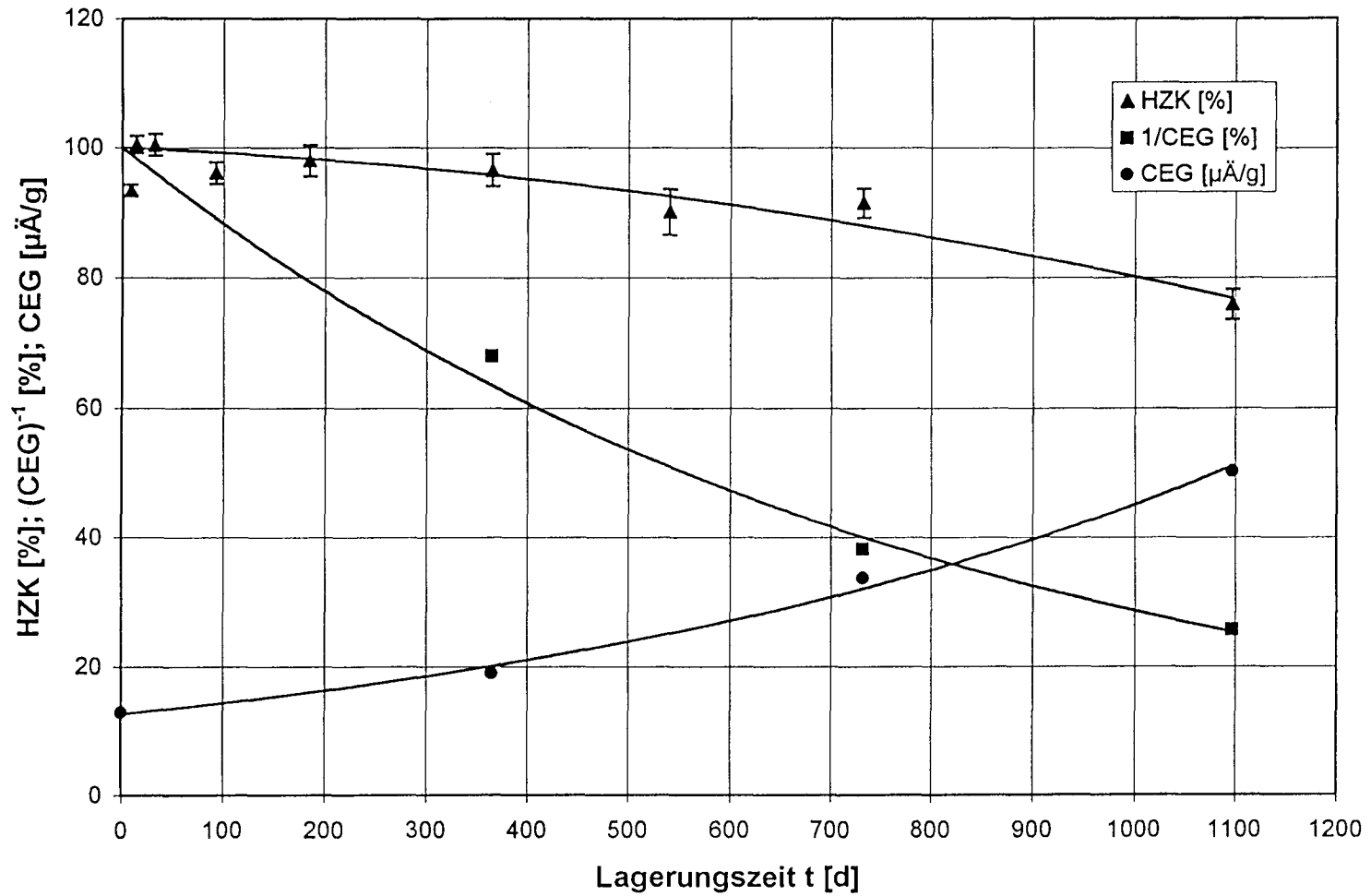


Abb. 34

Garn Y2: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
 nach Lagerung in Calcit Wunsiedel (Suspension),  $[\text{OH}^-] = 2,25 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $60 \text{ }^\circ\text{C}$   
 (V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

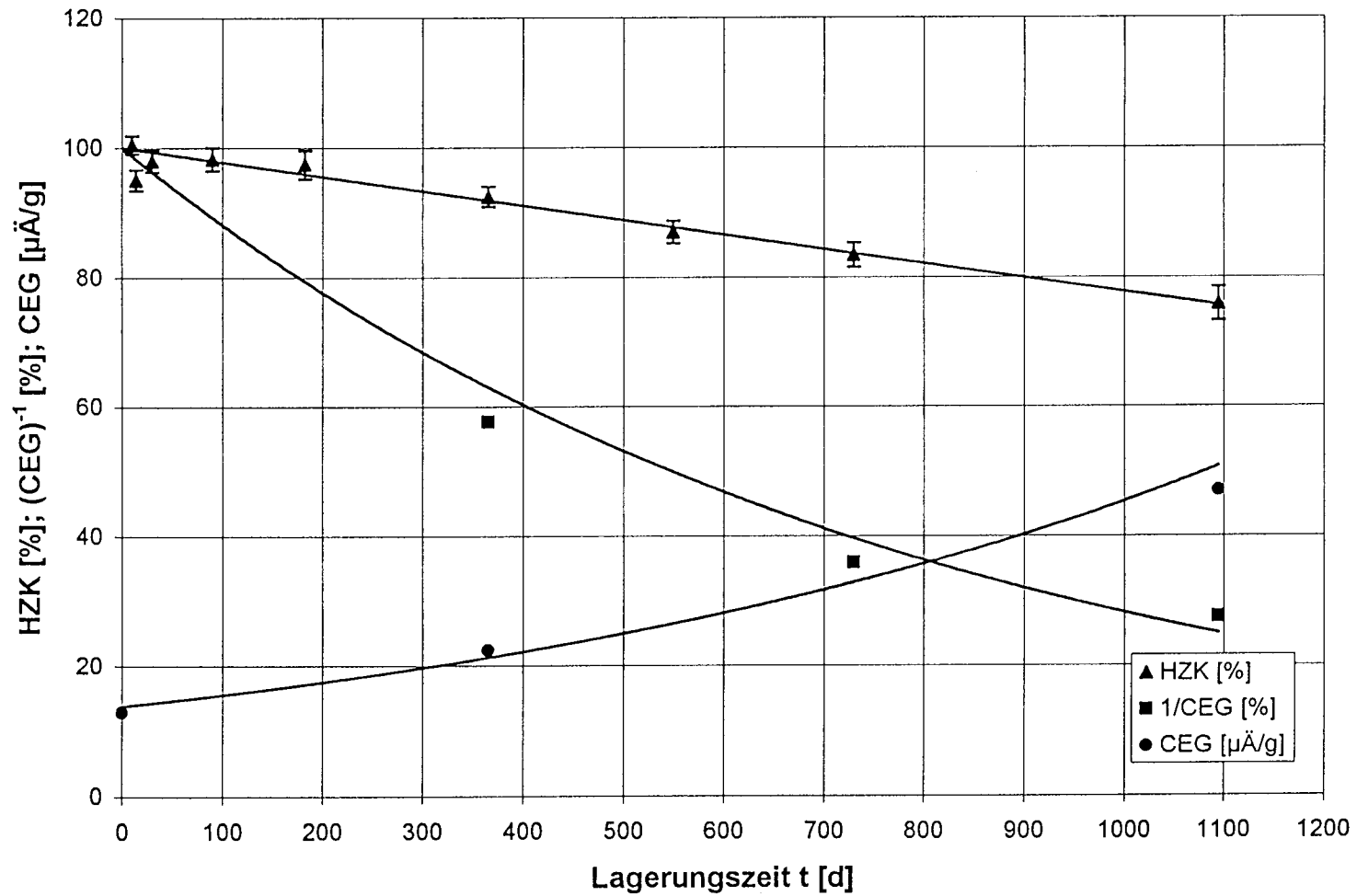


Abb. 35

Garn Y2: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
nach Lagerung in Gipssuspension,  $[\text{OH}^-] = 4,01 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $62 \text{ }^\circ\text{C}$   
(V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

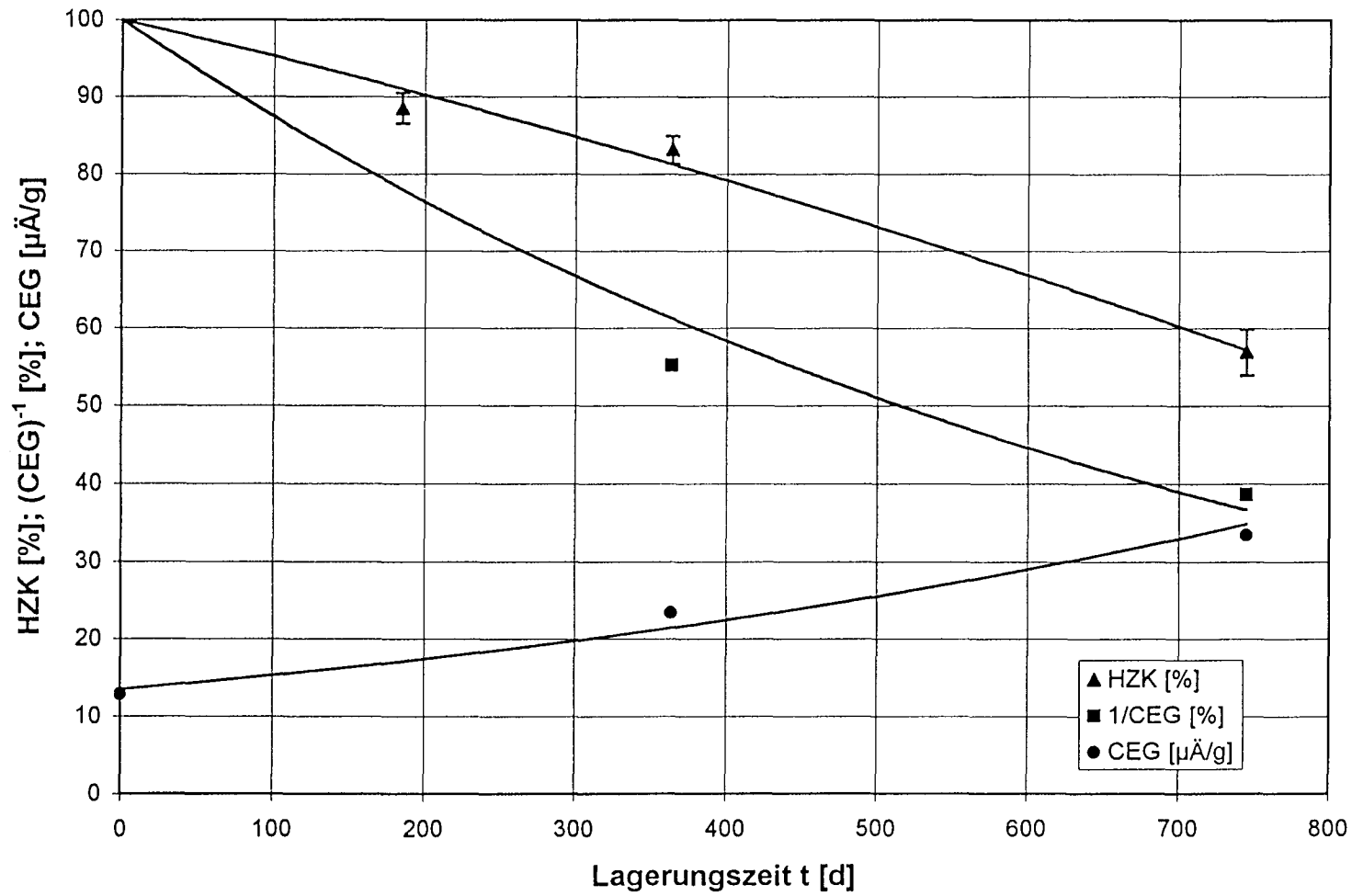


Abb. 36

Garn Y2: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
 nach Lagerung in Gipssuspension,  $[\text{OH}^-] = 1,10 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $61 \text{ }^\circ\text{C}$   
 (V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

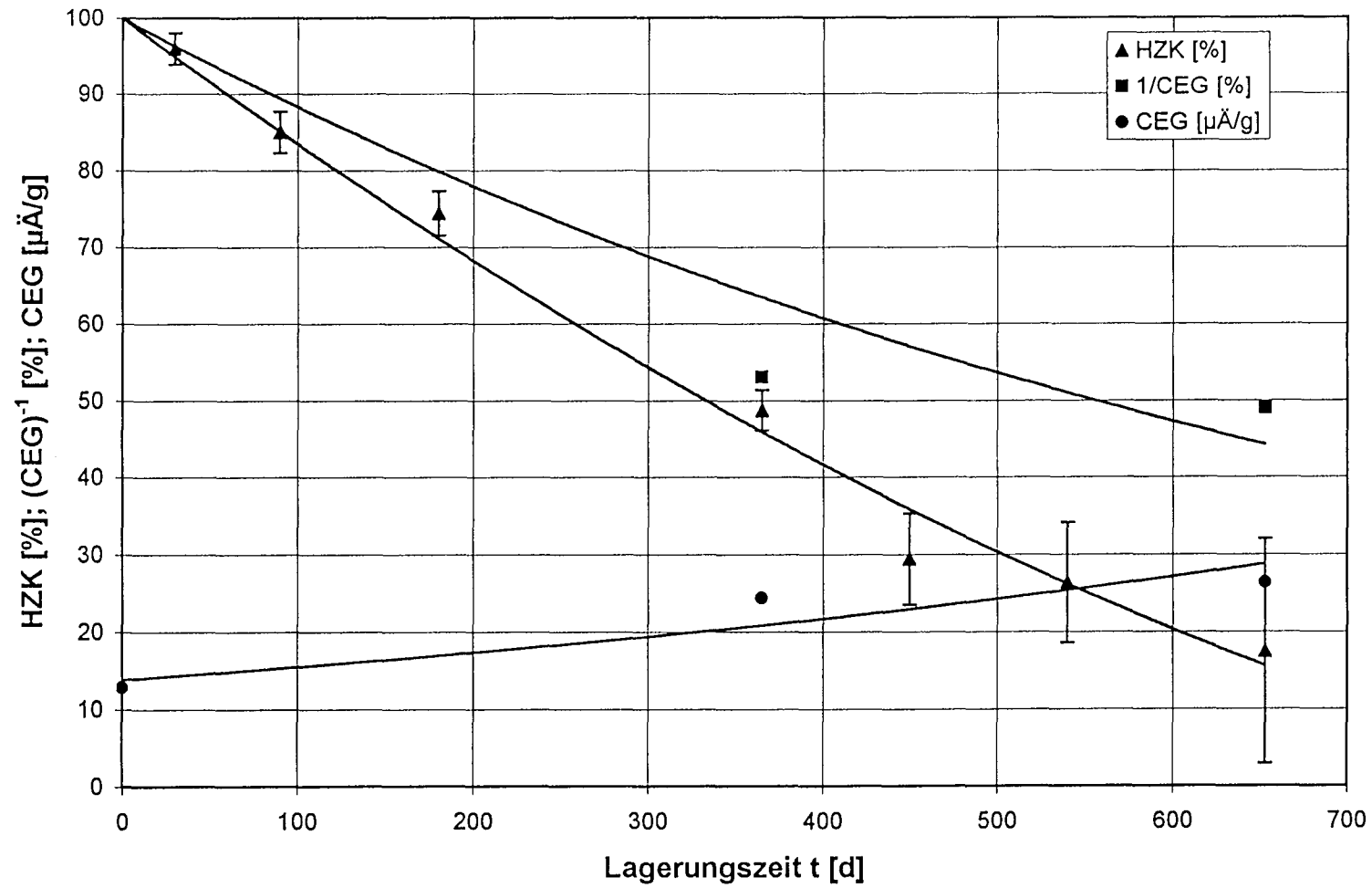


Abb. 37

Garn Y2: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
nach Lagerung in 1 mM Kaliumchlorid,  $[\text{OH}^-] = 1,17 \times 10^{-6} \text{ M}$ , 51 °C  
(V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

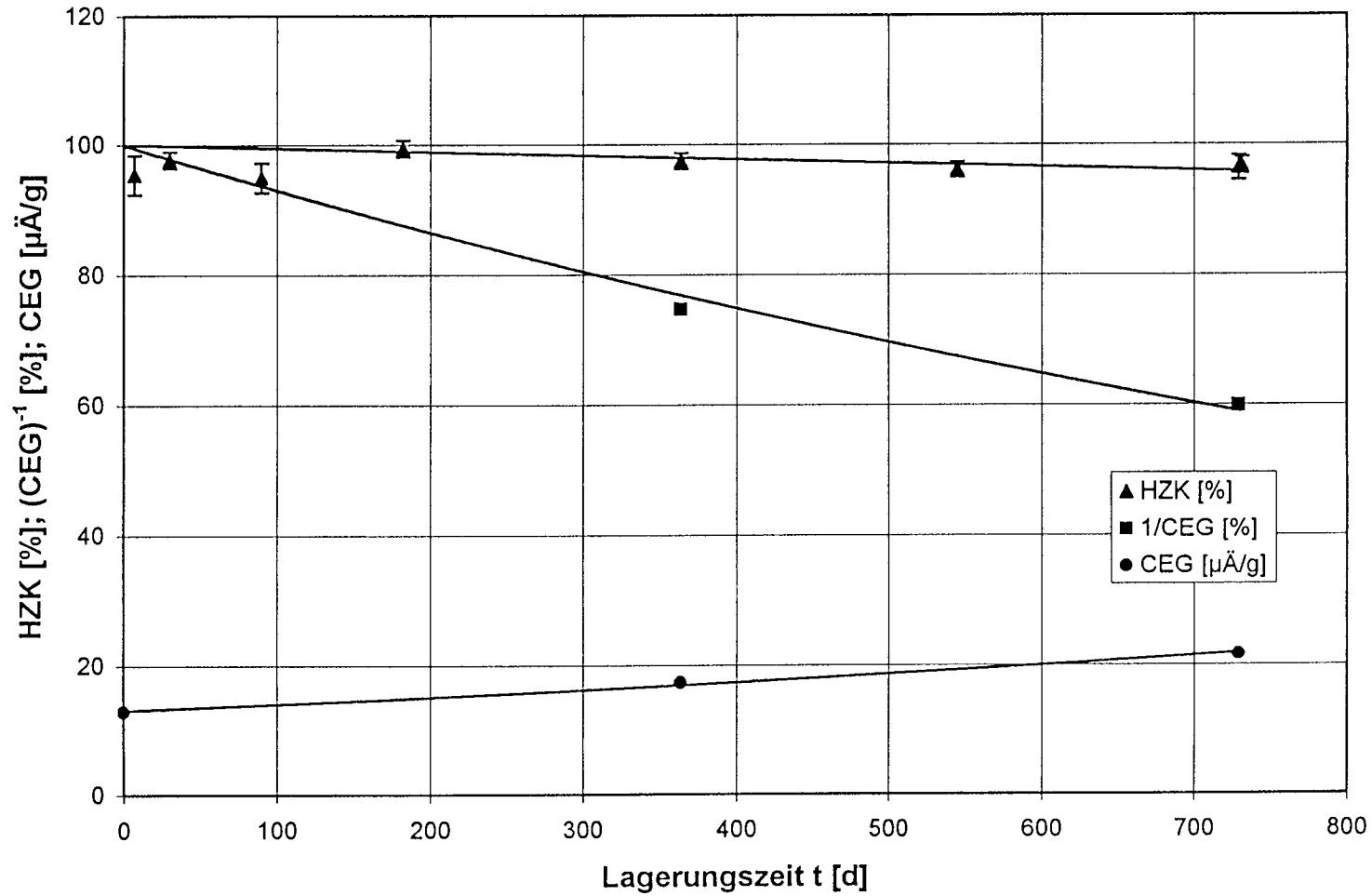


Abb. 38

Garn Y2: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
nach Lagerung in Gipssuspension,  $[\text{OH}^-] = 2,11 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,  $51 \text{ }^\circ\text{C}$   
(V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

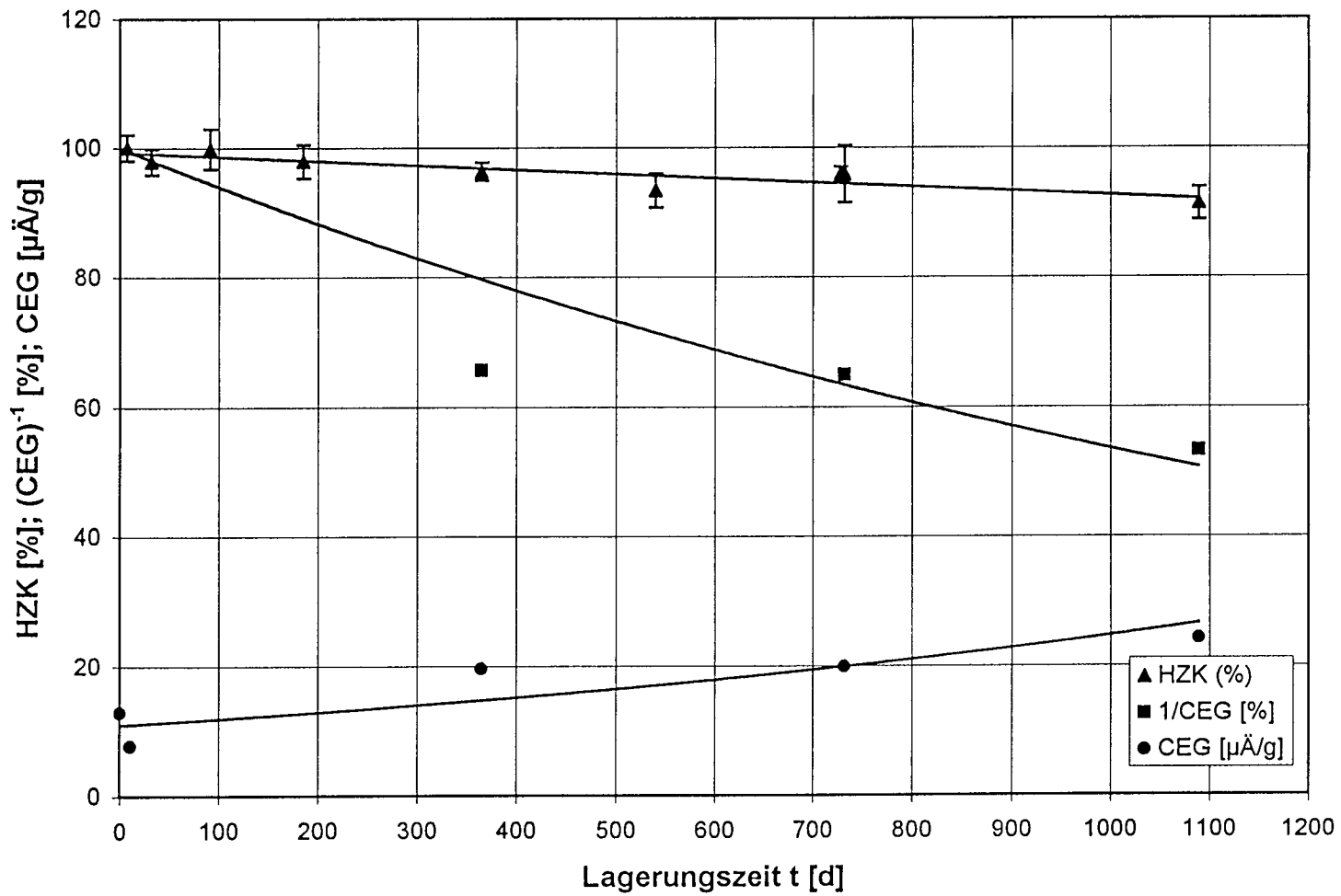


Abb. 39

Garn Y2: Arrhenius-Auftragung für die Abschätzung der Lebensdauer  
 Lagerdauer bis 10, 20 und 50 % Minderung der Höchstzugkraft  
 als Funktion der reziproken Temperatur

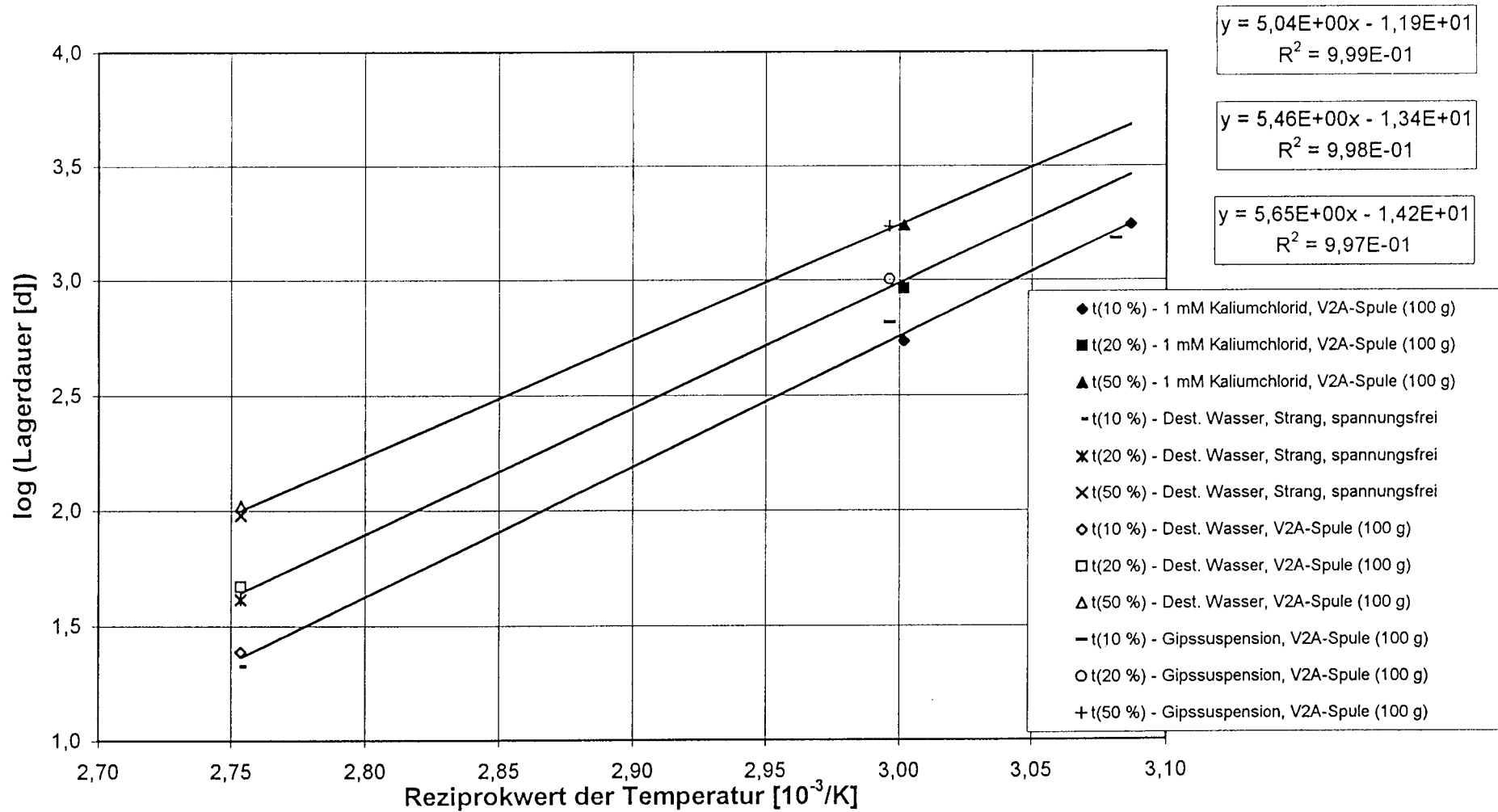


Abb. 40

Garn Y2: Arrhenius-Auftragung für die Abschätzung der Lebensdauer  
 Lagerdauer bis 10, 20 und 50 % Minderung von 1/CEG  
 als Funktion der reziproken Temperatur

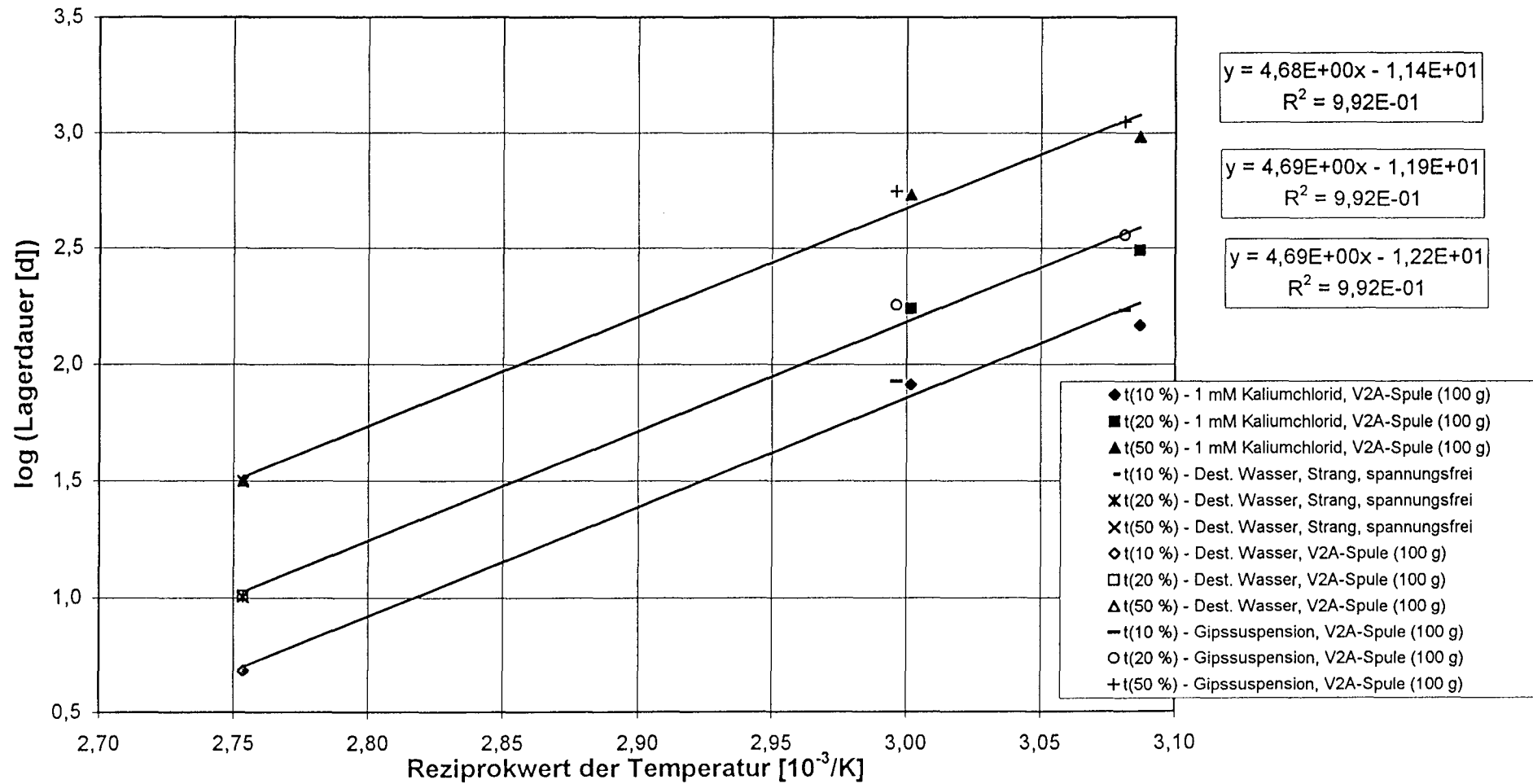


Abb. 41



Garn Y2: Lagerdauer in neutralen, wässrigen Medien bis 10, 20 und 50 % Minderung der Höchstzugkraft als Funktion der Temperatur

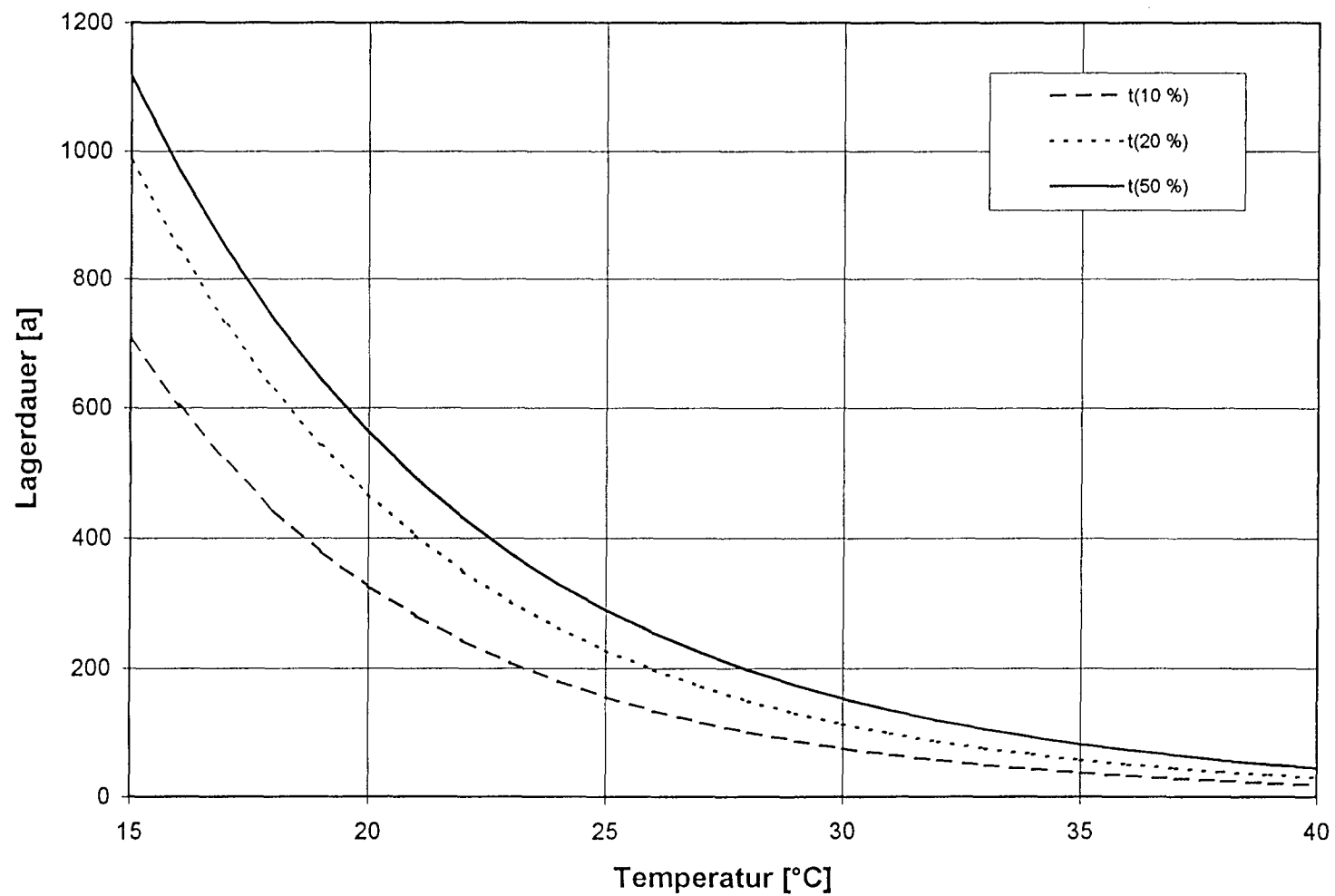


Abb. 41a

Garn Y3: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
nach Lagerung in destilliertem Wasser bei 89 °C  
(V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

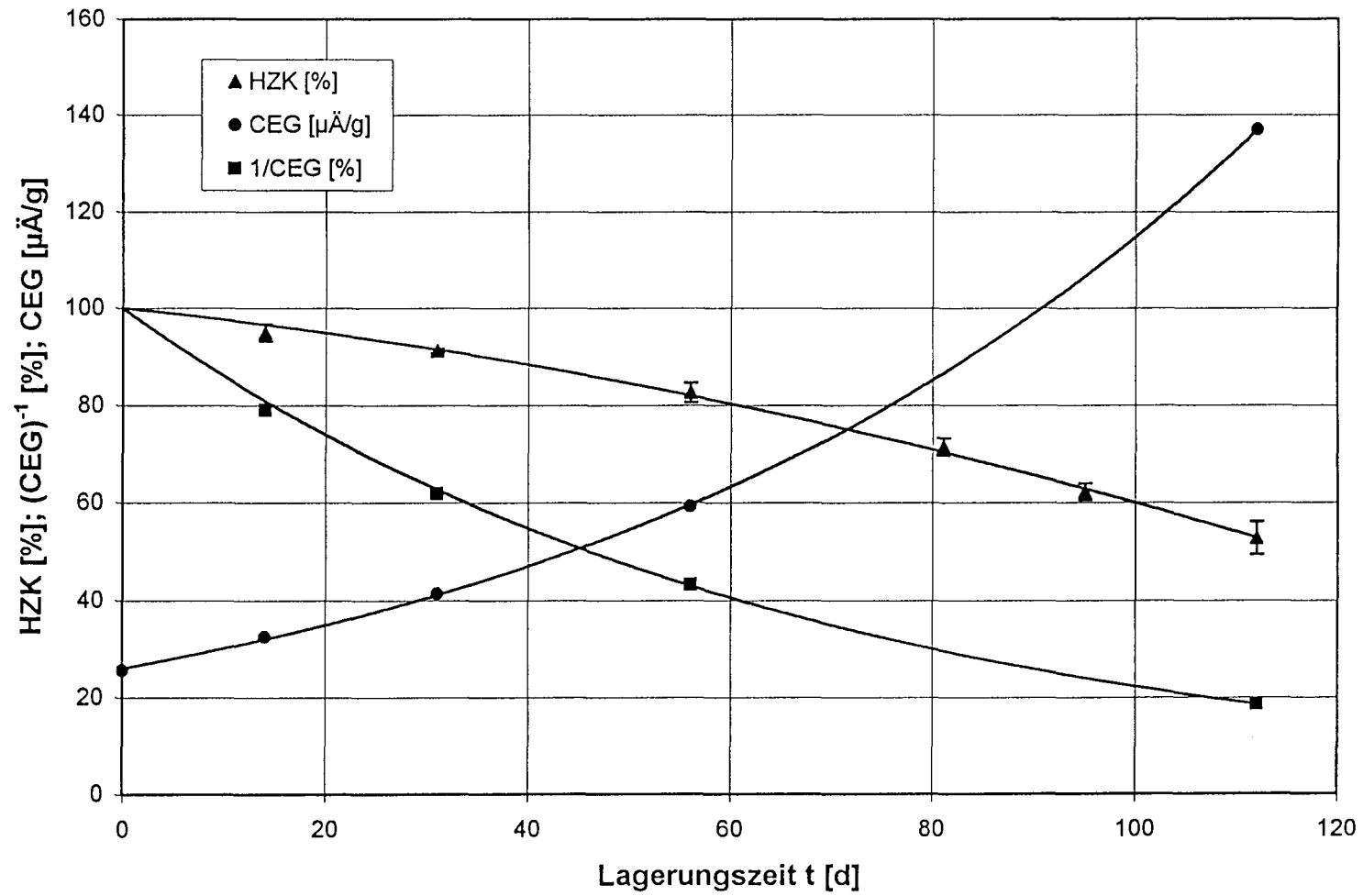


Abb. 42

Garn Y3: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
nach Lagerung in destilliertem Wasser bei 89 °C  
(V2A-Spule, Wickelmasse 1000 g)

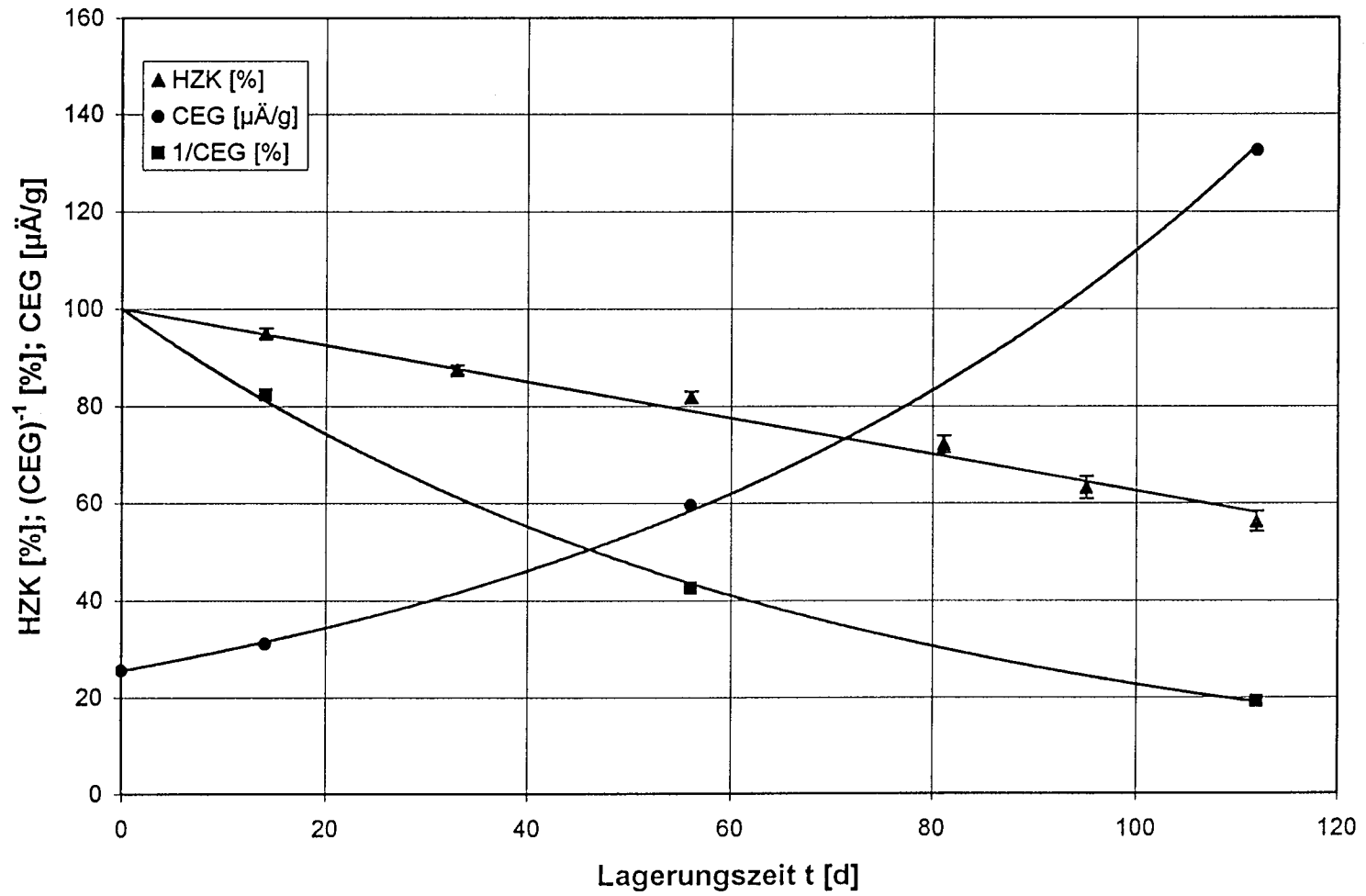


Abb. 43

Garn Y3: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
 nach Lagerung in destilliertem Wasser bei 90 °C  
 (Strang, spannungsfrei gelagert)

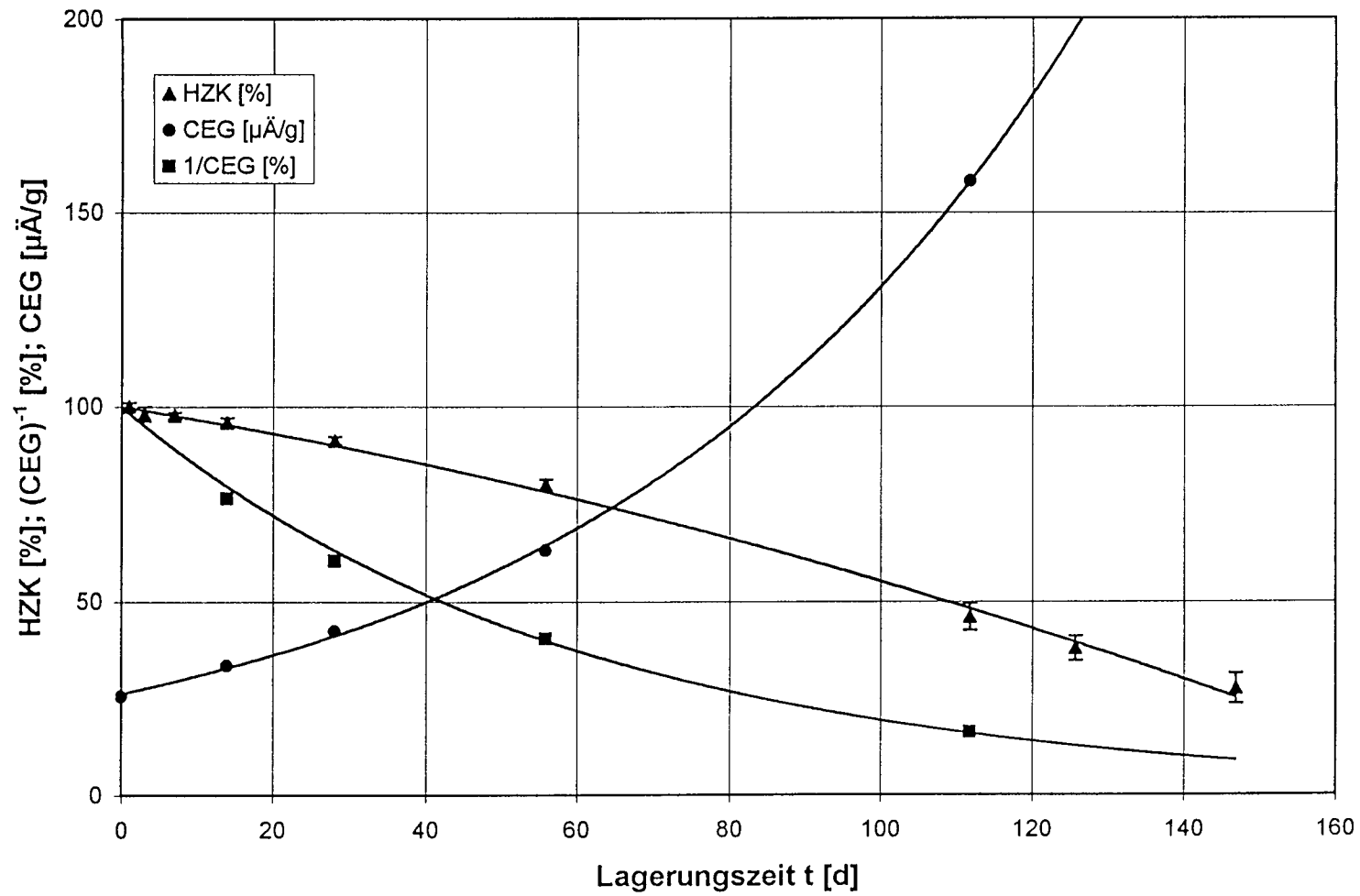


Abb. 44

Garn Y3: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
 nach Lagerung im Dampfraum über gesättigter Kaliumchloridlösung bei 90 °C  
 (V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

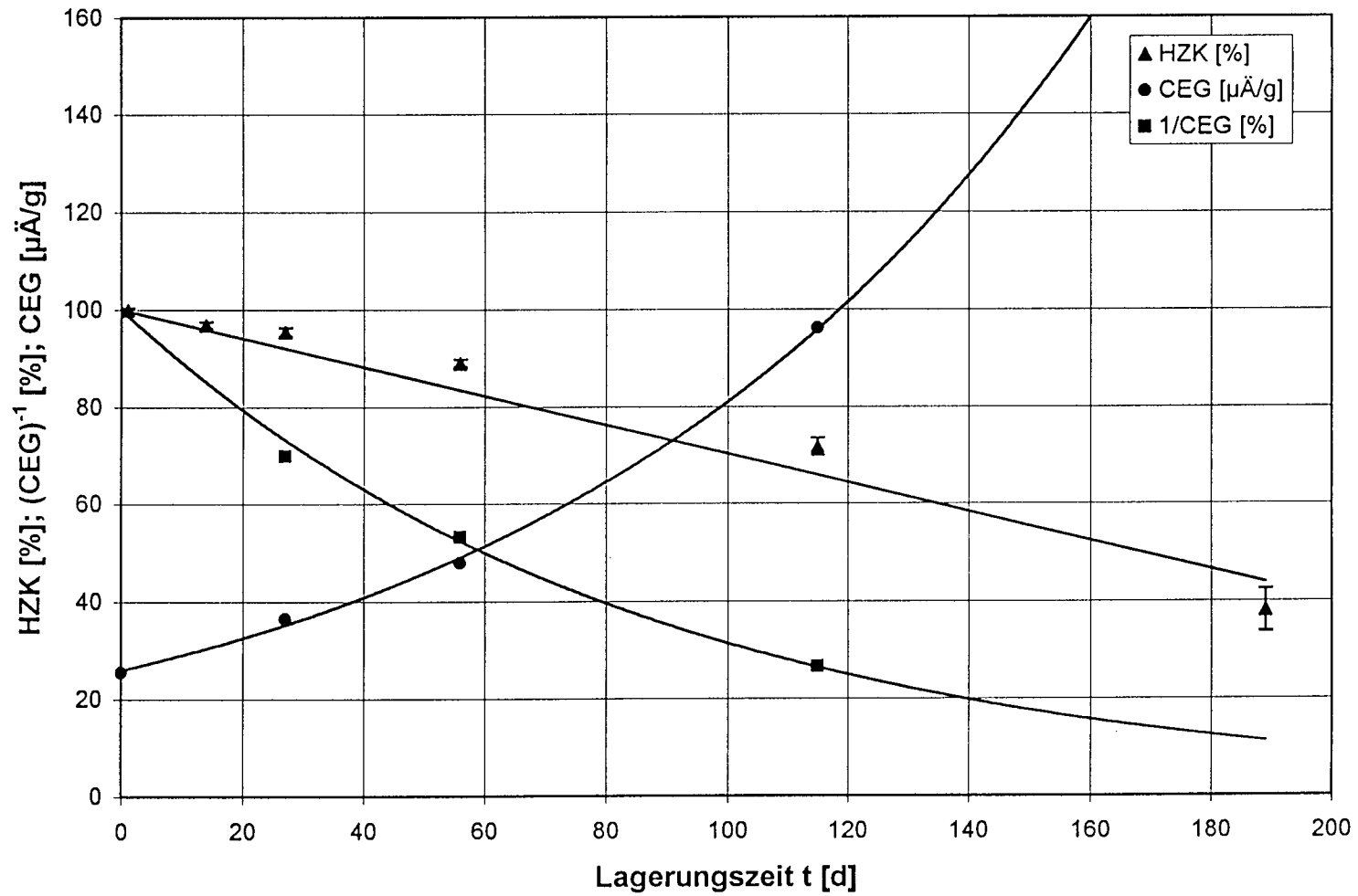


Abb. 45

Garn Y3: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
 nach Lagerung in destilliertem Wasser bei 71 °C  
 (V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

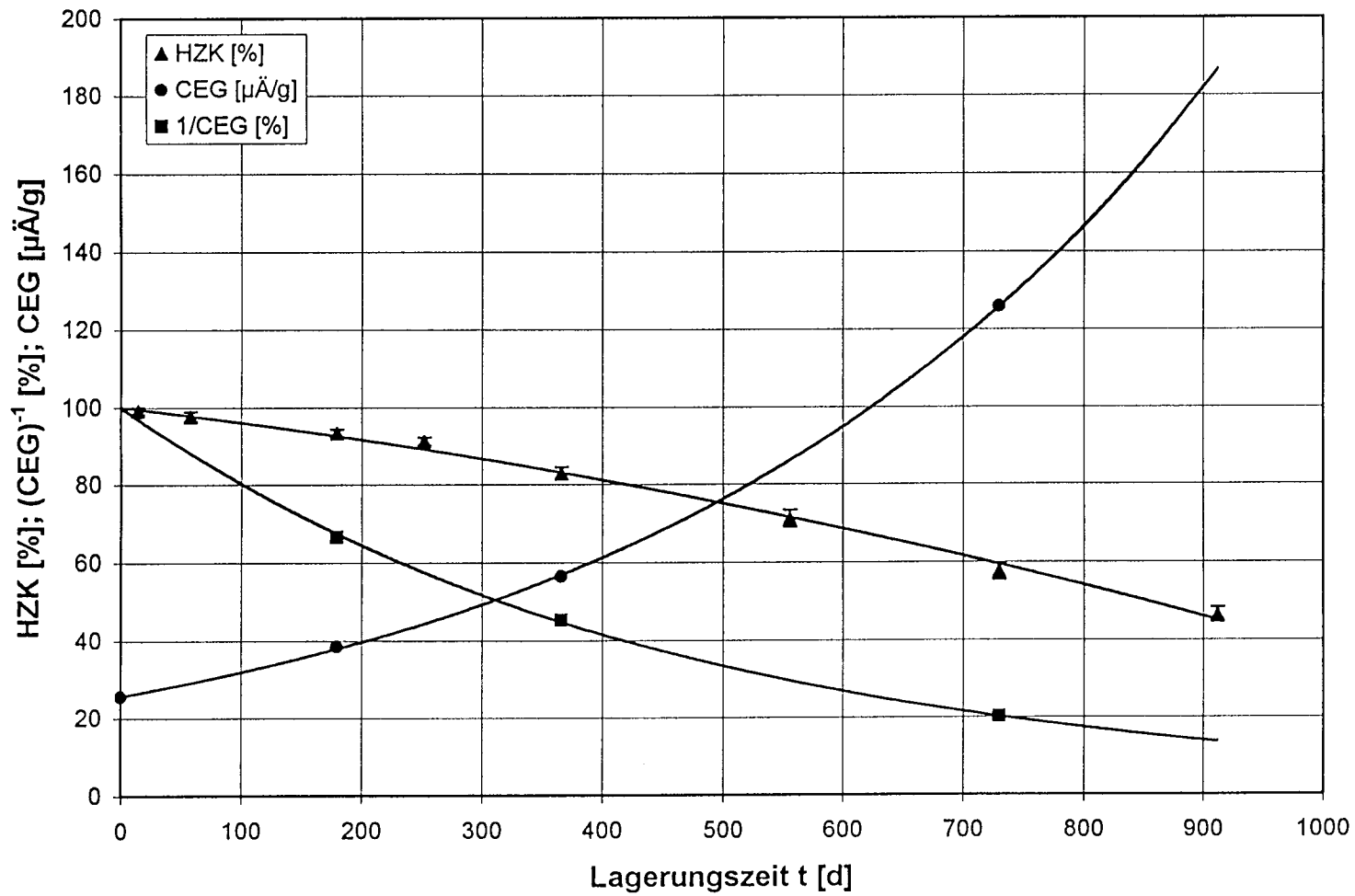


Abb. 46

Garn Y3: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
nach Lagerung in destilliertem Wasser bei 61 °C  
(V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

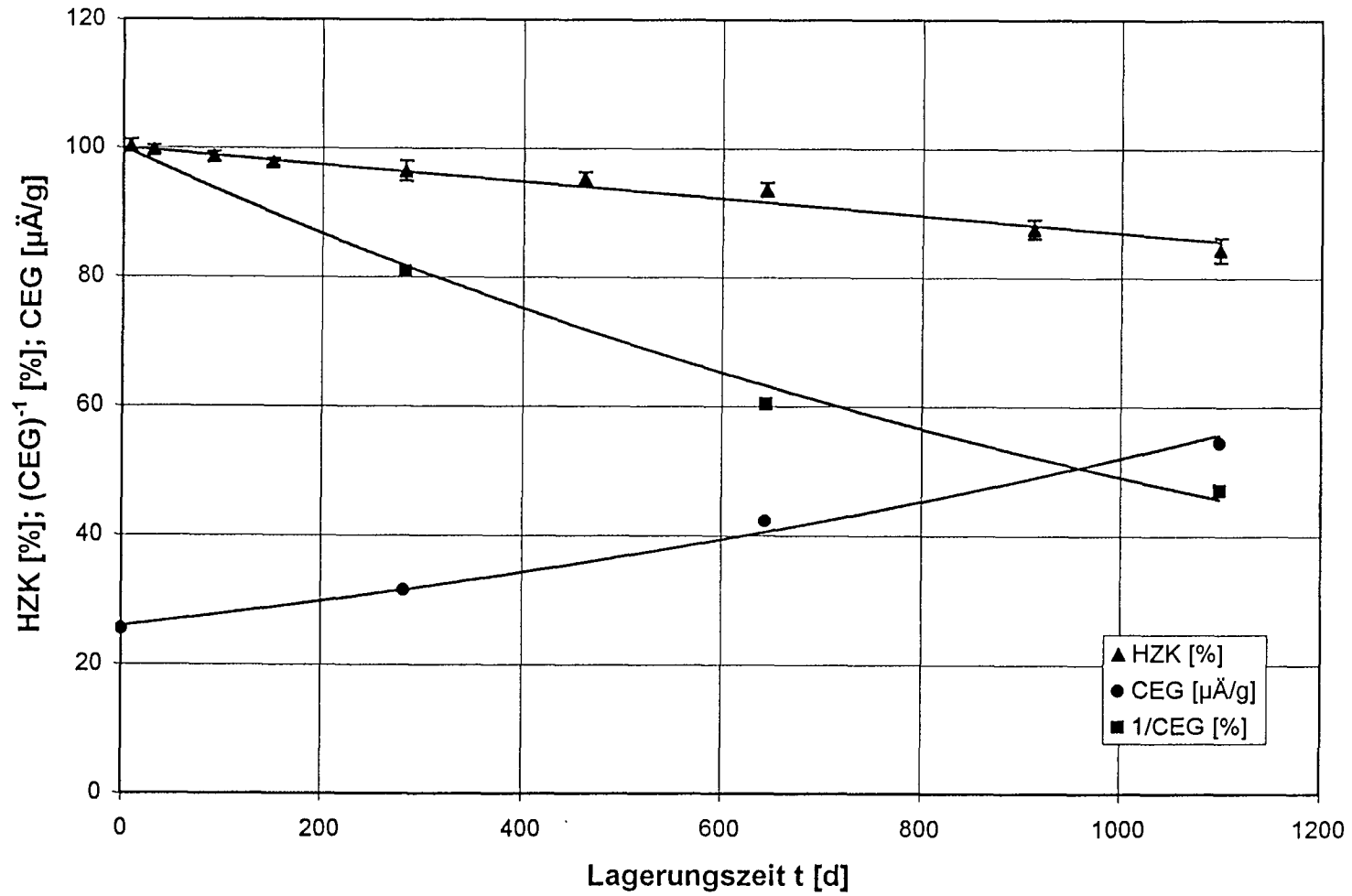


Abb. 47

Garn Y3: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
nach Lagerung in Gips suspension,  $[OH^-] = 4,01 \times 10^{-4} M$ ,  $60^\circ C$   
(V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

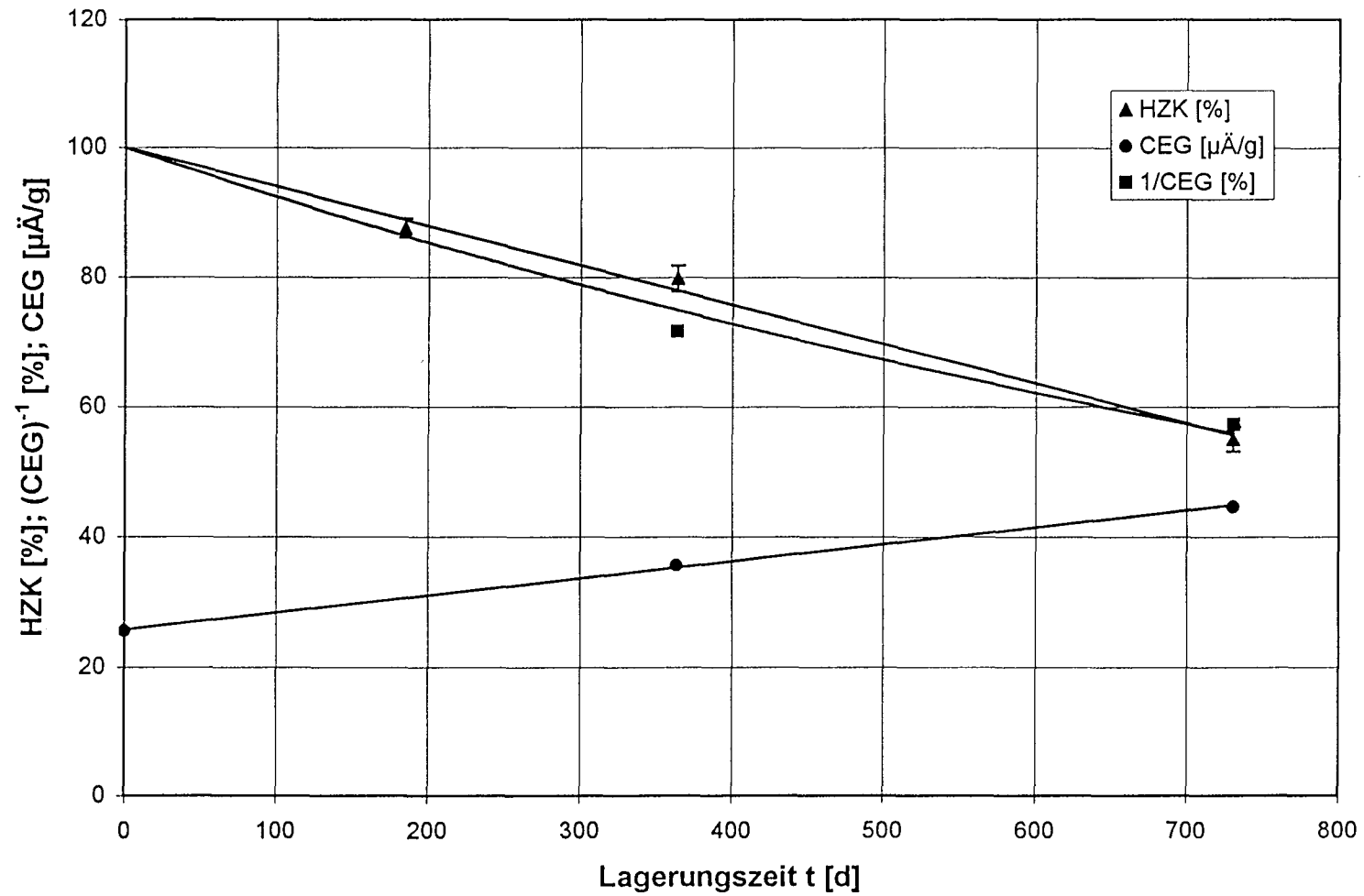


Abb. 48



Garn Y3: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
nach Lagerung in Gipssuspension,  $[\text{OH}^-] = 3,15 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,  $62 \text{ }^\circ\text{C}$   
(V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

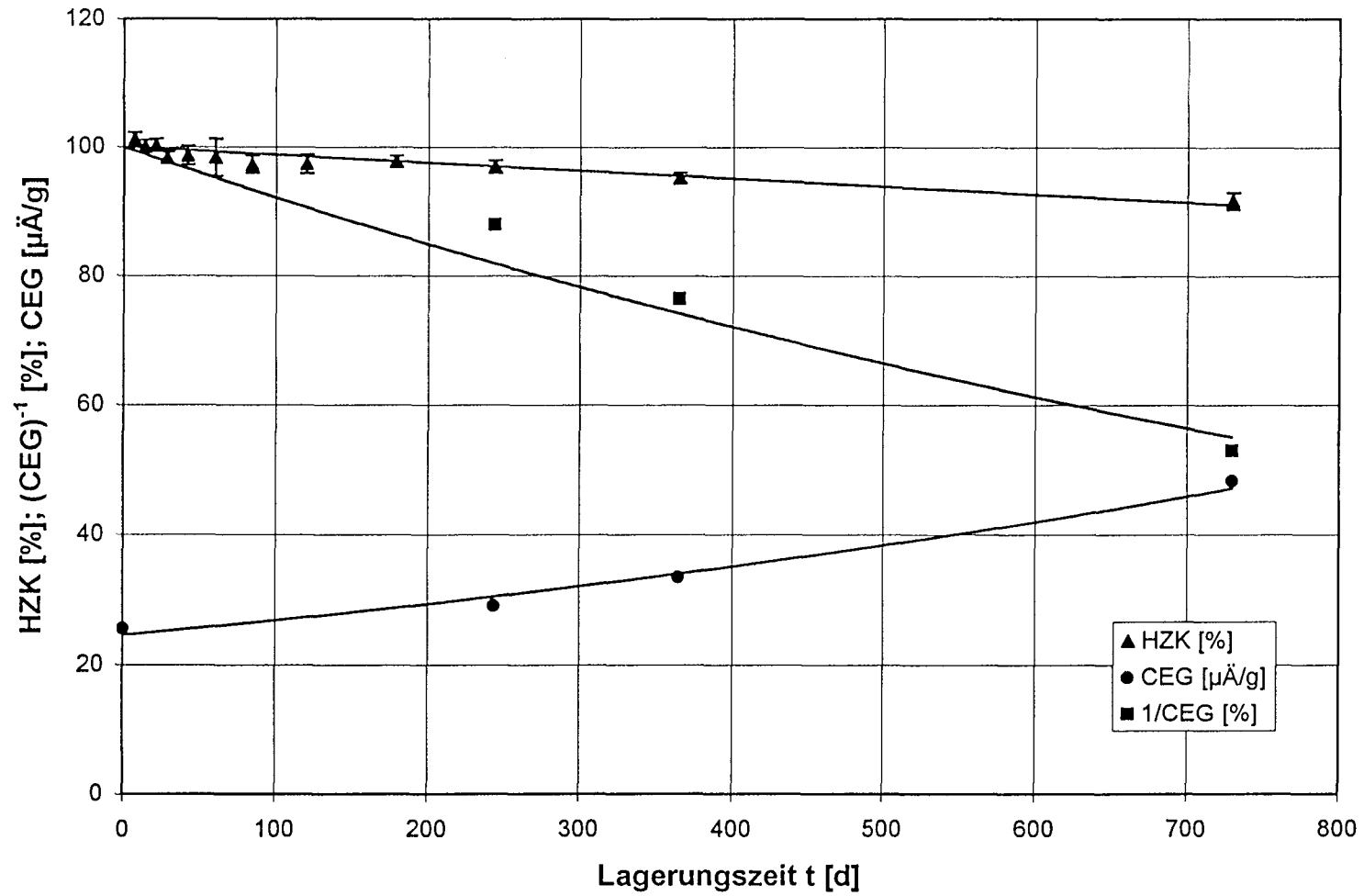


Abb. 49

Garn Y3: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
nach Lagerung in Gipssuspension,  $[OH^-] = 1,38 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,  $62^\circ \text{C}$   
(V2A-Spule, Wickelmasse 1000 g)

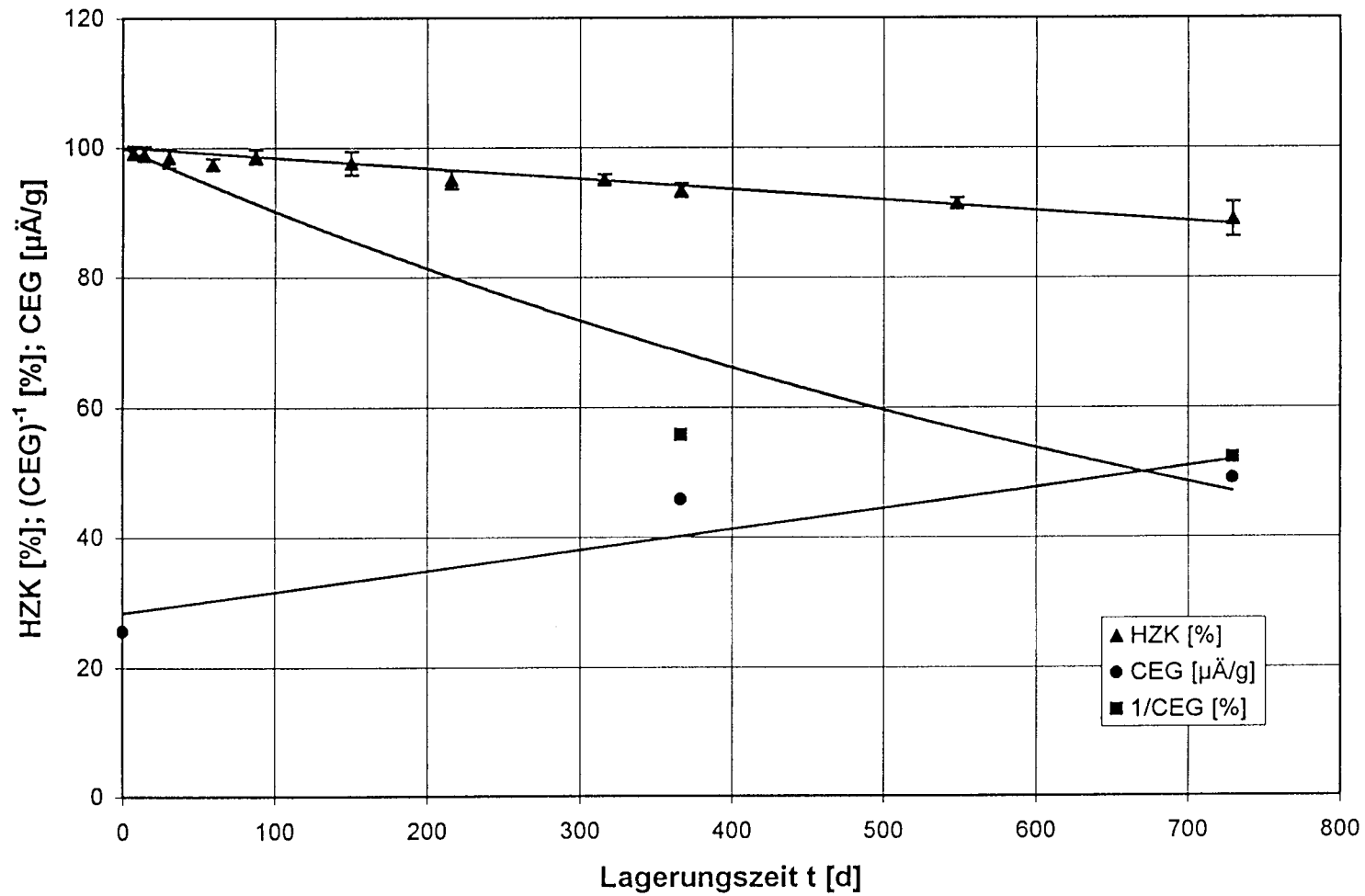


Abb. 50

Garn Y3: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
nach Lagerung in Gipssuspension,  $[\text{OH}^-] = 1,6 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $32 \text{ }^\circ\text{C}$   
(V2A-Spule, Wickelmasse 100 g)

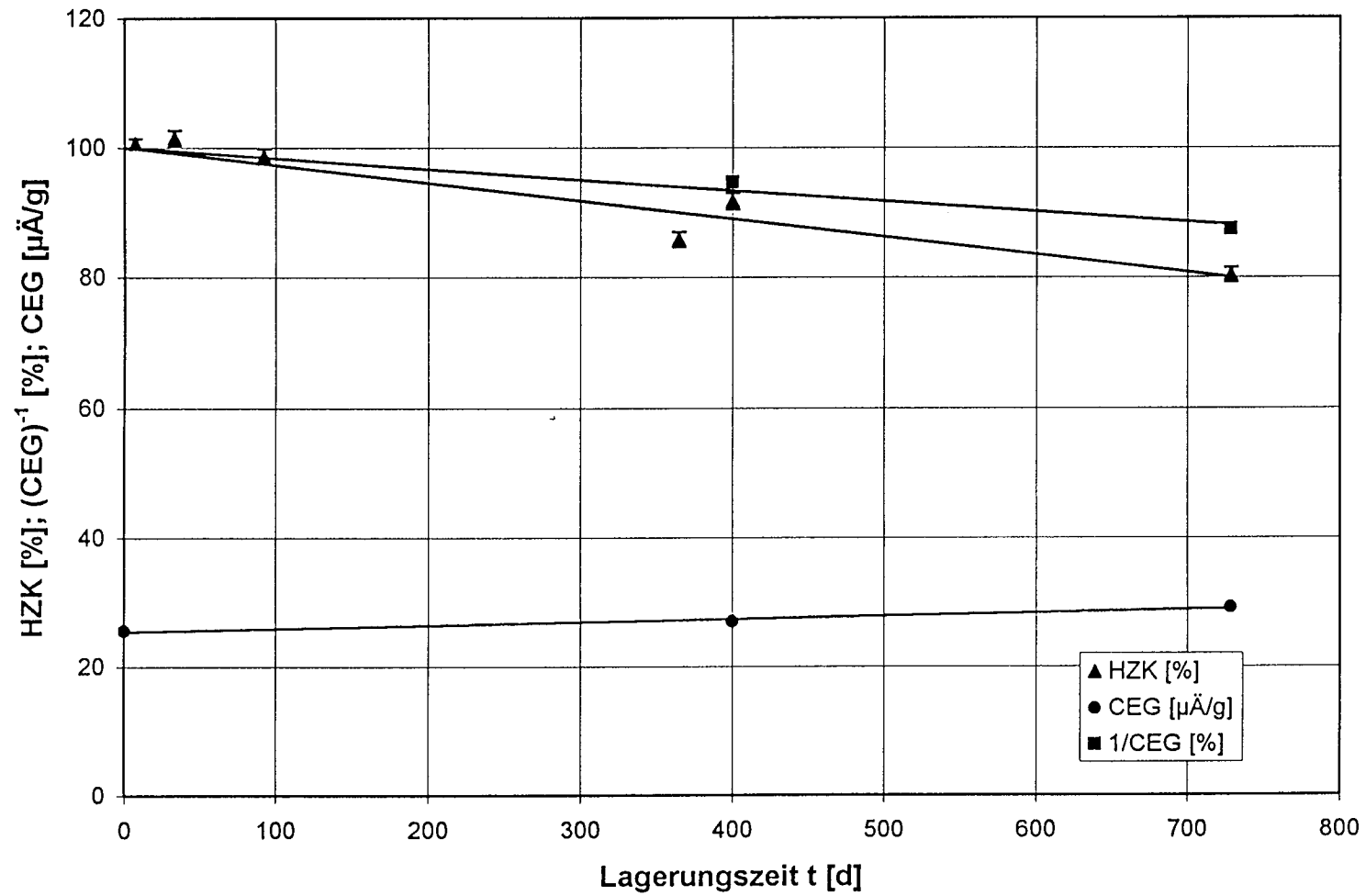


Abb. 51

Garn Y3: Arrhenius-Auftragung für die Abschätzung der Lebensdauer  
 Lagerdauer bis 10, 20 und 50 % Minderung der Höchstzugkraft  
 als Funktion der reziproken Temperatur

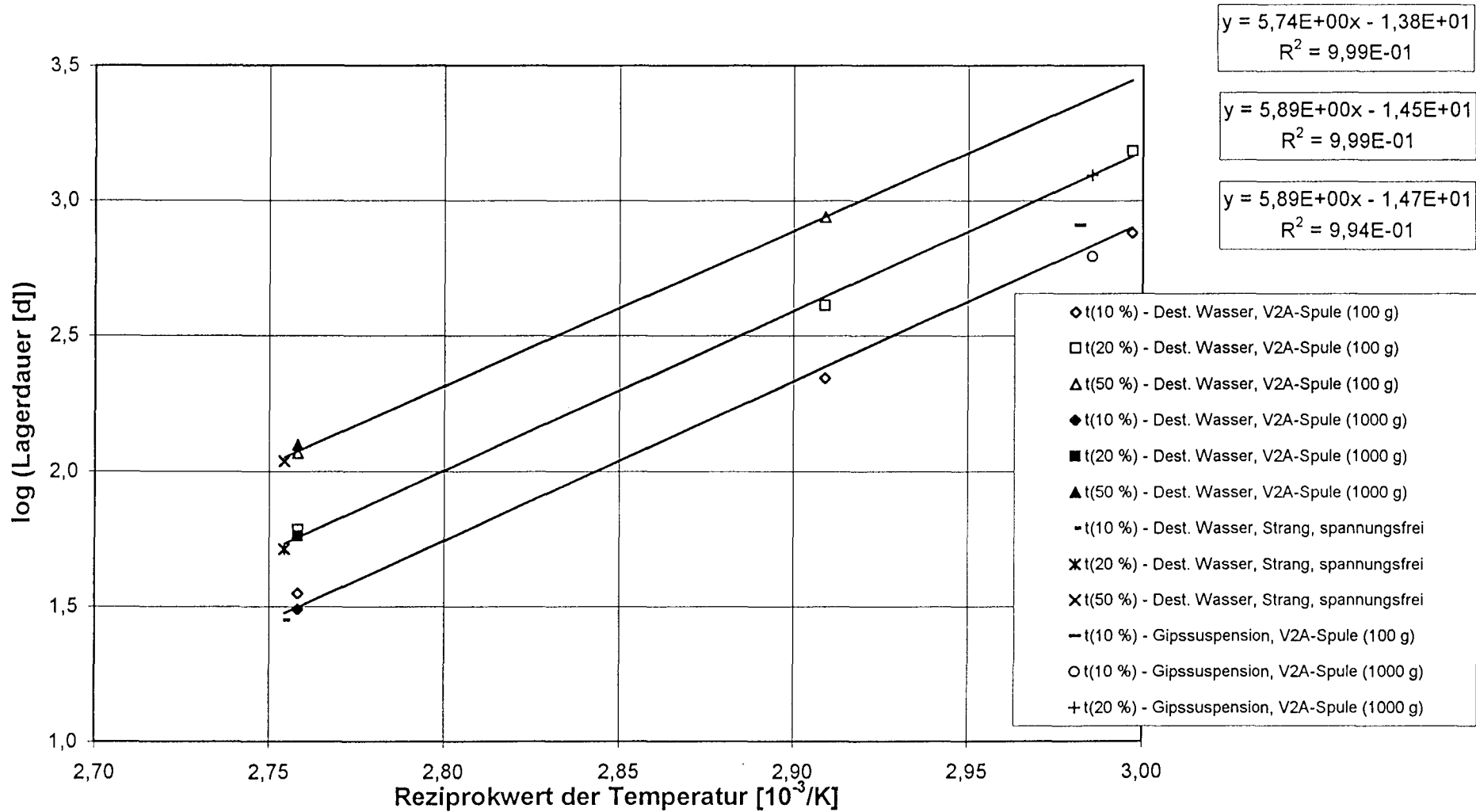


Abb. 52

Garn Y3: Arrhenius-Auftragung für die Abschätzung der Lebensdauer  
 Lagerdauer bis 10, 20 und 50 % Minderung von 1/CEG  
 als Funktion der reziproken Temperatur

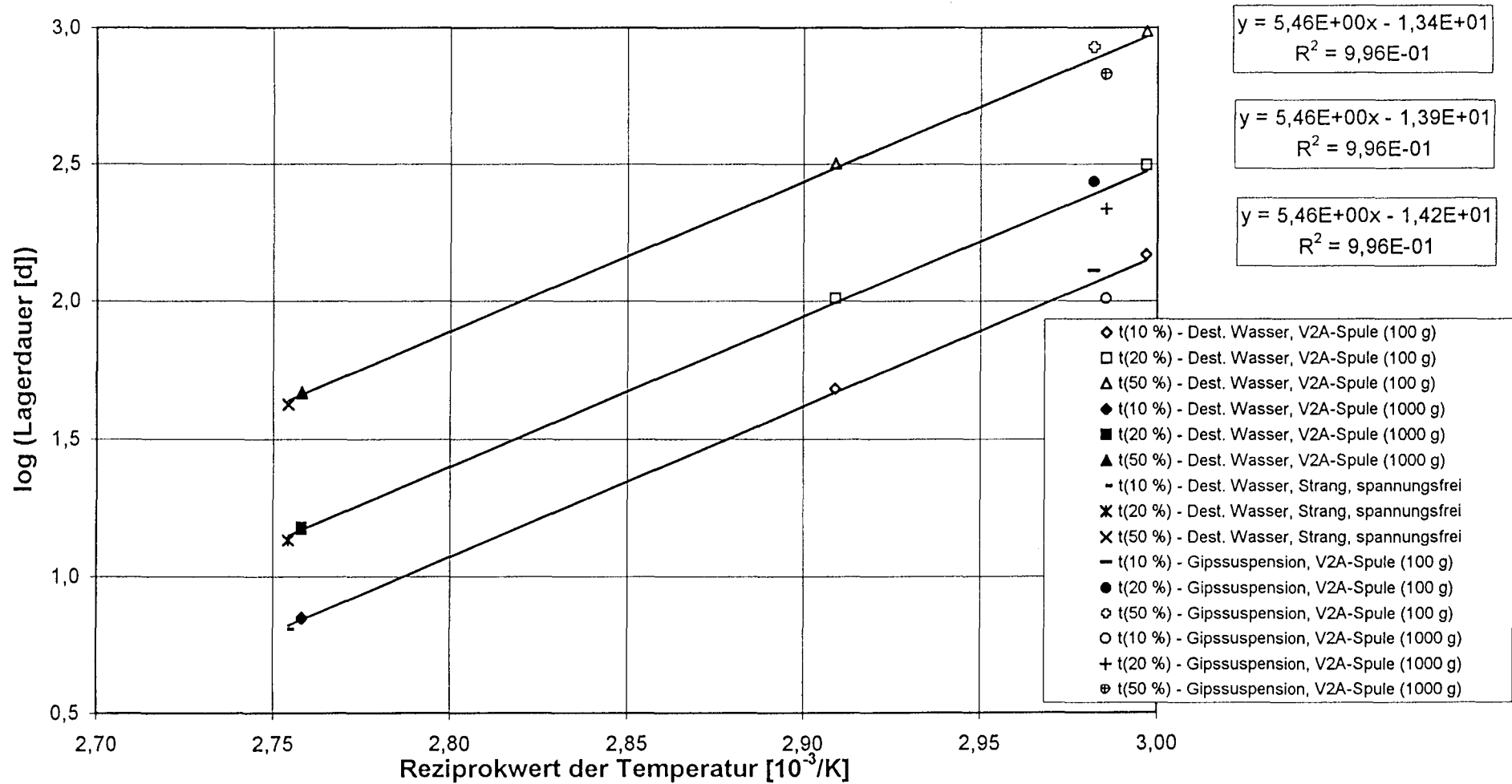


Abb. 53

Garn Y3: Lagerdauer in neutralen, wäßrigen Medien bis 10, 20 und 50 % Minderung der Höchstzugkraft als Funktion der Temperatur

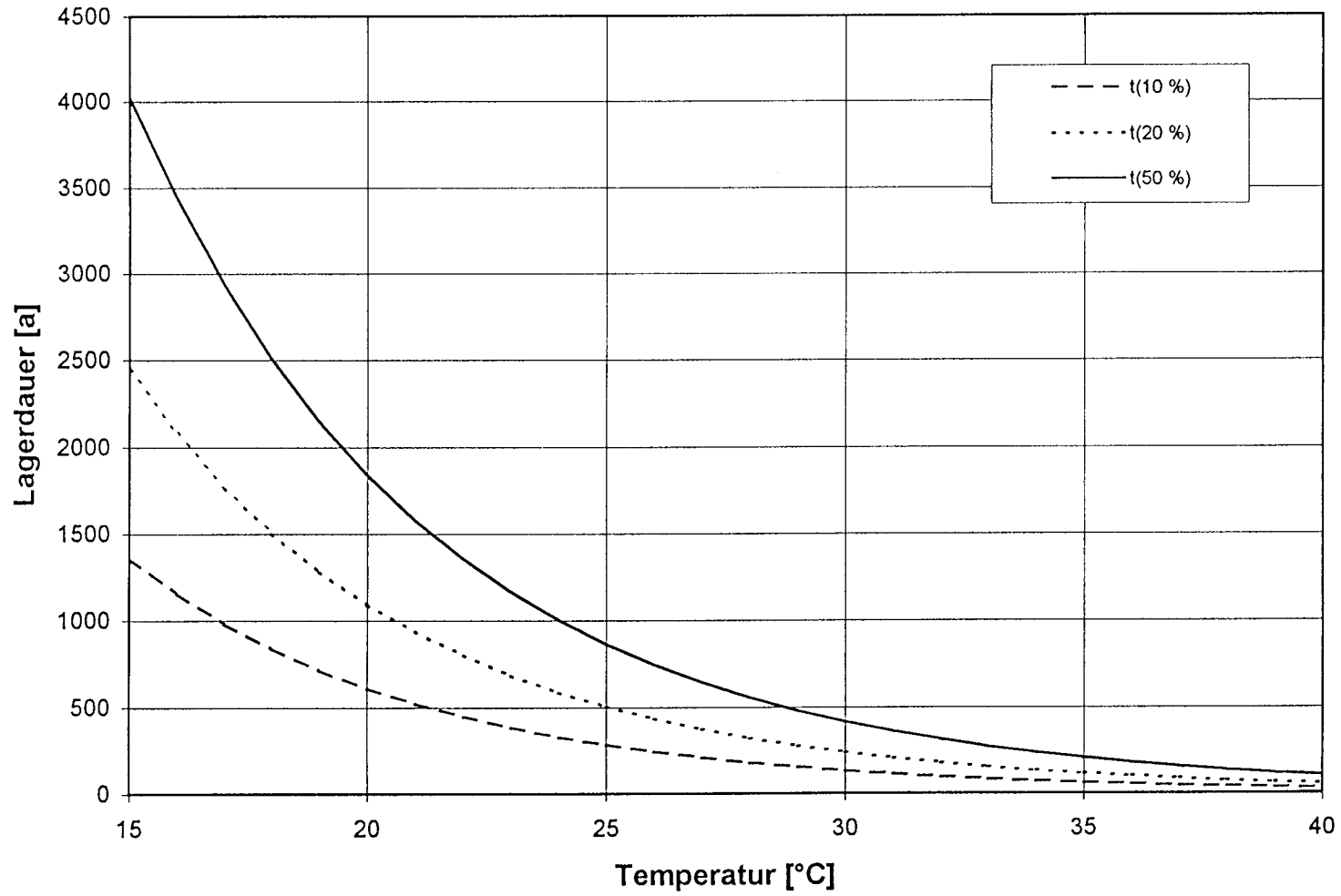


Abb. 54.

Geogitter GR1: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
nach Lagerung in dest. Wasser, 90°C  
(spannungsfrei)

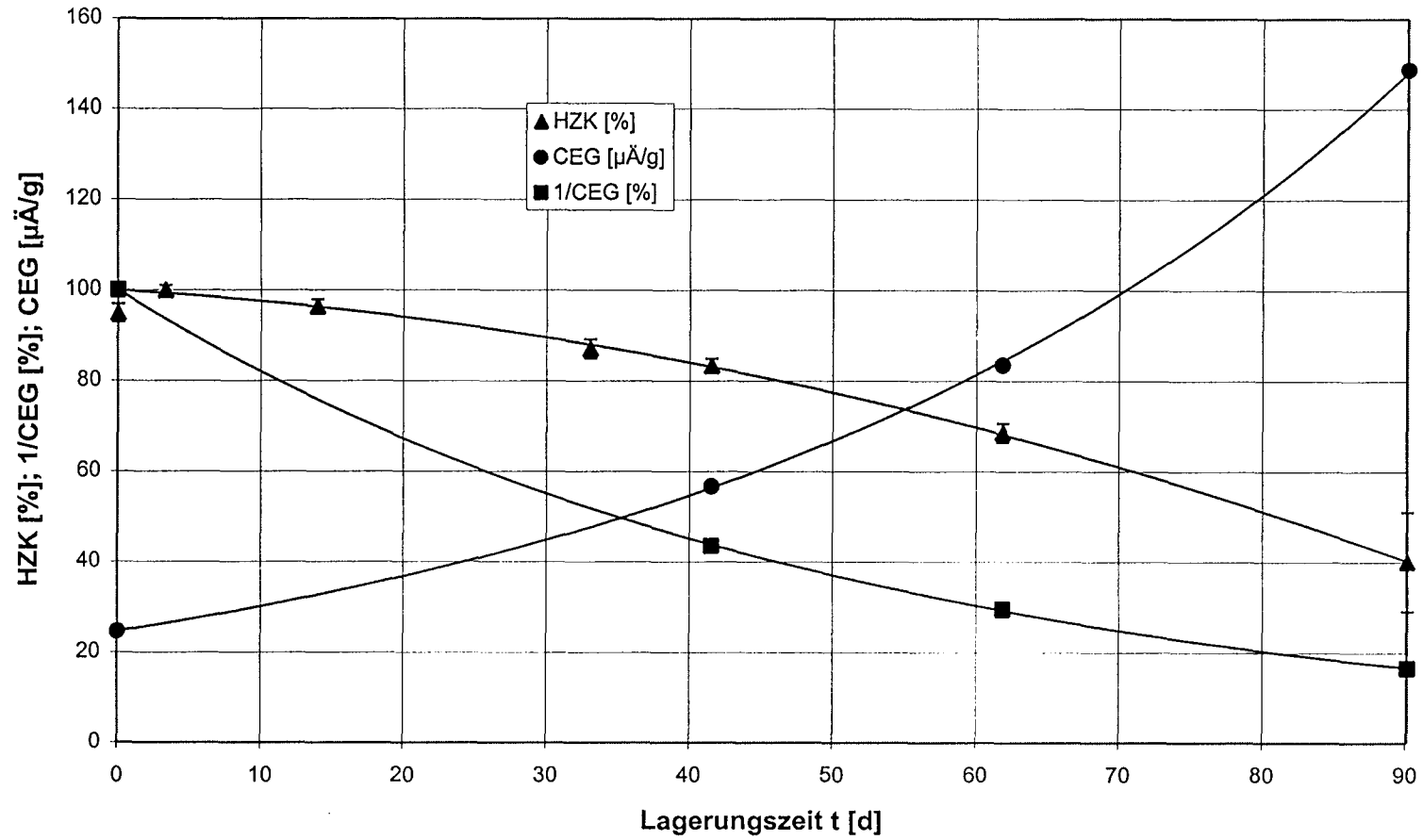


Abb. 55

Geogitter GR1: Lagerdauer für 10, 20 und 50 % Minderung der Höchstzugkraft  
Vergleich verschiedener Medien  
Lagertemperatur 90 °C

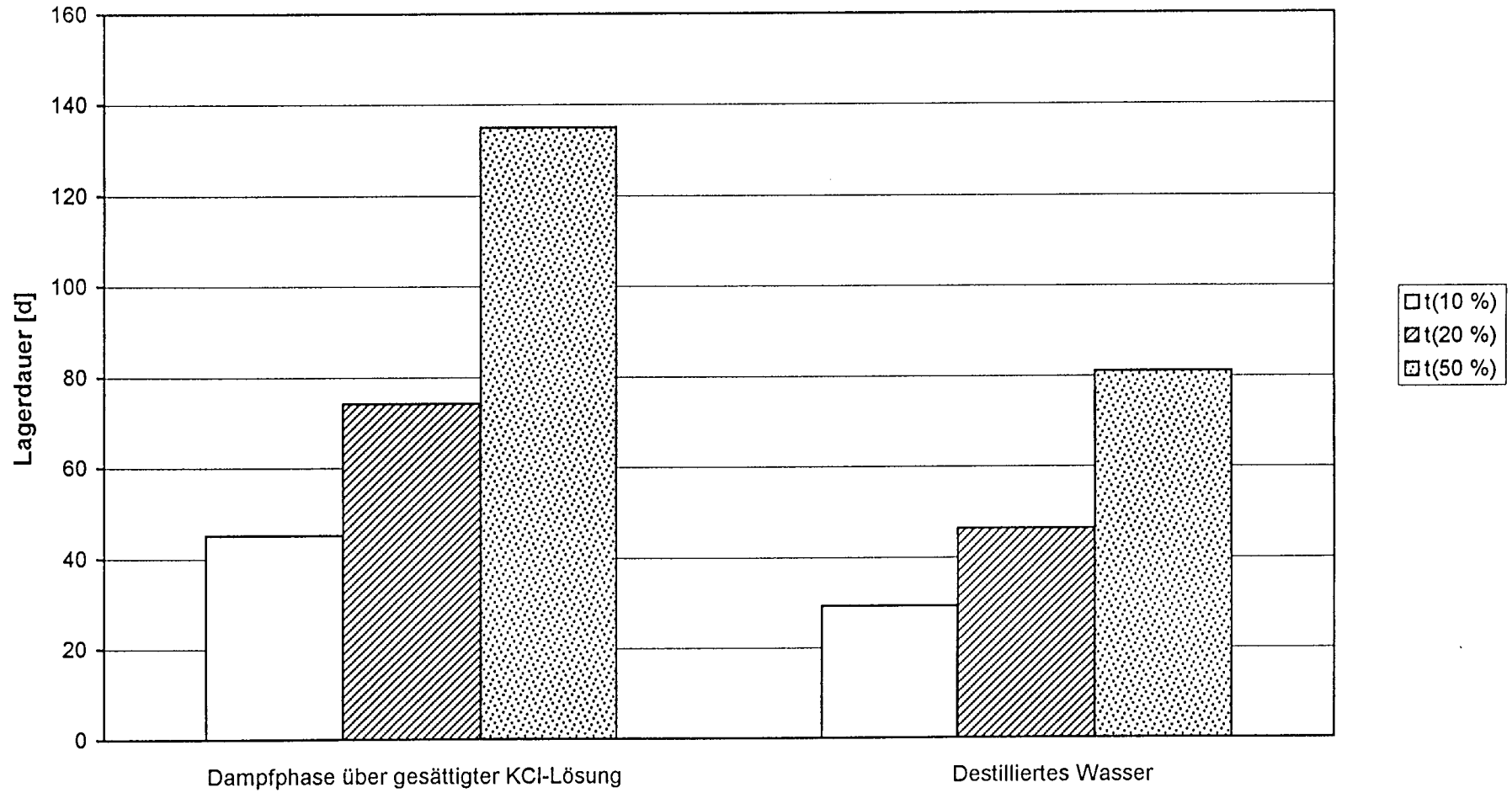


Abb. 56



Geogitter GR1: Lagerdauer für 10, 20 und 50 % Minderung von 1/CEG  
Vergleich verschiedener Medien  
Lagertemperatur 90 °C

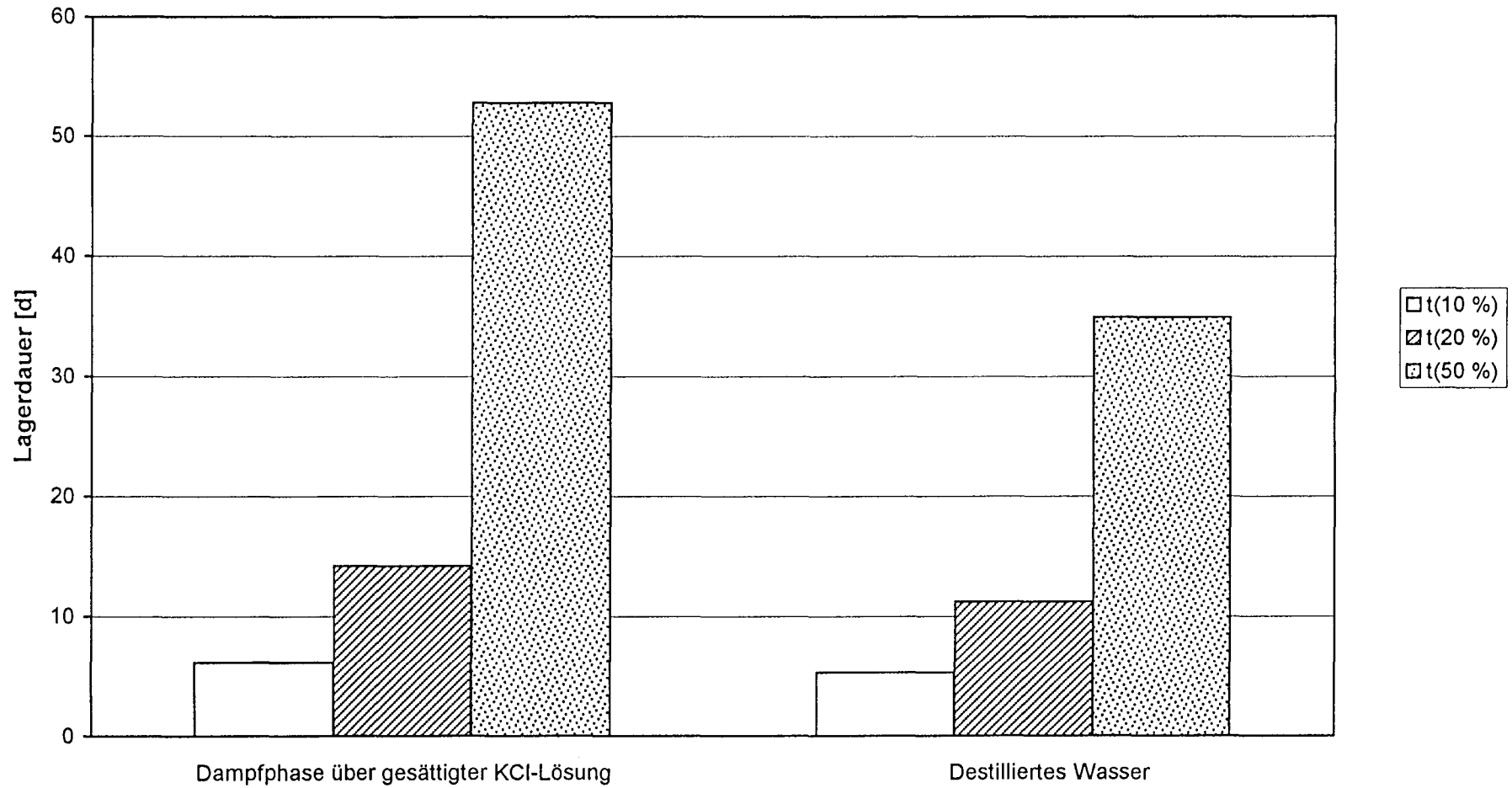


Abb. 57

Geogitter GR1: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
nach Lagerung in dest. Wasser, 80°C  
(spannungsfrei)

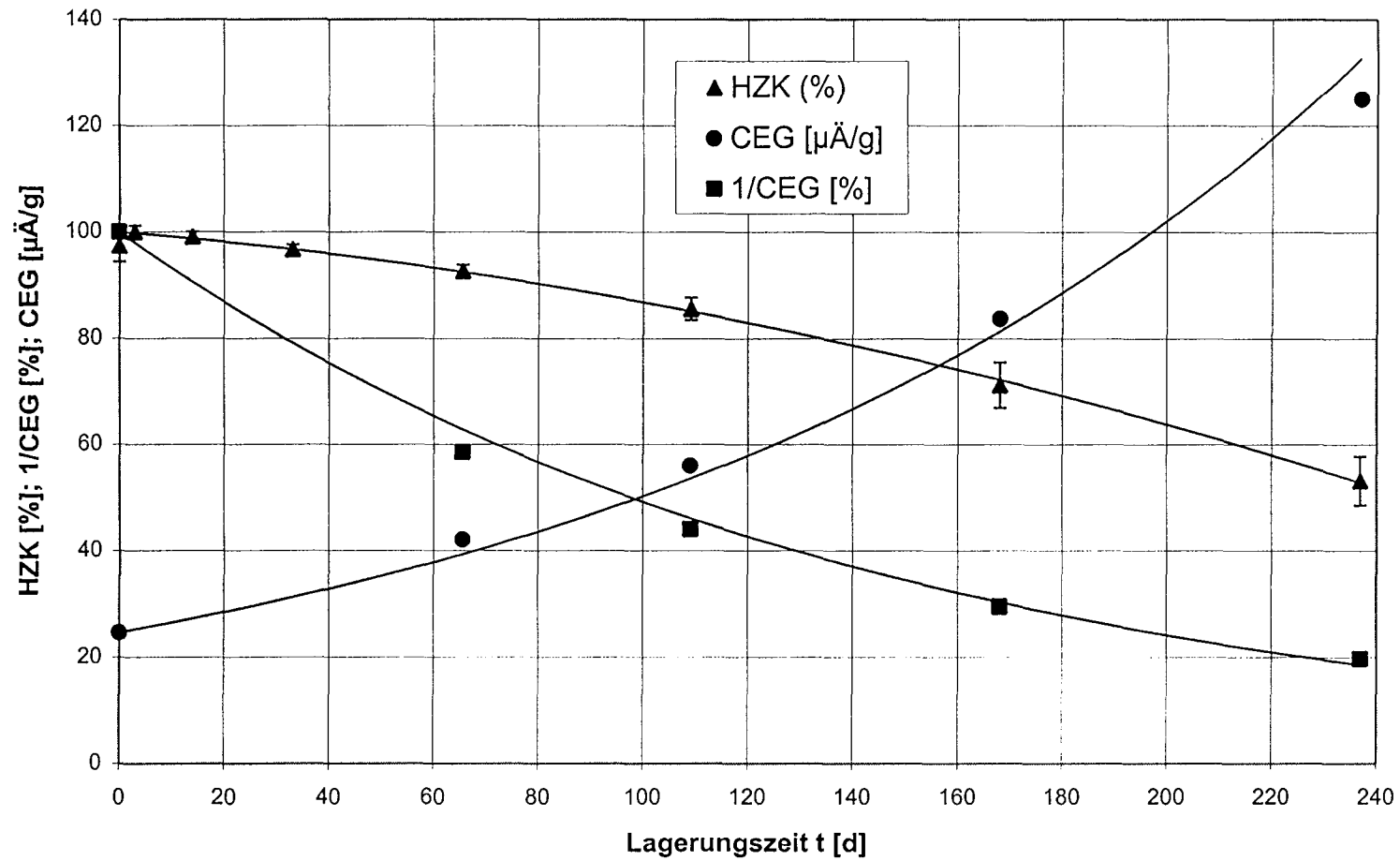


Abb. 58

Geogitter GR1: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
nach Lagerung in dest. Wasser, 70°C  
(spannungsfrei)

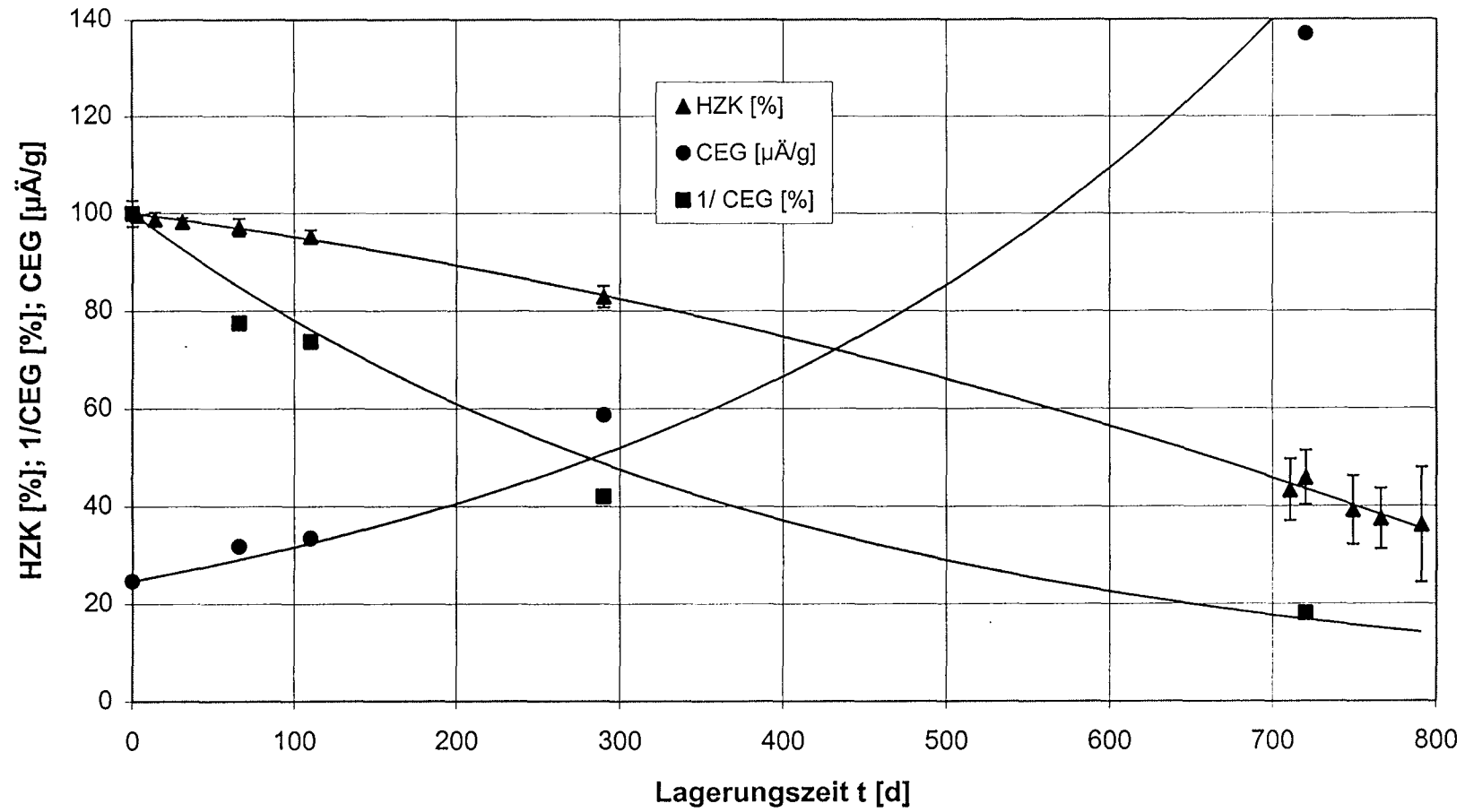


Abb. 59

Geogitter GR1: Arrhenius-Auftragung für die Abschätzung der Lebensdauer  
 Lagerdauer bis 10, 20 und 50 % Minderung der Höchstzugkraft  
 als Funktion der reziproken Temperatur

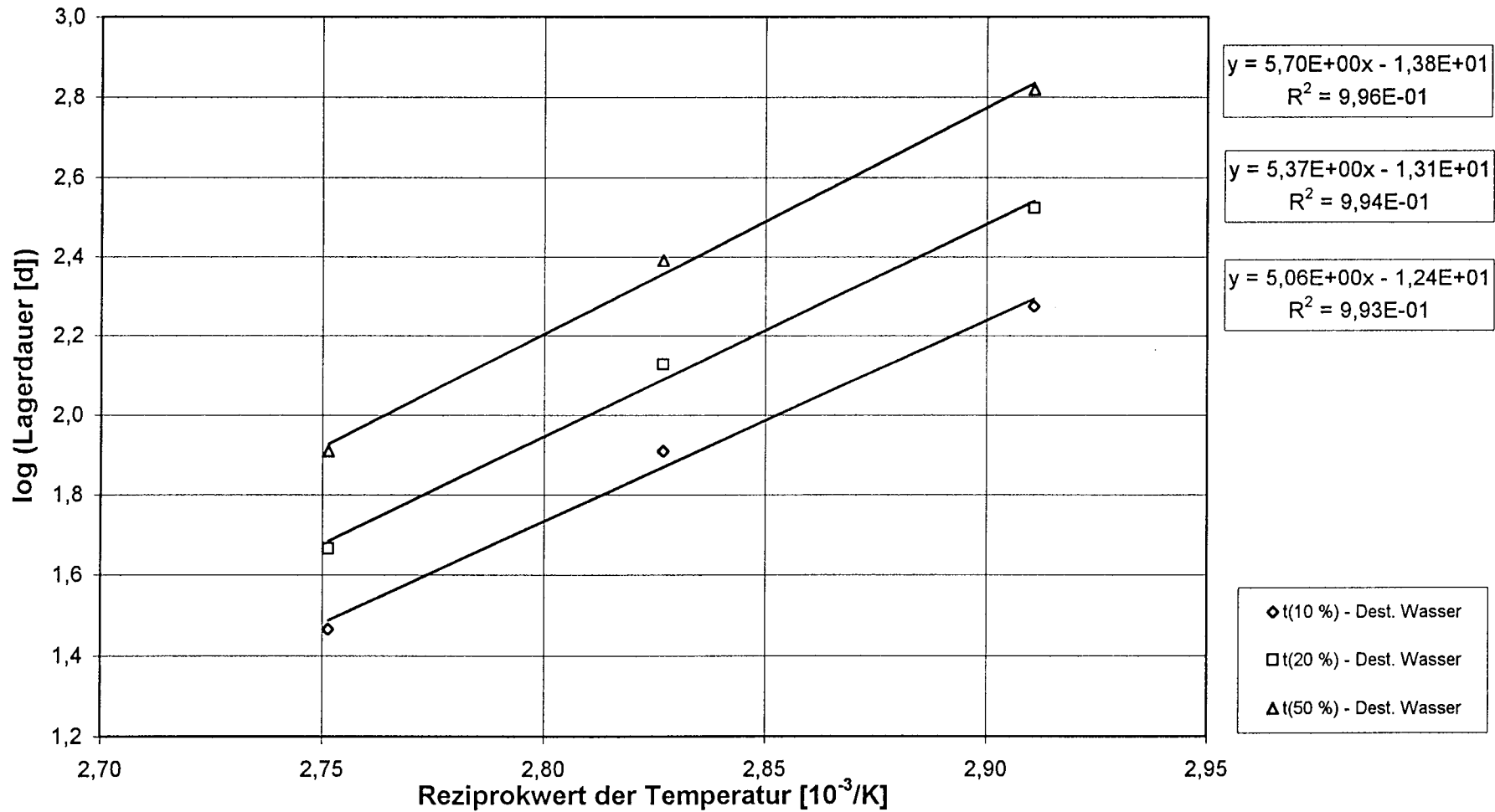


Abb. 60

Geogitter GR1: Arrhenius-Auftragung für die Abschätzung der Lebensdauer  
Lagerdauer bis 10, 20 und 50 % Minderung von 1/CEG  
als Funktion der reziproken Temperatur

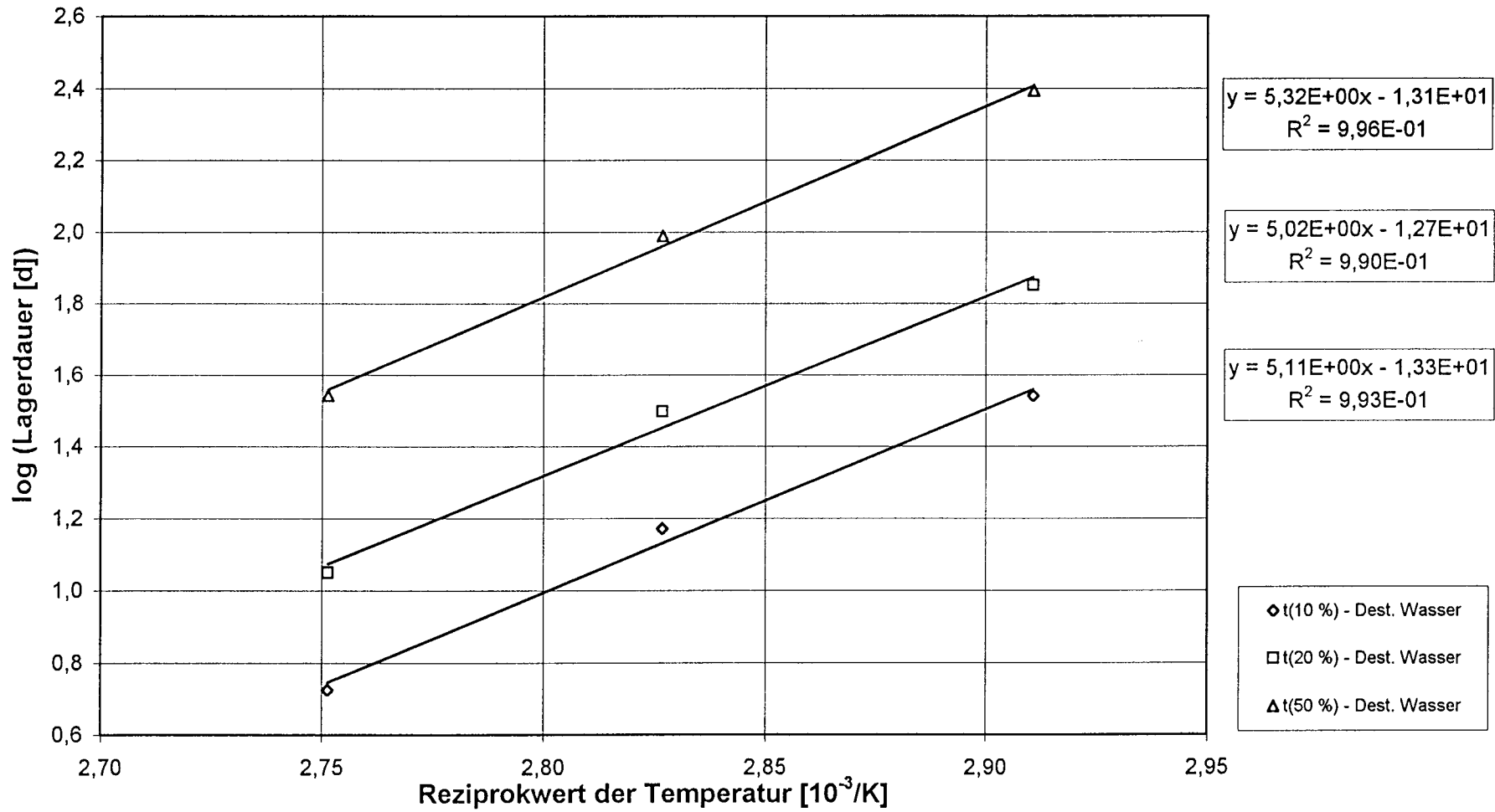


Abb. 61

**Geogitter GR1: Lagerdauer in destilliertem Wasser bis 10, 20 und 50 % Minderung der Höchstzugkraft als Funktion der Temperatur**

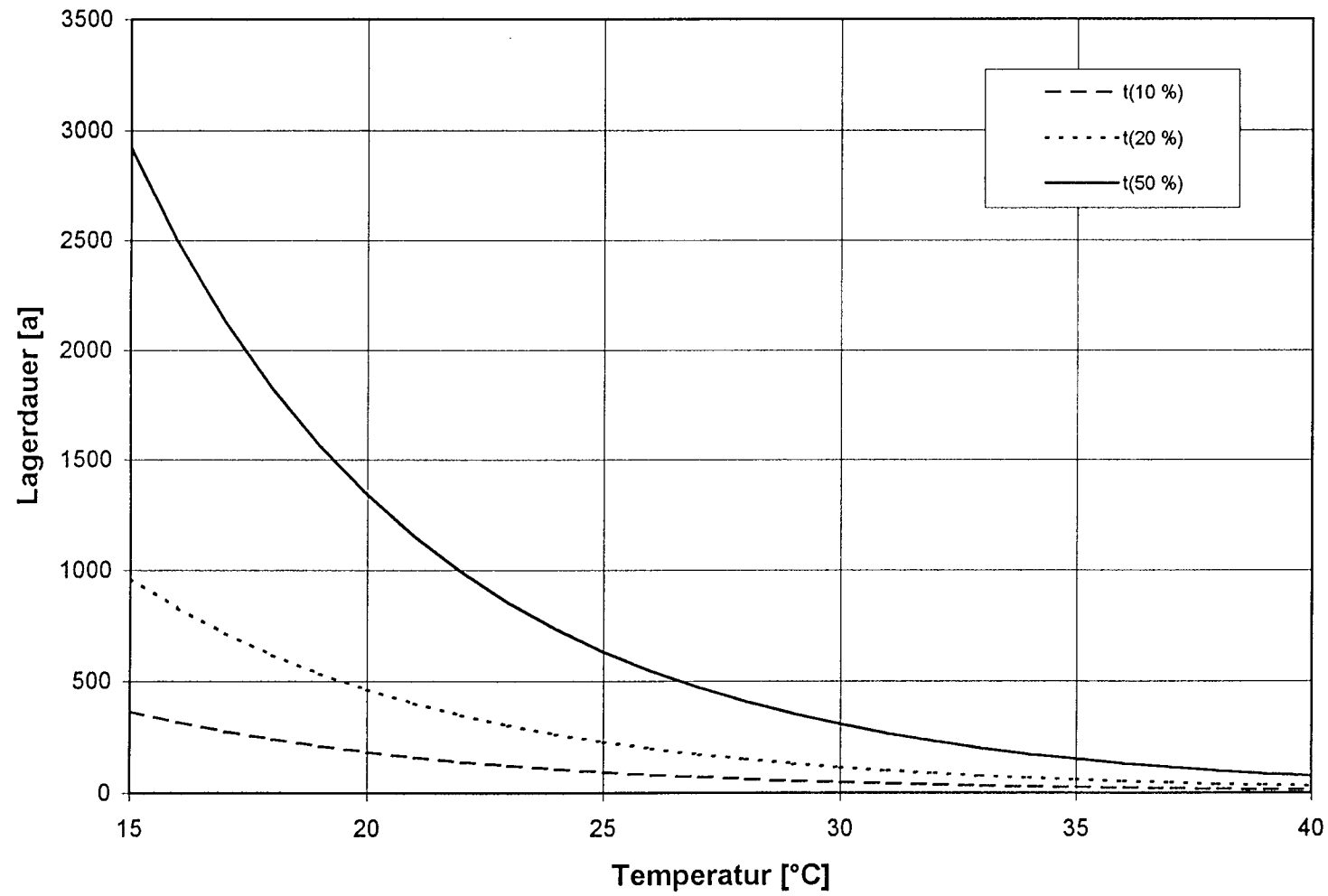


Abb. 62

Vliesstoff NW1: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
nach Lagerung in dest. Wasser, 90°C  
(spannungslos)

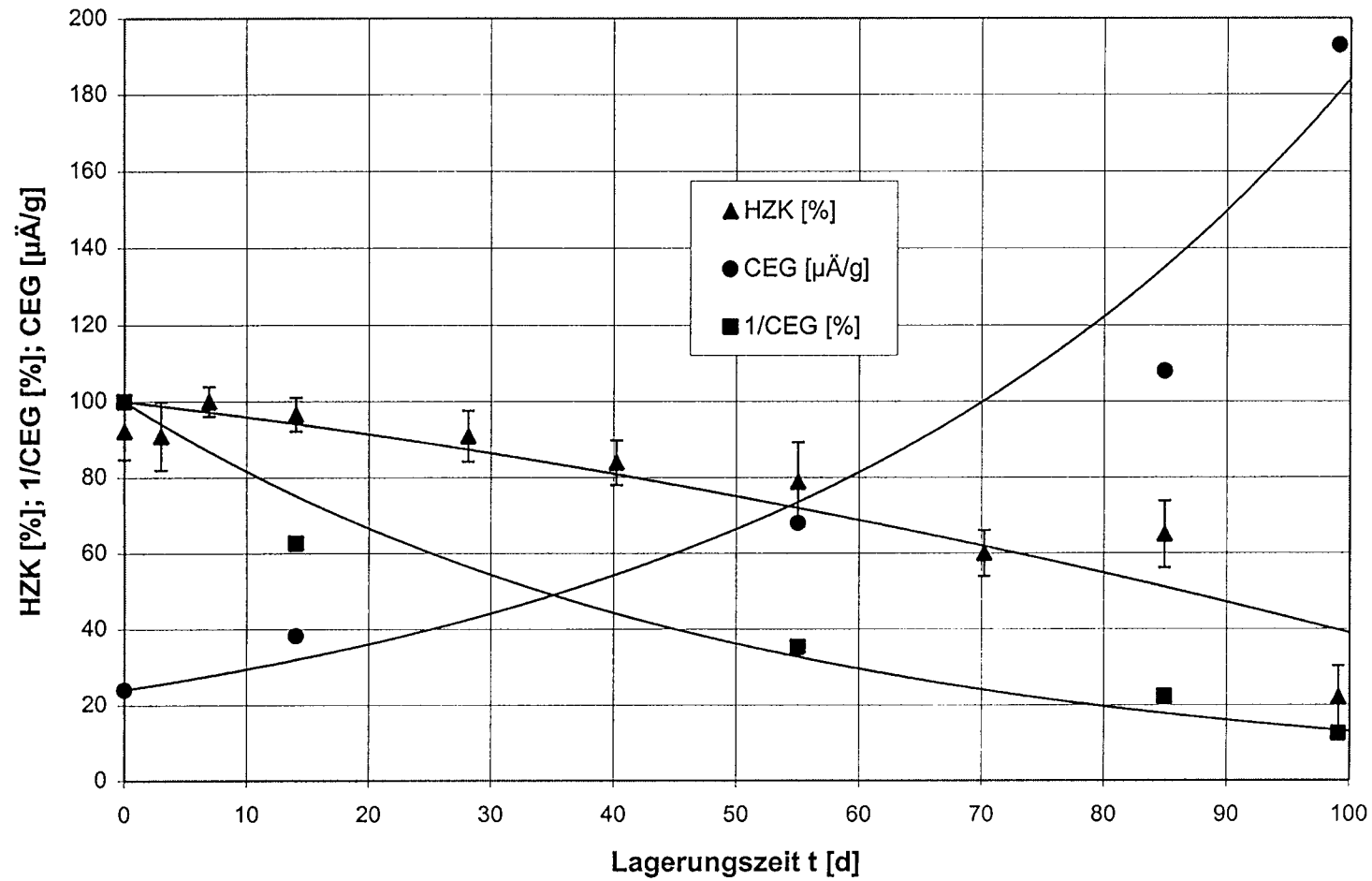


Abb. 63

Vliesstoff NW1: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
nach Lagerung in dest. Wasser, 80°C  
(spannungsfrei)

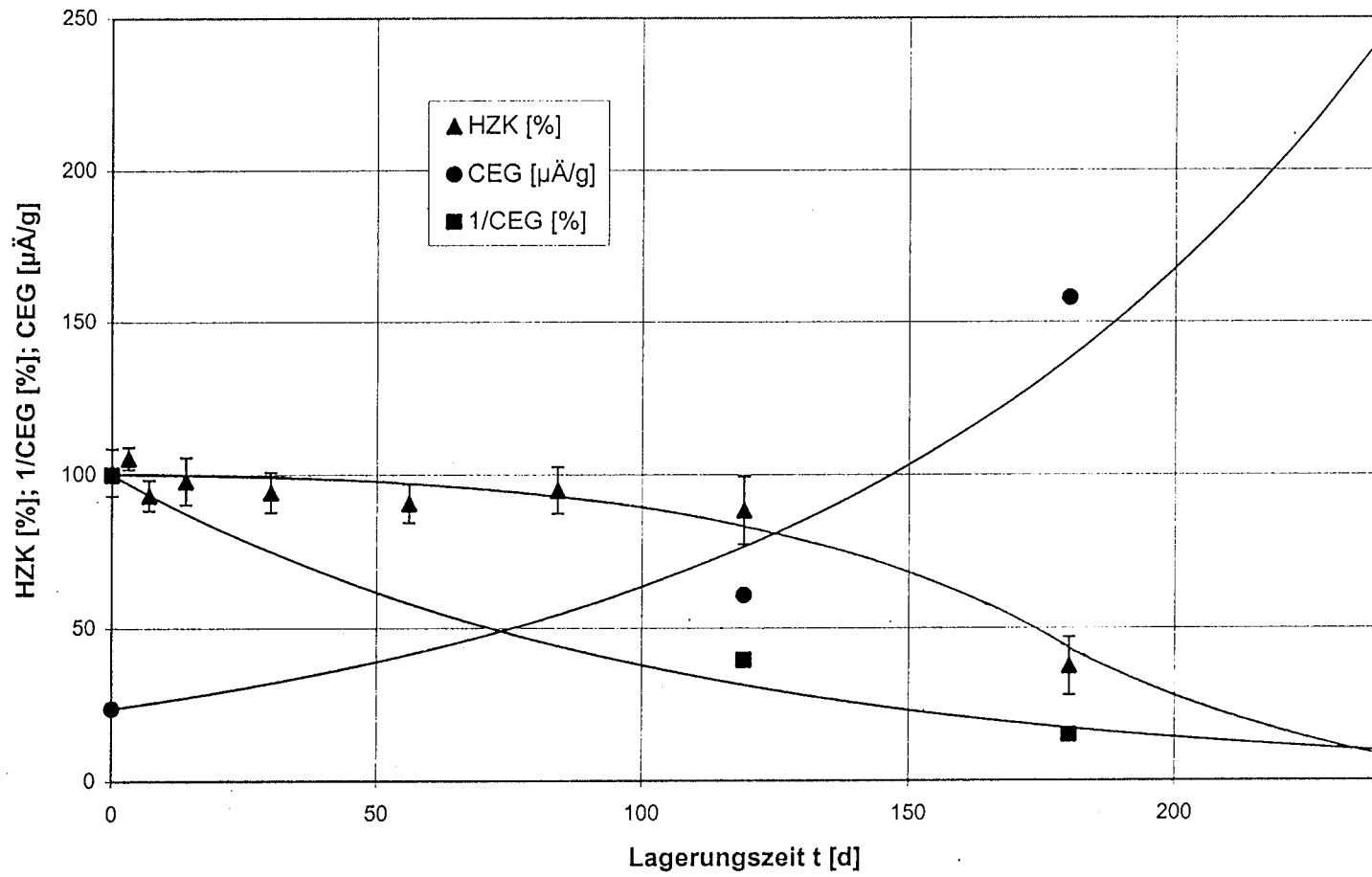


Abb. 64



Vliesstoff NW1: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
nach Lagerung in dest. Wasser, 70°C  
(spannungslos)

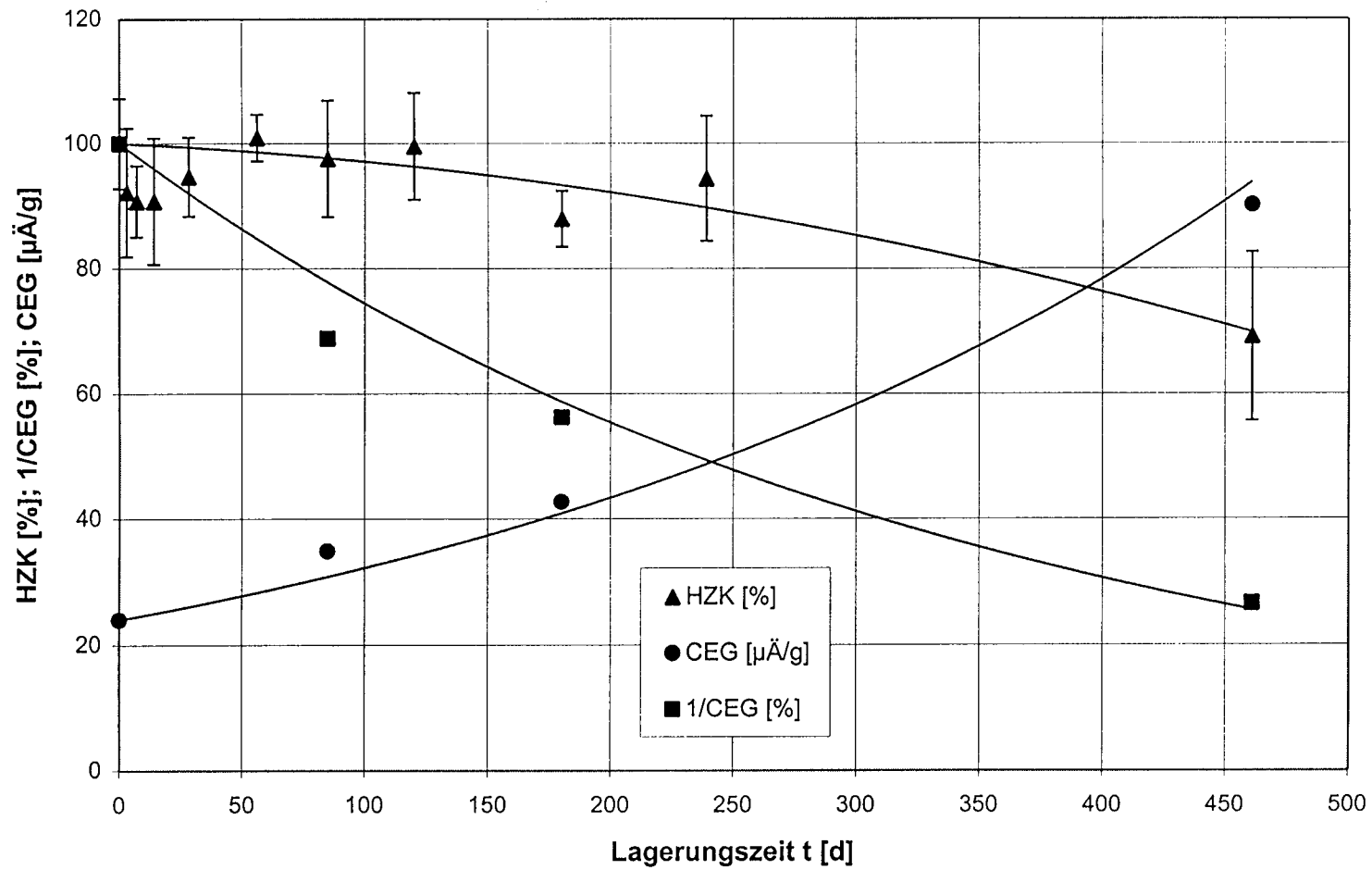


Abb. 65

Vliesstoff NW1: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
nach Lagerung in Gipssuspension, pH 7,9 / 60°C  
(spannungslos)

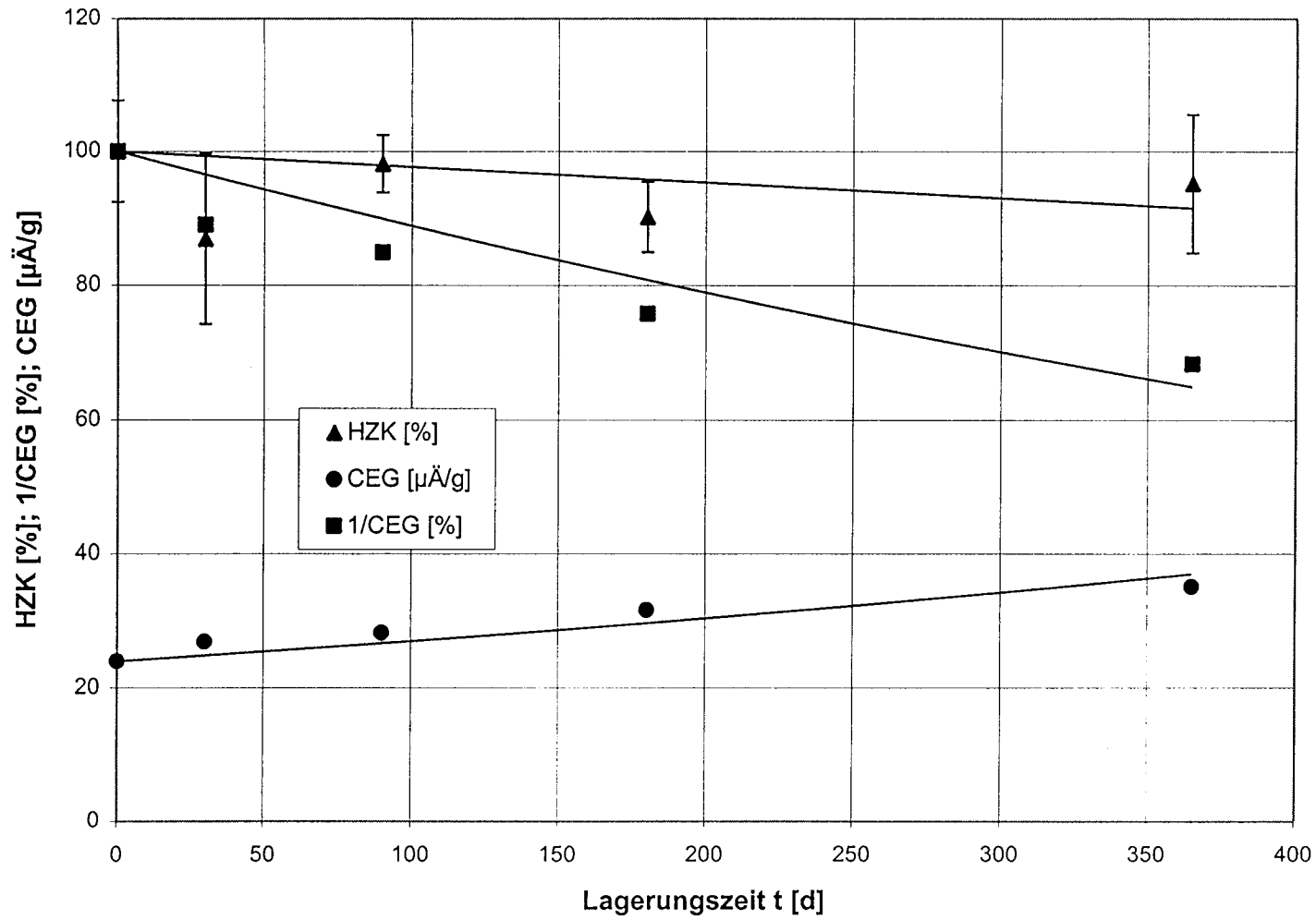


Abb. 68

Vliesstoff NW1: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
nach Lagerung in Gips suspension, pH 8,7 / 60°C  
(spannungsfrei)

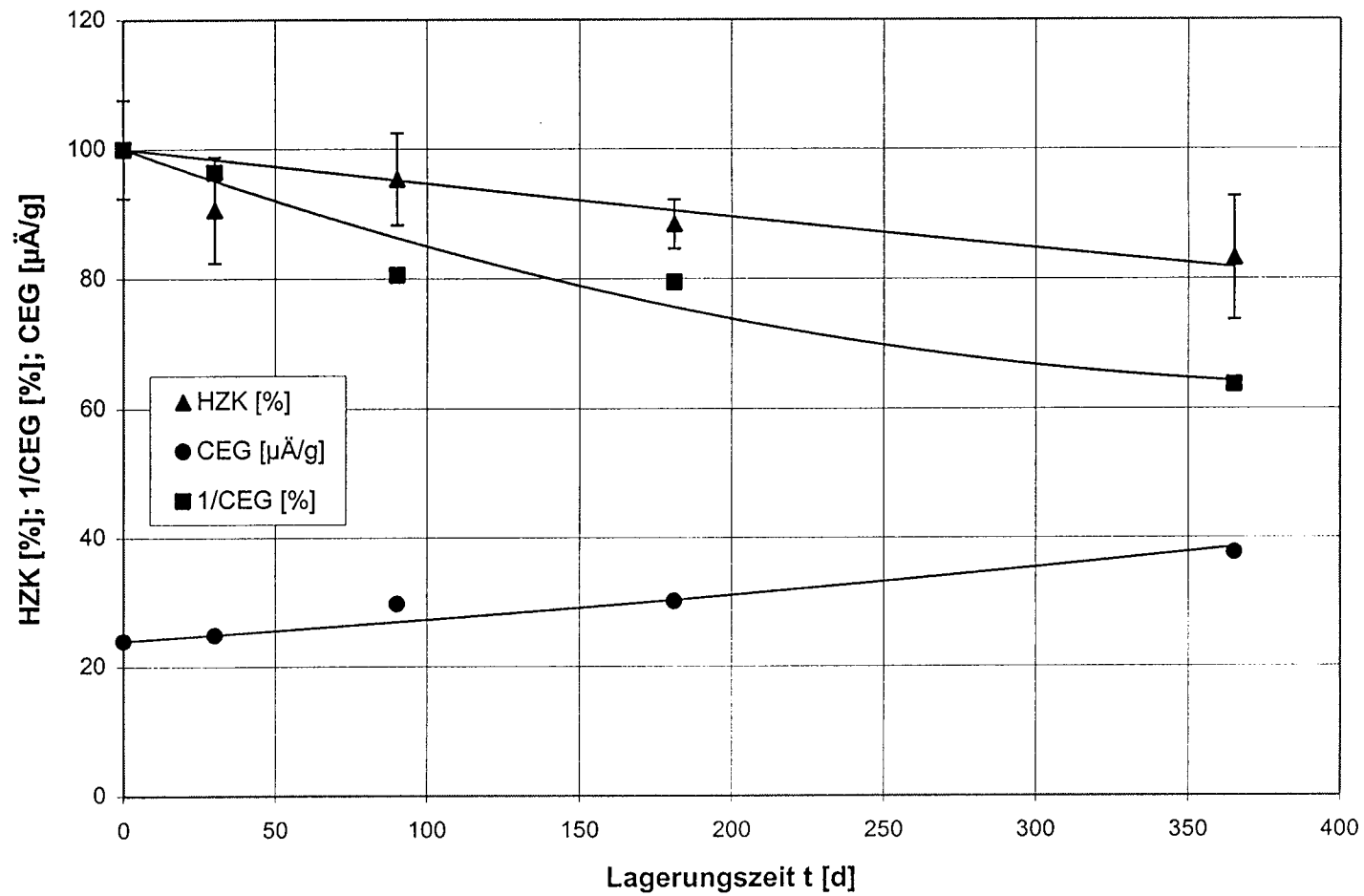


Abb. 69

Vliesstoff NW1: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppengehalt (CEG)  
nach Lagerung in Gipssuspension,  $[\text{OH}^-] = 7,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $60^\circ\text{C}$   
(spannungslos)

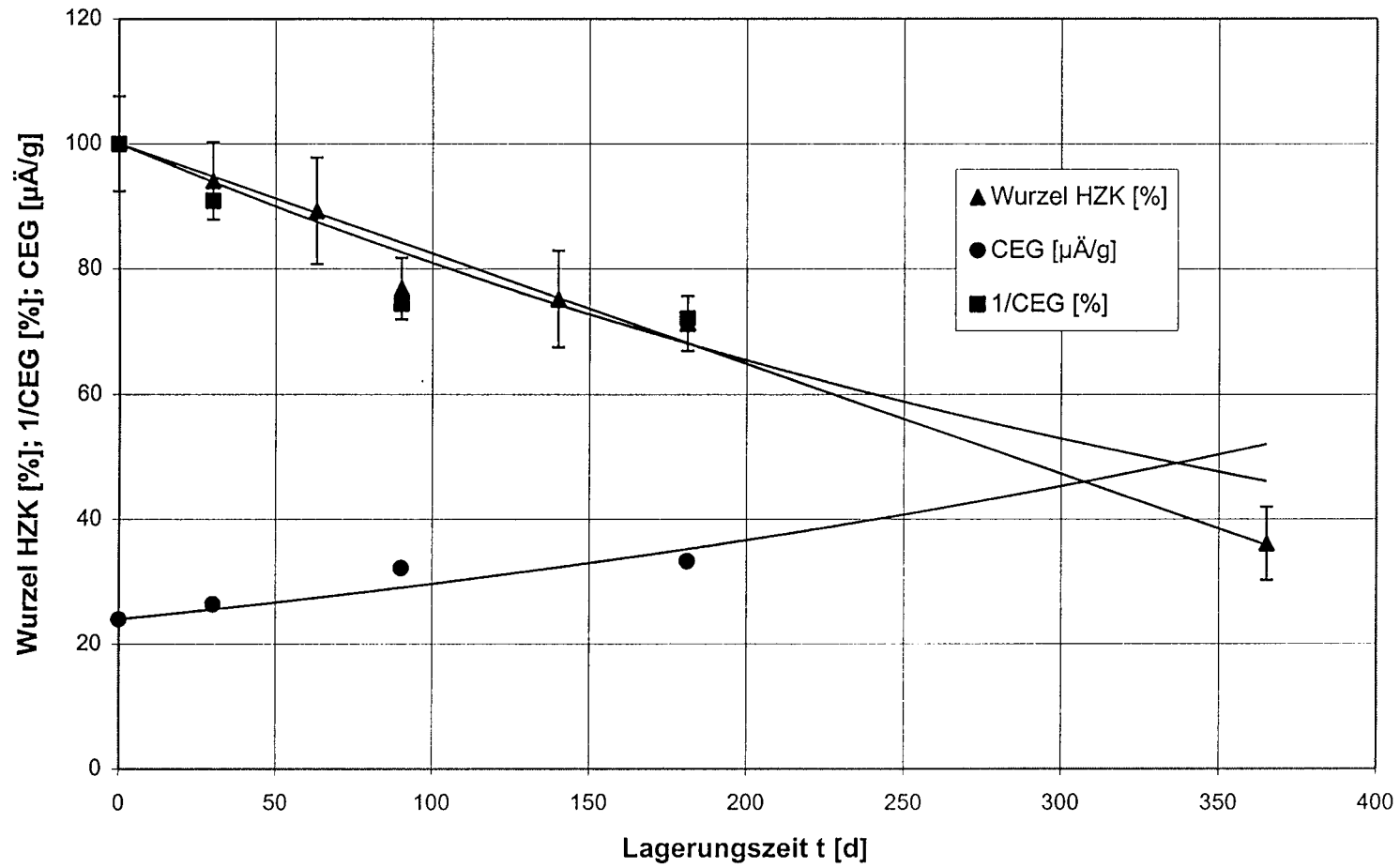


Abb. 70

Vliesstoff NW1: Höchstzugkraft (HZK) und Carboxylendgruppen (CEG)  
nach Lagerung in Naturkalk Jurakorn,  $[\text{OH}] = 1,5 \times 10^{-5} / 50^\circ\text{C}$   
(spannungsfrei)

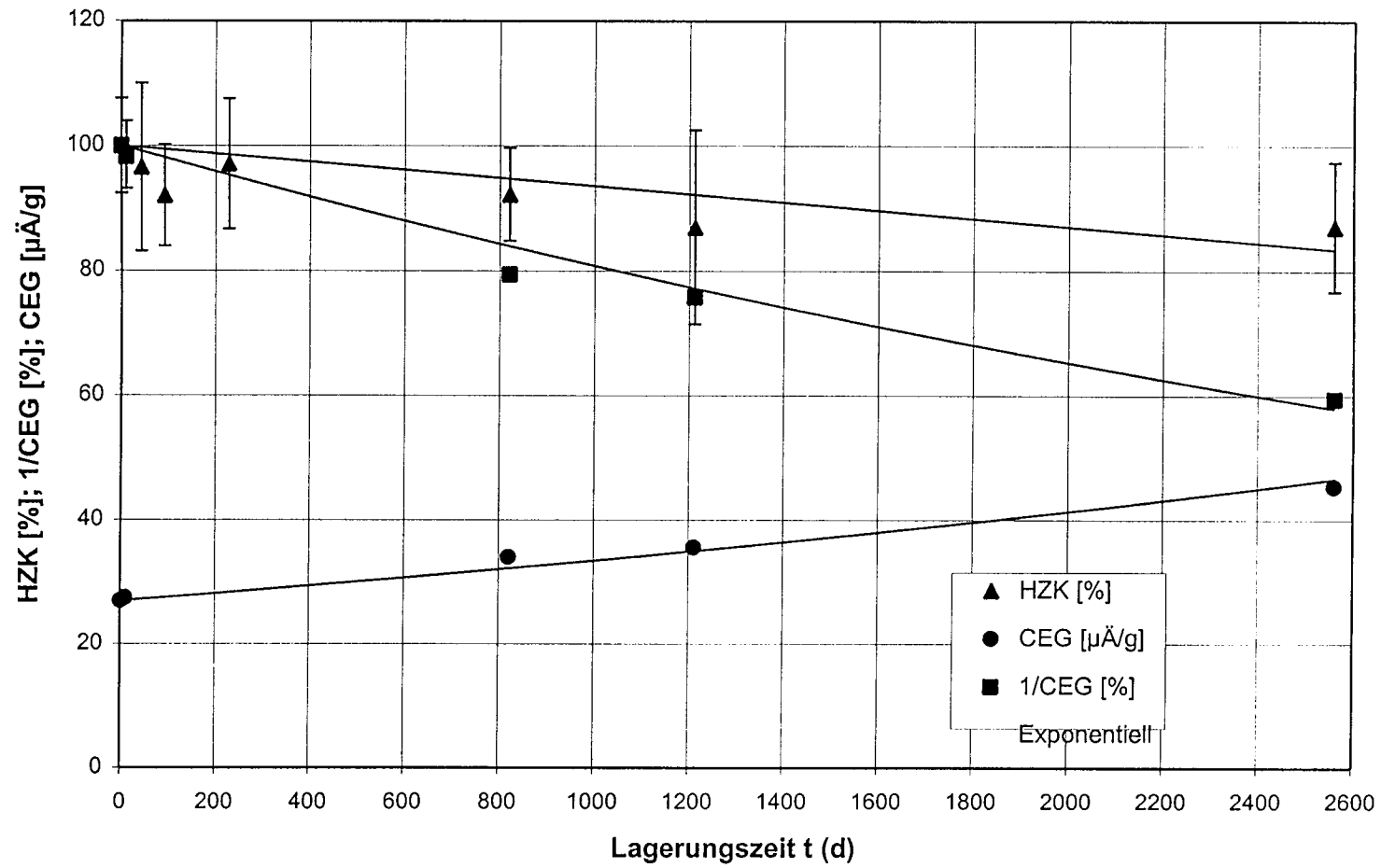


Abb. 71

Vliesstoff NW1: Arrhenius-Auftragung für die Abschätzung der Lebensdauer  
 Lagerdauer bis 10, 20 und 50 % Minderung der Höchstzugkraft  
 als Funktion der reziproken Temperatur

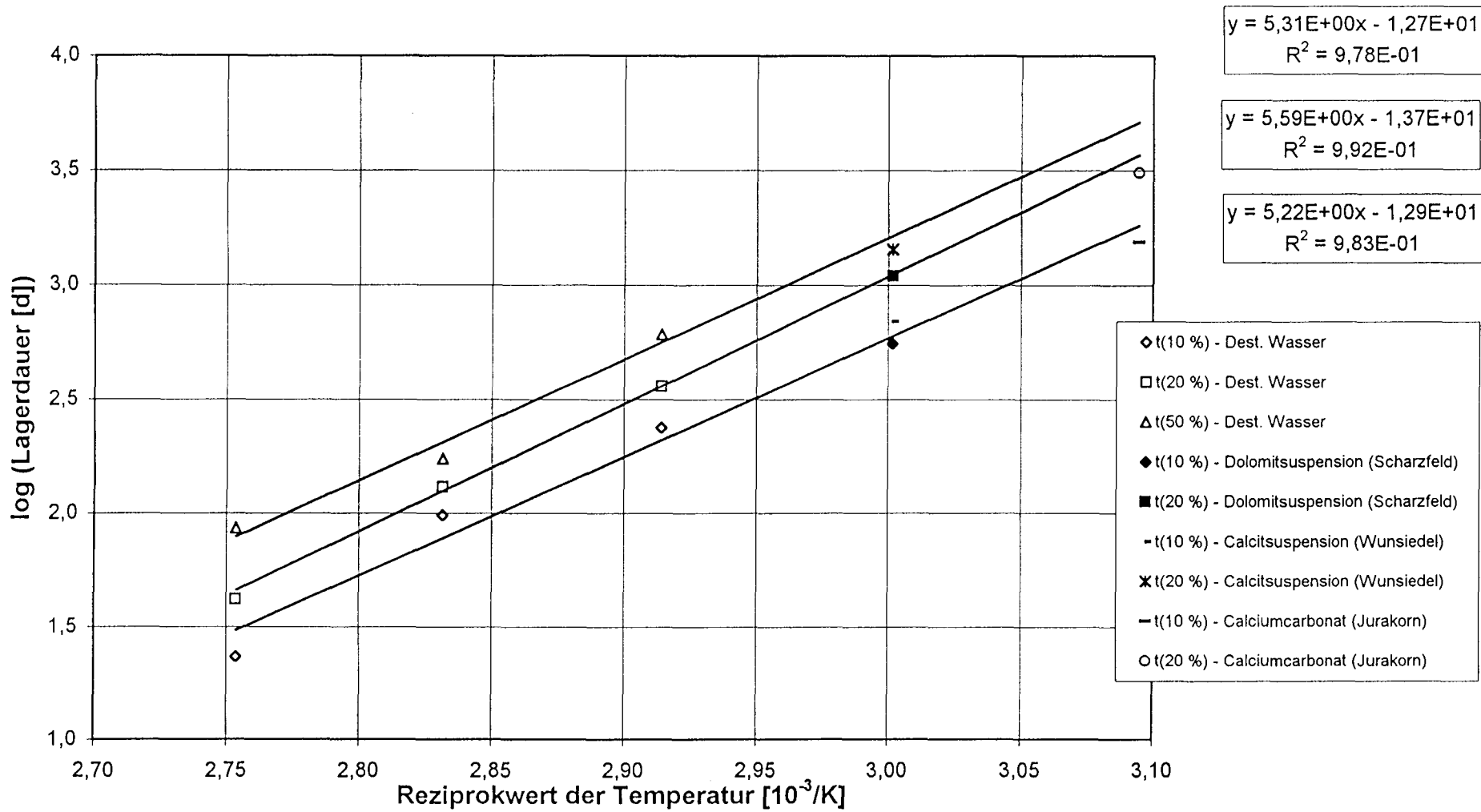


Abb. 72

Vliesstoff NW1: Arrhenius-Auftragung für die Abschätzung der Lebensdauer  
 Lagerdauer bis 10, 20 und 50 % Minderung von 1/CEG  
 als Funktion der reziproken Temperatur

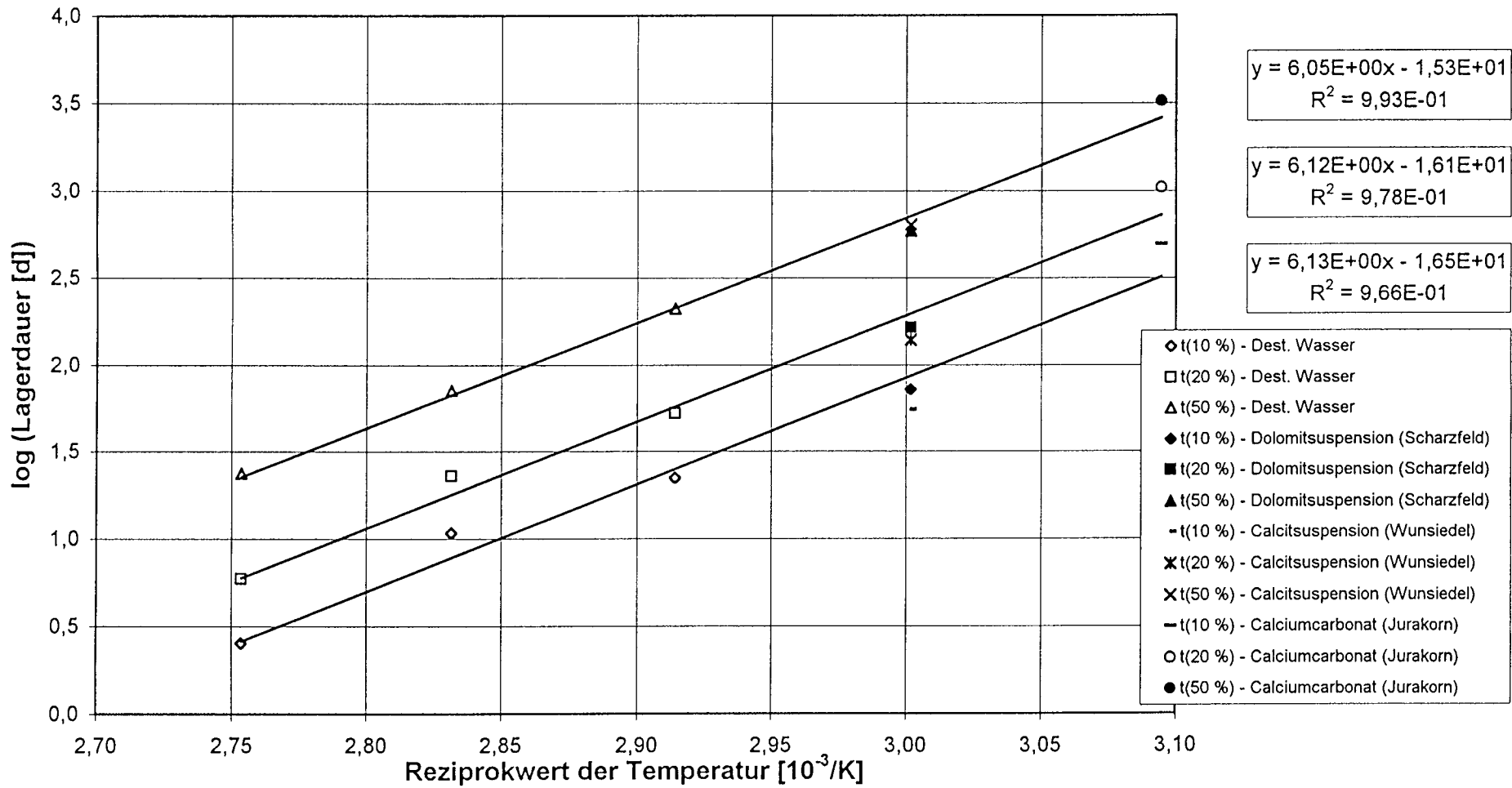


Abb. 73

Ausgangszustand

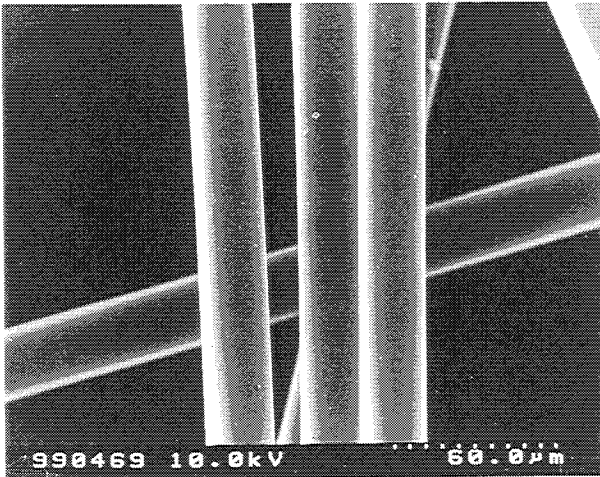


Bild 1 → Vergrößerung 500 : 1

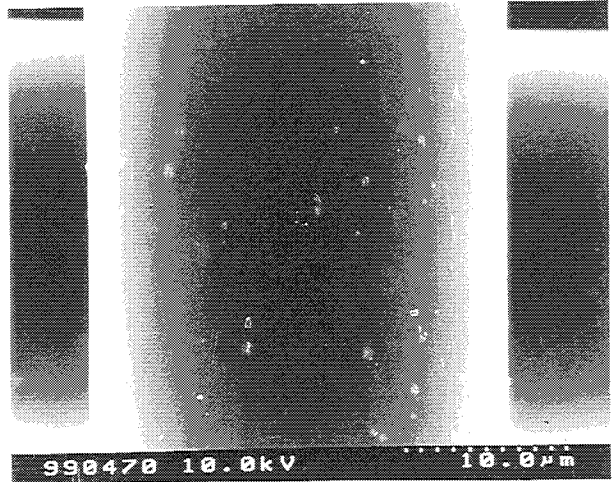


Bild 2 → Vergrößerung 3000 : 1

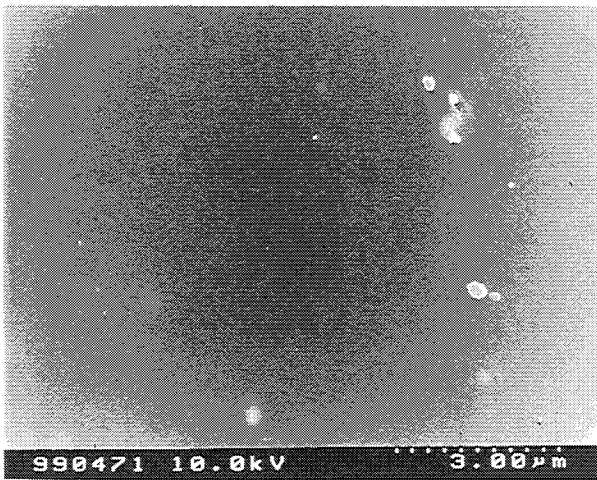


Bild 3 → Vergrößerung 10 000 : 1

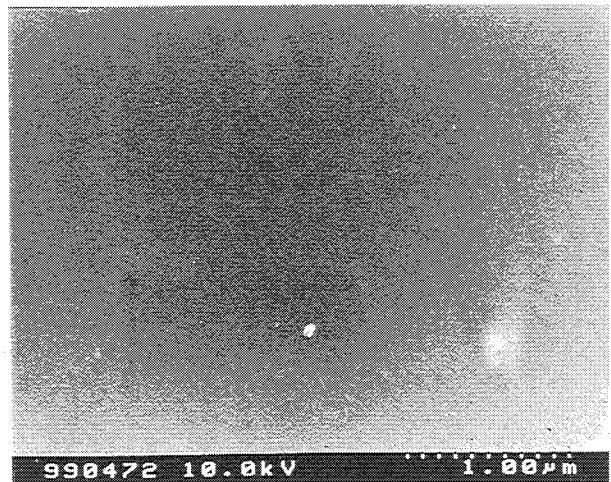


Bild 4 → Vergrößerung 30 000 : 1



REM - NW1 - Blatt 2

Lagerung in Birkenfelder Feldspat,  $[\text{OH}^-] = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$   
Lagerungszeit: 156 Tage

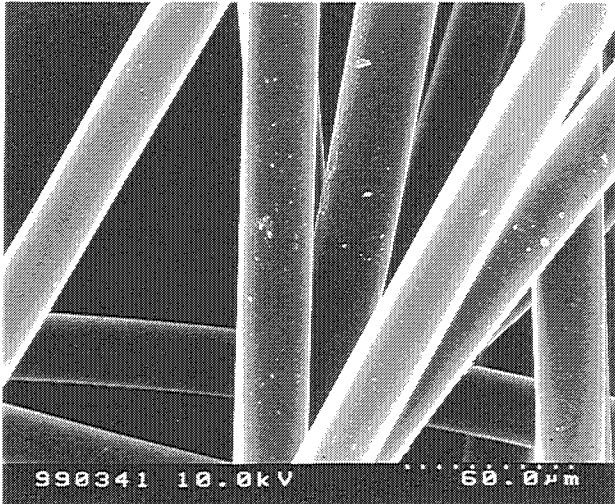


Bild 1 → Vergrößerung 500 : 1

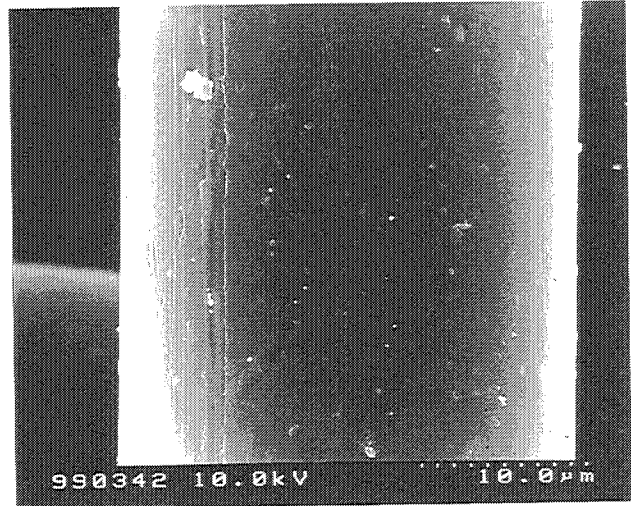


Bild 2 → Vergrößerung 3000 : 1



Bild 3 → Vergrößerung 10 000 : 1

REM - NW1 - Blatt 3

Lagerung in Wollastonit,  $[\text{OH}^-] = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  /  $60^\circ\text{C}$   
Lagerungszeit: 156 Tage

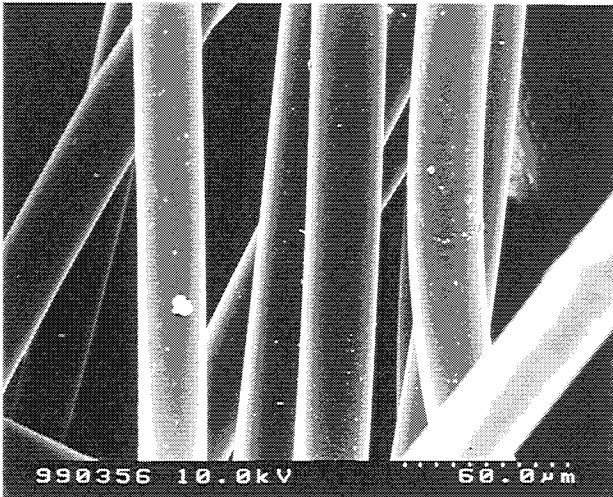


Bild 1 → Vergrößerung 500 : 1

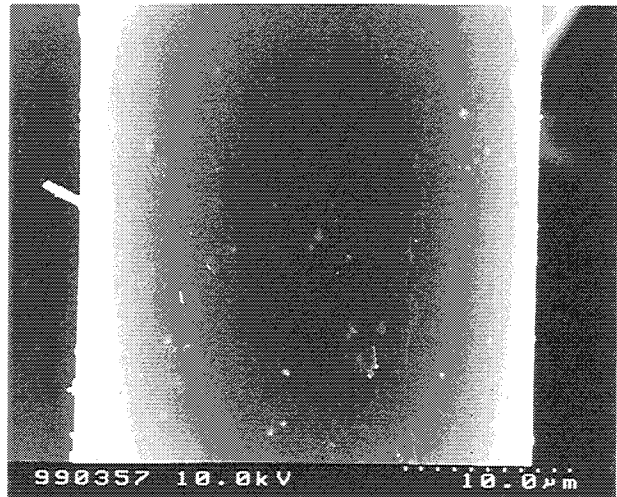


Bild 2 → Vergrößerung 3000 : 1



Bild 3 → Vergrößerung 10 000 : 1

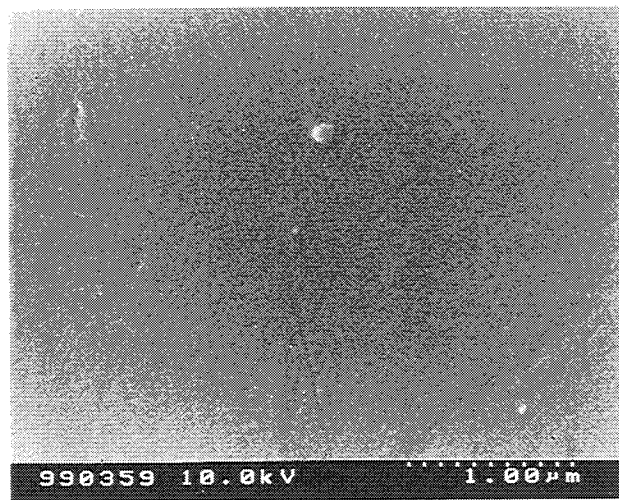


Bild 4 → Vergrößerung 30 000 : 1

REM - NW1 - Blatt 4

Lagerung in Anorthit,  $[\text{OH}^-] = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  /  $60^\circ\text{C}$   
Lagerungszeit: 156 Tage

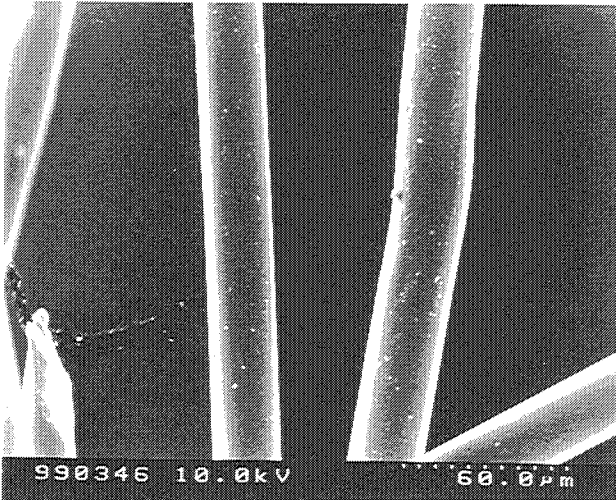


Bild 1 → Vergrößerung 500 : 1

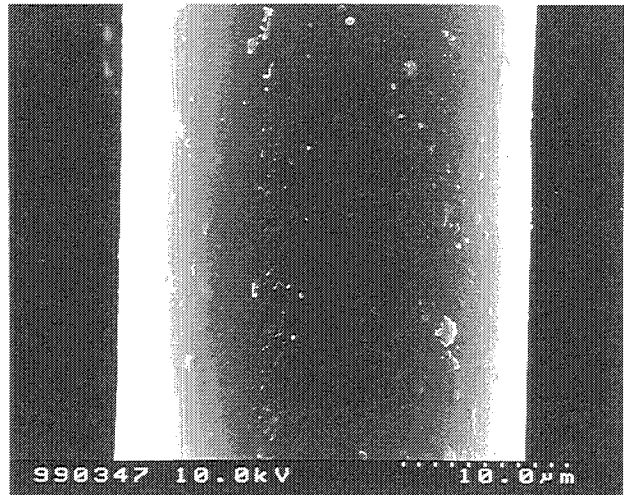


Bild 2 → Vergrößerung 3000 : 1



Bild 3 → Vergrößerung 10 000 : 1

Lagerung in Saar - Kalifeldspat,  $[\text{OH}^-] = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$   
Lagerungszeit: 784 Tage

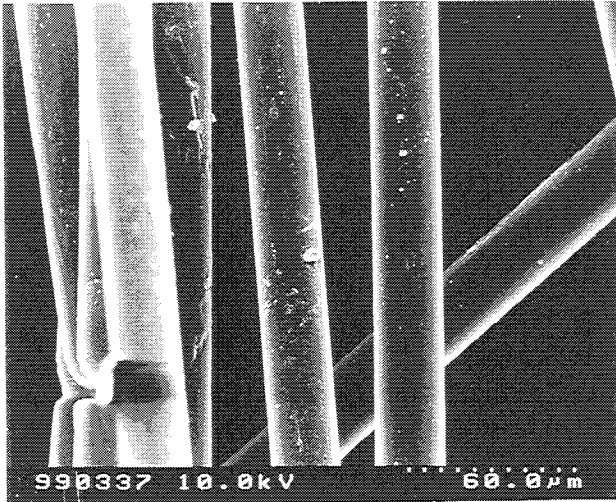


Bild 1 → Vergrößerung 500 : 1



Bild 2 → Vergrößerung 3000 : 1



Bild 3 → Vergrößerung 10 000 : 1

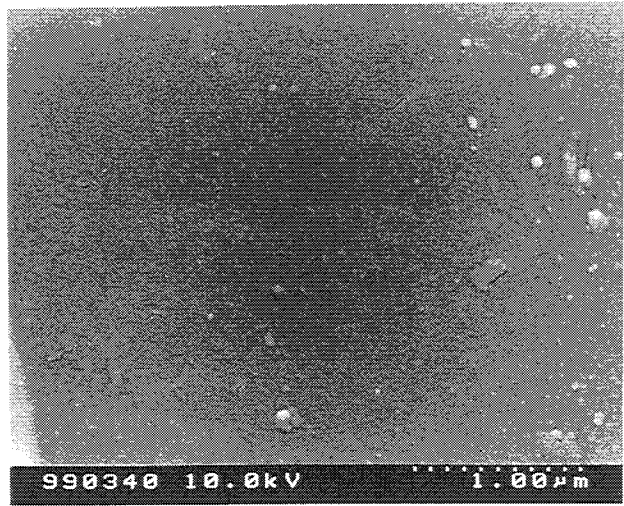


Bild 4 → Vergrößerung 30 000 : 1

REM - NW1 - Blatt 6

Lagerung in Ca Bentonit,  $[\text{OH}^-] = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  /  $60^\circ\text{C}$   
Lagerungszeit: 2421 Tage

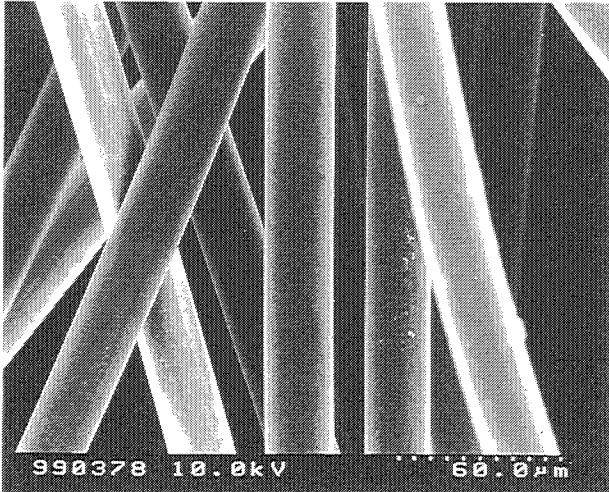


Bild 1 → Vergrößerung 500 : 1

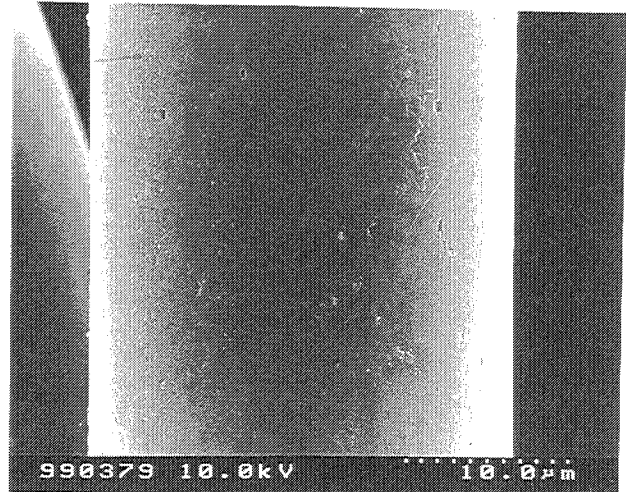


Bild 2 → Vergrößerung 3000 : 1



Bild 3 → Vergrößerung 10 000 : 1



Bild 4 → Vergrößerung 30 000 : 1

REM - NW1 - Blatt 7

Lagerung in Calcit Wunsiedel,  $[\text{OH}^-] = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  /  $60^\circ\text{C}$   
Lagerungszeit: 2422 Tage

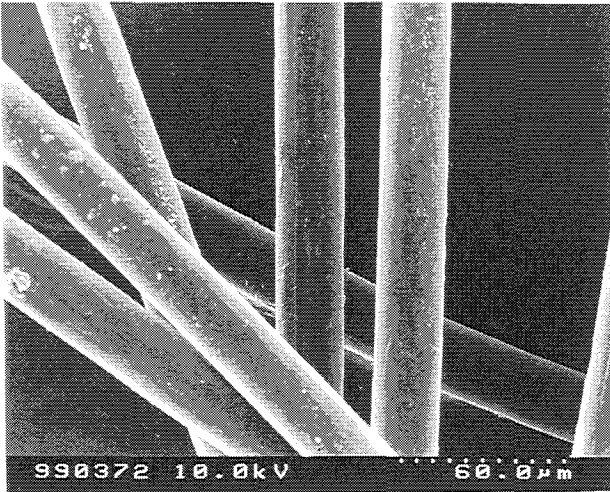


Bild 1 → Vergrößerung 500 : 1

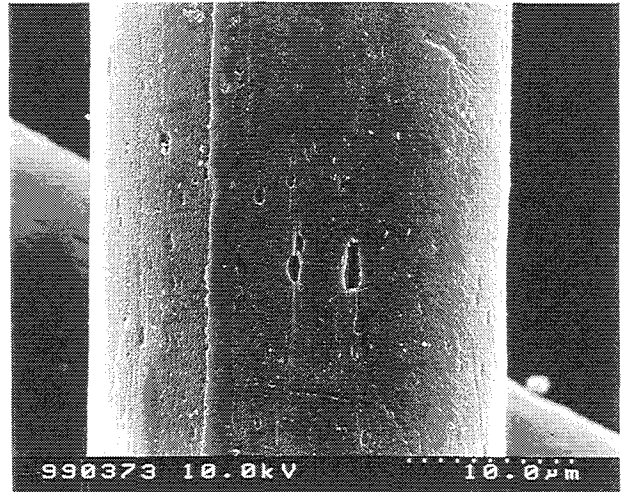


Bild 2 → Vergrößerung 3000 : 1

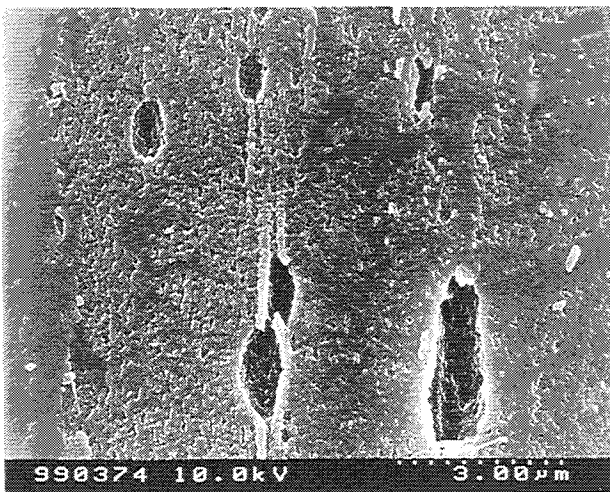


Bild 3 → Vergrößerung 10 000 : 1

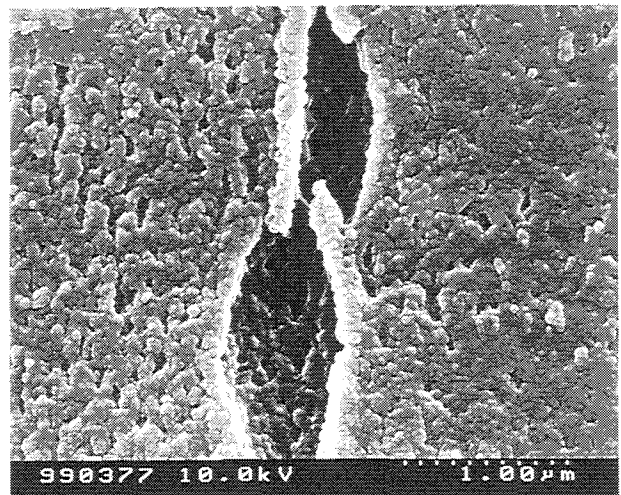


Bild 4 → Vergrößerung 30 000 : 1

Lagerung in Dolomit Scharzfeld,  $[\text{OH}^-] = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$   
Lagerungszeit: 2417 Tage

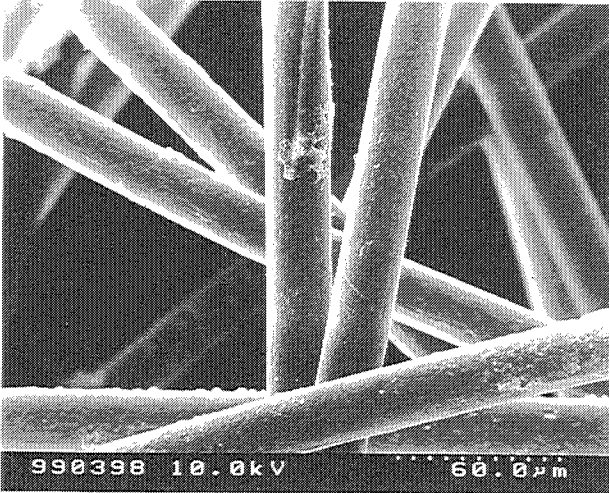


Bild 1 → Vergrößerung 500 : 1

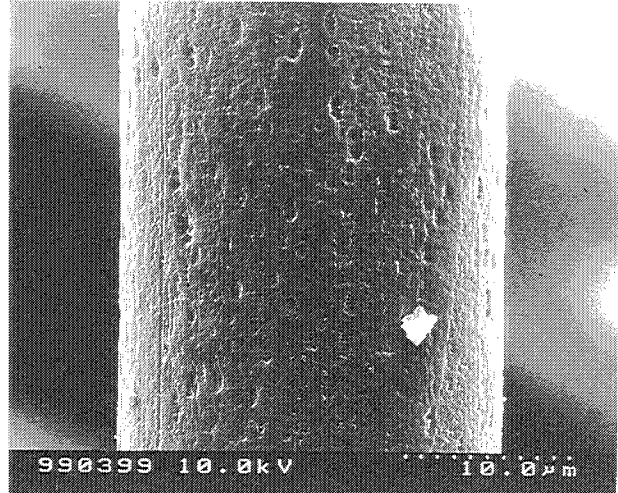


Bild 2 → Vergrößerung 3000 : 1

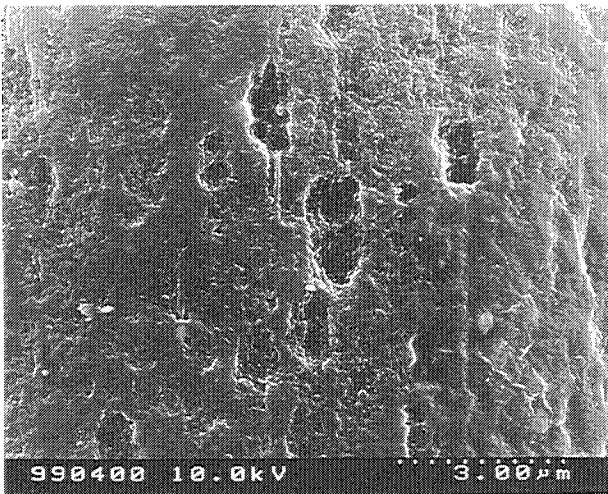


Bild 3 → Vergrößerung 10 000 : 1

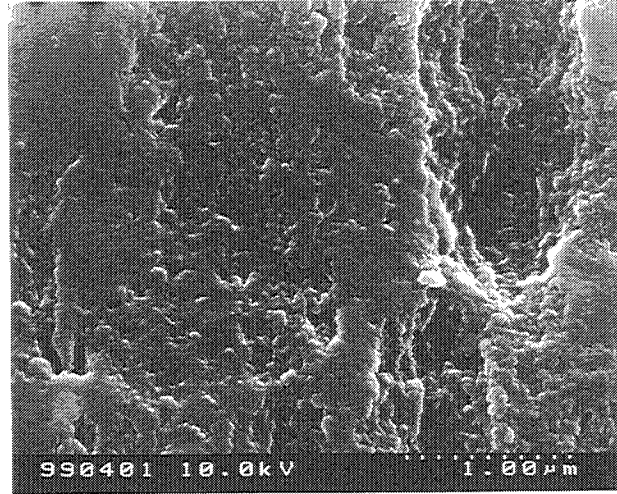


Bild 4 → Vergrößerung 30 000 : 1

REM - Y3 - Blatt 1

Ausgangszustand

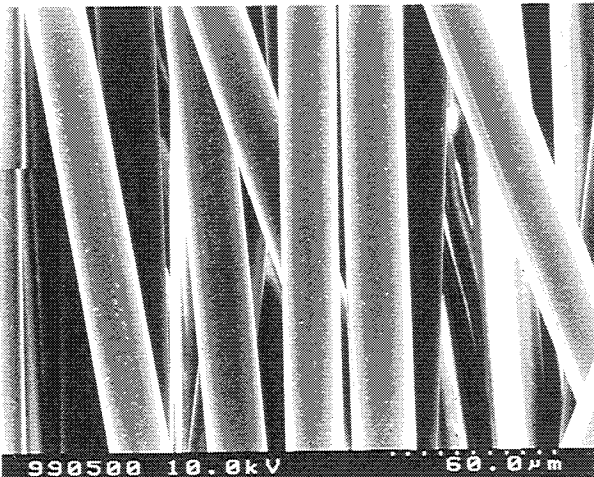


Bild 1 → Vergrößerung 500 : 1

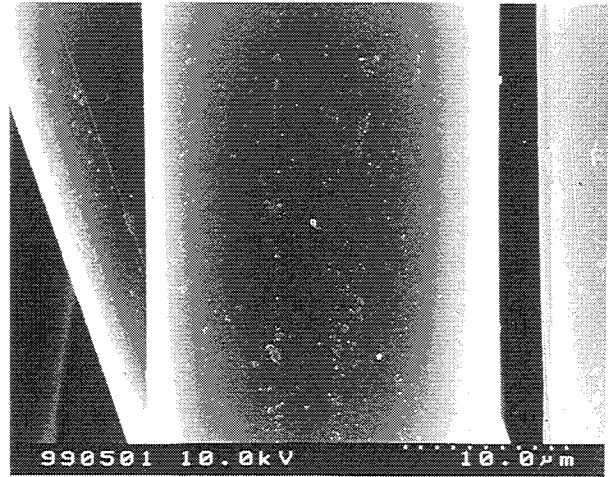


Bild 2 → Vergrößerung 3000 : 1

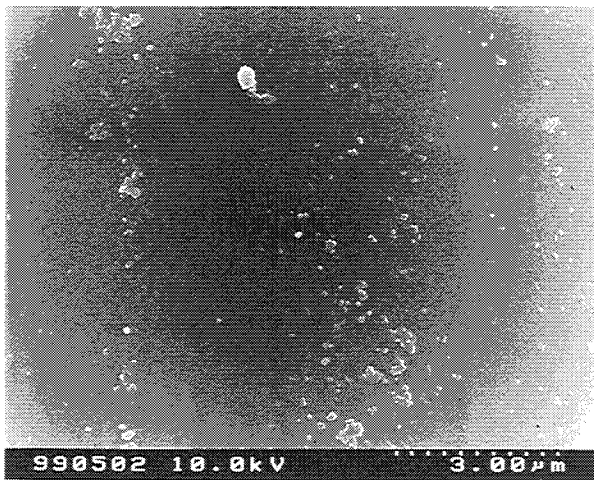


Bild 3 → Vergrößerung 10 000 : 1



Bild 4 → Vergrößerung 30 000 : 1



REM - Y3 - Blatt 2

Lagerung in Gipssuspension,  $[\text{OH}^-] = 8,1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$  /  $60^\circ\text{C}$   
Lagerungszeit: 14 Tage

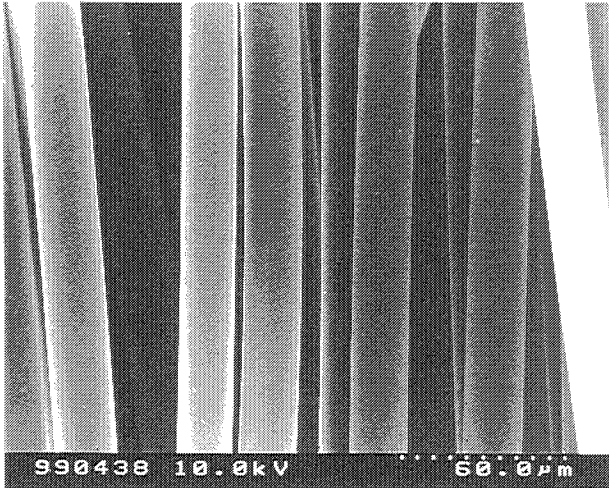


Bild 1 → Vergrößerung 500 : 1

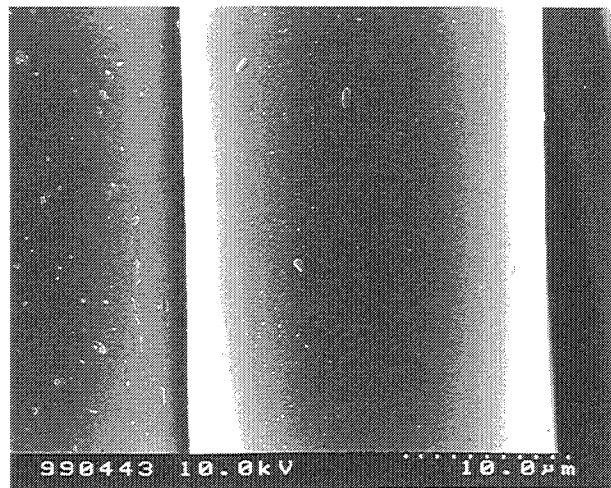


Bild 2 → Vergrößerung 3000 : 1



Bild 3 → Vergrößerung 10 000 : 1

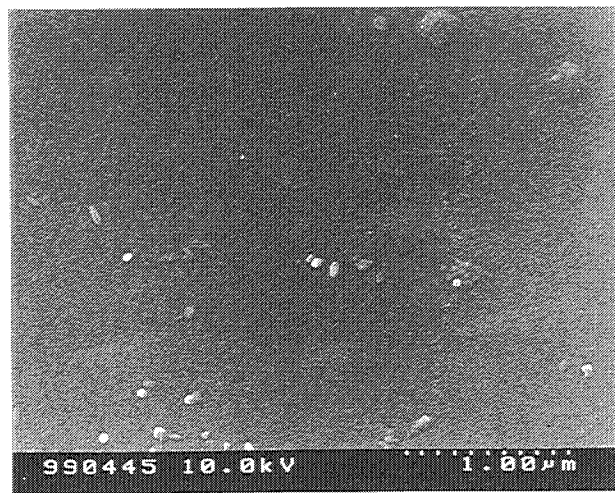


Bild 4 → Vergrößerung 30 000 : 1

REM - Y3 - Blatt 3

Lagerung in Gipssuspension,  $[\text{OH}^-] = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  /  $60^\circ\text{C}$   
Lagerungszeit: 729 Tage

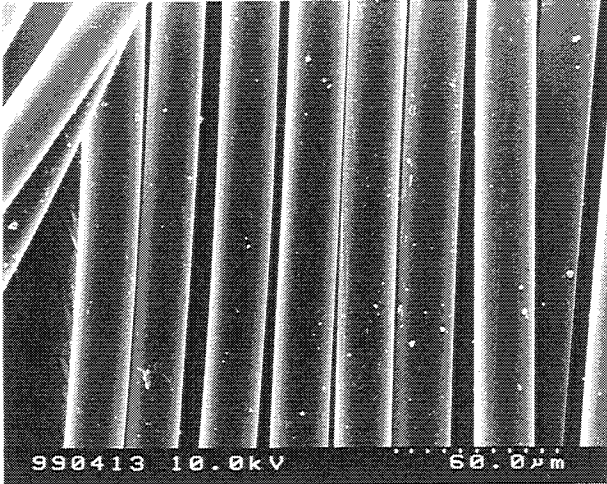


Bild 1 → Vergrößerung 500 : 1

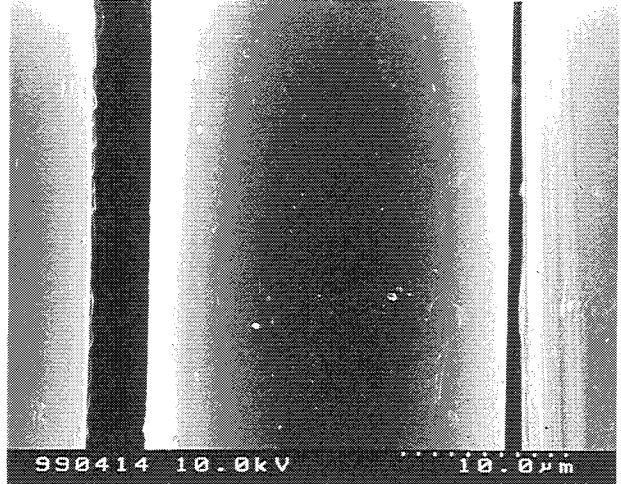


Bild 2 → Vergrößerung 3000 : 1

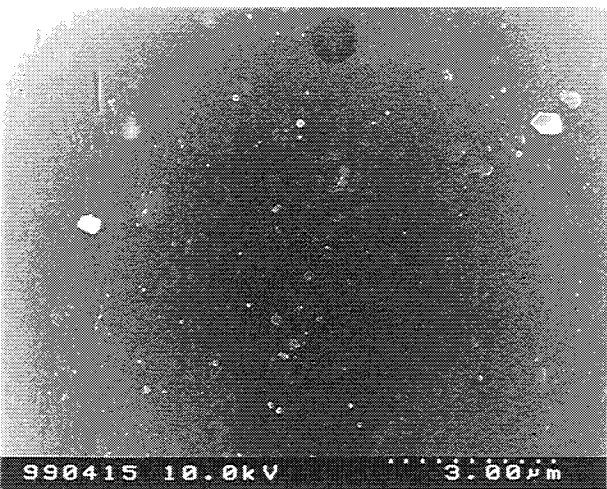


Bild 3 → Vergrößerung 10 000 : 1



Bild 4 → Vergrößerung 30 000 : 1

REM - Y3 - Blatt 4

Lagerung in Gipssuspension,  $[\text{OH}^-] = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  /  $60^\circ\text{C}$   
Lagerungszeit: 731 Tage

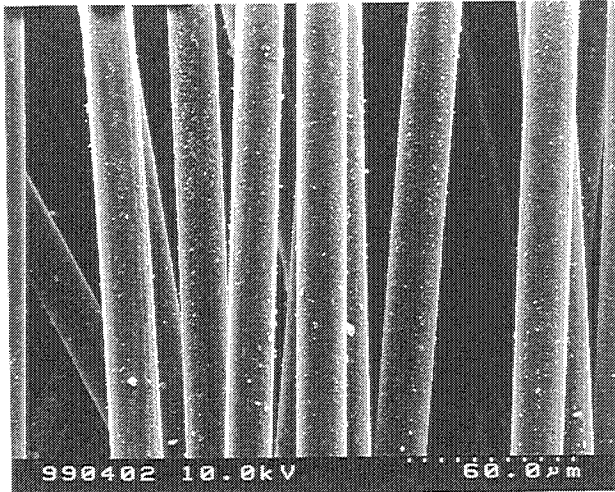


Bild 1 → Vergrößerung 500 : 1

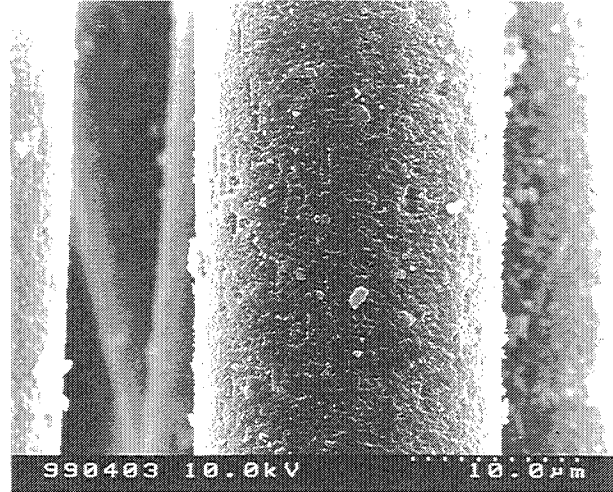


Bild 2 → Vergrößerung 3000 : 1

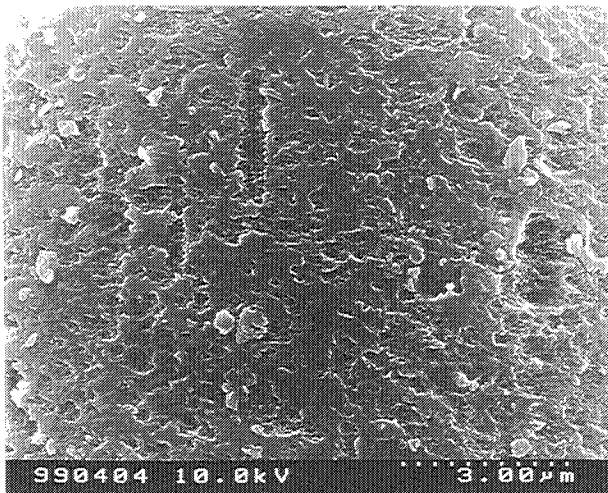


Bild 3 → Vergrößerung 10 000 : 1

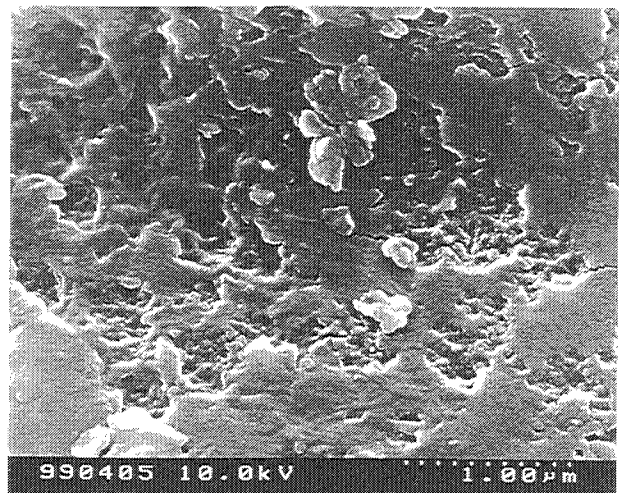


Bild 4 → Vergrößerung 30 000 : 1

REM - Y3 - Blatt 5

Lagerung in Gipssuspension,  $[\text{OH}^-] = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  /  $60^\circ\text{C}$   
Lagerungszeit: 21 Tage

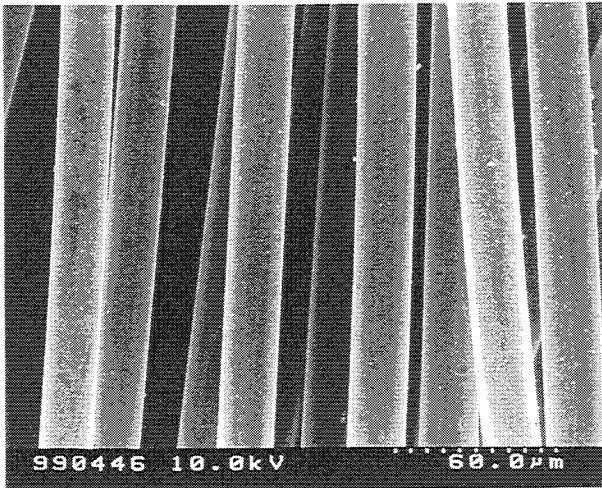


Bild 1 → Vergrößerung 500 : 1

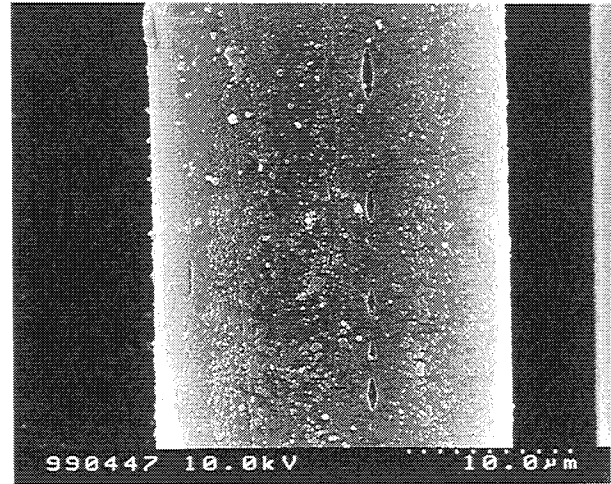


Bild 2 → Vergrößerung 3000 : 1

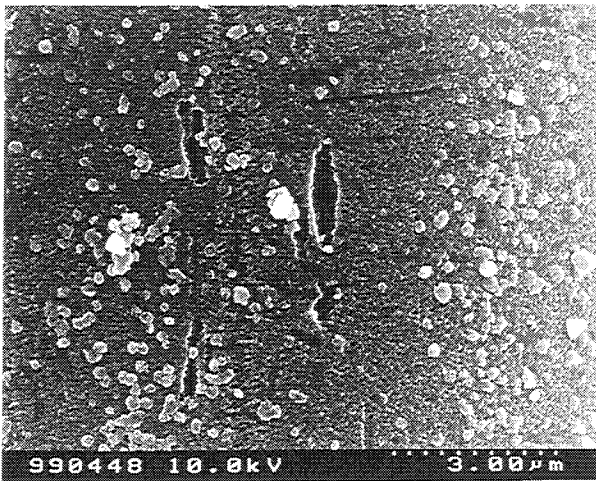


Bild 3 → Vergrößerung 10 000 : 1



Bild 4 → Vergrößerung 30 000 : 1

REM - Y3 - Blatt 6

Lagerung in Gips suspension,  $[\text{OH}^-] = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$   
Lagerungszeit: 60 Tage

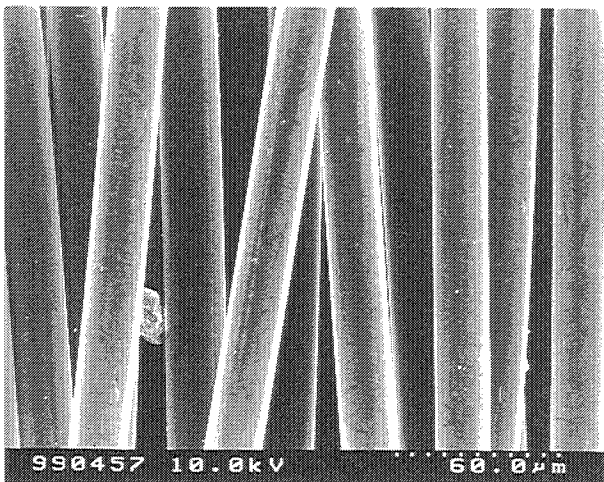


Bild 1 → Vergrößerung 500 : 1

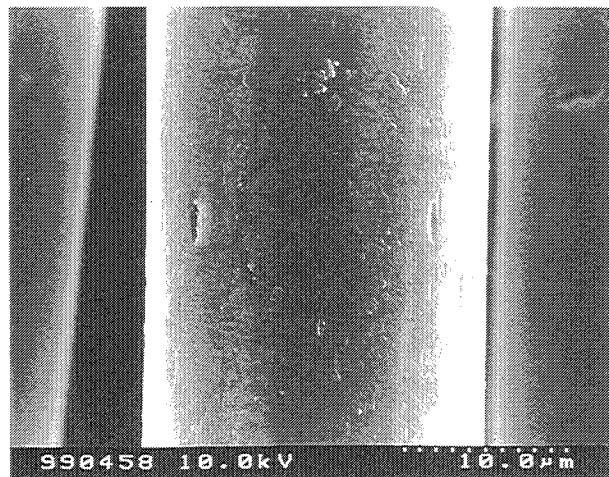


Bild 2 → Vergrößerung 3000 : 1



Bild 3 → Vergrößerung 10 000 : 1

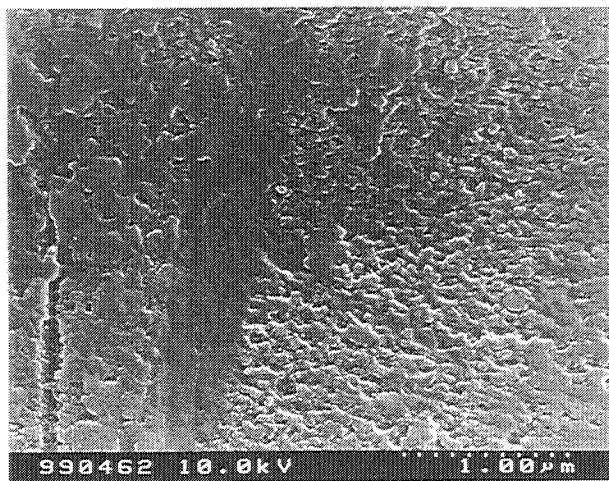


Bild 4 → Vergrößerung 30 000 : 1

Lagerung in Gipssuspension,  $[\text{OH}^-] = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ M} / 60^\circ\text{C}$   
Lagerungszeit: 14 Tage

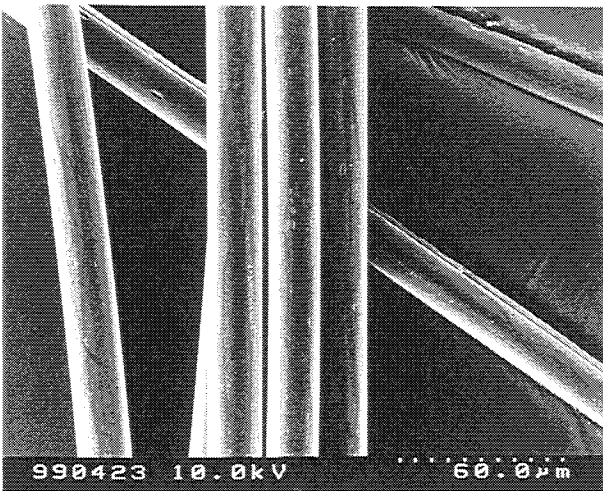


Bild 1 → Vergrößerung 500 : 1

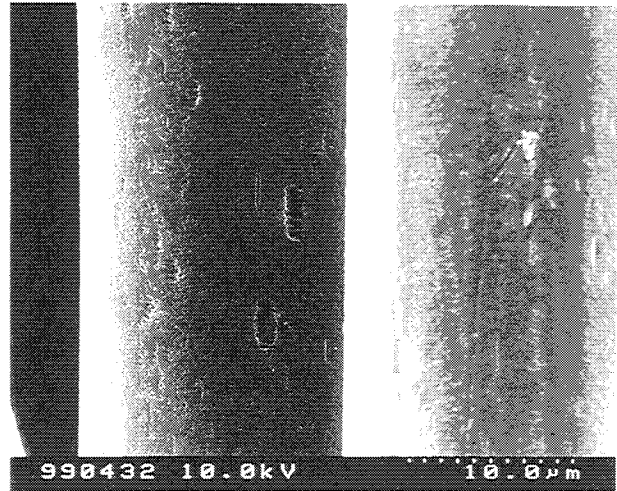


Bild 2 → Vergrößerung 3000 : 1

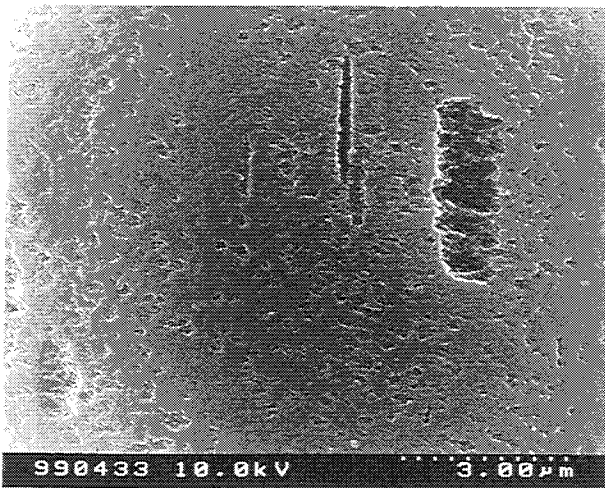


Bild 3 → Vergrößerung 10 000 : 1

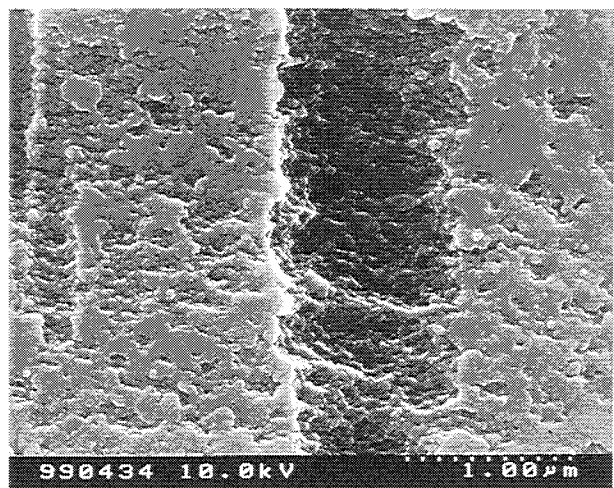


Bild 4 → Vergrößerung 30 000 : 1