Oxidative Degradation und mikrobielle Besiedelung von Polyethylen hoher Dichte in Anwendungen mit biogenen und konventionellen Kraftstoffen

vorgelegt von
M. Sc.
Maren Erdmann
ORCID: 0000-0002-0641-5675

an der Fakultät III – Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktorin der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Claudia Fleck
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Dietmar Auhl
Gutachter: Dr. rer. nat. Martin Böhning

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 28. März 2022

Berlin 2022

Transparent werden die Dinge, wenn sie jede Negativität abstreifen,
wenn sie *geglättet* und *eingeebnet* werden,
wenn sie sich widerstandslos in glatte Ströme des Kapitals,
der Kommunikation und Information einfügen.
Byung-Chul Han, Transparenzgesellschaft, Fröhliche Wissenschaft bei Matthes & Seitz
Berlin, 5. Auflage, 2012.

Zusammenfassung

Polyethylen hoher Dichte (PE-HD) ist ein typischer teilkristalliner Thermoplast, der u. a. für Gefahrgutbehälter eingesetzt wird. Neben weiteren flüssigen Gefahrstoffen werden in diesen Behältern auch Kraftstoffe transportiert und gelagert, darunter biogene, wie Biodiesel, als auch konventionelle, wie Diesel. Umwelteinflusse und Lagerungsbedingungen wirken dabei auf den Gefahrgutbehälter ein. In der vorliegenden Arbeit wurden solche Einflüsse in sechs experimentellen Versuchsreihen anhand möglicher Lebensdauerszenarien eines Gefahrgutbehälters aus PE-HD näher untersucht. Dafür wurden zwei Polyethylene hoher Dichte ausgewählt, hier benannt als PE-HD 1 und PE-HD 2, die als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Gefahrgutbehältern zugelassen sind und sich u. a. in ihrem Kristallinitätsgrad sowie in ihrer Stabilität gegenüber oxidativer Schädigung unterscheiden.

Das Sorptionsverhalten von Biodiesel bzw. Diesel in diesen PE-HD-Typen wurde zunächst gravimetrisch erfasst. Die Charakterisierung der konzentrationsabhängigen Weichmacherwirkung erfolgte mittels Untersuchungen der Relaxationsprozesse mit Dynamisch-mechanischer Analyse, der Schlagzähigkeit im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) sowie durch Untersuchung von Streckspannung und Streckdehnung aus Zugversuchen charakterisiert. Hierbei konnte eine auffällige Besonderheit bei den Zugversuchen, die Ausbildung optischer Transparenz in den plastisch deformierten Bereichen an dem gesättigten PE-HD im Gegensatz zu einer intensiven Weißfärbung an unbehandelten Referenz-Proben, aufgeklärt werden.

Im Fokus der Arbeit stand die bereits vorher in der Literatur postulierte Biodiesel-induzierte Oxidation von PE-HD, eine sogenannte Co-Oxidation. Diese konnte in zwei experimentellen Versuchsreihen nach geeigneter Langzeitlagerung mittels Zugprüfung und Schlagzähigkeitsprüfung praktisch bestätigt und durch negative Vergleichsversuche in konventionellem Dieselkraftstoff eindeutig nachgewiesen werden. Im zeitlichen Rahmen der Versuche von über zwei Jahren konnte das Phänomen nur am schwächer oxidationsstabilisierten PE-HD 2 beobachtet werden. Das besser stabilisierte PE-HD 1 zeigte diese deutliche oxidative Schädigung in diesem Zeitraum nicht.

Diese Unterschiede in der Oxidationsstabilität zeigten sich auch bei der Photo-Oxidation durch definierte UV-Bestrahlung und der anschließenden Materialcharakterisierung sowie beobachteter Änderungen im Sorptionsverhalten gegenüber den beiden Kraftstoffen. Das Ausmaß der photo-oxidativen Schädigung konnte mit Hilfe der FT-IR/ ATR-Spektroskopie anhand deutlicher Anstiege von Hydroxyl- und Carbonyl-Index erfasst werden und zeigte sich in Untersuchungen von Kristallinität und Schmelzverhalten mit Dynamischer Differenzkalorimetrie und Dynamisch-mechanischer Analyse sowie in einem signifikanten Dichteanstieg. Im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch

(Charpy) konnten, basierend auf der Auswertung der Kraft-Durchbiegungs-Diagramme sowie der Bruchenergieanteile und Bruchflächen, aussagekräftige Indikatoren identifiziert werden, die den Fortschritt der photo-oxidativen Schädigung charakterisieren.
In einem weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit wurde als wesentlicher erster Schritt für einen potenziellen mikrobiellen Abbau des Behältermaterials oder des Füllguts die mikrobielle Besiedelung der Behälterwandung adressiert. Hierzu wurden Untersuchungen zur initialen Anhaftung mit zwei Bakterien, *Pseudomonas aeruginosa* und *Bacillus subtilis*, die aus einer realen Dieselkontamination eines Kraftstofftanks stammten, durchgeführt. Die Realisierung der entsprechenden Versuchsreihen an unbehandelten sowie UV-vorgeschädigten PE-HD-Proben erforderten umfangreiche Vorversuche sowie Anpassungen der Versuchsbedingungen zur zuverlässigen vergleichenden Erfassung der bakteriellen Besiedelung. Nachfolgend konnten signifikante Unterschiede zwischen den beiden Bakterien festgestellt sowie der Einfluss einer fortschreitenden oxidativen Vorschädigung der PE-HD-Oberfläche auf die initiale Anhaftung der Mikroorganismen nachgewiesen werden.

Abstract

High-density polyethylene (PE-HD) is a typical semi-crystalline thermoplastic polymer, which is also used for containers for dangerous goods. Amongst others these containers are used for transport and storage of fuels, biogenic – like biodiesel – as well as conventional - like diesel. Environmental influences and storage conditions have an effect on the polymeric container material. In the present work, these influences were investigated in six experimental test series considering possible service life-time scenarios of a storage container made of PE-HD. For this purpose, two high-density polyethylene grades were selected, referred to as PE-HD 1 and PE-HD 2, which are suitable and approved for storage containers. They differ, among other things, in their degree of crystallinity and stability against oxidative damage.

At first the sorption behavior of biodiesel and diesel in these PE-HD grades was determined gravimetrically and the concentration-dependent plasticizing effect was then addressed in terms of relaxation processes by dynamic-mechanical analysis, impact toughness by instrumented Charpy impact test as well as yield stress and yield strain from tensile tests. In the course of this investigation the unusual phenomenon of developing optical transparency in the plastically deformed area of pre-saturated PE-HD specimens in contrast to an intensive whitening of the untreated reference samples was observed and in part elucidated.

The main focus of this work was the biodiesel-induced oxidation of PE-HD – the so-called co-oxidation – postulated recently in the literature. It could be confirmed in practice in two experimental long-term test series on bulk specimens by tensile tests and Charpy impact tests. Furthermore, it was clearly proven by negative experimental evidence in conventional diesel fuel. Within the time period of these experiments, more than two years, this phenomenon was only observed for the less stabilized PE-HD 2, the by far better stabilized PE-HD 1 did not show this kind of distinct oxidative degradation within this period. These differences with respect to oxidative stability also become manifest after photo-oxidation by well-defined artificial UV-irradiation and subsequent material characterization as well as by changes in the sorption behavior of the two fuel types. The extent of the photo-oxidative deterioration could be determined by FT-IR/ ATR spectroscopy in terms of significant increase of hydroxyl- and carbonyl index. It was furthermore discernible in investigations of crystallinity and melting behavior by differential scanning calorimetry, by dynamic-mechanical analysis and as a distinct increase in density. The instrumented Charpy impact test enabled the identification of indicators representing the progressing photo-oxidative damage based on the evaluation of load-deflection curves and the partial fracture energies as well as the analysis of fracture surfaces.

A further key aspect of this work, the microbial colonization, was addressed as essential initial step of a potential microbial degradation of container material or the packaged substances. In this context investigations of the initial attachment of two relevant bacteria, *Bacillus subtilis* and *Pseudomonas aeruginosa*, isolated from a real diesel contamination in a fuel tank, were performed. The implementation of the corresponding series of experiments considering non-treated and pre-damaged specimens by UV irradiation required a number of comprehensive pre-tests and adaption of experimental conditions in order to achieve reliable comparative results. Finally, significant differences between the two bacteria could be revealed and changes induced by a progressing oxidative pre-damage of the PE-HD surfaces on the initial adhesion of the microorganisms were substantiated.

Danksagung

An dieser Stelle bedanke ich mich recht herzlich bei Prof. Dr. Dietmar Auhl für die Übernahme des ersten Gutachters sowie auch bei Prof. Dr. Manfred H. Wagner vom Institut für Polymertechnik und -physik der TU Berlin für die sehr gute Zusammenarbeit und stets konstruktive Betreuung von Seiten der Universität. Darüber hinaus bedanke ich mich bei Dr. Martin Böhning für die Übernahme des zweiten Gutachters.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Ute Niebergall und Dr. Martin Böhning für ihre fachliche und hilfreiche Betreuung, konstruktive Diskussionen der Ergebnisse. Bei Dr. Volker Wachtendorf möchte ich mich für seine fachlichen Hilfestellungen in der künstlichen UV-Bestrahlung bedanken. Besonderer Dank gebührt Dr. Jörg Toepel, der das Themenfeldprojekt „Mikrobiell induzierte Korrosion“ initiierte sowie Dr. Andrea Koerdt für die fortführende Projektleitung und ihre stets hilfreiche mikrobiologische Unterstützung. Ich bedanke mich herzlich bei Sherin Kleinbub für ihre tatkräftige Unterstützung der initialen Besiedelungsversuche basierend auf den koloniebildenden Einheiten, sowie bei Dr. Janin Sameith und Anna Sommer, die mich bei den Anhaftungsversuchen und der fluoreszenzmikroskopischen Auswertung unterstützt haben. Ich danke Dr. Pedro M. Martin-Sanchez für die Bereitstellung der isolierten Bakterien, Dr. Ute Niebergall und Dr. Markus Schilling bei der Durchführung des instrumentierten Kerbschlagbiegeversuchs (Charpy), Dr. Andrea Koerdt für ihre Unterstützung der Lumineszenz-Untersuchungen, Christiane Weimann für die REM-Aufnahmen und Dr. Andreas Kupsch für die Auswertung der Röntgenrefraktions-/ Röntgendiffraktionsmessungen und seiner hilfreichen Unterstützung des Transparenz-Papers.

Mein weiterer Dank gebührt Oliver Schwarze, Fabian Roth, Nicolai Schmidt und Michael Schneider für die Herstellung der PE-HD-Platten und Probenprüfkörper. Außerdem bedanke ich mich bei folgenden Kollegen für die fachliche Einführung und stets hilfreiche Unterstützung in den Untersuchungsmethoden: Thomas Rybak (DDK, OIT), Lothar Buchta und Thomas Linke (optische Mikroskopie), Maximilian Ebisch (FT-IR/ ATR), Edelgard Lorenz und Patrick Klack (Zugprüfung). Mein weiterer Dank gilt den zahlreichen, teils leider bereits ausgeschiedenen, Kollegen aus der BAM und insbesondere denen im Fachbereich 5.3 „Mechanik der Polymerwerkstoffe“ an der BAM, die mich während der Promotionszeit bei meiner Arbeit unterstützt haben.

Zum Schluss bedanke ich mich ganz herzlichst bei Petra Kraxner, die mich stets erfolgreich motiviert und unterstützt hat. Vom ganzen Herzen danke ich meinen Eltern sowie meinen Großeltern. Weiter bedanke ich mich bei meinen langjährigen Freunden: Peter Götze, Dr. Alexander Kurz, Sabine Stachel, Janina Lang, Uta Baumann, Dr. Caspar Schwalbe, Dr. Anna Löwa, Dr. Oded Sobol, Roberto Souza, Andreas Röhsler.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung ..... **I**
Abstract ..... **III**
Danksagung ..... **V**
Inhaltsverzeichnis ..... **VI**
1 Einleitung und Zielsetzung **1**
2 Grundlagen und Stand der Technik **5**
2.1 Polyethylen hoher Dichte **5**
2.2 Oxidation von PE-HD **10**
2.3 Biodiesel und Diesel **17**
2.4 Bakterien und Anhaftung von Bakterien an Oberflächen **21**
3 Experimentelles **26**
3.1 Charakterisierungsmethoden **26**
3.1.1 Absorption 26
3.1.2 Zugversuch 28
3.1.3 Instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) 30
3.1.4 Dynamisch mechanische Analyse (DMA) 33
3.1.5 Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK) und Oxidations-Induktionszeit (OIT) 36
3.1.6 FT-IR/ ATR-Spektroskopie 40
3.1.7 Dichte 42
3.1.8 Optische Mikroskopie 42
3.1.9 Rasterelektronenmikroskopie 43
3.1.10 Fluoreszenzmikroskopie 43
3.1.11 Lumineszenz Emissionsmikroskopie 44
3.2 Materialien **45**
3.2.1 Polyethylen hoher Dichte 45
3.2.2 Probenherstellung 46
3.2.3 Biodieselkraftstoff 47
3.2.4 Dieselkraftstoff 48
3.2.5 Bakterien 48
3.3 Versuchsreihen **49**
3.3.1 Vollständige Immersion in Biodiesel oder Diesel von PE-HD 49
3.3.2 Partielle Immersion in Biodiesel oder Diesel von PE-HD 50
3.3.3 Zyklische Sorption und Desorption in Biodiesel oder Diesel von PE-HD 52
3.3.4 Photo-Oxidation an PE-HD 53
3.3.5 Vollständige Immersion in Biodiesel oder Diesel von photo-oxidiertem PE-HD 55

3.3.6 Initiale Anhaftung von Bakterien an photo-oxidierten Oberflächen von PE-HD 56
4 Ergebnisse und Diskussion.....59
4.1 Vollständige Immersion in Biodiesel oder Diesel von PE-HD 59
4.1.1 Sorptionskinetik.....59
4.1.2 Relaxationsprozesse in der dynamisch mechanischen Analyse (DMA).....63
4.1.3 Zugversuch.....66
4.1.4 Instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) und Bruchflächenanalyse 75
4.1.6 Teilzusammenfassung I.....78
4.2 Partielle Immersion in Biodiesel oder Diesel von PE-HD.....81
4.2.1 Zugversuch.....81
4.2.2 FT-IR/ ATR-Spektroskopie an Biodiesel und Diesel.....88
4.2.3 FT-IR/ ATR-Spektroskopie an PE-HD 2.....89
4.2.4 Teilzusammenfassung II.....91
4.3 Zyklische Sorption und Desorption in Biodiesel oder Diesel von PE-HD 95
4.3.1 Instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) und Bruchflächenanalyse 95
4.3.2 Teilzusammenfassung III.....102
4.4 Photo-oxidative Degradation an PE-HD 105
4.4.1 FT-IR/ ATR-Spektroskopie 105
4.4.2 Oxidations-Induktionszeit (OIT) 110
4.4.3 Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK) 111
4.4.4 Dynamisch mechanische Analyse (DMA).....114
4.4.5 Dichte.....116
4.4.6 Instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) und Bruchflächenanalyse 117
4.4.7 Teilzusammenfassung IV 122
4.5 Vollständige Immersion in Biodiesel oder Diesel von photo-oxidiertem PE-HD 125
4.5.1 Sorptionskinetik.....125
4.5.2 Instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) und Bruchflächenanalyse 129
4.5.3 Teilzusammenfassung V 135
4.6 Anhaftung von Bakterien an photo-oxidierten Oberflächen von PE-HD 138
4.6.1 Fluoreszenzmikroskopie.....138
4.6.2 Koloniebildende Einheiten 142
4.6.3 Teilzusammenfassung VI 146
5 Zusammenfassung.....148
Literaturverzeichnis.....154
Publikationen und Auszeichnungen.....170
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis.....171
Anhang 175

A.1 Abbildungen 175
A.2 Tabellen 184

1 Einleitung und Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit soll die oxidative und mikrobielle Degradation an zwei Polyethylenen hoher Dichte (Abk. PE-HD) in biogenen (Biodiesel, BD) und konventionellen (Diesel, D) Kraftstoffanwendungen bewertet werden. Teilkristallines Polyethylen hoher Dichte ist aufgrund seiner kostengünstigen Herstellung und exzellenten Verarbeitungseigenschaften, seiner hohen chemischen Beständigkeit gegenüber ultravioletter Strahlung (UV) und Chemikalien sowie seinen mechanischen Eigenschaften eines der wichtigsten Polyolefine für Gefahrgutbehälter (Thompson *et al.*, 2013, Weltschev *et al.*, 2013, Böhning *et al.*, 2014a, Böhning *et al.*, 2016, Richaud *et al.*, 2015, Geburtig *et al.*, 2018).

Der Bedarf an umweltfreundlichen, alternativen Kraftstoffen und die zunehmende gesellschaftliche Forderung, herkömmliche Kraftstoffe auf Erdölbasis, wie etwa Diesel, zu ersetzen nimmt stetig zu (Knothe, 2010b). Infolgedessen wurde in den letzten Jahrzehnten intensiv an einer Vielfalt an pflanzlichen und tierischen Ausgangstoffen für die Umesterung zu Biodiesel geforscht und der Produktionsprozess optimiert (Demirbas, 2009, Knothe, 2010c, Shahid und Jamal, 2011).

Obwohl konventioneller Diesel als Kraftstoff häufig direkt durch Biodiesel ersetzt wird, unterscheiden sich beide deutlich hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, Polarität und auch Viskosität (Kiss, 2014). Beide Kraftstoffe werden von den amorphen Bereichen im Polyethylen hoher Dichte aufgenommen (Richaud *et al.*, 2012, Böhning *et al.*, 2014a, Böhning *et al.*, 2016). Dabei sind maximale Kraftstoffaufnahme und Diffusionsgeschwindigkeit für Diesel gegenüber Biodiesel stets höher. Eine direkte Folge der Kraftstoffaufnahme ist die erhöhte molekulare Beweglichkeit in den amorphen Bereichen des Polyethylens, wodurch die Relaxationsprozesse im Polyethylen beeinflusst werden und z. B. die Charpy-Kerbschlagzähigkeit deutlich zunimmt (Böhning *et al.*, 2014a, Böhning *et al.*, 2014b). Im statischen Zugversuch äußert sich die Kraftstoff-induzierte Weichmachung an PE-HD in reduzierten Werten des E-Moduls und der Streckspannung sowie in erhöhten Werten der Streckdehnung (Thompson *et al.*, 2013, Böhning *et al.*, 2016, Saad *et al.*, 2019).

Eine Besonderheit von Biodiesel gegenüber Diesel ist jedoch, infolge seiner chemischen Zusammensetzung aus ungesättigten Fettsäuremethylestern, die starke Neigung zur Oxidation (Du Plessis *et al.*, 1985, Knothe, 2007, Jain und Sharma 2010, Pullen und Saeed, 2012, Christensen und McCormick, 2014, Saluja *et al.*, 2016). Durch Richaud ***et al.*** wurde die sogenannte Biodiesel-induzierte Co-Oxidation von PE-HD postuliert und anhand von Chemi¬lumineszenzuntersuchungen gezeigt (Richaud *et al.*, 2013, Richaud *et al.*, 2015). Daher wäre es denkbar, dass bei Behältern aus Polyethylen hoher Dichte, in denen Biodiesel gelagert wird, eine Materialschädigung durch den oxidierenden Biodiesel auftreten kann.

Als besonders kritisch ist auch die Langzeitlagerung von Gefahrgutbehältern im Freien anzusehen (Geburtig *et al.*, 2018). Die Kombination von kurzwelliger Sonnenstrahlung im Wellen-

längenbereich der UV-Strahlung und die Anwesenheit von Luftsauerstoff führt zur Photo-Oxidation des Polyethylens. Damit Werkstoffe aus PE-HD eine ausreichende Beständigkeit gegenüber oxidativer Degradation aufweisen, werden Stabilisatoren zugesetzt. Trotz der im Polymerwerkstoff vorhandenen Stabilisatoren kann die Degradation jedoch nicht vollständig verhindert werden. Die vorzugsweise oberflächennahe Schädigung, bedingt durch die diffusionsbegrenzte Oxidation (engl. Diffusion Limited Oxidation, Abk. DLO), führt zu Kettenspaltung und/oder Kettenvernetzung (Rabek, 1996c). Dadurch ändert sich auch die Zusammensetzung des Polymers auf molekularer, makromolekularer und morphologischer Ebene. Die oberflächennahe oxidative Degradation am PE-HD kann wiederum maßgeblich die mechanischen Eigenschaften des gesamten Probekörpers beeinflussen. Dies zeigt sich häufig etwa in einer abrupten Abnahme der Bruchdehnung im Zugversuch (Fayolle *et al.*, 2007, Audouin *et al.*, 1994).

Obwohl die Photo-Oxidation an Polyolefinen seit über 50 Jahren untersucht wird (Allen, 1986, Gijsman *et al.*, 1999, Gulime *et al.*, 2003, Gardette *et al.*, 2013), ist die Kraftstoffaufnahme an zuvor UV-geschädigten PE-HD-Oberflächen und die dadurch möglichen mechanischen Eigenschaftsänderungen des Bulkmaterials bisher nicht genau erforscht worden. Dieses Szenario wird insbesondere dann relevant, wenn ein Gefahrgutbehälter etwa unbeabsichtigt über eine längere Zeit im Freien gelagert und anschließend mit Kraftstoff gefüllt wird.

Ein weiteres allgemein bekanntes und auch schwerwiegendes Problem bei der Lagerung von fossilen und biogenen Kraftstoffen sind mikrobielle Kontaminationen in kraftstofffführenden Systemen, wie etwa in Großtanklagern, in Tankbehältern von Flugzeugen oder Kraftwagen (Gaylarde *et al.*, 1999, Passman, 2013, Martin-Sanchez *et al.*, 2016). Die Mikroorganismen können zur Materialschädigung am technischen System beitragen oder den dort vorhandenen Kraftstoff degradieren (Martin-Sanchez *et al.*, 2018). Der Prozess der Degradation durch Mikroorganismen, sowohl an Kraftstoffen als auch der Angriff auf Komponenten von technischen Systemen, wird mikrobiell beeinflusste Korrosion genannt (engl. Microbiologically Influenced Corrosion, Abk. MIC). Die gebildeten Biofilme sind eine komplexe Gemeinschaft unterschiedlichster Mikroorganismen, z. B. Pilze, Bakterien und Archaea, wobei häufige Vertreter im Kraftstoff *Bacillus subtilis* oder auch *Pseudomonas aeruginosa* sind (Gaylarde *et al.*, 1999, Martin-Sanchez *et al.*, 2016). Eine der wichtigsten Voraussetzung für das Wachstum dieser Mikroorganismen ist das Vorhandensein von Wasser, welches in Lagertanks durch die Kondensation der Luftfeuchte in das System eingebracht werden kann (Gaylarde *et al.*, 1999). Herstellungsbedingt hat Biodiesel von vornherein einen höheren Wassergehalt als Diesel. Der Ausbildung von Biofilmen geht grundsätzlich die initiale Besiedelung voraus, auch initiale Anhaftung genannt. Der genaue Mechanismus der Besiedlung und viele Teilaspekte der mikrobiellen Degradation von Kraftstoffen oder Polymeren sind noch unbekannt. Untersuchungen zur initialen Besiedelung sind aus diesem Grund von zentraler Bedeutung, da die Anheftung der erste

Schritt der Biofilmbildung und demnach auch der erste Schritt zum Auftreten von Mikroorganismen im Kraftstoff, der sogenannten Diesel-Pest, ist.

Ziel dieser Arbeit ist es, mögliche Lebensdauerszenarien eines Gefahrgutbehälters aus PE-HD aufzuzeigen und in experimentellen Versuchen abzubilden. Zwei Polyethylene hoher Dichte wurden dafür ausgewählt, hier benannt als PE-HD 1 und PE-HD 2. Beide sind als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Gefahrgutbehälter zugelassen, unterscheiden sich jedoch u. a. in ihrem Kristallinitätsgrad sowie hinsichtlich ihrer Stabilität bzw. Stabilisierung gegenüber oxidativer Schädigung. Folgende sechs mögliche auftretende Lebensdauerszenarien eines Gefahrgutbehälters aus Polyethylen hoher Dichte werden als Grundlage dieser Arbeit angenommen und mittels idealisierter, vereinfachter Laborversuche untersucht.

(i) Zunächst wird die kurzfristige Lagerung eines vollständig mit Biodiesel (BD) oder Diesel (D) gefüllten Gefahrgutbehälters aus PE-HD betrachtet. Dafür werden Probekörper aus PE-HD vollständig mit Biodiesel bzw. Diesel gesättigt. Hier wird untersucht, ob sich Unterschiede in Polymermorphologie und Kristallinitätsgrad von PE-HD 1 und PE-HD 2 auf die Kraftstoffaufnahme von Biodiesel bzw. Diesel auswirken. Weiter wird aufgeklärt, wie die Kraftstoffsorption (BD und D) die Relaxationsprozesse im Polyethylen, sowie dessen mechanische Eigenschaften im Zugversuch und im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch nach Charpy beeinflusst.

(ii) Das erste potenziell auftretende Langzeitlagerungsszenario ist ein nur halb mit Biodiesel oder Diesel gefüllter Gefahrgutbehälter aus PE-HD. Um diesen Zustand nachzustellen, werden Zugprüfkörper partiell bedeckt von Biodiesel bzw. Diesel gelagert – die sogenannte partielle Immersion. Hierdurch wird der gleichzeitige Zutritt von Biodiesel und Luftsauerstoff an der Polyethylenoberfläche realisiert. So kann die postulierte Biodiesel-induzierte Oxidation an Zugprüfkörpern aus Polyethylen hoher Dichte (Co-Oxidation) in einem praxisnahen Beanspruchungsszenario bestätigt werden. Der Fortschritt der Biodiesel-induzierten Oxidation an PE-HD wird über die Auswertung der Bruchdehnungen quantitativ verfolgt und mittels optischer Mikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Die für eine Oxidation charakteristische Bildung sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen wird sowohl im gelagerten Biodiesel bzw. Diesel sowie an den Zugprüfkörpern anhand der Carbonyl-Banden mittels FT-IR/ ATR-Spektroskopie identifiziert und quantifiziert.

(iii) Das zweite Langzeitlagerungsszenario soll ein mögliches wiederholendes Befüllen und Entleeren eines Gefahrgutbehälters mit Biodiesel oder Diesel adressieren. Für die nachträgliche Untersuchung mittels instrumentiertem Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) werden dafür gekerbte Probekörper mit Biodiesel bzw. Diesel in mehreren Zyklen gesättigt und anschließend wieder desorbiert werden. Somit kann gleichermaßen die postulierte Biodiesel-induzierte Co-Oxidation an gekerbten Probekörpern aus PE-HD belegt werden. Hierzu werden

die Bruchenergien aus den Kraft-Durchbiegungs-Diagrammen und die Bruchflächen detailliert untersucht.

(iv) Die Schädigung durch UV-Strahlung stellt ein weiteres realistisches Langzeitlagerungsszenario eines Gefahrgutbehälters aus Polyethylen hoher Dichte dar. Hier liegt die Annahme zugrunde, dass dieser zunächst über eine lange Zeit leer im Freien steht. Für die Umsetzung im Labor werden Probekörper einer künstlichen UV-Bestrahlung unterzogen, wobei auch Unterschiede der beiden PE-HD-Materialien hinsichtlich der photo-oxidativen Stabilität zutage treten. Die fortschreitende Oxidation wird dabei wieder mittels FT-IR/ ATR-Spektroskopie verfolgt. Die mechanische Bewertung der photo-oxidativen Schädigung von PE-HD erfolgt hier erneut im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch (Charpy).

(v) Im Folgeszenario zur oben beschriebenen reinen UV-Schädigung wird ein leerer Gefahrgutbehälter aus Polyethylen hoher Dichte betrachtet, der zuerst im Freien gelagert und anschließend mit Biodiesel oder Diesel gefüllt wird. Im Labor werden hierfür Probekörper zuerst einer künstlichen UV-Bestrahlung unterzogen und anschließend mit Biodiesel bzw. Diesel gesättigt. Untersucht wird dann, wie sich die Aufnahme von Biodiesel und Diesel an zuvor photo-oxidiertem PE-HD ändert und wie diese Kraftstoffaufnahme des UV-exponierten PE-HD-Materials die mechanischen Eigenschaften im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) beeinflusst.

(vi) Das letzte Szenario repräsentiert einen Gefahrgutbehälter aus PE-HD, der über einen langen Zeitraum im Freien steht, d.h. auf den UV-Strahlung einwirkt (photo-oxidative Vorschädigung), und der von Mikroorganismen besiedelt wird. Hierfür werden zwei relevante Bakterien ausgewählt – Kandidaten sind *B. subtilis* und *P. aeruginosa*, die zuvor aus einer realen Dieselkontamination eines Kraftstofftanks isoliert wurden (Martin-Sanchez *et al.*, 2016). Zunächst wird untersucht, ob *B. subtilis* und *P. aeruginosa* eine Präferenz für die Oberfläche eines der untersuchten PE-HD-Typen aufweisen. Weiterhin ist zu klären, inwieweit sich das Anhaftungsverhalten der beiden unterschiedlichen Mikroorganismen auf UV-bestrahlten PE-HD-Oberflächen verändert. Die Beurteilung der initialen Anhaftung/ Besiedelung erfolgt dabei über Immersion in einer definierten Kulturlösung mit anschließender Zählung der anhaftenden Zellen/ Mikroorganismen unter dem Fluoreszenzmikroskop, d.h. nach Anfärbung der anhaftenden Bakterien an der Probenoberfläche mit einem fluoreszierenden Farbstoff. Alternativ kann die Auszählung auch über die Methode der koloniebildenden Einheiten (engl. Colony Forming Units, Abk. CFU) erfolgen. Dies umfasst das Ablösen der anhaftenden Bakterien von der Probenoberfläche, das Überführen auf ein Nährmedium und die nachfolgende Auszählung der noch lebensfähigen und wachsenden Kolonien, wobei eine Kolonie einer zuvor eigenständig und alleinstehenden Zelle entspricht.

2 Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Polyethylen hoher Dichte

Kunststoffe sind chemisch organische Materialen, die aus fossilen Rohstoffen oder aus biobasierten und recycelten Ausgangsstoffen hergestellt werden. Dabei dominiert in Europa die Kunststoffherstellung aus fossilen Rohstoffen, wie aus Gas oder Öl. Im Jahr 2016 wurde jedoch nur 4 % bis 6 % der fossilen Rohstoffe für die Kunststoffproduktion verwendet. (PlasticsEurope Deutschland e.V., 2017). Die größten Verbrauchsanteile entfallen mit 45 % auf dem Transportsektor und mit 42 % auf Stromerzeugung und zum Heizen (PlasticsEurope Deutschland e.V., 2017).

Polyethylen ist einer der häufigsten verwendeten Thermoplaste. Allein in Europa wurden im Jahr 2016 rund 8,5 Millionen Tonnen an Polyethylen niedriger Dichte (engl. Polyethylene Low Density, Abk. PE-LD) und ca. 6 Millionen Tonnen an Polyethylen hoher Dichte (engl. Polyethylene High Density, Abk. PE-HD) produziert (PlasticsEurope Deutschland e.V., 2017). Verpackungsmaterialien (40 %) sind dabei das Hauptanwendungsgebiet von Polyethylen (PlasticsEurope Deutschland e.V., 2017). Es wird aber auch als Bau- und Konstruktionsmaterial, im Automobilbereich, in der Landwirtschaft oder auch als Gefahrgutbehältermaterial eingesetzt (PlasticsEurope Deutschland e.V., 2017).

Bereits in den 30er-Jahren des 20. Jahrhunderts wurde das weit-verzweigte Polyethylen niedriger Dichte mit einem Kristallinitätsgrad von ca. 50 % im Hochdruckverfahren (> 1000 bar) hergestellt (Knuuttila *et al*., 2004, Gedde and Mattozzi, 2004, Dobbin, 2017). In den 50er-Jahren, mit der Entwicklung von metallorganischen Katalysatoren von Karl Ziegler und Guilio Natta, war es möglich PE-HD bei wesentlich niedrigerem Druck zu produzieren. Dadurch konnten deutlich höhere Kristallinitätsgrade von PE-HD bis zu 75 % erreicht werden (Gedde and Mattozzi, 2004). Die kontinuierliche Entwicklung neuer Katalysatoren und Innovationen in der Prozessführung ermöglichen es, die morphologischen Eigenschaften von Polyethylen auch an anspruchsvolle und spezifische Anwendungen anzupassen. Bei der radikalischen Polymerisation können der Polymertyp, die Menge und die Verteilung von Comonomere(n) und Verzweigungen sowie das mittlere Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung gezielt eingestellt werden (Knuuttila *et al*., 2004).

Polyethylen wird durch Kettenpolymerisation des Monomers Ethylen $H_2C{=}CH_2$ unter Zugabe eines Katalysators, wie etwa Titantetrachlorid ($TiCl_4$) hergestellt (Peacock, 2000a, Peacock, 2000b). **Abbildung 2.1.1** zeigt den Reaktionsmechanismus von Ethylen mit einem Initiator/ Katalysator (hier durch das Radikal R* vereinfacht dargestellt). Das Radikal initiiert die Kettenbildung unter Aufspaltung der Doppelbindung des Ethylenmonomers (Kettenstart). Dabei entsteht am ein Ethylenmonomer ein neues Radikalzentrum.

Das Ethylenmonomer wirkt nun selbst wie ein Radikal und kann die Doppelbindung eines weiteren Ethylenmonomers aufbrechen und sich anlagern (Wachstumsreaktion). Die Polyethylen-Kette -[CH_2-CH_2]$_n$- wird durch diese wiederholende Addition von Ethylen erzeugt (Peacock, 2000b). Die Kettenpolymerisation kann abbrechen, wenn sich etwa zwei Radikale beispielsweise an zwei Kettenenden kombinieren. Nach der Kettenpolymerisation von PE-HD -[CH_2-CH_2]$_n$- liegt n zwischen ~ 1000 und ~ 10 000 (Kissin, 2017). Da Polyethylen aus dem Monomer Ethylen hergestellt wird, besitzt es keine Taktizität, jedoch können der Kristallinitätsgrad, der Verzweigungsgrad und die Dichte variieren (Knuuttila *et al*., 2004).

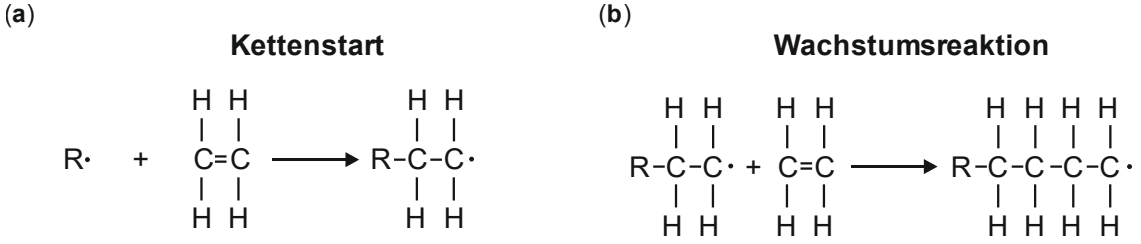


Abbildung 2.1.1: Polymerisation von Polyethylen hoher Dichte nach (Peacock, 2000b).

PE-HD-Granulate weisen eine breite Molmassenverteilung mit variierender Hauptkettenlänge und Verzweigungsgraden auf. Die physikalischen Eigenschaften von PE-HD werden durch die Molekulargewichtsverteilung, die Anzahl oder auch Länge der Verzweigungen bestimmt. Die Viskosität von Polyethylen hoher Dichte ist ein entscheidender Kennwert für die Wahl des Verarbeitungsverfahrens. So eignen sich zum Beispiel niedrige Schmelzviskositäten für das Extrusionsblasformen oder auch das Spritzgießen, wohingegen bei eher hohen PE-HD-Viskositäten das Thermoformen angewendet wird.

Der strukturelle Aufbau eines teilkristallinen PE-HD von der orthorhombischen Einheitszelle bis zum Formteil ist in **Abbildung 2.1.2** dargestellt. Die regelmäßige chemische Struktur von Polyethylen hoher Dichte ermöglicht die Bildung einer orthorhombischen Einheitszelle und wurde bereits 1939 von Bunn bestimmt (Bunn, 1939). Sobald sich zwei Einheitszellen verbinden, entsteht eine drei-dimensionale Kristallitstruktur (Peacock, 2000a, Peacock, 2000c). Diese kristalline Anordnung wird als Lamelle bezeichnet und wurde 1957 von Keller (Keller, 1957), Fischer (Fischer, 1957) und Till (Till Jr., 1957) unabhängig voneinander entdeckt. Die Lamellendicke liegt zwischen 50 Å bis 200 Å, wobei die lateralen Beiträge wesentlich größer sind und bis zu mehreren Millimetern betragen können (Peacock, 2000c). Die Lamellen, die durch den Mechanismus der Kettenfaltung gebildet werden, sind nahezu parallel zueinander angeordnet. Zwischen diesen lamellaren Strukturen befinden sich amorphe Bereiche (nicht geordnet, vom griechischen *a*-„ohne“ und *morphe*-„Form“). Diese amorphen Zwischenbereiche fungieren als Verbindungsmoleküle zwischen den kristallinen Bereichen. Sie können jedoch Kettenenden, Fehlordnungen oder sonstige niedrig-molekulare Komponenten und Verunreinigungen enthalten.

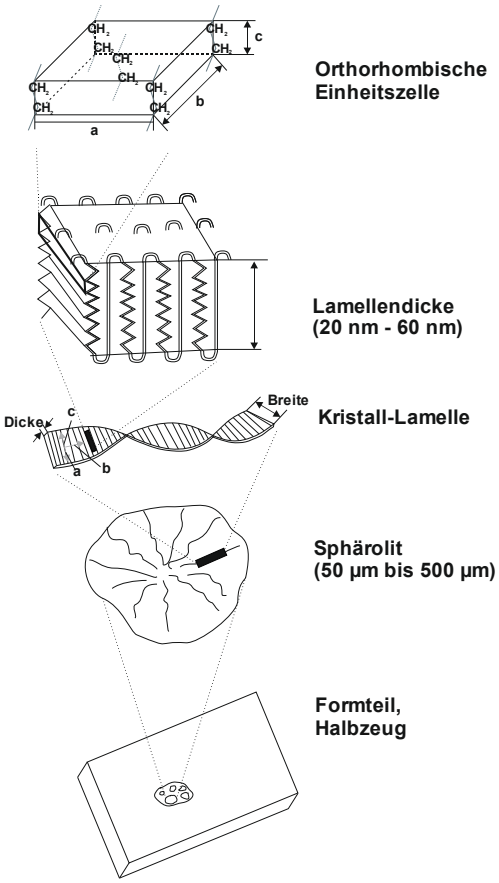


Abbildung 2.1.2: Struktureller Aufbau von Polyethylen hoher Dichte nach (Peacock, 2000a, Franck, 1988, Peacock, 2000c).

Die Lamellen wachsen radial aus einem Nukleus (Keim) und ordnen sich zu einer kugelförmigen Sphärolith-Überstruktur an, die einem Durchmesser von bis zu einigen Millimetern haben kann. Zu Beginn der Kristallisation aus der Polymerschmelze heraus haben die Sphärolithe eine sphärische Form, bis sie sich einander berühren und Polyeder ausbilden (Sperling, 2005a). Das Formteil bzw. das Halbzeug besteht aus einer Vielzahl von Sphärolithen. Trotz der linearen Struktur der (Ethylen-)Makromoleküle kristallisiert PE-HD nicht hundertprozentig, da sich die Kristallite gegenseitig kinetisch behindern und somit amorphe Bereiche ausbilden. Dieser amorphe Bereich kann willkürlich gewunden und verwickelt sein (Wunderlich, 2005) und liegt neben den kristallinen Bereichen vor. Teilkristalline Polymere, wie PE-HD, sind daher metastabil und befinden sich nicht im Gleichgewichtszustand (Wunderlich, 2005).
Die einzelnen kristallinen Lamellen werden dabei im Wesentlichen durch Tie-Moleküle und Verschlaufungen miteinander verbunden, wie in **Abbildung 2.1.3** exemplarisch dargestellt. Ohne solche kovalenten Tie-Moleküle und Verschlaufungen würden die Kristallite nur über schwache van der Waals oder Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden (Seguela, 2005). Das Vorhandensein von Tie-Molekülen und Verschlaufungen ist dabei entscheidend für die mechanischen Eigenschaften von teilkristallinen Polymeren (Fayolle *et al*.,

2008). Bei externer aufgebrachter mechanischer Belastung agieren diese als Vernetzungspunkte. Sie sind essenziell für die plastische Verformbarkeit von teilkristallinen Polymeren, da diese Vernetzungspunkte die Neuorientierung und Reorganisation der kristallinen Domänen bei mechanischer Beanspruchung unterstützen (Audouin *et al.*, 1994). Andere amorphe Kettensegmente, die nicht zur mechanischen Festigkeit beitragen, sind beispielsweise leere Schlaufen und Kettenenden.

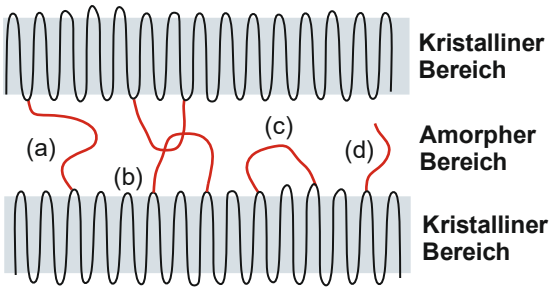


Abbildung 2.1.3: Schematische Darstellung der amorphen Kettensegmente, wie Tie-Molekül (a), Verschlaufung (b), leere Schlaufe (c) und Kettenende (d) zwischen den lamellaren Strukturen nach (Seguela, 2005).

Ein weiteres charakteristisches Merkmal von teilkristallinem PE-HD ist deren unterschiedliche Dicke der Lamellen. Die Verteilung der Lamellendicken kann etwa durch die Form der Schmelzkurve in der dynamischen Differenzkalorimetrie beurteilt werden – je größer die Lamellendicke, desto höher ist die entsprechende Schmelztemperatur. Die Kristallisationsfähigkeit der Lamellen wird durch die Regelmäßigkeit der Kettenstruktur, das Molekulargewicht, den Verzweigungsgrad oder auch durch die thermomechanische Vorgeschichte des Polymers bestimmt (Klein, 2011).

Die Größe und die Anzahl der kristallinen Bereiche im PE-HD (Lamellen und Sphärolithe) kann durch den Verarbeitungsprozess gezielt beeinflusst werden. Eine schnelle Abkühlung der Schmelze verhindert den Kristallisationsprozess und es bilden sich kleine Kristallite (Sphärolithe) aus, die von einem hohen amorphen Anteil umgeben sind. Langsames Abkühlen der Polymerschmelze und isothermes Tempern hingegen erhöhen den kristallinen Anteil im PE-HD. Bei der Wärmebehandlung (Tempern) werden mögliche, etwa durch den Verarbeitungsprozess eingebrachte, Fehlstellen ausgeheilt und kristalline Bereiche mit hoher Festigkeit entstehen. Wärmebehandeltes PE-HD weist eine isotrope Morphologie mit breiter Verteilung der Sphärolithgrößen auf. Makroskopisch betrachtet erscheinen PE-HD-Formteile (Dicke $h \gg 1$ mm) im optischen Wellenlängenbereich der Strahlung trüb oder opak mit einem leichten Glanz. Diese Opazität basiert zum einen auf dem Unterschied im Brechungsindex zwischen den vorhandenen amorphen und kristallinen Bereichen, welcher als Streueinheit agiert. Der amorphe Bereich hat einen niedrigeren Brechungsindex im Vergleich zum

kristallinen Bereich (Bryant 1947). Zudem weist die orthorhombische Einheitszelle eine Anisotropie der Brechungsindices auf. Weiter erscheint PE-HD opak, wenn die Größe der Sphärolithen gegenüber der Wellenlänge der einfallenden optischen Strahlung wesentlich größer ist (Sperling, 2005a). In der Schmelze erscheint PE-HD optisch klar (Sperling, 2005a).
Werden opake PE-HD-Formteile unter Zug beansprucht, wie etwa im Zugversuch, wird häufig eine intensive Weißfärbung der eingeschnürten, plastisch verformten Bereiche beobachtet. Diese Weißfärbung beruht auf dem Vorhandensein von Kavitäten, d.h. kleine mit „Luft-gefüllte“ Hohlräume im PE-HD (Pawlak und Galeski, 2010), die bei der Zugverformungen im Bereich der Streckgrenze gebildet werden (Pawlak, 2007, Rozanski und Galeski, 2011). Bei weiterer Dehnung orientieren sich die Kavitäten vorzugsweise parallel zur Zugachse (Rozanski und Galeski, 2011, Pawlak, 2007) und es kommt zur Fibrillierung (Peterlin, 1975a, Peterlin, 1975b).
Eine Besonderheit ist jedoch, dass die Weißfärbung des eingeschnürten Bereichs bei PE-HD unterbunden werden kann, etwa durch eine vorherige Aufnahme einer niedermolekularen Flüssigkeit in den amorphen Bereichen. Der eingeschnürte Bereich von PE-HD erscheint dann unter optischer Strahlung transparent (Rozanski und Galeski, 2011, Rozanski und Galeski, 2013, Böhning *et al*., 2016).
Niedermolekulare Flüssigkeiten, die von den amorphen Bereichen in PE-HD aufgenommen werden, sind beispielsweise Kraftstoffe, wie Biodiesel oder Diesel, oder auch Lösungsmittel, wie etwa Toluol (Illers, 1969, Richaud *et al*., 2013, Böhning *et al*., 2014a, Gomes *et al*., 2017, Saad *et al*., 2019). Die maximale Sättigungskonzentration in den amorphen Bereichen ist dabei abhängig von verschieden Faktoren, wie dem Kristallinitätsgrad des PE-HD-Materials, der chemischen Struktur der Flüssigkeit oder auch der Sorptionstemperatur. Die aufgenommenen Flüssigkeiten ändern die mechanischen Eigenschaften und agieren als Weichmacher. So etwa reduzieren sich im Zugversuch der E-Modul und die Streckspannung während sich die Streckdehnung erhöht (Böhning *et al*., 2014a, Saad *et al*., 2019). Die durch die weichmachende Wirkung zunehmende Duktiliät äußert sich auch in deutlich höheren Werten der Charpy-Kerbschlagzähigkeit (Böhning *et al*., 2014a, Böhning *et al*., 2014b). Solche mechanischen Kennwertänderungen nach der Aufnahme von niedermolekularen Flüssigkeiten in PE-HD können auf die steigende Mobilität der amorphen Bereiche zurückgeführt werden. Durch die höhere molekulare Beweglichkeit der amorphen Bereiche werden Relaxationsprozesse erleichtert. Beispielsweise wird die sonst kaum ausgeprägte β-Relaxation an PE-HD, welches zuvor eine niedermolekulare Flüssigkeit aufgenommen hat, beobachtet, (Illers, 1969, Böhning *et al*., 2014a).

2.2 Oxidation von PE-HD

Alterungsvorgänge an Polymeren können in reversibel ablaufende physikalische Prozesse und irreversibel ablaufende chemische Reaktionen eingeteilt werden (DIN 50035:2012-09). Die physikalischen Alterungserscheinungen entsprechen Änderungen der physikalischen Struktur von Polymeren ohne Beeinflussung des chemischen Aufbaus der Molekülketten. Diese beinhalten etwa die Migration von Additiven und die Absorption von Lösemitteln (Verdu, 2012), Änderungen der Kristallitstruktur, die Erhöhung des Kristallinitätsgrads oder auch Relaxationsprozesse (Ehrenstein und Pongratz, 2007). Diese physikalischen Prozesse sind etwa durch Aufschmelzen des Polymers reversibel.

Demgegenüber sind chemische Alterungsvorgänge irreversibel und ändern die chemische Struktur des polymeren Moleküls. Beispiele hierfür sind die Oxidation, der Abbau, die Hydrolyse oder auch die Nachkondensation (DIN 50035:2012-09). Die chemische Degradation kann einen Molmassenabbau, eine Änderung der Molmassenverteilung sowie auch eine Bildung von Verzweigungen und Vernetzungen induzieren. Es entstehen funktionelle Gruppen und abgespaltene niedermolekulare Produkte (Ehrenstein und Pongratz, 2007).

Die Degradation eines Polymers ist dabei besonders durch seine Umwelt beeinflusst, die etwa chemischer/ -physikalischer und/oder mikrobieller Art sein können (siehe **Abbildung 2.2.1**). Beispiele hierfür sind die Energiezufuhr durch sichtbare, ultraviolette (Abk. UV), γ- oder ionisierende Strahlung, erhöhte Temperatur, Sauerstoff, Wasser, Reste von Katalysatoren, Chemikalien wie u. a. Kraftstoffe oder Lösemittel, mechanische Beanspruchung, Schädigung oder Abbau durch Mikroorganismen. Oft treten solche Umwelteinflüsse in Kombination auf, wodurch das Materialversagen des Polymers beschleunigt werden kann (Celina, 2013).

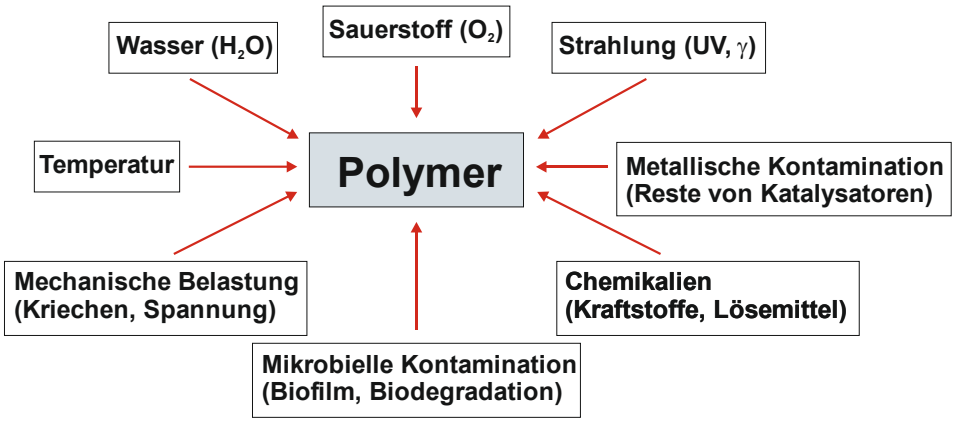


Abbildung 2.2.1: Übersicht verschiedener Umwelteinflüsse, die zur Polymerdegradation beitragen nach (Celina, 2013).

Oxidation von Polyethylen hoher Dichte

Das Schema der Auto-Oxidation wurde zuerst von Bolland und Gee an flüssigen ungesättigten Polymeren entwickelt (Bolland und Gee, 1946) und ist allgemein für die Polymeroxidation anerkannt. Die Oxidation ist eine Radikalkettenreaktion und beinhaltet den **Kettenstart**, die **Kettenfortpflanzung** und die **Kettenverzweigung** sowie diverse mögliche **Abbruchreaktionen**.

Die Nomenklatur in dem Reaktionsschema in **Abbildung 2.2.2** (nach IUPAC, engl. International Union of Pure and Applied Chemistry) ist wie folgt: PH für Polymer, P* für das polymere Alkylradikal, PO* für das polymere Oxyradikal (polymere Alkoxyradikal), POO* für das Peroxyradikal (polymere Alkylperoxy Radikal), POOH für das polymere Hydroperoxid und HO* für das Hydroxyradikal. Der dargestellte radikalische Oxidationsmechanismus gilt sowohl für die Photo-Oxidation (photo-oxidative Degradation) als auch für die Thermo-Oxidation (thermo-oxidative Degradation), wobei sich beide in ihrer Initiierung unterscheiden.

Bei der Photo-Oxidation ist der initiierende Schritt (**Kettenstart**) die Photo-Dissoziation von chemischen Bindungen in einem Makromolekül (vom angeregten Singulett- oder Triplett-Zustand). Für die photo-oxidative Polymerdegradation ist jedoch nur die ultraviolette Strahlung entscheidend (Wellenlänge λ < 400 nm). Aufgrund der chemischen Struktur von Polyethylen hoher Dichte aus C-C und C-H Bindungen ist es relativ inert und sollte theoretisch keine Strahlung mit Wellenlängen λ > 190 nm absorbieren (Rabek, 1996c). Die Anwesenheit von Verunreinigungen und Fehlstellen im PE-HD, so genannte Chromophore, ermöglicht jedoch die Absorption von UV-Strahlung (Rabek, 1995, Rabek, 1996c). Chromophore sind etwa verbliebene Katalysatorreste oder auch Carbonyl-Gruppen und Hydroperoxide, die bei der Polymerisation oder der Verarbeitung als thermisches und/oder photo-oxidatives Abbauprodukt in das Polymer eingebracht wurden (Rabek, 1995).

Im Falle der Thermo-Oxidation wird die Reaktion durch die thermische Dissoziation von chemischen Bindungen initiiert (**Kettenstart**). Bei beiden Arten, Photo-Oxidation und Thermo-Oxidation, entstehen zum Kettenstart freie Radikale. Der **Kettenstart** kann jedoch auch durch Chemikalien initiiert werden (z. B. Kraftstoffe, Lösemittel). Bei der Initiierungsreaktion bilden sich Alkylradikale P* etwa durch die Abspaltung eines Wasserstoffatoms H* aus der Hauptkette. Aus thermodynamischen und kinetischen Gründen erfolgt keine direkte Reaktion zwischen molekularen Sauerstoff und dem Kohlenwasserstoff (Zweifel *et al*., 2009).

Die **Kettenfortpflanzung** besteht aus zwei aufeinanderfolgenden Schritten und ist autokatalytisch (**Kettenfortpflanzung I**, **Kettenfortpflanzung II**). Die gebildeten Alkylradikale P* reagieren sehr schnell mit aus der Umgebung zugänglichem molekularen Sauerstoff zu Peroxyradikalen POO* (**Kettenfortpflanzung I**). Bei der darauffolgenden langsameren Reaktion reagiert das Peroxyradikal POO* mit einem weiteren Polymermolekül PH unter

Abspaltung von Wasserstoff zu einem Hydroperoxid POOH, wobei ein weiteres Alkylradikal P* gebildet wird (**Kettenfortpflanzung II**) (Peacock, 2000d).

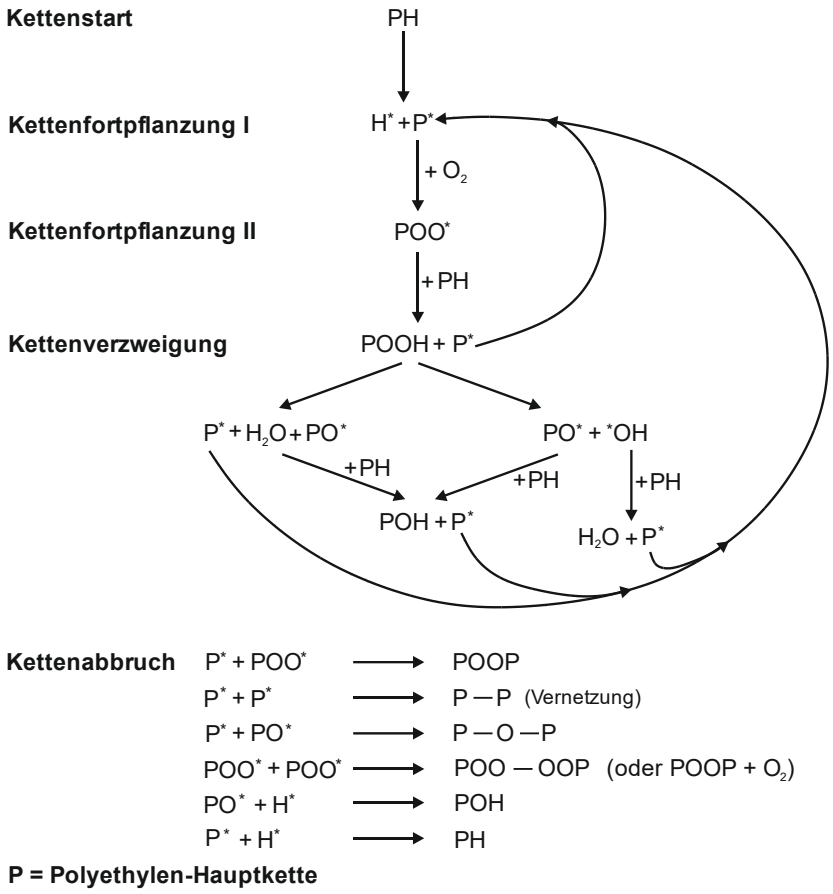


Abbildung 2.2.2: Reaktionsschema des allgemeinen Auto-Oxidationsmechanismus an Polyethylen nach (Peacock, 2000d).

Die **Kettenverzweigung** besteht aus einer Vielzahl von möglichen Reaktionen der Hydroperoxide POOH. So etwa können die Hydroperoxide POOH sich unter Bildung sehr reaktiver polymerer Oxyradikale PO* (Alkoxyradikal) und Hydroxylradikale HO* homolytisch spalten (unimolekulare Homolyse durch Photolyse und/oder Thermolyse). Unter Abspaltung von Wasserstoff H aus der Polymerkette werden beispielsweise Alkohole, Wasser, und weitere Alkylradikale P* gebildet (rechter Reaktionspfad). Letztere können in der **Kettenfortpflanzung I** erneut weiterreagieren. Die Konzentration von Alkylradikalen nimmt in der Kettenverzweigung zu, wodurch sich der Oxidationsprozess beschleunigt. Eine weitere wichtige Reaktion der Alkoxyradikalen PO*, die während der Kettenverzweigung auftreten kann, ist der β-Hauptkettenbruch und wird nachfolgend erläutert.

Die Oxidation kann durch eine Reihe von **Kettenabbruchreaktionen** beendet werden, wie etwa die Reaktion der Alkylradikale P* und Alkoxyradikale PO* miteinander oder mit atomarem Wasserstoff. Die kovalente Vernetzungsreaktion (P-P) erfolgt durch die Reaktion der

Alkylradikale P*. Kettenabbruchreaktionen treten insbesondere bei Mangel an vorhandenem Sauerstoff auf.

Die **Kettenspaltung** (Hauptkettenbruch), wie in **Abbildung 2.2.3** dargestellt, erfolgt durch das sehr reaktive polymere Oxyradikal PO* (β-Spaltung der Alkoxyradikale). Dies geschieht entweder bei der Photo-Dissoziation beim Kettenstart oder als sekundärer Prozess. Der C-C Bindungsbruch in der polymeren, amorphen Hauptkette führt zu einer Abnahme des Molekulargewichts (Molmassenabnahme) (Rabek, 1996c). Ab einer kritischen Molekulargewichtsreduktion wird bei teilkristallinen Polymeren oft ein abruptes Materialversagen festgestellt (Audouin *et al.*, 1994). Die kürzeren gebildeten Fragmente der Polymerkette können Carbonyl-Endgruppen (oder Aldehyd) oder auch Alkylradikal-Endgruppen enthalten (Rabek, 1996c).

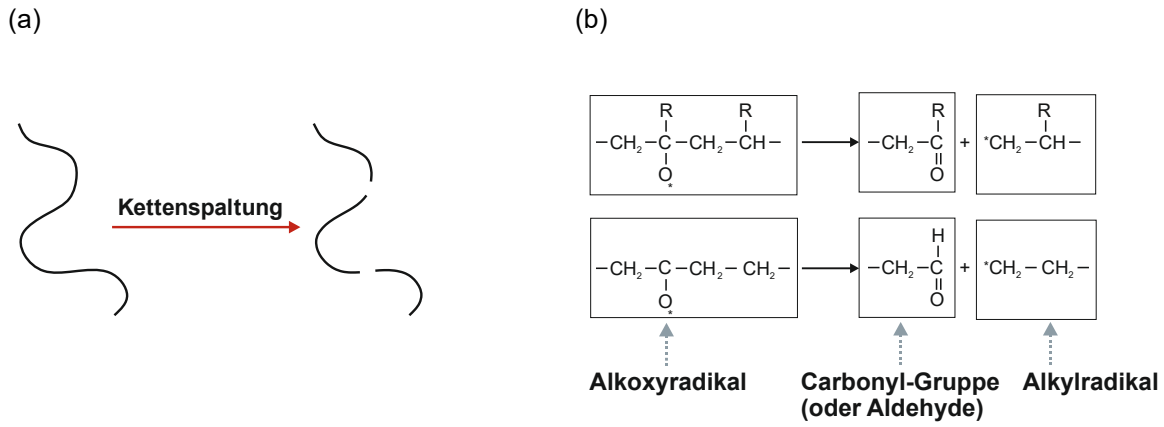


Abbildung 2.2.3: Schematische Darstellung der zufälligen Kettenspaltung (Hauptkettenbruch) nach (Rabek, 1996c) (**a**) und des Reaktionsschemas der β-Spaltung der Alkoxyradikale (**b**) nach (Rabek, 1996c).

Wenn die kürzeren freien, amorphen Segmente genügend Beweglichkeit besitzen, können sie sich an kristalline Bereiche anlagern und dort kristallisieren, die sogenannte Chemi-Kristallisation (Rabello und White, 1997). Folglich steigt der Kristallinitätsgrad, die Lamellen verdicken sich und die Schmelztemperatur steigt an. Häufig wird bei der Chemi-Kristallisation die Bildung von oberflächennahen Rissen beobachtet, die durch die Kontraktion der Oberflächenschichten verursacht wird (Rabello und White, 1997). Gleichzeitig wird beim Vorkommen von Oberflächenrissen an teilkristallinen Polymeren oft auch ein Materialversagen beobachtet (Rabello und White, 1997).

Wie zuvor aufgezeigt, ist die Gegenwart der Alkyradikale und der vorhandene absorbierte Sauerstoff entscheidend dafür, ob die Vernetzung oder die Oxidation überwiegt. Die Vernetzungsreaktion dominiert, wenn die lokale Konzentration des absorbierten Sauerstoffs im festen Polymer gering ist oder die Initiierungsreaktion sehr schnell abläuft (Peacock, 2000d).

Bei Sauerstoffüberschuss folgt nach dem Kettenstart die auto-oxidative Kettenfortpflanzung. Diese Auto-Oxidation wird von der Bildung der Alkylradikale P* (Initiierungsschritt) und der Bildung der Hydroperoxide (geschwindigkeitslimitierender Schritt der Gesamtreaktion) bestimmt.

Zu Beginn ist die radikalische Kettenreaktion (Oxidation) langsam und hat meist eine Induktionszeit (**I**) (siehe **Abbildung 2.2.4 a**). Das Vorhandensein der Induktionszeit/ -periode beruht u. a. auf dem kinetischen Verhalten des Oxidationsprozesses und dem Schwellenwert der beigefügten Stabilisatoren im Polymer. Die Umwandlungsgrade sind hier so gering, dass Eigenschaftsänderungen unterhalb der Detektionsgrenze experimenteller Messungen liegen und erst ab einem bestimmen Reaktions-/ Oxidationsgrad messbar sind (Verdu, 2012). Mit steigendem Anteil an gebildeten Hydroperoxiden POOH beschleunigt sich die Radikalketten-reaktion und deren folgender Zerfall in Radikale P* (**II**) (siehe **Kettenfortpflanzung**). Eine solche Bildung neuer Radikale ist autokatalytisch (oxidativer Abbau), da aus der Reaktion eines Radikals mehr als ein neues entsteht und deren Bildung gegenüber dem Kettenabbruch dominiert. Schließlich verlangsamt sich durch die Reduktion der Anzahl reaktiver Spezies die Reaktion bis eine (Sauerstoff-) Sättigung erreicht wird (**III**).

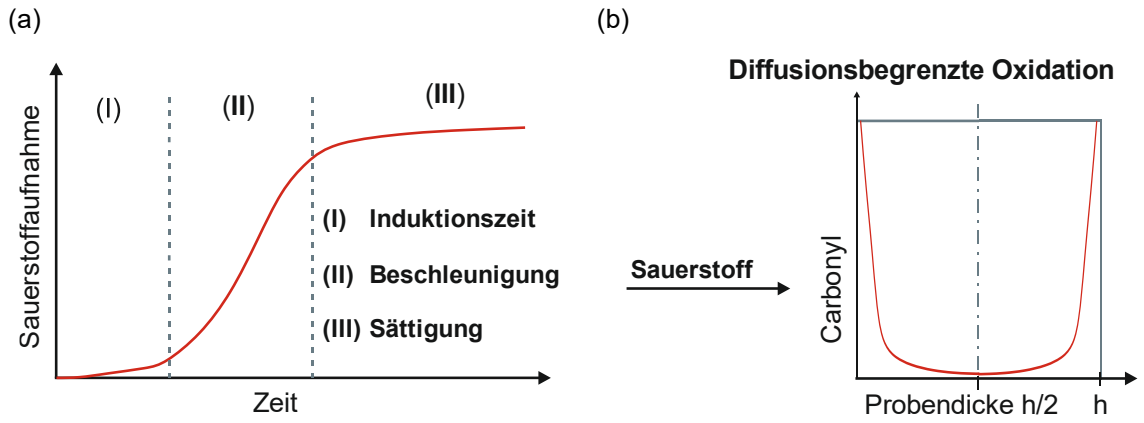


Abbildung 2.2.4: Schematische Darstellung der Sauerstoffaufnahme an einem Polymer mit Induktionszeit (kinetischer Verlauf der Oxidationsreaktion) nach (Peacock, 2000d) (**a**) und diffusions-begrenzte Oxidation an einer Probe mit Dicke h nach (Rabek, 1996b) (**b**).

Der oxidative Abbau führt zu Kettenspaltung und/oder Kettenvernetzung. Eine direkte Folge ist somit die Änderung der Morphologie und die makromolekulare Architektur des Polymers (chemische Struktur-Konstitution). Die chemische Reaktion der Auto-Oxidation ist dem physikalischen Prozess der Diffusion von gasförmigem Sauerstoff in das feste Polymer überlagert. Die Oxidation beginnt zuerst sehr schnell an der Probenoberfläche, da hier aus-reichend Luftsauerstoff vorhanden ist. Mit zunehmender Probentiefe kann weniger Sauerstoff nachdiffundieren, weshalb sich die Oxidation zum Inneren rapide verlangsamt (siehe **Abbildung 2.2.4**). Dieser Effekt wird als diffusionsbegrenzte Oxidation bezeichnet

(engl. Diffusion Limited Oxidation, Abk. DLO) (Rabek, 1996b, Celina *et al*., 2005). Bei teilkristallinen Polymeren kann der Sauerstoff nur in die amorphen Bereiche diffundieren, da die kristallinen Bereiche eine zu hohe Packungsdichte und Starrheit aufweisen. Somit findet die Oxidation in teilkristallinen Polymeren nur in den amorphen Bereichen statt, insbesondere an den oxidations-induzierenden Chromophoren (Rabek, 1996c).

Die Zeit bis zum Beginn der autokatalytischen Phase der Oxidation (Induktionszeit) im Polymer kann, beispielsweise durch die gezielte Zugabe von Alterungsschutzmitteln, Inhibitoren und Stabilisatoren, um etliche Größenordnungen verlängert werden. Aus thermodynamischen Gründen kann die Oxidation nicht verhindert werden. Die Vielfalt an Stabilisatoren ist immens, beginnend von UV-Stabilisatoren, UV-Absorber, Radikalfänger, Wärmestabilisatoren, Ozonschutzmitteln und vielen weiteren. Die Stabilisatoren reagieren mit den Radikalen und sollen somit auf der Ebene der Kinetik die Auto-Oxidation gezielt hemmen. Stabilisatoren sind etwa chemische Verbindungen mit sterisch gehinderten Aminen als funktionelle Gruppe, sogenannte HALS (engl. Hindered Amine Light Stabilizer). HALS ist ein gebräuchlicher und effizienter UV-Stabilisator von Thermoplasten (Gijsman, 2017).

Zur Stabilitätsbewertung von Polymeren gegenüber oxidativem Angriff hat sich die Bestimmung der Oxidations-Induktionszeit bewährt (engl. Oxidation Induction Time, Abk. OIT). Es wird dabei die Zeit bis zum Beginn der exothermen Zersetzung, d.h. Oxidation, einer Polymerschmelze bestimmt. Im direkten Vergleich von Polymeren untereinander ist der OIT-Wert ein relatives Maß, um den Stabilisierungsgrad zu beurteilen. Je kürzer die Oxidations-Induktionszeit, desto geringer ist deren Oxidationsstabilität. Weiter kann der OIT-Wert auch als Indikator für den Stabilisatorverbrauch betrachtet werden und damit den möglichen Fortschritt einer Materialdegradation anzeigen. Es muss jedoch einschränkend berücksichtigt werden, dass der OIT in der Schmelze und nicht bei der Anwendungstemperatur des festen Polymers ermittelt wird, wobei sich das Diffusionsverhalten von Sauerstoff in das Polymer zwischen diesen Zuständen stark unterscheidet. Da auch die Stabilisatoren eine geänderte Migration und Temperaturempfindlichkeit aufweisen, ist die Stabilitätsbewertung unter Anwendungsbedingungen nur eingeschränkt möglich.

Oxidations-induzierte äußerlich-erkennbare Alterungserscheinungen sind ein empfindliches Indiz für die ablaufende Alterung am polymeren Werkstoff. Verfärbungen, Vergilbungen, der Verlust des Oberflächenglanzes oder auch die Deformierung und die Rissbildung sind Beispiele dafür. Die irreversiblen oxidativ-induzierten strukturellen Veränderungen müssen mit der Beanspruchungszeit nicht unbedingt linear, sondern können auch mit Induktionsperiode, autokatalytisch oder zyklisch, ablaufen. Häufig wird ab einer kritischen Molekulargewichtsreduktion ein abrupte Materialeigenschaftsänderung ohne vorheriges signifikantes Anzeichen beobachtet (Audouin *et al*., 1994). Dies kann bei gegebener mechanischer Belastung zu einem Materialversagen führen. Dieser oft beobachtete abrupte Übergang vom duktilem zum

spröden Materialversagen tritt an teilkristallinen Polymeren besonders bei dominierender Kettenspaltung von Tie-Molekülen und Verschlaufungen auf (Verdu, 2012).

Im statischen Zugversuch äußert sich die oxidativ-induzierte Kettenspaltung bei Polyethylen-Materialien etwa in einer signifikanten Reduktion der Bruchdehnung (Fayolle *et al.*, 2007, Reano *et al.*, 2018). Die abrupte Abnahme der Bruchdehnung vom duktilen zum spröden Regime wird allgemein als Duktil-Spröd-Übergang bezeichnet. Die initiale Bruchdehnung ε_0 verbleibt bis zu einer kritischen Beanspruchungszeit t_{krit} nahezu konstant bis sich die Bruchdehnung rapide reduziert und schließlich ein konstantes Plateau ($\varepsilon_{Plateau}$) erreicht (Audouin *et al.*, 1994) (siehe **Abbildung 2.2.5 a**). Oft wird die oxidative Schädigung an Polymerfilmen mit Dicken h << 1 mm evaluiert, um den DLO-Effekt zu vermeiden (Gijsman *et al.*, 1999, Fayolle *et al.*, 2000, Fayolle *et al.*, 2007, Ojeda *et al.*, 2011, Celina, 2013, Reano *et al.*, 2018).

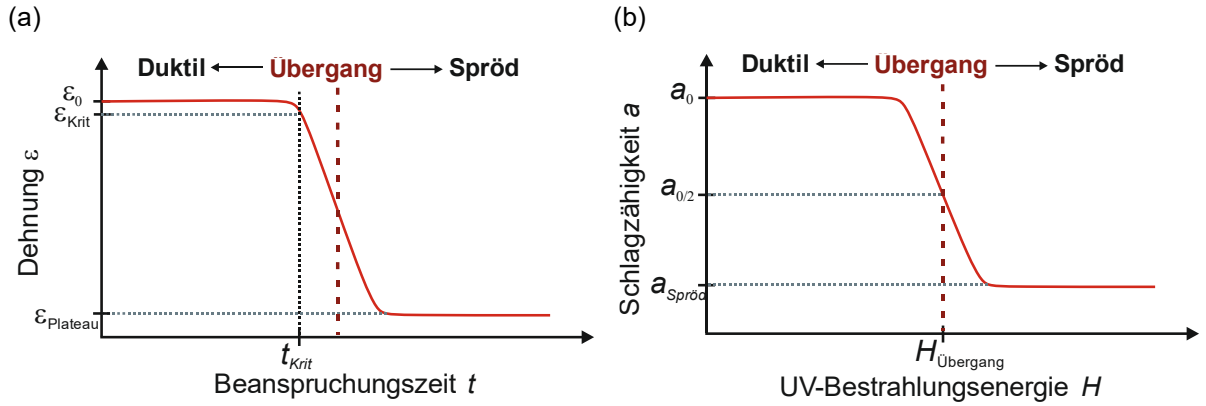


Abbildung 2.2.5: Schematische Darstellung des Duktil-Spröd-Übergangs der Bruchdehnung im Zugversuch nach (Audouin *et al.*, 1994) (**a**) und der Schlagzähigkeit nach (Audouin *et al.*, 1994) (**b**).

Schlagprüfungen an Polymeren sind weitere mechanische Prüfverfahren, um oxidative Struktur-Eigenschafts-Änderungen zu evaluieren (Mendes *et al.*, 2003, Hoekstra und Breen, 1997). Die signifikante Abnahme der initialen Schlagzähigkeit a_0 kennzeichnet den Duktil-Spröd-Übergang ($a_{0/2}$). Es folgt ein materialspezifischer spröder Schlagzähigkeitswert $a_{spröd}$ (siehe **Abbildung 2.2.5 b**). Eine typische Schlagprüfung mit Pendelschlagwerken ist der Kerbschlagbiegeversuch (Charpy). Der konventionelle Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) liefert den integralen Bruchenergiewert. Bei der Instrumentierung des Versuchs wird die Kraft und die Zeit aufgenommen. Durch die anschließende Berechnung der Durchbiegung und die Auftragung in sogenannte Kraft-Durchbiegungs-Diagramme kann neben der Gesamtbruchenergie auch die Rissinitiierungsenergie und die Rissfortschrittsenergie untersucht werden (Grellmann *et al.*, 1998, Niebergall, 2001, Hristov *et al.*, 2004, DIN EN ISO 179-2:2012-06).

2.3 Biodiesel und Diesel

Die ersten Diesel- und Otto-Motoren konnten nicht nur mit erdölbasierten Kraftstoffen, sondern auch mit pflanzlichem Öl betrieben werden (Knothe, 2010b). Bereits Ende der 40er-Jahre des 20. Jahrhunderts wurde von der Herstellung von Biodiesel berichtet, welcher aus der Trennung des Triglycerids aus pflanzlichem Öl gewonnen wurde (Knothe, 2010b). Während in der Vergangenheit die Kraftstoffentwicklung aus nachwachsenden Rohstoffen insbesondere zur Sicherung der Energie vorangetrieben wurde, ist es heutzutage die steigende gesellschaftliche Forderung, erdölbasierte und damit fossile Kraftstoffe zu ersetzen (Knothe, 2010b).

Biokraftstoffe können aus einer Vielzahl von Rohstoffen hergestellt werden, wie etwa aus pflanzlichen Ölen (essbar oder nicht essbar), tierischen Fetten oder Altspeisefetten (Knothe, 2010c). Insgesamt wurden im Jahr 2018 ca. 3,2 Mio. Tonnen Biodieselkraftstoff in Deutschland produziert (Verband der deutschen Biokraftstoffindustrie, 2019). Dabei war Raps (58 %) der wichtigste pflanzliche Rohstoff und nachfolgend Altspeisefette (27 %), Soja (8 %) und Palmöl (2 %) (siehe **Abbildung 2.3.1**).

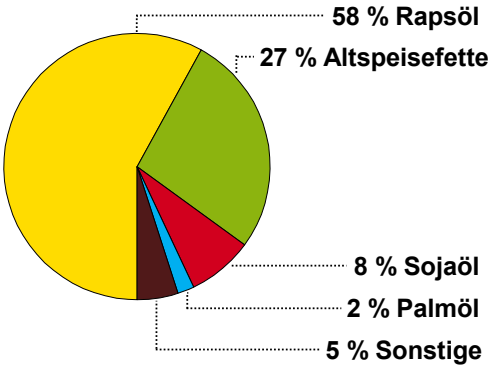


Abbildung 2.3.1: Rohstoffe für die Biodieselproduktion in Deutschland im Jahr 2018 nach (Verband der deutschen Biokraftstoffindustrie, 2019).

Im Jahr 2018 wurden ca. 2,21 Mio. Tonnen an Biokraftstoffen, einschließlich Biodiesel und hydrierte Pflanzenöle (engl. Hydrotreated Vegetable Oils, Abk. HVO), verbraucht (Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrollen, 2019). Dadurch konnten gegenüber dem Einsatz von erdölbasierten Kraftstoffen ca. 5,4 Mio. Tonnen an CO_2 eingespart werden (Umweltbundesamt, 2019).

Biodiesel ist ein Fettsäuremethylester und wird bei der Umesterung eines Pflanzenöls (Triacylglycerole) oder eines tierischen Fettes mit Methanol oder einem anderen Alkohol hergestellt. Wie in der allgemeinen Reaktionsgleichung in **Abbildung 2.3.2** dargestellt, bestehen Triacylglycerole aus einem Glycerin und drei Fettsäuren (Estern). Abhängig vom Ausgangsmaterial des Pflanzenöls werden nach der Umesterung charakteristische Fettsäure-methylester gebildet (Knothe, 2010a). Das aufgezeigte molare Verhältnis von 1 : 3 (Öl : Alkohol)

liegt in der Praxis oft jedoch bei 1 : 6, um eine ausreichend hohe Reaktionsproduktausbeute zu erzielen (Knothe, 2010a). Als Nebenprodukt entstehen Glycerin und Wasser, die in einem anschließenden Schritt vom Kraftstoff entfernt werden (Gerpen und Knothe, 2010).

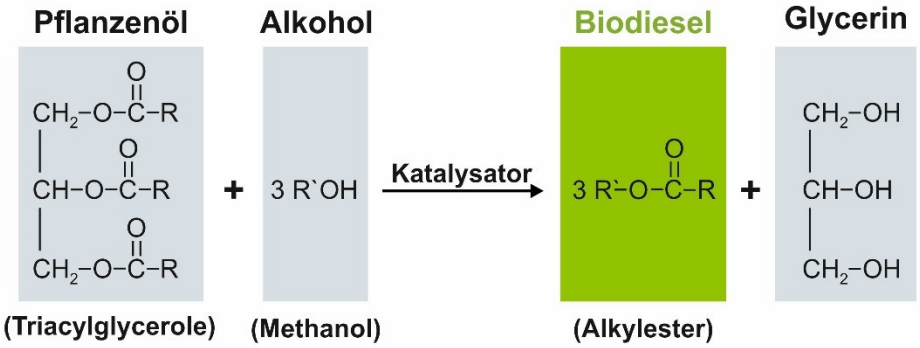


Abbildung 2.3.2: Herstellung von Biodiesel (Umesterung) nach (Knothe, 2010c).

Die Quellen des Öls für die Biodieselherstellung sind vielfältig. Beispiele für nutzbare Pflanzenöle reichen von etablierten Pflanzen, wie Raps, Soja, Palmöl und Kokosnuss über zu exotischen wie Passionsfrucht und Rizinus bis hin zum tierischen Fett, altem Frittierfett oder auch Kaffeegrundrest (Knothe, 2010c, Farias *et al*., 2011, Zhao *et al*., 2012, van Duren *et al*., 2015, Uddin *et al*., 2019). Dabei ist vor allem die Verwendung von Abfallprodukten als Biodieselrohstoff aus ökologischen und ethischen Betrachtungen vertretbar.

Oxidation von Biodiesel

Biodiesel ist als ungesättigter Fettsäuremethylester sehr anfällig für Oxidation, weil er Doppelbindungen und oxidationsanfällige Allylmethylen-Einheiten besitzt (Du Plessis *et al*., 1985, Knothe, 2007, Christensen und McCormick, 2014, Saluja *et al*., 2016). Die Biodieseloxidation kann dabei über verschiedene Wege begünstigt werden, wie etwa durch die Anwesenheit von Sauerstoff aus der Luft, durch erhöhte Temperatur (thermisch und/oder thermisch-oxidativ), das Vorhandensein von Wasser (Knothe, 2007) oder auch durch mikrobielle Kontamination (Pullen und Saeed, 2012).

Bei der Biodieseloxidation entstehen zuerst allylische Hydroperoxide als primäres Oxidationsprodukt der Doppelbindungen. Aufgrund ihrer instabilen Natur bilden diese Hydroperoxide eine Vielzahl von sekundären Oxidationsprodukten. Diese Ausbildung von Oxidationsprodukten kann beispielsweise, wie folgt ablaufen: (**I**) Umlagerungen zu Produkten mit ähnlichem Gewicht, d.h. monomere Produkte mit der gleichen Kettenlänge wie das Original, aber mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen; (**II a**) Abspaltungen zu kurzkettigen Verbindungen, wie zu Aldehyden und Säuren oder (**II b**) Dimerisierungen zu höhermolekularem Material (Oligomer) (Knothe, 2007, Jain und Sharma, 2010). Die Art und Anzahl dieser gebildeten Sekundär-

produkten hängt dabei von der Biodieselzusammensetzung ab, etwa von dem Vorhandensein von Oleat, Linoleat oder Linolenat (Knothe, 2007).
Dominiert etwa die Spaltung zu kurzkettigen Verbindungen (**II a**), so kann die Viskosität des Biodiesels sinken (Knothe, 2007). Eine Viskositätserhöhung hingegen wird oft bei der Bildung von polymerisierten sekundären Oxidationsprodukten (**II b**) beobachtet (Knothe, 2007). Solche unlöslichen Sekundärprodukte im Biodiesel können Kraftstoffleitungen oder auch Pumpen verstopfen (Knothe, 2007). Um die Oxidationsstabilität von Biodiesel zu verlängern werden dem Kraftstoff typischerweise Antioxidantien zugefügt. Eine oft angewandte Methode, um die gebildeten Oxidationsprodukte im Biodiesel zu untersuchen, ist die IR-Spektroskopie (Fang und McCormick, 2006, Araújo *et al*., 2011, Zhou *et al*., 2017).

Vergleich von Biodiesel und konventionellem Diesel

Während Biodiesel durch eine Vielzahl unterschiedlicher pflanzlicher oder tierischer Fette und Öle durch Umesterung hergestellt werden kann, wird der Dieselkraftstoff in Raffinerien durch die Fraktionierung vom Rohstoff Erdöl als Mitteldestillationsfraktion gewonnen. Dieser konventionelle Dieselkraftstoff ist ein aliphatischer Kohlenwasserstoff und weist daher auch eine sehr hohe Oxidationsbeständigkeit auf. Die Erdölreserven sind jedoch begrenzt. Nach aktuellen Prognosen wird ein Aufbrauchen des wirtschaftlich förderbaren Erdöls in den nächsten 50 Jahren erwartet (Stephens *et al*., 2010).
Beide Kraftstoffe, der konventionelle Diesel und der „erneuerbare“ Biodiesel haben in ihrer Verwendung sowohl Vorteile als auch Nachteile. Sie unterscheiden sich beispielsweise hinsichtlich sicherheitstechnischer Aspekte. So ist der Flammpunkt von Biodiesel wesentlich höher und hat damit eine geringe Brandgefahr gegenüber dem erdölbasierten Dieselkraftstoff (siehe **Tabelle 2.3.1**). Diesel kann sich bereits bei niedrigeren Temperaturen, ab 60 °C, entflammen (Van Gerpen, 2010). Biodiesel ist atoxisch und enthält keine Schwefelverbindungen (Knothe, 2010c). Darüber hinaus eignet sich Biodiesel besser als Schmiermittel und ist biologisch abbaubar (Kiss, 2014). Bei der Verbrennung des heterogenen Diesel-Luft-Gemischs im Verbrennungsmotor entstehen schädliche Partikelemissionen, beispielsweise Rußpartikel, Stickoxide (NO_X) und zahlreiche Schwefelverbindungen, wie etwa Schwefeldioxid (SO_2), Schwefeltrioxid (SO_3) oder auch Schwefelsäure (H_2SO_4) (Van Gerpen, 2010, Knothe, 2010c). Obwohl sich beide Kraftstoffe in ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden, haben sie eine ähnliche Verbrennungsleistung. Biodiesel hat eine höhere Cetanzahl. Der höhere Sauerstoffanteil (~ 10 %) verbessert die Verbrennungsleistung und reduziert gleichzeitig die Emissionen an Kohlenwasserstoffen, Kohlenstoffmonoxid CO und Ruß (Renner und Weibel, 2011).
Zur Charakterisierung der Fließ- und Kältebeständigkeit von Biodiesel und Diesel dienen deren kinematische Viskosität und Trübungspunkt. Der Trübungspunkt entspricht der Temperatur an dem der Kraftstoff kristallisiert und in den wachsartigen Zustand übergeht und ein wolkiges

Aussehen annimmt. Dieses Auskristallisieren resultiert in einer Viskositätserhöhung und ist daher eine relevante Temperatur, um etwa Filterverstopfungen bei tiefen Temperaturen vorzubeugen. **Tabelle 2.3.1** fasst die wesentlichen Eigenschaften von Biodiesel (BD) und Diesel (D) zusammen.

Tabelle 2.3.1: Gegenüberstellung ausgewählter Kraftstoffeigenschaften von Biodiesel (BD) und Diesel (D) nach (Kiss, 2014).

Eigenschaft	**BD**	**D**
Zusammensetzung	C12 bis C22 FAME*	C10 bis C21 HC**
Kinematische Viskosität / $mm^2\ s^{-1}$ bei 40 °C	1,9 bis 6,0	1,3 bis 4,1
Cetanzahl	48 bis 65	40 bis 55
Flammpunkt / °C	100 bis 170	60 bis 80
Trübungspunkt / °C	-3 bis -10	-15 bis -5

* Fatty Acid Methyl Esters, Abk. FAME, dt. Fettsäuremethylester
** Hydrocarbons, Abk. HC, dt. Kohlenwasserstoffe

Beide Kraftstoffe sind affin gegenüber einer Wasseraufnahme, wobei Biodiesel als hygroskopische Verbindung im Vergleich zu Diesel einen höheren Wasseranteil aufnehmen kann (Oliveira *et al*., 2008, Fregolente *et al*., 2012). Wasser kann bei Kraftstofflagerungen durch die Kondensation der Luftfeuchte in das System gelangen, was mikrobielles Wachstum begünstigt (Gaylarde *et al*., 1999, Fregolente *et al*., 2012). Bei der Lagerung von fossilen und biogenen Kraftstoffen sind mikrobielle Kontaminationen ein weitbekanntes Problem (Gaylarde *et al*., 1999, Passman, 2013, Martin-Sanchez *et al*., 2016). In kraftstoffführenden Systemen, wie etwa in Lagertanks, können Mikroorganismen den Kraftstoff degradieren aber auch die Lagermaterialien selbst schädigen (Martin-Sanchez *et al*., 2018). Dieser Prozess der Degradation sowohl an Kraftstoffen als auch an Materialien durch Mikroorganismen wird mikrobiell beeinflusste Korrosion genannt (engl. Microbiologically Influenced Corrosion, Abk. MIC).

2.4 Bakterien und Anhaftung von Bakterien an Oberflächen

Mit einer geschätzten Anzahl von 1,2 x 10^{30} nehmen Mikroorganismen wie Bakterien und Archaeen, sogenannte „Urbakterien“, den zahlenmäßig größten Anteil von Lebewesen auf der Erde ein (Whitman *et al.*, 1998, Flemming und Wuertz, 2019). Dabei lebt die höchste Anzahl dieser Mikroorganismen im größten Lebensraum der Erde, dem Ozean (Flemming und Wuertz, 2019). Aber auch in der Luftatmosphäre, im Erdboden, im Grundwasser oder auch in Menschen und Tieren sind Mikroorganismen zu finden; auf zellulärer Ebene sind in einem Menschen mehr prokaryotische Zelle als eukaryotische vorhanden (Flemming und Wuertz, 2019). Auch in für den Menschen außergewöhnlichen oder scheinbar lebensfeindlichen Lebensräumen, wie etwa in heißen vulkanischen Schloten, Ölreservoirs (Pannekens *et al.*, 2019) und in Kraftstofftanks (Passman, 2013) können Mikroorganismen leben.

Bakterien und Archaeen sind Prokaryoten, einzellige Organismen ohne Zellkern mit einer durchschnittlichen Zellgröße 0,2 µm bis 5 µm (Fritsche, 2016). Die einzelligen Organismen trennen, wie in **Abbildung 2.4.1 a** dargestellt, das Zytoplasma mittels einer Zellhülle von der Umwelt ab. Das Zytoplasma enthält neben den genetischen Informationen (Nukleoid, Chromosom) und Ribosomen eine vielfältige Anzahl an Proteinen sowie verschiedenste andere Moleküle (Cypionka, 2010). Die Zellhülle unterscheidet sich stark und kann speziesspezifisch und auch abhängig von Umweltfaktoren eine unterschiedliche Proteinzusammensetzung besitzen.

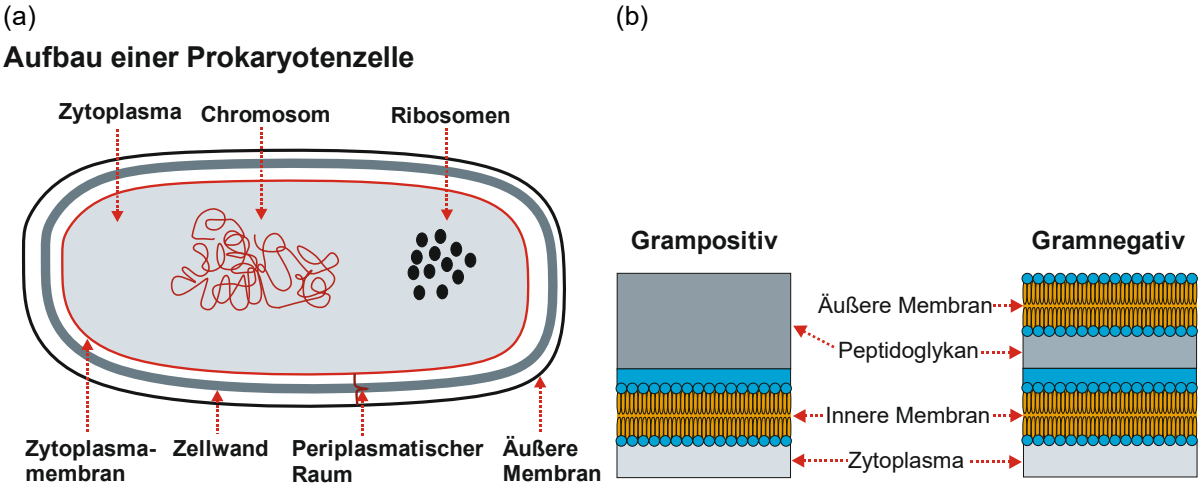


Abbildung 2.4.1: Aufbau einer Prokaryotenzelle nach (Cypionka, 2010) (**a**), äußere Membran von grampositiven und gramnegativen Bakterien nach (Renner und Weibel, 2011) (**b**).

Bakterien können in grampositive und gramnegative Mikroorganismen unterschieden werden (siehe **Abbildung 2.4.1 b**). Grampositive Bakterien haben eine dicke Peptidoglykanschicht, die aus Murein besteht und eine innere Zytoplasmenmembran (Cypionka, 2010). Die Peptidoglykanschicht ist bei gramnegativen Bakterien wesentlich dünner. Allerdings besitzen diese

eine zusätzliche äußere Zellmembran sowie einen periplasmatischen Raum, der sich zwischen der Zytoplasmamembran und der äußeren Membran befindet (Cypionka, 2010).
Mikroorganismen sind anpassungsfähige „Überlebenskünstler“ und können ein breites Spektrum von Molekülen als Energie- und Kohlenstoffquelle verwenden. Es existieren komplexe teilweise verschachtelte Stoffwechselprozesse, die sich im Laufe der Evolution entwickelt haben. Als Beispiel für verschachtelte Prozesse spiegelt sich in der sogenannten Syntrophie wider. Dabei handelt es sich um eine komplexe Zusammenarbeit, bei der die Stoffwechselprodukte der einen Spezies als Nährstoff für die andere Spezies dient. Im extremen Fall ist diese Zusammenarbeit essenziell, was bedeutet, dass beide Organismen nur in Ko-Existenz überleben können. Durch diese hohe Anpassungsfähigkeit und breite Vielfalt an Degradationswegen ist es Mikroorganismen möglich, komplexe Strukturen in einfache Grundbausteine abzubauen (Fritsche, 2016).
Zu ihrem Vorteil ist es auch, dass Bakterien zwei verschiedene „Lebensstile“ besitzen. Auf der einen Seite den planktonischen Lebensstil, individuell lebend und häufig auch mobil (Garrett *et al.*, 2008). Auf der anderen Seite in Form eines Biofilms und in der Regel als Teil einer Gemeinschaft aus verschiedenen Spezies (Garrett *et al.*, 2008). Auf Grund der Vorteile, die ein Leben im Biofilm bietet, befinden sich Mikroorganismen (grampositiv, gramnegativ, Archaea oder Pilze) unter natürlichen Bedingungen in mehr als 90 % der Fälle in dieser Lebensform (Flemming und Wuertz, 2019). Sind Biofilme auf Materialoberflächen vorhanden, so kann dies zu mikrobiell beeinflusster Korrosion und anschließendem Materialversagen führen.
Die Biofilmbildung, wie in **Abbildung 2.4.2** schematisch dargestellt, kann in fünf Teilschritten beschrieben werden (Costerton *et al.*, 1995, Monroe, 2007, Nikolaev und Plakunov, 2007).

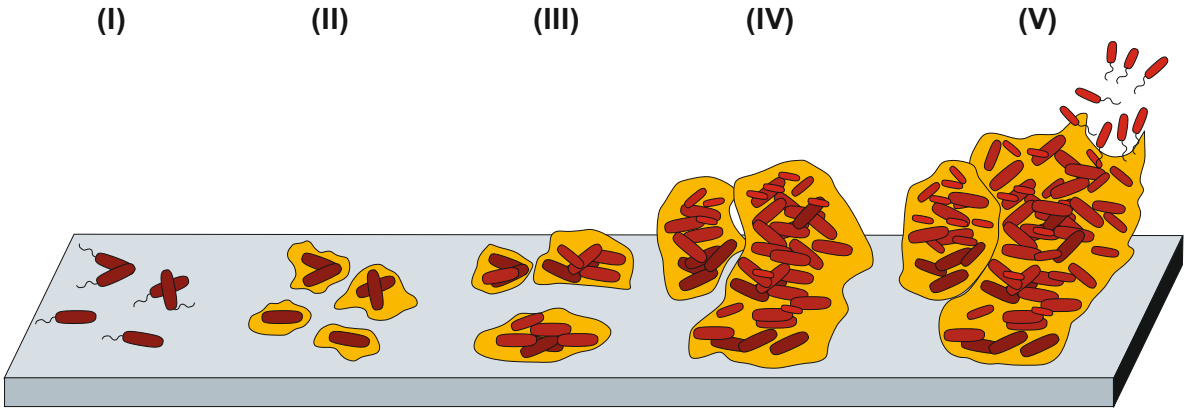


Abbildung 2.4.2: Schematische Darstellung der fünfstufigen Biofilmentwicklung nach (Monroe, 2007).

Der erste Schritt (**I**) ist die initiale Anhaftung von planktonischen Zellen auf einer Oberfläche. Die Zellanhaftung ist hier noch schwach. Die Zellen können sich auf der Oberfläche bewegen oder auch wieder ablösen. Diese reversible Anhaftung an der Substratoberfläche hat eine zeitliche Dauer von ca. 1 min, wobei auch hier, begründet durch Unterschiede der physi-

kalischen oder chemischen Bedingungen, Schwankungen beobachtet werden können (Tuson und Weibel, 2013, Carniello *et al*., 2018). Haben sich die Zellen nicht wieder abgelöst, kann es zu einer dauerhaften irreversiblen Anhaftung an der Oberfläche kommen (**II**) (Carniello *et al*., 2018), welche bis zu mehreren Stunden dauern kann (Tuson und Weibel, 2013). Im Übergang zum anschließenden Schritt (**III**) findet eine Änderung der Stoffwechselaktivität der Organismen statt und Mikrokolonien bilden sich auf der Oberfläche. Durch die Änderung des Stoffwechsels werden extrazelluläre polymere Substanzen (Abk. EPS) produziert, wie etwa Polysaccharide, Proteine, Lipide und DNA (Moorthy und Watnick, 2004); die produzierten Enzyme/ Proteine von Organismen im Biofilm oder als planktonische Zelle können sehr unterschiedlich sein. Diese Matrix bietet Schutz gegenüber mechanischer und physikalischer Schädigung und verleiht beispielsweise Bakterien eine höhere Toleranz gegenüber chemischen Angriffen z. B. durch Antibiotika oder Bioziden, oder physikalischen Angriffen wie z. B. erhöhte Temperatur oder Scherkräfte (Tuson und Weibel, 2013). Beim nächsten Schritt (**IV**) Maturation ist der Biofilm vollständig entwickelt. Er erreicht seine maximale Dicke und weist eine typische Form und/oder Morphologie auf. Die Zellen können „emergente Eigenschaften" ausbilden, also kollektive und interaktive Eigenschaft, die sie in ihrer planktonischen Lebensform nicht aufweisen würden, wie etwa Änderung ihres Zellverhaltens (Phänotyp) (Flemming *et al*., 2016, Carniello *et al*., 2018). Die Zellen bleiben so lange in diesem Biofilm-Lebensstil bis eine Umweltveränderung erkannt wird, wie etwa eine sich erschöpfende Energiequelle, und der Biofilm aufgelöst wird. In diesem letzten Schritt Dispersion (**V**) produzieren die Zellen hydrolysierende Enzyme, die aktiv das EPS zersetzen. Die Zellen durchlaufen nochmals eine Änderung des Stoffwechsels und produzieren wieder Enzyme/ Proteine, die für den planktonischen Lebensstil benötigt werden, wie z. B. Flagellen, durch die sie wieder beweglich (motil) werden. Schließlich verlassen die Zellen den alten Biofilm, können dann erneut eine Oberfläche kolonisieren und einen Biofilm bilden (Kaplan, 2010). Der allgemeine Biofilmbildungsprozess ist zwar bekannt, jedoch sind die einzelnen Mechanismen weitgehend unverstanden.

Eine entscheidende Voraussetzung für die Besiedelung von Bakterien an Oberflächen ist zuerst einmal, dass die planktonischen Zellen auf die Substratoberfläche gelangen müssen. Dies kann beispielsweise durch physikalische Wechselwirkungskräfte (Substratoberfläche und Zellwand) oder auch durch Wechselwirkungskräfte der Anhängsel an den Bakterien erfolgen, wie etwa Flagellen (Garrett *et al*., 2008). Zum Anhaften an der Oberfläche können die Bakterien ihre an der Zelloberfläche vorhandenen extrazellulären Organellen verwenden, wie etwa Flagellen, Pili, Fimbrien und andere Adhäsionsmoleküle (siehe **Abbildung 2.4.3**). Die Flagellen befinden sich dabei meist an den Polen der Zelle. Pili und Fimbrien können auch auf der ganzen Zelloberfläche verteilt sein und können bei allen Arten von Mikroorganismen vorkommen (Salton und Kim, 1996). So können beispielsweise viele Spezies des gramnegativen

P. aeruginosa ihre Flagelle oder den Typ IV Pili zum Anhaften an Oberflächen anwenden (O'Toole *et al*., 2000).

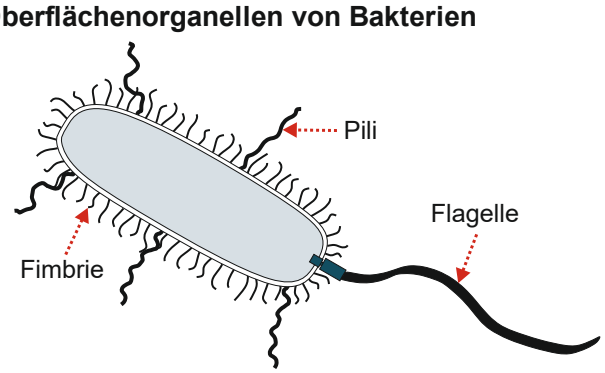


Abbildung 2.4.3: Schematische Darstellung einer Bakterien-Zelle einschließlich aller Oberflächenorganellen nach (Renner und Weibel, 2011).

Neben den unterschiedlichen Adhäsionsmolekülen der Bakterien können auch funktionelle Gruppen an der Substratoberfläche oder die Rauigkeit der Substratoberflächen einen entscheidenden Effekt auf das Anhaftungsverhalten von Bakterien ausüben (Tuson und Weibel, 2013). Einige Studien zeigten bereits eine reduzierte Bindung von Proteinen und Zellen an Substratoberflächen, die mit OH-Gruppen modifiziert wurden, gegenüber beispielsweise Glasoberflächen (Weinhart *et al*., 2011, Guo *et al*., 2015). An einer rauen lasermodifizierten Oberfläche von PE-HD wurde, im Vergleich zu einer mehr glatten (weniger rauen) PE-HD-Oberfläche, eine geringere Anhaftung der gramnegativen *E. coli* Bakterien beobachtet (Schwibbert *et al*., 2019). Schwibbert *et al*., 2019 untersuchte die Bakterienanhaftung dabei im Rasterelektronenmikroskop. Weitere Methoden zur Untersuchung des Anhaftungsverhaltens von Bakterien an Oberflächen basieren auf der Markierung der Bakterien, wie beispielsweise mittels Radioaktivität, Kristallviolett- oder Fluoreszenzfärbung (Fletcher und Loeb, 1979, Tuson und Weibel, 2013, Azeredo *et al*., 2017).

Die biologische Kontamination an Oberflächen kann dabei verheerende Folgen auf die Funktionsfähigkeit von Bauteilen haben. Aus diesem Grund ist ein Ziel bei der Entwicklung neuartiger Materialien, die Oberfläche so zu modifizieren, dass sich die Mikroorganismen nicht daran ansiedeln können und um dadurch eine mikrobielle Kontamination in z. B. Kraftstofftanks unterbunden wird. Das Anhaftungsverhalten von Bakterien an Oberflächen zu untersuchen ist insbesondere dann von praktischer Relevanz, wenn die Mikroorganismen zuvor aus Umweltproben, wie etwa aus Kraftstofftanks, isoliert wurden. Diese Mikroorganismen unterscheiden sich häufig stark von den etablierten Laborstämmen, da diese natürlichen Organismen in der Regel noch alle Enzym- bzw. Proteinfunktionen besitzen, die typische Laborstämme mit der Zeit verlieren (da sie nicht gebraucht werden). Biologische Kontaminationen von Kraftstoffen sind ein allgemein bekanntes und auch schwerwiegendes

Lagerungsproblem, welches sowohl bei fossilen als auch biogenen Kraftstoffen auftritt (Gaylarde *et al*., 1999, Passman, 2013). Eine wichtige Voraussetzung für ein solches mikrobielles Wachstum ist das Vorhandensein von Wasser, welches in Lagertanks durch die Kondensation der Luftfeuchte in das System eingebracht werden kann (Gaylarde *et al*., 1999). Dieses Kondenswasser setzt sich in Diesel- oder Biodiesellagertanks unterhalb des Kraftstoffs ab. An dieser Kraftstoff-Wasser-Phasengrenze tritt vorzugsweise das mikrobielle Wachstum auf. Die Mikroorganismen können dort sowohl als freischwebender als auch als anhaftender Biofilm an der Tankinnenwand vorliegen. Bakterienspezies, die häufig in kontaminiertem Kraftstoff gefunden wurden sind *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Micrococcus* und *Staphylococcus* (Martin-Sanchez *et al*., 2016). Abgelöste Biofilme und segregierte Stoffwechselprodukte können Filter und Rohrleitungen verstopfen und dort zu irreparablen Schäden führen (Gaylarde *et al*., 1999, Passman, 2013). Die Mikroorganismen können jedoch auch Kraftstoffe selbst (Martin-Sanchez *et al*., 2016) oder die metallische Tankmaterialoberfläche degradieren (Gaylarde *et al*., 1999, Passman, 2013). Es ist bekannt, dass Bakterien der Spezies *Bacillus* und *Pseudomonas*, die auch in kontaminierten Kraftstoff vorkommen, Polyethylen-Oberflächen besiedeln können (Roy *et al*., 2008, Watanabe *et al*., Nowak *et al*., 2011). *Pseudomas sp.* ist sogar in der Lage Polyethylen abzubauen (Balasubramanian *et al*., 2010). Sowohl der genaue Mechanismus der Besiedlung von Mikroorganismen als auch viele Teilaspekte des mikrobiellen Abbaus sind allerdings noch unbekannt. Untersuchungen zur initialen Anhaftung sind aus diesem Grund von zentraler Bedeutung, da die Besiedlung der erste Schritt der Biofilmbildung und demnach der erste Schritt hin zur Diesel-Pest ist.

3 Experimentelles

3.1 Charakterisierungsmethoden

3.1.1 Absorption

Niedermolekulare Flüssigkeiten und Gase können von Polymeren aufgenommen werden. Der Absorption, also der Aufnahme in das Innere (bulk) des Festkörpers geht die Anlagerung an der Oberfläche, Adsorption genannt, voraus. Aufgrund hoher Packungsdichte ist die Absorption bei vielen Festkörpern vernachlässigbar, bei Polymeren hingegen ist diese aufgrund des freien Volumens (in amorphen Bereichen) häufig sehr ausgeprägt. Sorption ist ein Überbegriff und beinhaltet sowohl die Absorption als auch die Adsorption. Durch die Absorption von niedermolekularen Flüssigkeiten ändern sich die physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Polymers (Illers, 1969, Böhning *et al*., 2014a, Böhning *et al*., 2014b, Gomes *et al*., 2017, Saad *et al*., 2019). Dringt eine solche Flüssigkeit (der Sorbent bzw. Sorptionsmittel) in das Innere eines Polymers (Sorbat) ein und verteilt sich dort homogen, so führt dies häufig zur Volumenvergrößerung des Polymers. Dies wird auch als Quellung bezeichnet.

Umgebungseinflüsse, wie die Temperatur und der Druck aber auch die chemische Struktur des Sorptionsmittels und des Sorbats, wirken sich auf das Absorptionsverhalten aus. So etwa weisen unpolare niedermolekulare Flüssigkeiten eine höhere Löslichkeit in unpolaren Polymeren gegenüber mehr polaren Flüssigkeiten auf. Bei Polymeren wird dabei allgemein angenommen, dass Flüssigkeiten nur von den amorphen Bereichen aufgenommen werden, da die kristallinen Bereiche eine zu hohe Packungsdichte aufweisen.

Das Absorptionsverhalten von niedermolekularen Flüssigkeiten in Polymeren kann etwa mit dem Eintauchverfahren bestimmt werden. Zwischen der niedermolekularen Flüssigkeit und dem Polymer stellt sich nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewicht bzw. Sättigung ein, die sogenannte Gleichgewichtskonzentration c_∞ (siehe **Abbildung 3.1.1**).

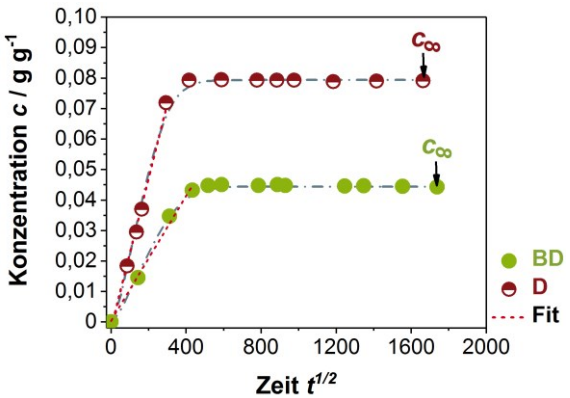


Abbildung 3.1.1: Aufnahme von Biodiesel (BD) und Diesel (D) von Sorptionsscheiben (Dicke h = 1 mm) aus PE-HD; exemplarisch an PE-HD 1 (R, Referenz).

Dies entspricht der maximalen Absorption einer niedermolekularen Flüssigkeit im Polymer bei konstantem Druck und Temperatur. Die Konzentration c der niedermolekularen Flüssigkeit im Polymer zum Zeitpunkt t lässt sich über die **Gleichung 3.1.1** berechnen, wobei m_0 das initiale Gewicht und m_t das Gewicht des Polymers ist.

$$c = \frac{m_t - m_0}{m_0} \qquad \textbf{Gleichung 3.1.1}$$

Der Diffusionskoeffizient D ist ein weiterer Kennwert, der das Absorptionsverhalten einer niedermolekularen Flüssigkeit in ein Polymer beschreibt. Die Probengeometrie muss bei der Berechnung des Diffusionskoeffizienten berücksichtigt werden. Die einfachste Geometrie ist die Annahme einer ebenen Scheibe mit konstanter Dicke h (engl. „plane sheet“), siehe untenstehende **Gleichung 3.1.2**. Hier wird angenommen, dass die Diffusion nur an der Oberfläche der Scheibe auftritt und somit eindimensional ist. Die Diffusion ist instationär und es kann das 2. Fick'sche Gesetz angewendet werden (Crank, 1975).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{i=0}^{\infty}\frac{1}{(2i+1)}\,exp\left\{-\frac{D(2i+1)^2\pi^2 t}{l^2}\right\} \qquad \textbf{Gleichung 3.1.2}$$

Hier entspricht M_t der aufgenommenen Menge der diffundierenden Substanz zum Zeitpunkt t und M_∞ der aufgenommenen Menge am Gleichgewicht (für Zeit gegen unendlich), wobei $l = 2h$ entspricht.

Experimentelle Bedingungen

Die Kraftstoffsorption der Zugprüfkörper, Sorptionsscheiben und gekerbten Probekörper (siehe **Kapitel 3.1.1** sowie **Kapitel 3.3.5**) erfolgte in Glasgefäßen, die vollständig mit Biodiesel oder Diesel gefüllt waren. Der experimentelle Aufbau ist in **Abbildung 3.3.1** in **Kapitel 3.3.1** dargestellt. Die Sorptionstemperatur T betrug 60 °C. Dies entspricht der maximalen Temperatur, um die Permeabilität von Kraftstoffen in Kunststoffen im Automobilbereich zu bestimmen (SAE J665_200610). Die SAE International (Abk. Society of Automotive Engineers) ist ein Verband der Automobilingenieure. Nach unterschiedlichen Immersionszeiträumen in Biodiesel oder Diesel wurden die Proben mittels der Analysenwaage MC 410 S Sartorius (Göttingen, Deutschland) gewogen. Dafür wurden die Proben aus den Glasgefäßen entfernt, unmittelbar danach wurde der Kraftstoff auf den Proben vorsichtig mit einem Papiertuch abgewischt und die Proben gewogen. Aus den Konzentrations-Zeit-Kurven dieser Daten wurden die Gleichgewichtskonzentrationen c_∞ (hier auch Sättigungskonzentration genannt) von Biodiesel und Diesel in PE-HD 1 und PE-HD 2 bestimmt. Die Gleichgewichtskonzentration c_∞ entspricht der maximalen Kraftstoffaufnahme in PE-HD bei einer Sorptionstemperatur T.

Der Diffusionskoeffizient wurde an den Sorptionsscheiben („plane sheet“) bestimmt. Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten D erfolgte durch Anpassungen der ersten fünf Summenterme (**Gleichung 3.1.2**) an die experimentellen Daten. Dafür wurde die Software Origin 9 von OriginLab (Northhampton, MA, USA) verwendet. In **Tabelle A.2.1** im Anhang ist die Probenanzahl der durchgeführten Immersionsexperimente aufgelistet.
Die Sorption wurde in folgenden Versuchsreihen durchgeführt:

- **3.3.1 Vollständige Immersion in Biodiesel oder Diesel von PE-HD**,
- **3.3.5 Vollständige Immersion in Biodiesel oder Diesel von photo-oxidiertem PE-HD**.

In der Versuchsreihe **3.3.1** wurden Mittelwert und Standardabweichung aus drei Proben (n = 3) von PE-HD 1 und aus zwei Proben (n = 2) berechnet. In der Versuchsreihe **3.3.5** waren an den UV-bestrahlten Proben beider PE-HD-Materialien nur eine Probe vorhanden.

3.1.2 Zugversuch

Der Zugversuch ist ein Grundversuch der mechanischen Werkstoffprüfung und beurteilt das Deformationsverhalten von Kunststoffen bei langsamer Beanspruchung (Grellmann und Seidler, 2005). Auf den als homogen und isotrop angenommenen Prüfkörper, wird ein einachsiger Spannungszustand aufgebracht. Die messtechnisch erfassten Größen im Zugversuch sind die Kraft F und die Länge L. Die berechnete Spannung σ setzt sich aus der aufgebrachten Kraft F und der Ausgangsquerschnittsfläche A_0 des Prüfkörpers zusammen (siehe **Gleichung 3.1.3**). Die Dehnung ε in **Gleichung 3.1.4** berechnet sich aus der Verlängerung $\Delta L = L - L_0$, wobei L_0 die unbeanspruchte Länge des Prüfkörpers darstellt.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \qquad \textbf{Gleichung 3.1.3}$$

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \qquad \textbf{Gleichung 3.1.4}$$

In **Abbildung 3.1.2** ist ein exemplarisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm für PE-HD mit zwei typisch auftretenden Deformationsphasen dargestellt. Diese sind (**I**) *Dehnung ohne Einschnürung* und (**II**) *Dehnung mit Einschnürung*. Am Anfang der Deformationsphase (**I**) *Dehnung ohne Einschnürung* tritt die elastische reversible Verformung (A) auf. Die aufgebrachte Spannung verändert die Rotationen im Makromolekül. Bei weiterer Zugdeformationen treten molekulare Umlagerungsprozesse auf. Die molekulare Struktur und vorhandene Verknüpfungen im Molekülverband bleiben erhalten (linear-viskoelastische Region). Die Einschnürung kennzeichnet den Übergang von reversibler (elastischer, A) zur irreversibler (plastischer) Deformation (B). Die Spannungs-Dehnungs-Kurve weist hier ein lokales Spannungsmaximum auf, charakterisiert durch die Streckspannung σ_y und die Streck-

dehnung ε_y. Die Querschnittsfläche des Zugprüfkörpers verringert sich bei zunehmender plastischer Verformung und das Material schnürt sich bei einem konstanten Spannungsniveau lokal ein. Dies ist der Beginn der Deformationsphase (**II**) *Dehnung mit Einschnürung*.

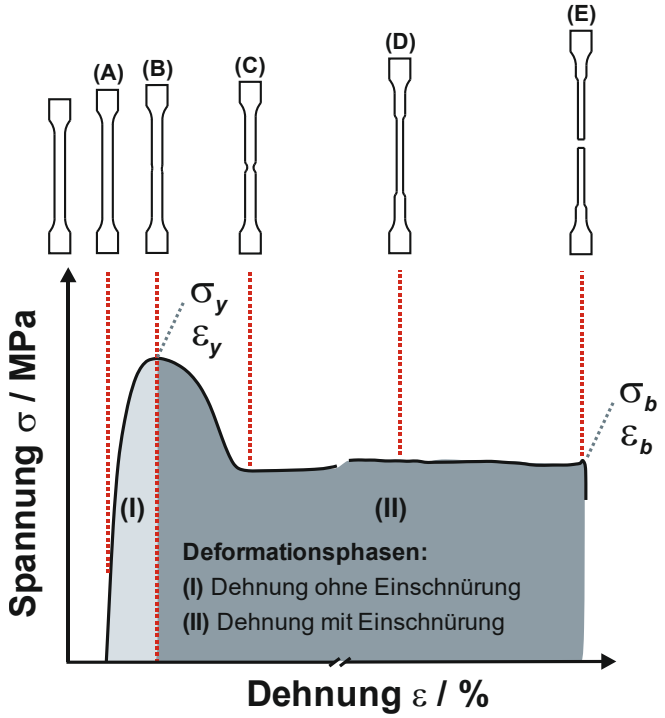


Abbildung 3.1.2: Schematische Darstellung der Deformationsphasen im Zugversuch an PE-HD: (**I**) *Dehnung ohne Einschnürung* und (**II**) *Dehnung mit Einschnürung* nach (Grellmann und Seidler, 2005); exemplarisch an PE-HD 1 (R, Referenz).

Ab diesem lokalen Spannungsmaximum folgt das stationäre plastische Fließen (C). Die Spannung nimmt ab, bis ein konstantes ausgeprägtes Spannungsplateau (D) erreicht wird (Grellmann und Seidler, 2005). Der Zugprüfkörper verstreckt sich (plastisches Fließen) und das Probenmaterial zieht sich aus den nicht verstreckten Bereichen des Prüfkörpers gleichsam heraus. Bei dem plastischen Fließen orientieren sich die Moleküle entlang der Beanspruchungsrichtung. Dabei ändert sich der innere Energiezustand und eine intensive Wärmetönung tritt auf (Grellmann und Seidler, 2005). Es folgt schließlich der Verfestigungsbereich, der durch einen erneuten Spannungsanstieg gekennzeichnet ist. Für ein weiteres Einschnüren enthält die Fließfront nicht mehr genügend umformbares Material im Zugprüfkörper. Bei konstanter Prüfgeschwindigkeit äußert sich dies in einem Kraft- bzw. Spannungsanstieg. Schließlich folgt bei weiterer Dehnung der Bruch (E) bei einer Bruchdehnung ε_b und einer Bruchspannung σ_b.

Experimentelle Bedingungen

Die Zugversuche nach DIN EN ISO 527-1 wurden an der Universalprüfmaschine 1445 von Zwick/Roell (Ulm, Deutschland) bei Normklima (DIN EN ISO 139:2011-10), d.h. Temperatur T von 23 °C und relativer Luftfeuchtigkeit von 50 %, durchgeführt. Die Zugprüfmaschine war mit einer 5 kN Kraftmessdose (Klasse 1) und pneumatischen Einspannbacken ausgestattet. Die Prüfgeschwindigkeit v betrug 50 mm min^{-1} und die Einspannlänge 100 mm. Die Datenaufnahme erfolgte mit der Software testXpert II – V3.71 und testXpert V12.0. Die Zugprüfkörper entsprachen nach DIN EN ISO 527-2:2012 dem Typ 1A, wobei die Gesamtlänge des Probekörpers 150 mm statt 170 mm betrug. Direkt vor dem Zugversuch wurde die Ausgangsquerschnittsfläche A_0 der Zugprüfkörper ermittelt.

Der Zugversuch wurde in folgenden Versuchsreihen durchgeführt:

- **3.3.1 Vollständige Immersion in Biodiesel oder Diesel von PE-HD**,
- **3.3.2 Partielle Immersion in Biodiesel oder Diesel von PE-HD**.

Die Zugversuche wurden innerhalb von 2 h nach Entnahme aus den mit Biodiesel oder Diesel gefüllten Glasgefäß durchgeführt, um eine signifikante Desorption des Kraftstoffs aus dem PE-HD zu verhindern. Mittelwert und Standardabweichung wurden in der Versuchsreihe **3.3.1** anhand von mindestens vier Proben ($n \geq 4$) und in der Versuchsreihe **3.3.2** an durchschnittlich drei Proben berechnet (n = 3).

3.1.3 Instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch (Charpy)

Der Kerbschlagbiegeversuch nach Charpy (DIN EN ISO 179-1:2010-11, DIN EN ISO 179-2:2020-09) eignet sich zur Bewertung der Zähigkeitseigenschaften von Werkstoffen bei schlag- oder stoßartigen Beanspruchungen. Der Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) kann entweder konventionell oder instrumentiert durchgeführt werden. Beim konventionellen Kerbschlagbiegeversuch wird nur die absorbierte Energie bis zum vollständigen Bruch ermittelt, die sogenannte Bruchenergie W_b. Die messtechnische Erweiterung des Kerbschlagbiegeversuchs (Instrumentierung) liefert über die Aufnahme eines Kraft F-Durchbiegung s- bzw. Kraft F-Zeit t-Diagramms zusätzliche Informationen über das Bruchverhalten von Materialien.

Die Charpy-Kerbschlagzähigkeit a_{cN} entspricht dem Verhältnis der Gesamtbruchenergie W_b zur Querschnittsfläche des Probenkörpers (siehe **Gleichung 3.1.5**). Die Querschnittsfläche ist das Produkt der Dicke h und der Breite b_N der Probe abzüglich der genormten Kerbtiefe von 2 mm des Probekörpers (siehe auch **Abbildung A.1.1** im Anhang, in welcher ein gekerbter Probekörper Typ 1A für den Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) nach DIN EN ISO 179-1:2010-11 dargestellt ist).

$$a_{cN} = \frac{W_b}{h \times b_N} \times 10^3 \qquad \textbf{Gleichung 3.1.5}$$

In **Abbildung 3.1.3 a** sind zwei exemplarische Kraft F-Durchbiegung s-Diagramme mit identischen Energien ($W_1 = W_2$) aufgezeigt. Obwohl die Charpy-Kerbschlagzähigkeitswerte a_{cN} identisch sind, erfolgt der Bruch einmal kraftdominiert (W_1) und einmal wegdominiert (W_2). Die instrumentierte Durchführung des Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) und Auswertung des F-s-Diagramms ermöglicht es die Rissinitiierungsenergie W_i und die Rissfortschrittsenergie W_p des Bruchs separat zu untersuchen (siehe **Abbildung 3.1.3 b**). Die Rissinitiierung (stabiles Risswachstum) erfolgt bis zum Kraftmaximum F_m, anschließend wird der Rissfortschritt eingeleitet (instabiles Risswachstum).

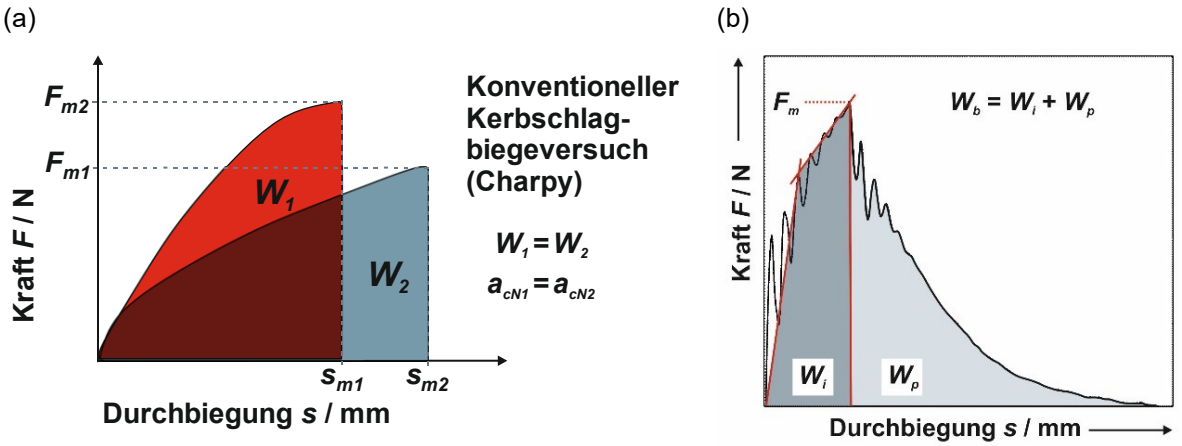


Abbildung 3.1.3: Schematische Darstellung von Kraft F-Durchbiegung s-Diagrammen an zwei Materialien mit unterschiedlichem Deformationsverhalten nach (Polymer Service GmbH Merseburg, 2019) (**a**) und exemplarische Kraft F-Durchbiegung s-Kurve aus dem instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) an PE-HD nach (Grellmann *et al.*, 1998) (**b**); exemplarisch an PE-HD 1 (R, Referenz), Prüftemperatur T = -30 °C.

Die Gesamtbruchenergie W_b entspricht dem Integral der Kraft-Durchbiegungs-Diagramme und ist die Summe der Rissinitiierungsenergie W_i und der Rissfortschrittsenergie W_p, siehe **Gleichung 3.1.6** (Grellmann *et al.*, 1998, Ravi und Takahashi, 2002).

$$W_b = W_i + W_p \qquad \textbf{Gleichung 3.1.6}$$

Die einzelnen Schlagenergiewerte W_j entsprechen dem Integral der Durchbiegung s und der Kraft F (siehe **Gleichung 3.1.7**).

$$W_j = \int_0^{s_j} F(s)ds \qquad \textbf{Gleichung 3.1.7}$$

Beim Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) befindet sich der Probekörper in der 3-Punkt-Biegeanordnung. An der Schmalseite des Probekörpers aus Polyethylen hoher Dichte ist eine V-Kerbe eingebracht (gekerbter Probekörper, siehe **Abbildung 3.1.4 a**). Der Riss wird durch

den Pendeleinschlag an der V-Kerbe der gegenüberliegenden Seite initiiert und wächst in gegenläufiger Richtung der Krafteinwirkung.

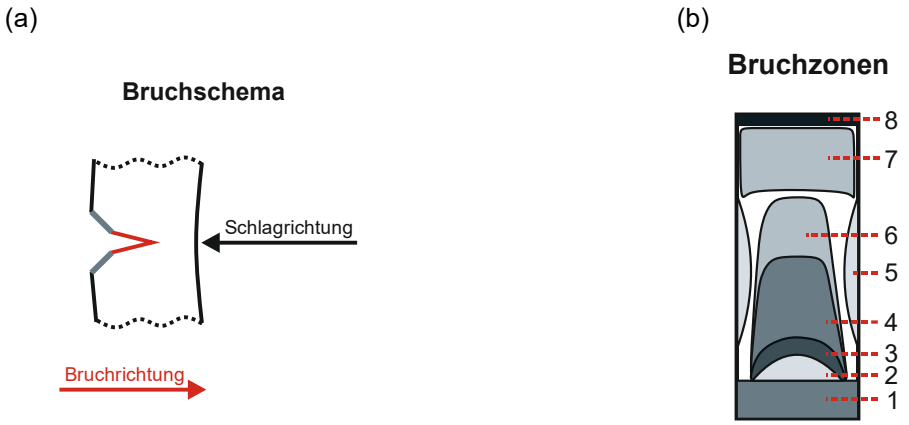


Abbildung 3.1.4: Darstellung der Schlag- und Bruchrichtung eines gekerbten Probekörpers im Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) (**a**) und schematische Darstellung möglicher auftretenden Bruchzonen nach (Lach 1998) (**b**).

An einem gekerbten Probekörper im Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) können bis zu acht unterschiedliche Bruchzonenbereiche auftreten, wie in **Abbildung 3.1.4 b** schematisch abgebildet (Grellmann *et al.*,1998, Böhning *et al.*, 2014a, Böhning *et al.*, 2014b). Oberhalb der Kerbe (1) befindet sich der Bruchspiegel (2). Hier beginnt der Riss zu wachsen (stabiles Risswachstum). Anschließend folgt das instabile Risswachstum. Es folgt eine Sprödzone (3) und eine alternierende Duktil-/ Sprödzone (4). Das Vorhandensein einer Duktil- (6) und Kompressionszone (7) ist charakteristisch für ein duktiles Materialverhalten. An den beiden äußeren Bereichen der Bruchfläche können auch Scherlippen (5) auftreten. Wenn kein vollständiger Bruch vorliegt, befindet sich auf der gegenüberliegenden Seite der Kerbe (1) ein Scharnier (8), der sogenannte Scharnierbruch.

Experimentelle Bedingungen

Der Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) an gekerbten Probekörpern aus PE-HD wurde nach der zum Durchführungszeitpunkt gültigen Norm DIN EN ISO 179-2:2012-06 instrumentiert durchgeführt. Der instrumentierte Kerbschlagbiegeversuch ist eine Erweiterung der konventionellen (nicht-instrumentierten) Kerbschlagzähigkeitsprüfung nach DIN EN ISO 179-1:2010-11. Es wurde das Pendelschlagwerk Zwick B5113E (Ulm, Deutschland) und ein 4 J Pendelhammer (Auslenkung von 160 °) verwendet. Der Prüfplatz verfügte zusätzlich über eine separate Temperier- und Zufuhreinheit. Der instrumentierte Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) wurde über einen Kraftsignal-Verstärker, ein Oszilloskop HM-1507 sowie der Software winIKBV, Version 1.0 von PSM (Polymer Service GmbH, Merseburg, Deutschland) realisiert. An der Hammerfinne befand sich ein Halbleiterdehnmessstreifen (DMS, Wheatstone Brücke).

Die gekerbten Probekörper Typ 1A nach DIN EN ISO 179-1:2010-11 wurden mit einem Beladeschieber in die Temperierungskammer eingeführt. Die maximale Probenkapazität in der Temperiereinheit betrug n = 10. Die Untersuchungstemperatur lag bei T = -30 °C. Die Konditionierungszeit der Probekörper in der Temperierkammer betrug t = 20 min. Es wurde flüssiger Stickstoff als Kühlmedium eingesetzt.

Die aufgenommenen Kraft-Zeit-Diagramme wurden mittels der Software winIKBV in Kraft-Durchbiegungs-Diagramme umgewandelt. Anschließend wurden die Bruchenergien W_i, W_p und W_b sowie das Kraftmaximum F_m unter Anwendung der Software winIKBV bestimmt. Die Auswertung der Bruchenergien W_i und W_p in den F-s-Diagrammen war nur möglich, wenn der Aufschlagimpuls F_1 geringer als das Kraftmaximum F_m war. Zudem musste die vom Pendelhammer angebotene Schlagenergie mehr als das Dreifache der aufgenommenen Gesamtbruchenergie W_b betragen.

Der instrumentierte Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) wurde in folgenden Versuchsreihen durchgeführt:

- **3.3.1 Vollständige Immersion in Biodiesel oder Diesel von PE-HD**,
- **3.3.3 Zyklische Sorption und Desorption in Biodiesel oder Diesel von PE-HD**,
- **3.3.4 Photo-Oxidation an PE-HD**,
- **3.3.5 Vollständige Immersion in Biodiesel oder Diesel von photo-oxidiertem PE-HD**.

In der Versuchsreihe **3.3.1** wurden Mittelwert und Standardabweichung aus fünf Proben (n = 5), in der Versuchsreihe **3.3.3** aus zwei Proben (n = 2) und in der Versuchsreihe **3.3.4** aus mindestens sechs Proben ($n \geq 6$) berechnet. In der Versuchsreihe **3.3.5** wurden nach UV-Bestrahlungsenergien H von 217 MJ m^{-2} und 500 MJ m^{-2} Mittelwert und Standardabweichung aus fünf Proben bestimmt (n = 5). Infolge der limitierten Anzahl der Prüfkörper reduzierte sich die Probenanzahl auf zwei (n = 2) für die UV-Exposition H von 38 MJ m^{-2}, 74 MJ m^{-2}, 110 MJ m^{-2} und 145 MJ m^{-2} aus denen Mittelwert und Standardabweichung berechnet wurde.

3.1.4 Dynamisch mechanische Analyse (DMA)

Die dynamisch mechanische Analyse (Abk. DMA) ist ein typisches Verfahren um viskoelastische Eigenschaften von Polymeren als Funktion der Zeit, Temperatur und Frequenz zu charakterisieren. Die Anregung kann durch unterschiedliche mechanische Beanspruchungen, wie Torsion, Biegung, Zug, Kompression oder Scherung erfolgen und kann nach der Art der Anregung, z. B. freie gedämpfte Schwingung, erzwungene Schwingung und Resonanzschwingung unterschieden werden (Grellmann und Seidler, 2005).

Polyethylen hoher Dichte weist ein viskoelastisches Materialverhalten auf, welches zeit- und temperaturabhängig ist. Der temperaturabhängige Verlauf des Speichermoduls G', Verlust-

moduls G'' und Verlustfaktors $\tan\delta$ für PE-HD 1 und PE-HD 2 (Temperatur von -150 °C bis 200 °C) ist exemplarisch in **Abbildung 3.1.5** dargestellt.

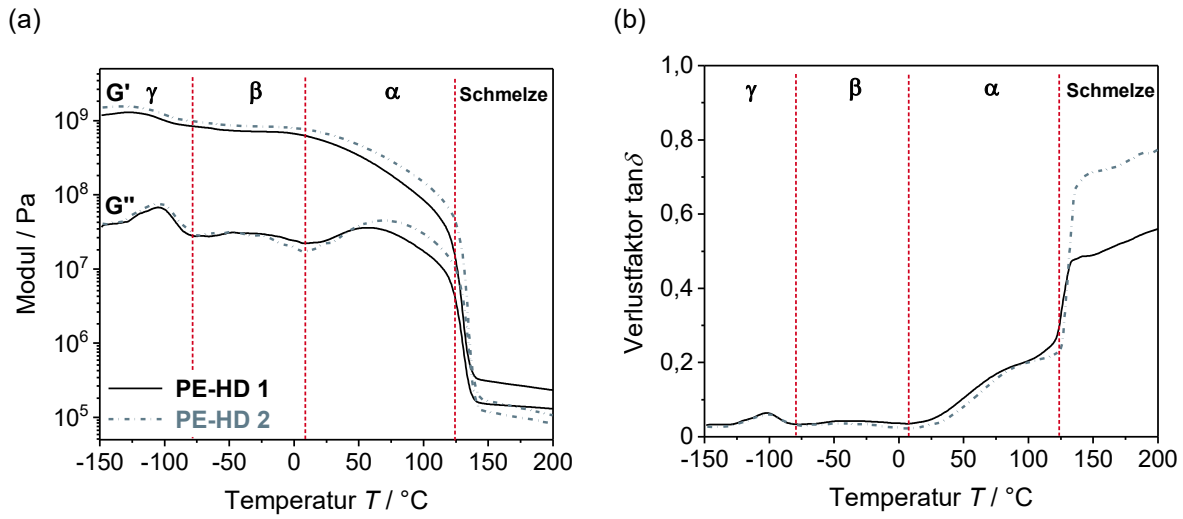


Abbildung 3.1.5: Temperaturabhängiger Verlauf des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G'' (**a**) sowie des Verlustfaktors $\tan\delta$ (**b**) an Referenz (R) für PE-HD 1 und PE-HD 2; Heizrate β = 3 K min^{-1}, Frequenz ω = 10 Hz, 60 ≤ Geometriefaktor g ≤ 80 m^{-1}.

Allgemein ist bekannt, dass Polyethylen hoher Dichte drei Relaxationsprozesse vor dem Schmelzen aufweist, die mit steigender Temperatur als γ, β, α benannt sind. Die Relaxationsprozesse beruhen auf Bewegungen einzelner Kettensegmente. Aus der Temperaturlage und Intensität der Relaxationsprozesse lassen sich etwa Änderungen des Kristallinitätsgrads, der Lamellendicke oder des Verzweigungsgrads von PE-HD ableiten (Kline *et al.*, 1956, Popli *et al.*, 1984).

Der α-Relaxationsprozess beruht auf den Bewegungsvorgängen der Kristallite (Lamellen). Die Bewegung großer Sektionen in der Hauptkette ist möglich, da die Kristallite aneinander abgleiten bevor diese zu schmelzen beginnen. Mit steigendem Kristallisationsgrad, Kristalllänge (Nielsen, 1960) und Dicke der Kristalllamellen (Popli *et al.*, 1984) verschiebt sich der Beginn des Relaxationsprozesses zu höheren Temperaturen. Begründet ist dies damit, dass mehr Energie (Temperatur) benötigt wird, um die Kristallbewegungen und -drehungen zu ermöglichen. Weiterhin verschiebt sich die α-Relaxation zu niedrigeren Temperaturen, wenn mehr Verzweigungen vorhanden sind (Kline *et al.*, 1956).

Der β-Relaxationsprozess beruht auf der Bewegung amorpher Kettensegmente mit ihren enthaltenen Verzweigungspunkten. Die β-Relaxation tritt normalerweise nur bei Polyethylen niedriger Dichte und bei linearem Polyethylen niederer Dichte auf, weil diese viele Verzweigungen aufweisen. Eine steigende Intensität dieses Relaxationsprozesses wird mit zunehmenden Verzweigungsgrad und damit höherem amorphen Anteil beobachtet (Illers, 1969). Jedoch kann durch die Aufnahme von niedrigmolekularem Quellungsmittel, wie Toluol (Illers,

1969) oder auch Biodiesel und Diesel (Böhning *et al*., 2014a), in den amorphen Bereichen von PE-HD die β-Relaxation angeregt werden.

Der γ-Relaxationsprozess beruht auf kooperative (aufeinander abgestimmte) Rotationen von drei bis vier benachbarten Methylen-Gruppen der Hauptkette (Illers, 1969, Khanna *et al*., 1985, Wunderlich, 2005). Molekülbewegungen können sowohl in den amorphen als auch kristallinen Bereichen hervorgerufen werden (Illers, 1969). Bei weiterer Temperaturerhöhung beginnt das PE-HD zu schmelzen. Dies äußert sich in der folgenden signifikanten Abnahme des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G'' um etwa drei Größenordnungen.

Experimentelle Bedingungen

Die DMA-Untersuchungen an PE-HD wurden mit der DMA/ SDTA 681 e von Mettler-Toledo (Greifensee, Schweiz) und der STARe-Software (Version 15) im Modus der Scherung durchgeführt (erzwungene Schwingung). In **Abbildung 3.1.6** sind der Scherprobenhalter, schematisch das Prinzip der Scherung sowie die Probengeometrie dargestellt.

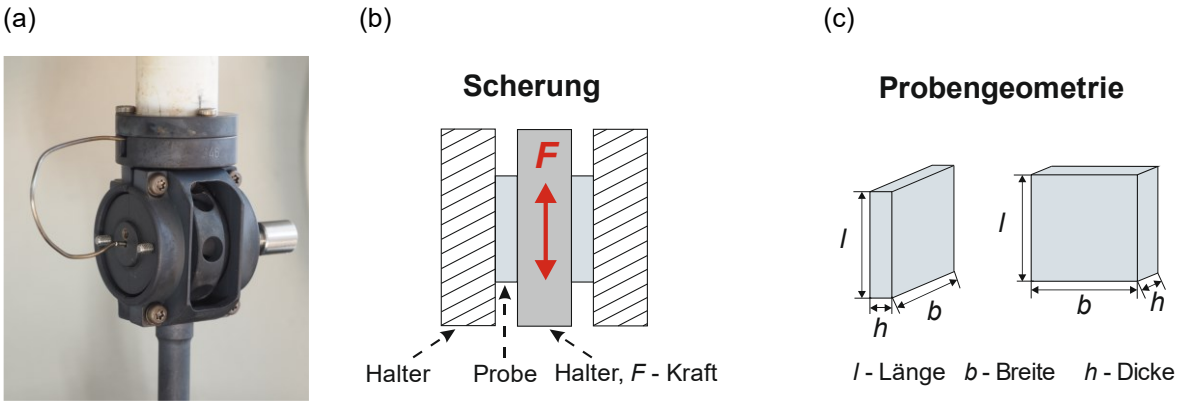


Abbildung 3.1.6: Scherhalter mit eingebauten Proben, Thermoelement und Fixierschrauben (**a**), schematische Darstellung der Scherung (**b**) sowie der Probengeometrie (**c**).

Der Scherprobenhalter besteht aus zwei äußeren starren Haltern und einem mittleren beweglichen Halter. Zwischen den Haltern befinden sich zwei identische Proben, die durch ihre Reibungskraft am Scherprobenhalter fixiert sind, sobald eine Kraft oder Auslenkung aufgebracht wird. Mit diesem Scherprobenhalter ist es ermöglich Messungen bis in die Polymerschmelze hinein durchzuführen. Die Temperaturmessung wurde durch eine seitliche Bohrung im Scherhalter an der Probe realisiert, in der sich das Thermoelement befand. Alle Messungen wurden im linear-elastischen Bereich von PE-HD durchgeführt, um irreversible Deformationserscheinungen zu vermeiden. Bei der Wahl der experimentellen Messparameter, wie der Weg- und der Kraftamplitude, wurden folgende Aspekte beachtet: (**I**) der linear-elastische Bereich der Probe (bestimmt durch die maximale Wegamplitude), (**II**) die maximale Spannung bzw. Kraft, die an der Probe aufgebracht wird sowie (**III**) die Auflösungsgrenzen des

Geräts. Der Geometriefaktor g an rechteckigen Proben berechnet sich über die folgende **Gleichung 3.1.8** mit Länge l, Breite b und Dicke h:

$$g = h/2\,bl \qquad \textbf{Gleichung 3.1.8}$$

Die DMA-Untersuchungen wurden in folgenden Versuchsreihen durchgeführt:

- **3.3.1 Vollständige Immersion in Biodiesel oder Diesel von PE-HD**,
- **3.3.4 Photo-Oxidation an PE-HD**.

In der Versuchsreihe **3.3.1** wurde mit Biodiesel oder Diesel gesättigtes PE-HD untersucht. Die Untersuchungen an den mit Kraftstoff gesättigten Probekörpern wurden innerhalb von 30 min nach Entnahme aus den mit Biodiesel oder Diesel gefüllten Glasgefäßen durchgeführt, um eine signifikante Desorption des Kraftstoffs aus dem PE-HD zu verhindern. Anschließend wurden Proben aus den PE-HD-Sorptionsscheiben geschnitten. Die PE-HD-Probekörper (Quader) wiesen eine Dicke h von 1 mm sowie eine Länge l und eine Breite b von ca. 3 mm auf. Der Geometriefaktor g lag zwischen 60 m^{-1} und 80 m^{-1}. Die maximale Kraft F betrug 10 N, die maximale Auslenkung (Amplitude) 1 µm und die Frequenz f 10 Hz. Die Messungen wurden im Temperaturbereich von -150 °C und 250 °C bei einer Heizrate β von 3 K min^{-1} durchgeführt.

Schmelzuntersuchungen in der DMA wurden in der Versuchsreihe **3.3.4** durchgeführt. Die Probenahme erfolgte an zuvor UV-bestrahlten PE-HD-Platten (Dicke h = 1 mm). Die PE-HD-Probekörper wiesen eine Geometrie (Länge x Breite x Dicke) von ca. 10 mm x 10 mm x 1 mm auf. Der Geometriefaktor g lag zwischen 5 m^{-1} und 10 m^{-1}. Die maximale Kraftamplitude F betrug 10 N, die maximale Auslenkung (Amplitude) 3 µm und die Frequenz f 10 Hz. Die Messungen wurden im Temperaturbereich von 25 °C bis 300 °C bei einer Heizrate β von 3 K min^{-1} durchgeführt.

3.1.5 Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK) und Oxidations-Induktionszeit (OIT)

Die dynamische Differenzkalorimetrie (Abk. DDK) ist ein Standardprüfverfahren für die Charakterisierung von Polymeren und Polymermischungen. Sie wird in der Polymeranalytik zur Untersuchung physikalischer Umwandlungen (Glasübergang), Phasenumwandlungen (Schmelzen, Kristallisation) sowie chemischer Reaktionen (Polymerisation, Vernetzung) angewandt. Die DDK kann jedoch auch zur Bestimmung der Oxidationsstabilität eingesetzt werden. In der DDK wird die aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge einer Probe bei Aufheizung, bei Abkühlung oder bei konstanter (isothermer) Temperatur gemessen. Endotherme Vorgänge (ΔQ positiv) nehmen Wärme auf. Beispiele dafür sind der Glasübergang oder

das Schmelzen. Exotherme Vorgänge (ΔQ negativ), wie die Kristallisation oder chemische Reaktionen, setzen hingegen Wärme frei (Ehrenstein *et al.*, 2003, Frick und Stern, 2006, Menczel *et al.*, 2008).

Abbildung 3.1.7a zeigt eine exemplarische Aufschmelzkurve (1. Heizen) von PE-HD mit der Darstellung typischer Kennwerte. Die Schmelzkurve erstreckt sich über einen weiten Temperaturbereich, hier von 50 °C bis 170 °C. Eine breite Aufschmelzkurve ist charakteristisch für Polymere mit Kristalliten mit heterogener lamellarer Dickenverteilung, die bei unterschiedlichen Temperaturen zu schmelzen beginnen. Kleine Kristallite mit geringen Lamellendicken schmelzen früher bzw. bei niedrigeren Temperaturen als größere (Ehrenstein *et al.*, 2003).

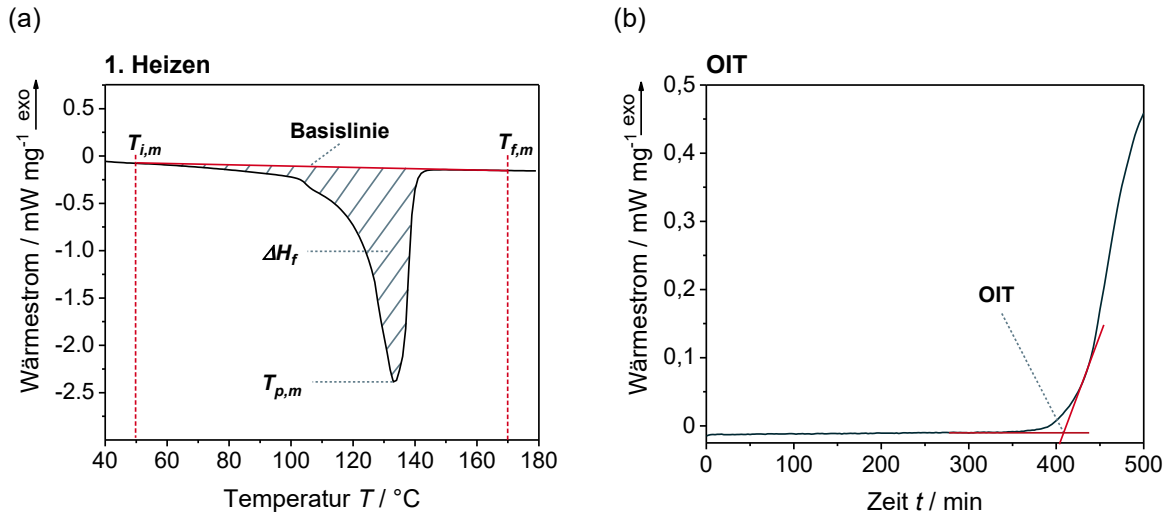


Abbildung 3.1.7: Darstellung einer ersten Aufschmelzkurve (DDK-Thermogramm) mit charakteristischen Werten bei einer Heizrate β = 10 K min^{-1} (**a**), Bestimmung der isothermen Oxidations-Induktionszeit (OIT) der Polymerschmelze bei T = 180 °C nach der Tangentenschnittstellenmethode (**b**); exemplarisch an PE-HD 1 (R, Referenz).

Die Peakanfangstemperatur $T_{i,m}$ zeigt den Beginn und die Peakendtemperatur $T_{f,m}$ das Ende des Schmelzens an (Abweichung der Wärmestromkurve von der Basislinie, siehe **Abbildung 3.1.7 a**). Das Peakmaximum der Wärmestromkurve wird als Peaktemperatur $T_{p,m}$ bezeichnet. Hier liegt das Maximum der aufschmelzenden Kristallite. Die Gleichgewichtstemperatur $T_{p,m}^{0}$, an dem ein perfekter, unendlich großer Kristallit schmelzen würde, liegt für PE-HD bei 141 °C (Wunderlich und Czornyj, 1977). Die Integration der Wärmestrom-Peakfläche entspricht der Schmelzenthalpie ΔH_f der Kristallite (**Abbildung 3.1.7a**). Die theoretische Schmelzenthalpie für ein vollständig kristallines PE-HD entspricht $H_f^{100\,\%}$ = 293 J g^{-1} (Wunderlich und Cormier, 1967). Der Kristallinitätsgrad X_c von PE-HD berechnet sich aus der experimentell bestimmten und der theoretischen Schmelzenthalpie (siehe **Gleichung 3.1.9**).

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{H_f^{100\,\%}} \cdot 100\ [\%] \qquad \textbf{Gleichung 3.1.9}$$

Eine weitere Applikation der DDK ist die Bestimmung der Oxidationsstabilität von Polymeren, zum Beispiel über die Methode der isothermen Oxidations-Induktionszeit (engl. Oxidation Induction Time, Abk. OIT), wie in **Abbildung 3.1.7 b** gezeigt. Das Polymer wird unter Inertgas (meist Stickstoff) aufgeschmolzen. Anschließend wird der Polymerschmelze (isotherm) eine oxidierende Atmosphäre (Sauerstoff oder Luft) zugeführt und die Zeit bis zur exothermen Zersetzung, dem sogenannten OIT-Wert, bestimmt. Im direkten Vergleich von Polymeren untereinander kann über den OIT-Wert die Stabilität der Polymerschmelze gegenüber oxidativem Angriff bewertet werden.

Experimentelle Bedingungen

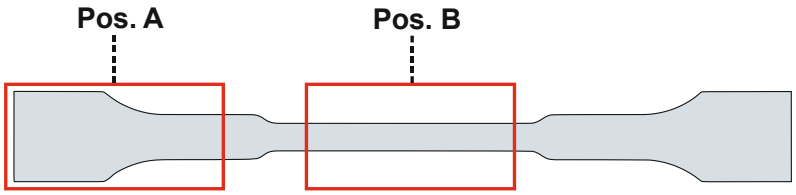
Für die DDK-Untersuchungen wurde das Gerät NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix von NETZSCH-Gerätebau GmbH (Selb, Deutschland) verwendet. Die Auswertung erfolgte mit der Software NETZSCH Proteus - Thermal Analysis Version 6.1.0. Probentiegel und Referenztiegel erfuhren während der Messung das gleiche Temperaturprogramm und die gleiche Atmosphäre in einem symmetrisch aufgebauten Messsystem.

In folgenden Versuchsreihen wurde das Schmelz- und Kristallisationsverhalten von PE-HD in der DDK nach DIN EN ISO 11357-3:2018-07 untersucht:

- **3.3.1 Vollständige Immersion in Biodiesel oder Diesel von PE-HD**,
- **3.3.4 Photo-Oxidation an PE-HD**.

Die PE-HD-Proben wurden in einem Aluminiumtiegel positioniert und mit zweifach gelochtem Deckel verschlossen. Die Heiz- bzw. Kühlrate β betrug $\pm$ 10 K min^{-1}. Der Durchsatz des Stickstoffkühlstroms lag bei 250 ml min^{-1}. Der untersuchte Temperaturbereich erstreckte sich von -50 °C bis 180 °C. Es wurden zwei aufeinander folgende Aufschmelzvorgänge betrachtet. Die Schmelzenthalpie ΔH_f wurde über die Integration im Temperaturbereich von $T_{i,m}$ = 50 °C bis $T_{f,m}$ = 170 °C bestimmt. Die lineare Basislinie wurde tangential rechtsstartend angesetzt. Der Kristallinitätsgrad X_c wurde über **Gleichung 3.1.9** berechnet. Die Peaktemperatur der Schmelze $T_{p,m}$ entsprach dem Peakmaximum der Wärmestromkurve. Mittelwert und Standardabweichung wurden anhand von drei Proben berechnet (n = 3).

In der Versuchsreihe **3.3.1** erfolgte die Probennahme an plastisch deformierten Zugprüfkörpern nach einer Dehnung von ε = 100 % aus der Pos. B (siehe **Abbildung 3.1.8**). Vergleichend wurden Proben aus dem nicht verstreckten Bereich (ε = 0 %, Pos. A) untersucht. Die eingewogene Probenmenge m von PE-HD betrug zwischen 7 bis 9 mg.



Legende:
Pos. A: Unverstreckter Bereich (ε = 0 %)
Pos. B: Verstreckter Bereich (ε = 100 %)

Abbildung 3.1.8: Schema eines verstreckten Zugprüfkörpers mit Angabe der Positionen (Pos. A, Pos. B).

In der Versuchsreihe **3.3.4** erfolgte die Probenentnahme aus PE-HD-Platten (Dicke h = 1 mm) (siehe **Abbildung 3.1.9**). Die eingewogene Probenmenge m betrug zwischen 10 mg und 13 mg. Mittelwert und Standardabweichung wurden aus drei Proben berechnet (n = 3). Die Oxidations-Induktionszeit (OIT) der PE-HD-Schmelze wurde in der Versuchsreihe **3.3.4** in Anlehnung an DIN EN ISO 11357-6:2018-07 bestimmt. Die eingewogene Probenmenge m betrug zwischen 4,3 mg und 6 mg. Die Proben wurden in einem offenen Aluminiumtiegel eingesetzt. Der Referenzaluminiumtiegel war ebenfalls offen. Die PE-HD-Proben wurden unter Stickstoffatmosphäre (Schutzgas) mit einer Heizrate β von 10 K min^{-1} auf 180 °C aufgeheizt.

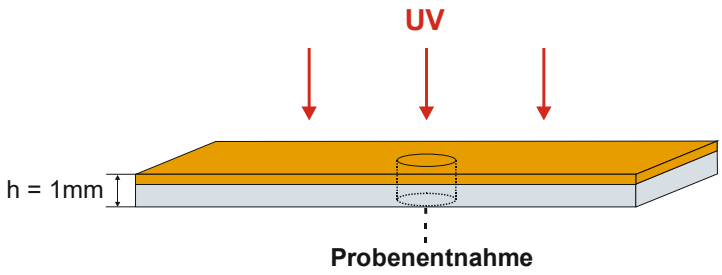


Abbildung 3.1.9: Schema der Probenahme an einer zuvor UV-bestrahlten PE-HD-Platte (Dicke h = 1 mm).

Die isotherme Stabilisierungszeit unter Schutzgas betrug 5 min. Anschließend erfolgte die Zufuhr von Sauerstoff mit einer Spülrate von 250 ml min^{-1}. Es wurde die Methode der Tangentenschnittstelle angewandt (siehe **Abbildung 3.1.7 b**). Der OIT-Wert wurde an unbestrahltem Material (Referenz, R) sowie nach einer UV-Bestrahlungsenergie H von 217 MJ m^{-2} und 460 MJ m^{-2} bestimmt. Dafür sind Proben aus den PE-HD-Platten (Dicke h = 1 mm) entnommen worden, wie in **Abbildung 3.1.9** schematisch dargestellt. Mittelwert und Standardabweichung wurden anhand von drei Proben berechnet (n = 3).

3.1.6 FT-IR/ ATR-Spektroskopie

Die abgeschwächte Totalreflexion Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (Abk. FT-IR/ ATR-Spektroskopie) ist ein zerstörungsfreies Standardverfahren zur Identifizierung und Strukturaufklärung von Polymeren (Rabek, 1995). Auf das Polymer wird infrarote Strahlung aufgebracht. Beim Probendurchgang wird die Strahlung durch angeregte Molekülschwingungen und -rotationen frequenzabhängig abgeschwächt. Am Detektor wird die ankommende Reststrahlung in ein Spektrum umgewandelt (Hesse *et al*., 2005). Jedes Molekül weist ein charakteristisches IR-Spektrum bzw. Molekülschwingungen auf, wodurch auch kleinste Veränderungen im Molekülaufbau eines Polymers identifiziert werden können (Gottwald und Wachter, 1997). Diese Absorption von Molekülschwingungen (Absorptionsbanden) sind weitgehend auf funktionelle Gruppen zurückzuführen (Hesse *et al*., 2005). Mit der FT-IR-Spektroskopie kann der Fortschritt der Oxidation an Polymeren beurteilt werden, u. a. durch die Untersuchung der Absorptionsbanden der Carbonyl-Gruppe (CO) und der Hydroxyl-Gruppe (OH) bzw. der Hydroperoxid-Gruppe (OOH) (Rabek, 1995).

Experimentelle Bedingungen

Es wurde das FT-IR-Spektrometer Nicolet 6700 von Thermo Fisher Scientific im Modus der abgeschwächten Totalreflexion (Abk. ATR) eingesetzt. Der ATR-Kristall besteht aus Diamant und der Detektor aus Deuteriertem Triglycinsulfat Kaliumbromid (Abk. DTGS KBr). Die Spektren wurden mit der OMNIC Software (Version 7.3) aufgenommen und mit der vorhandenen Standard ATR-Korrektur korrigiert. Für ein Spektrum wurden 32 Einzelspektren akkumuliert. Der Wellenzahlbereich $\tilde{\upsilon}$ lag zwischen 4000 cm^{-1} und 400 cm^{-1} bei einer Auflösung von 4 cm^{-1}. Es wurden mindestens drei Spektren (pro Position bzw. Lagerung) aufgenommen und anschließend in der OMNIC Software gemittelt.

Die FT-IR/ ATR-Spektroskopie wurde in folgenden Versuchsreihen durchgeführt:

- **3.3.2 Partielle Immersion in Biodiesel oder Diesel von PE-HD**,
- **3.3.4 Photo-Oxidation an PE-HD**.

In der **Abbildung 3.1.10** sind schematisch die Positionen an den PE-HD-Probekörpern für die FT-IR/ ATR-Spektroskopie aufgezeigt.

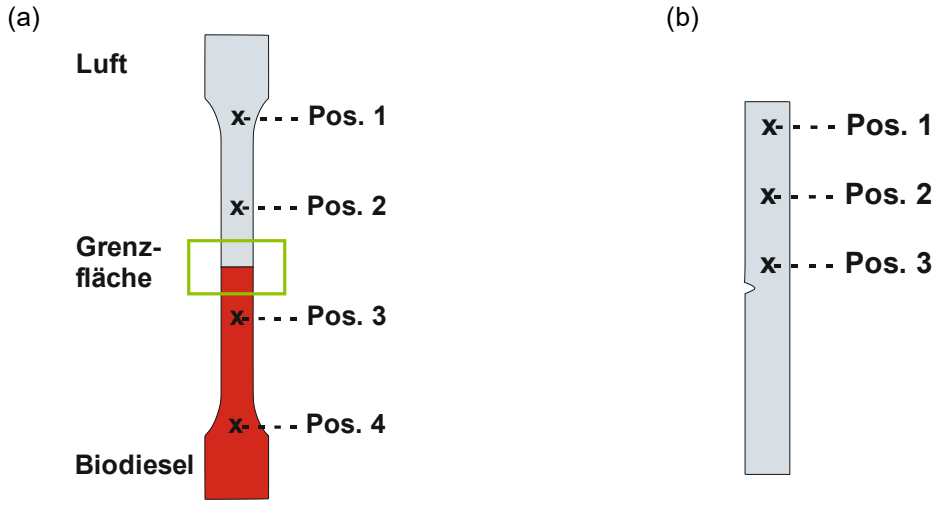


Abbildung 3.1.10: Schematische Darstellung der Positionen für die FT-IR/ ATR-Spektroskopie an einem Zugprüfkörper (Pos. 1 bis Pos. 4) (**a**) und an einem gekerbten Probekörper für den instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) (Pos. 1 bis Pos. 3) (**b**).

Der Hydroxyl-Index HI (OH) und der Carbonyl-Index CI (CO) wurden über die untenstehende **Gleichung 3.1.10** bzw. **Gleichung 3.1.11** bestimmt.

$$\text{Hydroxyl-Index } HI = \frac{I_{3400\ \mathrm{cm}^{-1}}}{I_{2912\ \mathrm{cm}^{-1}}}\ (100) \qquad \textbf{Gleichung 3.1.10}$$

$$\text{Carbonyl-Index } CI = \frac{I_{1715\ \mathrm{cm}^{-1}}}{I_{2912\ \mathrm{cm}^{-1}}}\ (100) \qquad \textbf{Gleichung 3.1.11}$$

Die angewandten Grenzen und Basislinien zur Integration der Hydroxyl-Bande und der Carbonyl-Bande sind schematisch in **Abbildung 3.1.11** und in **Tabelle A.2.2** im Anhang aufgeführt.

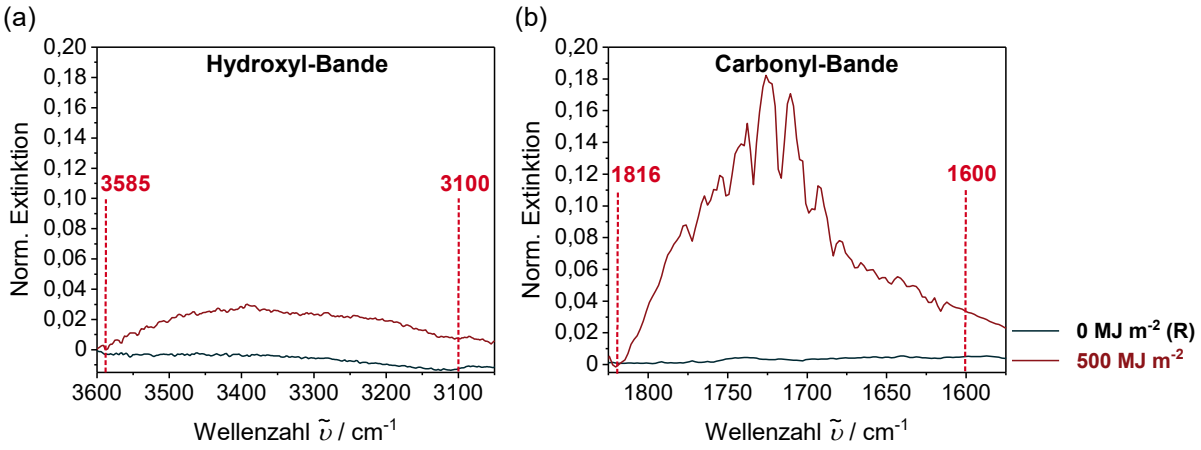


Abbildung 3.1.11: Darstellung der Hydroxyl-Bande (**a**) und der Carbonyl-Bande (**b**); exemplarisch an PE-HD 2 für die nicht UV-bestrahlte Referenz (0 MJ m^{-2}, R) und nach einer UV-Bestrahlungsenergie H = 500 MJ m^{-2}.

Für den semi-quantitativen Vergleich der PE-HD-Proben untereinander wurden die FT-IR/ ATR-Spektren auf das jeweilige Bandenmaximum der Referenzbande bei einer Wellenzahl $\tilde{\upsilon}$ von 2912 cm^{-1} normiert. Diese Referenzbande, die der -CH_2-Gruppe zugeordnet ist, kann bei fortschreitender oxidativer Schädigung an PE-HD als nahezu unverändert angesehen werden (Stark und Matuana, 2004).

3.1.7 Dichte

Die Dichtewerte an den Proben aus PE-HD wurden nach dem Archmiedischen Prinzip bestimmt (DIN EN ISO 1183-1:2013-04). Dafür wurde die Analysenwaage MC 410 S und das Dichte-Kit von Sartorius (Göttingen, Deutschland) eingesetzt. Zuerst wurde das Gewicht des Probekörpers in der Luft bestimmt (m_{Luft}) und anschließend in *n*-Heptan ($m_{n-Heptan}$). Die Dichte von Luft ist ρ_{Luft} = 0,681 g cm^{-3} und die Dichte von n-Heptan $\rho_{n-Heptan}$ = 0,684 g cm^{-3}. Die Dichte des Probekörpers ρ wurde über der untenstehenden **Gleichung 3.1.12** berechnet:

$$\rho = \frac{m_{Luft}}{m_{Luft} - m_{n-Heptan}} \left(\rho_{n-Heptan} - \rho_{Luft}\right) + \rho_{Luft} \qquad \textbf{Gleichung 3.1.12}$$

Die Dichte wurde in folgenden Versuchsreihen bestimmt:

- **3.3.1 Vollständige Immersion in Biodiesel oder Diesel von PE-HD**,
- **3.3.4 Photo-Oxidation an PE-HD**.

In der Versuchsreihe **3.3.1** wurden Proben mit Dimensionen von 10 mm x 10 mm x 4 mm (Länge x Breite x Dicke) aus den mit Biodiesel oder Diesel gesättigten Zugprüfkörpern geschnitten. Mittelwert und Standardabweichung wurden anhand von sechs Proben (n = 6) bestimmt.

In der Versuchsreihe **3.3.4** wurden runde Proben mit einem Durchmesser von d = 10 mm aus den PE-HD-Platten (Dicke h = 1 mm) herausgestanzt. Die UV-Bestrahlungsenergien H waren 110 MJ m^{-2}, 217 MJ m^{-2}, 330 MJ m^{-2} und 460 MJ m^{-2}. Mittelwert und Standardabweichung wurden aus vier Proben berechnet (n = 4).

3.1.8 Optische Mikroskopie

Für die optische Mikroskopie wurde das Stereomikroskop Stemi 2000C von Carl Zeiss AG, (Oberkochen, Deutschland) und die Software AxioCam ICc 3 (AxioVs40x64V 4.9.1.0) verwendet. Bilder der Versuchsaufbauten wurden mit dem digitalen Fotoapparat D7000 von Nikon (Chiyoda, Tokio, Japan) und dem Objektiv AF-S Nikkor 28-300 m 1 3.5-5.6 G aufgenommen.

Die optische Mikroskopie wurde in folgenden Versuchsreihen durchgeführt:

- **3.3.1 Vollständige Immersion in Biodiesel oder Diesel von PE-HD**,

- **3.3.2 Partielle Immersion in Biodiesel oder Diesel von PE-HD**,
- **3.3.3 Zyklische Sorption und Desorption in Biodiesel oder Diesel von PE-HD**,
- **3.3.4 Photo-Oxidation an PE-HD**,
- **3.3.5 Vollständige Immersion in Biodiesel oder Diesel von photo-oxidiertem PE-HD**.

3.1.9 Rasterelektronenmikroskopie

Für Detailaufnahmen von Proben wurde das Rasterelektronenmikroskop (Abk. REM) SEM EVO MA10 von Carl Zeiss Microscopy GmbH (Jena, Deutschland) und die Software Zeiss Smart SEM (UI) verwendet. Das REM ist mit einer Wolframkathode, Vakuumkammer und Sekundärelektronendetektor ausgestattet. Die Bilder wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV aufgenommen. Die Proben aus PE-HD wurden vor den Untersuchungen im REM mit einer Goldschicht von etwa 25 nm besputtert (100 s bei einem Sputterstrom von 40 mA) Dafür wurde das Gerät SCD 50 Sputter Coater von Leica Microsystems eingesetzt, vormals Bal-Tec Balzers (Wetzlar, Deutschland). Die Rasterelektronenmikroskopie wurde in der Versuchsreihe **3.3.2 Partielle Immersion in Biodiesel oder Diesel von PE-HD** angewandt.

3.1.10 Fluoreszenzmikroskopie

Die Fluoreszenzmikroskopie ist eine spezielle Form der Lichtmikroskopie und beruht auf dem Effekt der Fluoreszenz. Eine fluoreszierende Substanz absorbiert Licht einer bestimmten Wellenlänge (Anregung) und emittiert Photonen bei der gleichen (Resonanzfluoreszenz) oder bei einer längeren, energieärmeren Wellenlänge. Da viele biologische Proben, wie etwa auch Bakterien, nicht immer eine Eigenfluoreszenz aufweisen, werden diese mit Fluoreszenzfarbstoffen (Fluorophor) angefärbt, um sie im Fluoreszenzmikroskop sichtbar zu machen (Liedtke und Popp, 2006).

Für die Untersuchungen wurde das Fluoreszenzmikroskop AXIO Imager.M2m von Zeiss (Jena, Deutschland) eingesetzt, welches mit einer Kamera Axiocam 503 ausgestattet ist. Die fluoreszenzmikroskopischen Aufnahmen wurden mit dem Reflektor 49 DAPI, der Kontrastmethode „Fluoreszenz“ bei einer Vergrößerung von 63 x aufgenommen. Zwischen dem Objektiv und dem Präparat wurde das Öl ImmersolTM 518 F von Zeiss (Immersionsflüssigkeit) eingebracht. Dadurch wurde die Auflösung vergrößert und kontrastsenkende Reflexionen vermieden. Die Bakterien wurden mit dem blau-fluoreszierenden DAPI-Fluoreszenzfarbstoff angefärbt (siehe **Kapitel 3.2.5 Bakterien**). Die Fluoreszenzmikroskopie wurde in der Versuchsreihe **3.3.6 Initiale Anhaftung von Bakterien an photo-oxidierten Oberflächen von PE-HD** angewandt.

3.1.11 Lumineszenz Emissionsmikroskopie

Lumineszenz ist der Oberbegriff für Fluoreszenz und Phosphoreszenz (Liedtke und Popp, 2006). Bei der Fluoreszenz ist das Zeitintervall zwischen der Absorption und der Emission mit weniger als einer Millionstel Sekunde sehr kurz (Liedtke und Popp, 2006). Die Phosphoreszenz ist deutlich verzögert; die Emission kann erst nach Millisekunden oder gar Tagen auftreten (Liedtke und Popp, 2006).

Für die Untersuchungen in der Lumineszenz Emissionsmikroskopie wurde das Konfokalmikroskop Leica TCS SP8X (Mannheim, Deutschland) mit der Software Leica Application Suite X verwendet. Die Anregungswellenlänge des Diodenlasers betrug Λ = 405 nm. Die detektierten Emissionswellenlängen λ waren 420 nm bis 760 nm. Der Schrittabstand war 20 nm. Die Lumineszenz-Emissionsmikroskopie wurde in der Versuchsreihe **3.3.6 Initiale Anhaftung von Bakterien an photo-oxidiertem Oberflächen von PE-HD** durchgeführt.

3.2 Materialien

3.2.1 Polyethylen hoher Dichte

Die für diese Arbeit zu untersuchenden Materialien waren zwei Polyethylene hoher Dichte aus der Lupolen-Familie von Lyondellbasell Polyolefine GmbH (Frankfurt/ Main, Deutschland). Diese werden hier als PE-HD 1 und PE-HD 2 benannt. Das Untersuchungsmaterial wurde als Granulat in 25 kg Säcken angeliefert.

Angaben zur Charakterisierung der Materialien aus ihren technischen Datenblättern sind der **Tabelle 3.2.1** zu entnehmen. PE-HD 1 und PE-HD 2 unterschieden sich hinsichtlich ihrer physikalischen, thermischen, mechanischen und oxidativen Eigenschaften sowie in ihrer molekularen Zusammensetzung als auch an den beigefügten Stabilisatoren.

PE-HD 1 und PE-HD 2 sind als Material für Gefahrgutbehälter zugelassen. PE-HD 1 wird vorwiegend in Kraftfahrzeugen als Werkstoff für den Kraftstofftank angewendet und zeichnet sich durch seine sehr gute Beständigkeit gegenüber Biodiesel aus. Neben den Einsatz in Gefahrgutbehältern wird PE-HD 2 etwa für Konsumgüter (Flaschen) und Verpackungsmaterial verwendet. Beide Polymere können industriell im Extrusionsblasformen verarbeitet werden, sind jedoch auch für das Plattenpressverfahren geeignet.

Tabelle 3.2.1: Materialkennwerte für PE-HD 1 und PE-HD 2 aus den technischen Datenblättern.

Kennwert		PE-HD 1	PE-HD 2	Norm
Dichte ρ bei 23 °C	/ g cm^{-3}	0,945	0,957	ISO 1183
Schmelztemperatur $T_{p,m}$	/ °C	131	135	ISO 3146
MFR* bei 190 °C / 21,6 kg	/ g 10 min^{-1}	6	23	ISO 1133
OIT** bei 200 °C	/ min	50	---	ISO 11357-6 / SN EN 728
Streckspannung σ_y	/ MPa	24	28	ISO 527
Streckdehnung ε_y	/ %	10	7	ISO 527
Izod-Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C, Methode 1A	/ J m^{-2}	300	---	ASTM D256
Charpy-Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C	/ kJ m^{-2}	---	6	ISO 179

Legende:
--- nicht vorhanden
* Melt Mass-Flow Rate, Abk. MFR (dt. Schmelzindex)
** Oxidation Induction time, Abk. OIT (dt. Oxidations-Induktionszeit)

3.2.2 Probenherstellung

Für die Herstellung der Proben wurden zuerst Platten aus PE-HD mit Kantenlängen von 200 mm x 200 mm (Länge x Breite) und mit zwei unterschiedlichen Dicken im Pressverfahren nach DIN EN ISO 293:2005-10 angefertigt. Dafür wurde eine Kunststoff-Plattenpresse KHL-100 von Bucher (Niederwennigen, Schweiz) verwendet. Die Granulate wurden in einem Stahlrahmen bei einer Temperatur T von 180 °C aufgeschmolzen und anschließend für 5 min bei einem Druck von 10 MPa verpresst. Die Abkühlrate bei einem Druck von 10 MPa betrug 15 K min^{-1}. Die Platten wurden bei einer Temperatur von 40 °C aus der Presse entnommen. Anschließend erfolgte eine Wärmebehandlung (Tempern) der Platten im Ofen bei einer Temperatur T von 100 °C für 3 h. Aus den gepressten Platten wurden unterschiedliche Probengeometrien hergestellt (siehe **Abbildung 3.2.1**).

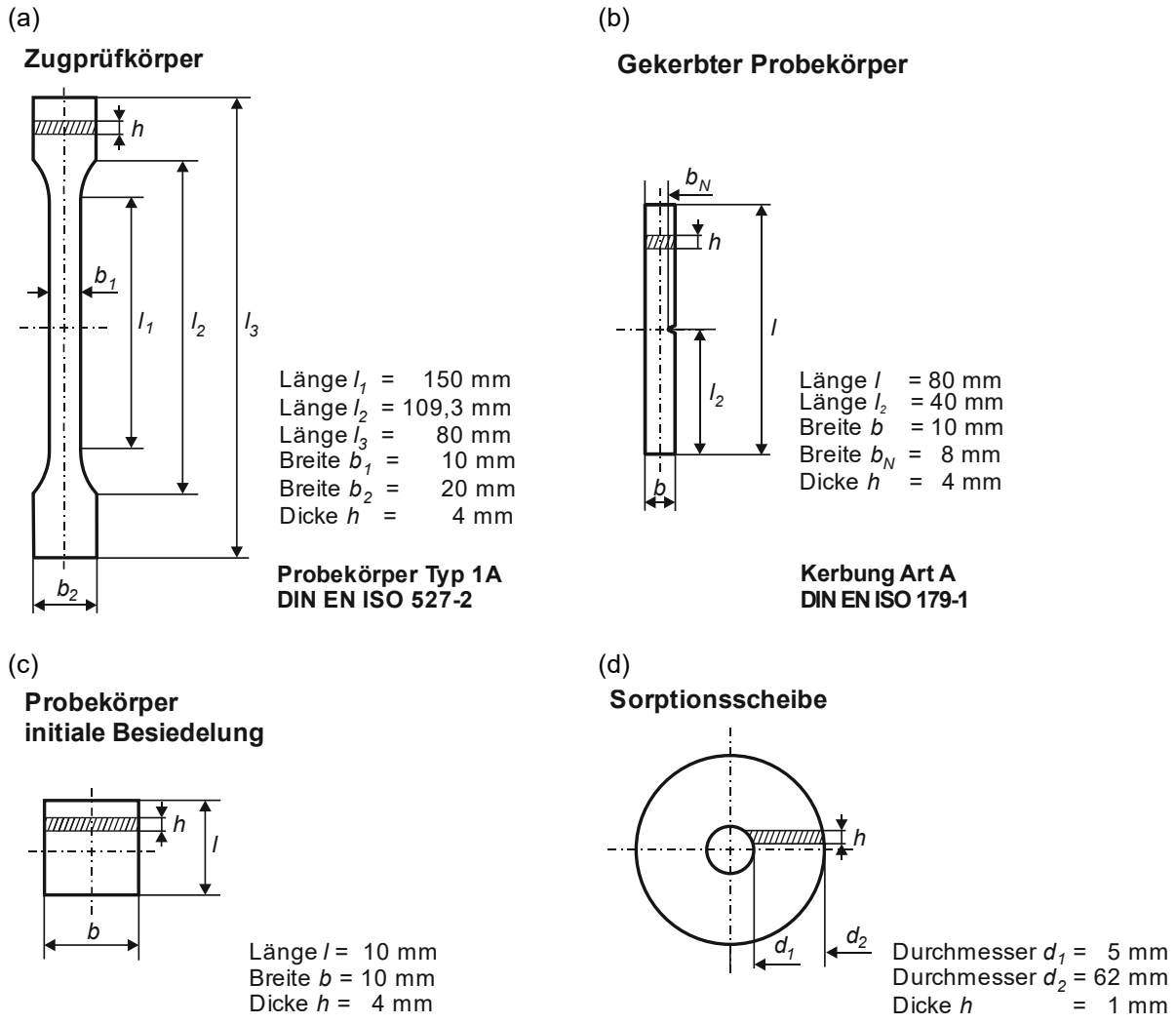


Abbildung 3.2.1: Schematische Darstellung eines Zugprüfkörpers (**a**), gekerbten Probekörpers für den Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) (**b**), Probekörpers für die initiale Anhaftung von Bakterien (**c**) und einer Sorptionsscheibe (**d**).

Aus den Platten mit einer Dicke h von 4 mm $\pm$ 0,2 mm, im Folgenden als Dicke h = 4 mm benannt, wurden Zugprüfkörper, gekerbte Probekörper für den Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) sowie Probekörper für die initiale Anhaftung von Bakterien nach DIN EN ISO 2818:1997-06 gefräst. Die Zugprüfkörper entsprachen nach DIN EN ISO 527-2:2012 dem Typ 1A. Entgegen der Norm wurde die Länge l_1 auf 150 mm statt 170 mm gefertigt, damit die Zugprüfkörper vollständig in die Glasgefäße passten (siehe **Kapitel 3.3.1** und **Kapitel 3.3.2**). Die gekerbten Probekörper für den Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) hatten eine Kerbung Art A nach DIN EN ISO 179-1:2010-11. Die Probekörper für die initiale Anhaftung wurden aus den gekerbten Probekörpern herausgeschnitten. Aus den Platten mit einer Dicke h von 1 mm $\pm$ 0,2 mm, im Folgenden als Dicke h = 1 mm benannt, wurden Sorptionsscheiben ausgestanzt. Weiter wurden diese Platten (Dicke h = 1 mm) für Schmelzuntersuchungen in der DMA, zur Bestimmung des Kristallinitätsgrads in der DDK sowie der Oxidations-Induktionszeit (OIT) verwendet.

3.2.3 Biodieselkraftstoff

Der verwendete Biodieselkraftstoff (BD) war ein technisch reiner Rapsölmethylester (Abk. RME), welcher von ASG Analytik-Service Gesellschaft (Neusäss, Deutschland) bezogen wurde. Dem Biodieselkraftstoff waren keine zusätzliche Additive, Stabilisatoren oder Anti-Oxidantien hinzugefügt. Der Estergehalt betrug > 99 % (m/m) nach DIN EN 14103:2015-05. Die Farbe des Biodiesels war gelblich und klar sowie frei von sichtbaren Verunreinigungen und Wasser. Der Kraftstoff wurde in einem Metallkanister mit einem Fassungsvermögen von 20 L geliefert. Der Biodiesel wurde dunkel, bei Normklima (DIN EN ISO 139:2011-10) sowie unter Argon-Atmosphäre gelagert, um einer möglichen Oxidation vorzubeugen. In **Tabelle 3.2.2** sind charakteristische Kennwerte des verwendeten Biodiesels aus dem Prüfprotokoll aufgeführt.

Tabelle 3.2.2: Charakteristische Kennwerte des Biodiesels (BD) aus einem Prüfprotokoll.

Kennwert		Wert	Norm
Estergehalt	/ % (m/m)	> 99	DIN EN 14103:2015-05
Dichte bei 15 °C	/ kg m^{-3}	883	DIN EN ISO 12185:1997-11
Kinematische Viskosität bei 40 °C	/ mm^2 s^{-1}	4,4	DIN EN ISO 3104:1999-12
Flammpunkt	/ °C	164	DIN EN ISO 3679:2015-06
Cetanzahl	/ 1	54	DIN EN 15195:2015-02
Linolensäure ME-Gehalt	/ % (m/m)	10	DIN EN 14103:2015-05
Methylester $\geq$ 4 Doppelbindungen	/ % (m/m)	< 0,6	DIN EN 15779:2013-12
Trübungspunkt	/ °C	-5	DIN EN 23015:1994-05

3.2.4 Dieselkraftstoff

Der verwendete Dieselkraftstoff (D) wurde von einer Tankstelle käuflich erworben und in schwarz eingefärbten Kanistern aus Polyethylen hoher Dichte mit einem Fassungsvolumen von 10 L abgefüllt. Der Diesel wurde bei Normklima (DIN EN ISO 139:2011-10) gelagert. Der Kraftstoff erfüllt die Spezifikationen der europäischen Norm DIN EN 590:2014-04. Der Diesel konnte, gemäß DIN EN 590:2014-04, bis zu 7 % (v/v) an Fettsäuremethylester (engl. Fatty Acid Methyl Ester, Abk. FAME) enthalten.

3.2.5 Bakterien

Die untersuchten Bakterien, der grampositive *Bacillus subtilis* und der gramnegative *Pseudomonas aeruginosa*, wurden aus einer realen Dieselkontamination isoliert (Martin-Sanchez *et al*., 2016). Die Bakterien wurden im TSB-Flüssignährmedium (engl. Tryptic Soy Broth, dt. tryptische Soja Brühe) von Merck KGaA (Darmstadt, Deutschland) kultiviert. Die TSA-Platten (engl. Tryptic Soy Agar, dt. Trypton-Soja-Agar), ein festes Nährmedium, wurden mit TSB-Medium unter Zugabe von 1,5 % (Massenanteil) Agar hergestellt. Die PBS-Pufferlösung (engl. Phosphate-Buffered Saline, Phosphatgepufferte Salzlösung) wurde nach dem Standardrezept von Sambrook und Russell, 2001 hergestellt.

Für die fluoreszenzmikroskopischen Untersuchungen der anhaftenden Bakterien wurde der blau-fluoreszierende Nukleinsäurefarbstoff Fluoroshield™ DAPI verwendet (4‘,6-Diamidino-2-Phenylindol, F6057, Sigma-Aldrich). Das Absorptionsmaximum des Fluoreszenzfarbstoffs liegt bei einer Anregungswellenlänge von Λ = 358 nm und das Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von λ = 461 nm. Roti®-Mount FlourCare DAPI von Carl Roth wurde auf den Oberflächen der PE-HD-Probekörper aufgetragen, um ein schnelles Ausbleichen des DAPI-Farbstoffs zu vermeiden. Zum Ablösen der anhaftenden Bakterien an den PE-HD-Oberflächen wurde das Ultraschallbad Tanssonic 420, 36 kHz von Elma Schmidbauer GmbH (Singen, Deutschland) verwendet.

3.3 Versuchsreihen

3.3.1 Vollständige Immersion in Biodiesel oder Diesel von PE-HD

Der experimentelle Versuchsaufbau ist einem vollständig mit Kraftstoff, Biodiesel (BD) oder Diesel (D), gefüllten Gefahrgutbehälter aus Polyethylen hoher Dichte in der Kurzzeitlagerung nachempfunden. In dieser Versuchsreihe, benannt als die vollständige Immersion von PE-HD mit Biodiesel oder Diesel, wurden Sorptionsscheiben, Zugprüfkörper und gekerbte Probekörper vollständig mit Biodiesel oder Diesel gesättigt und anschließend untersucht.

Experimenteller Aufbau

Die Kraftstoffsorption der PE-HD-Zugprüfkörper Typ 1A nach DIN EN ISO 527-2:2012, der PE-HD-Sorptionsscheiben und der gekerbten PE-HD-Probekörpern Kerbung Art A nach DIN EN ISO 179-1:2010-11 erfolgte in Glasgefäßen, die vollständig mit Biodiesel oder Diesel gefüllt waren (siehe **Abbildung 3.3.1**). Die Glasgefäße wurden mit Teflonfolie und Glasdeckel verschlossen und in einem Wasserbad bei einer erhöhten Temperatur von 60 °C temperiert (siehe **Kapitel 3.1.1**). Die Sorptionstemperatur T von 60 °C entspricht der maximalen Temperatur, um die Permeabilität von Kraftstoffen in Kunststoffen im Automobilbereich zu bestimmen (SAE J665_200610). Die SAE International (Abk. Society of Automotive Engineers) ist ein Verband der Automobilingenieure.

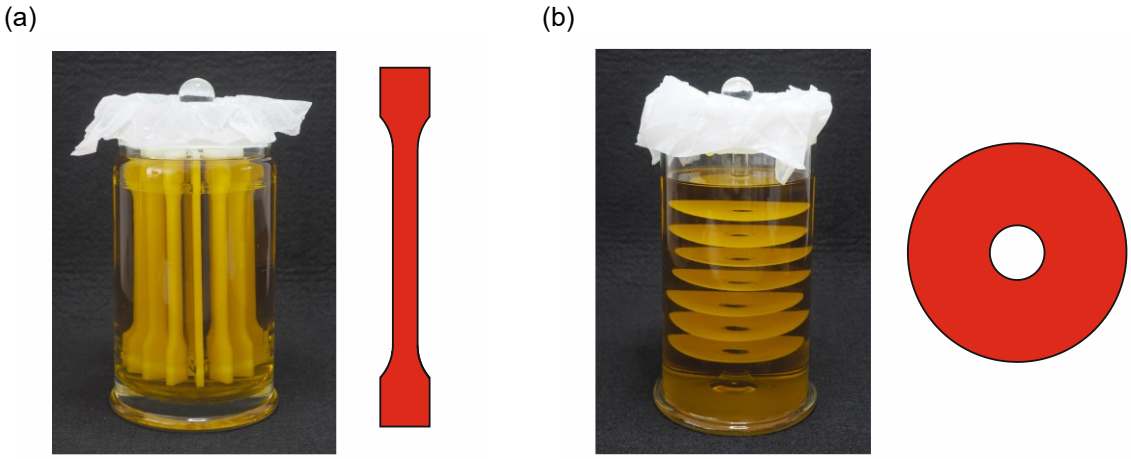


Abbildung 3.3.1: Darstellung des experimentellen Aufbaus der vollständigen Immersion von Zugprüfkörpern aus PE-HD (Dicke h = 4 mm) (**a**) und von Sorptionsscheiben aus PE-HD (Dicke h = 1 mm) (**b**) in Biodiesel bzw. Diesel; Sorptionstemperatur T = 60 °C.

Folgende Untersuchungen wurden an gesättigten PE-HD-Proben mit Biodiesel oder Diesel durchgeführt:

- Dichtebestimmung,
- Untersuchung des Relaxationsverhaltens in der DMA,

- Zugversuch und Mikroskopie der verstreckten Zugprüfkörper,
- DDK der verstreckten Zugprüfkörper und
- instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) und nachfolgender Bruchflächenanalyse mittels Stereomikroskop.

Alle Untersuchungen an den mit Kraftstoff gesättigten PE-HD-Proben wurden innerhalb von zwei Stunden nach Probenahme aus den Glasgefäßen durchgeführt, um eine signifikante Desorption von Biodiesel und Diesel aus den Proben zu vermeiden.

3.3.2 Partielle Immersion in Biodiesel oder Diesel von PE-HD

Dieser experimentelle Versuchsaufbau ist einer Langzeitlagerung eines halb mit Kraftstoff, Biodiesel (BD) oder Diesel (D), gefüllten Gefahrgutbehälters aus Polyethylen hoher Dichte nachempfunden. In dieser Versuchsreihe wurden Zugprüfkörper aus PE-HD zur Hälfte in Biodiesel oder Diesel gelagert, der sogenannten partiellen Immersion. Nach unterschiedlichen Immersionszeiträumen wurden die chemischen und mechanischen Eigenschaften an PE-HD und am Kraftstoff, Biodiesel und Diesel, untersucht.

Experimenteller Aufbau

Die PE-HD-Zugprüfkörper Typ 1A nach DIN EN ISO 527-2:2012 wurden in separaten Glasgefäßen gelagert, die zur Hälfte mit Biodiesel (BD) oder Diesel (D) gefüllt waren (siehe **Abbildung 3.3.2**). Die obere Zugprüfkörperhälfte war somit nicht von Kraftstoff bedeckt. An der entsprechenden Grenzfläche trafen PE-HD-Probe, Kraftstoff (im PE-HD sorbiert und als flüssige Phase) und Luftsauerstoff zusammen. Dieser experimentelle Aufbau ermöglichte einen ausreichenden Sauerstoffzutritt an der Luft-Kraftstoff-Grenzfläche der Zugprüfkörper.

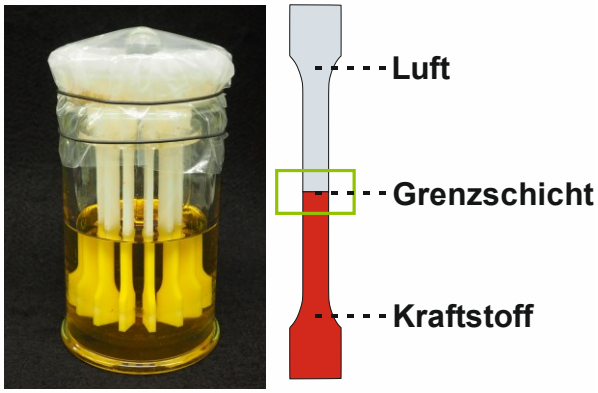


Abbildung 3.3.2: Experimenteller Aufbau der partiellen Immersion von Zugprüfkörpern aus PE-HD (Dicke h = 4 mm) in Biodiesel bzw. Diesel; Lagerungstemperatur T = 60 °C.

Die Glasgefäße wurden mit Teflonfolie und Glasdeckel verschlossen. Die Lagerungstemperatur T betrug 60 °C und wurde über ein Wasserbad realisiert. Diese Temperatur wurde gewählt, um die Vergleichbarkeit zur vorherigen Versuchsreihe **3.3.1** sicherzustellen, sowie den möglichen Oxidationsprozess bei erhöhter Temperatur zu beschleunigen.
Die Lagerungszeiträume der Versuchsreihen erstreckten sich von 75 Tagen (knapp 2,5 Monate) bis hin zu 750 Tagen (mehr als zwei Jahre) und sind in **Tabelle 3.3.1** zusammengefasst. In dieser Lagerungszeit wurde weder Biodiesel noch Diesel in den Glasgefäßen ausgetauscht oder nachgefüllt. Pro Lagerungszeit (Entnahmezeitpunkt) wurden durchschnittlich drei Zugprüfkörper untersucht. Dafür wurden die Zugprüfkörper aus den Glasgefäßen herausgenommen und der Kraftstoff am unteren Teil der eingetauchten Zugprüfkörper vorsichtig mit einem Papiertuch abgetrocknet. Die Zugversuche wurden in weniger als zwei Stunden nach Probenahme durchgeführt, um eine signifikante Desorption von Biodiesel und Diesel aus den Zugprüfkörpern zu vermeiden.

Tabelle 3.3.1: Lagerungszeiten der partiellen Immersion von PE-HD 1 und PE-HD 2 in Biodiesel (BD) oder Diesel (D) sowie thermo-oxidative Beanspruchung im Ofen (O).

	Lagerungszeit t / Tage							
	75	**100**	**150**	**200**	**320**	**400**	**550**	**750**
BD	**x**	**x**	**x**	**x**	**x**	**x**	**x**	**x**
D	**x**	**x**	**x**	**x**	**x**	**x**	**x**	**x**
O	---	---	**x**	---	**x**	---	---	---

Legende:
x durchgeführt
--- nicht durchgeführt

Folgende Untersuchungen wurden an den Zugprüfkörpern durchgeführt:

- Zugversuch mit nachfolgender Untersuchung der Bruchzone mittels Stereomikroskop und REM und
- FT-IR/ ATR-Spektroskopie.

Nach charakteristischen Lagerungszeiten wurden Biodiesel und Diesel in der FT-IR/ ATR-Spektroskopie untersucht. Zusätzlich sind Zugprüfkörper aus PE-HD im Ofen der Firma Heraeus Instruments (Typ UT 6200 und Typ UT 6760) bei einer Temperatur T von 60 °C für 150 Tage und 300 Tage gelagert worden, um den Einfluss der Lagerungstemperatur (rein thermo-oxidative Beanspruchung) vergleichend zu bewerten.

3.3.3 Zyklische Sorption und Desorption in Biodiesel oder Diesel von PE-HD

Dieser experimentelle Versuchsaufbau ist einem wiederholten vollständigen Befüllen und Entleeren eines Gefahrgutbehälters aus PE-HD mit Biodiesel oder Diesel nachempfunden. Dafür wurden gekerbte Probekörper aus PE-HD in mehreren Zyklen zuerst vollständig mit Biodiesel oder Diesel gesättigt (Sorption) und anschließend im Ofen gelagert (Desorption). In einer weiteren Untersuchungsreihe wurden die Probekörper einmal mit Biodiesel oder Diesel gesättigt und anschließend im Ofen gelagert. Die gekerbten Probekörper wurden nach der Desorption im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) untersucht.

Experimenteller Aufbau

Die Kraftstoffsorption der gekerbten PE-HD-Probekörpern Kerbung Art A nach DIN EN ISO 179-1:2010-11 erfolgte in Glasgefäßen, die mit Biodiesel oder Diesel gefüllt waren (**Abbildung 3.3.3 a**). Die Gläser waren, wie in der Versuchsreihe **3.3.1**, mit Teflonfolie und Glasdeckel verschlossen und wurden in einem Wasserbad bei einer Temperatur T von 60 °C gelagert. Die Proben waren nach spätestens zwei Monaten vollständig mit Biodiesel oder Diesel gesättigt bzw. im Ofen desorbiert. Am Ende der Lagerungen wurden gravimetrische Messungen an den Probenkörpern vorgenommen, um sicherzustellen, dass Sorption und Desorption vollständig abliefen. Die Kraftstoffdesorption erfolgte in einem Ofen von der Firma Heraeus Instruments (Typ UT 6200 und Typ UT 6760) bei einer Temperatur T von 60 °C im Umluftbetrieb (**Abbildung 3.3.3 b**).

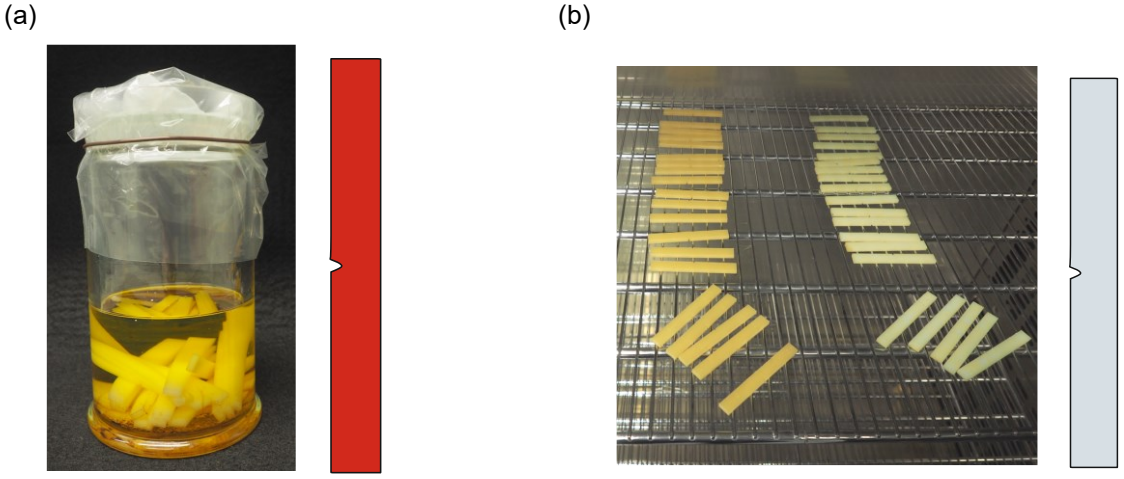


Abbildung 3.3.3: Experimenteller Aufbau der Sorption an gekerbten PE-HD-Probekörpern (Dicke h = 4 mm) mit Biodiesel und Diesel (roter Probekörper) (**a**) und der Desorption von Biodiesel und Diesel im Ofen (grauer Probekörper) (**b**); Sorptionstemperatur T = 60 °C, Ofentemperatur T = 60 °C.

Es wurde die erhöhte Temperatur von 60 °C gewählt um die Sorption und die Desorption von Biodiesel oder Diesel in PE-HD sowie den möglichen Oxidationsprozess von Biodiesel zu beschleunigen und um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus den vorherigen Versuchsreihen **3.3.1** und **3.3.2** zu wahren.
Insgesamt umfasste die Belastungsreihe sechs vollständige Sorptions- und Desorptionszyklen mit Biodiesel oder Diesel in PE-HD. Vergleichend wurden für den untersuchten Zeitraum gekerbte Probekörper im Ofen bei einer Temperatur von 60 °C gelagert.
Die Untersuchungsreihe umfasste folgende Lagerungen:

- Sechs zyklische Sorptionen und Desorptionen von Biodiesel,
- sechs zyklische Sorptionen und Desorptionen von Diesel,
- einmalige Sorption von Biodiesel mit anschließender Ofenlagerung,
- einmalige Sorption von Diesel mit anschließender Ofenlagerung und
- Ofenlagerung bei 60 °C.

An den gelagerten gekerbten PE-HD-Probekörpern wurde der instrumentierte Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) durchgeführt. Die Bruchflächen wurden mit einem Stereomikroskop analysiert.

3.3.4 Photo-Oxidation an PE-HD

Diese experimentelle Versuchsreihe ist einem leeren Gefahrgutbehälter aus PE-HD nachempfunden, der über einen langen Zeitraum im Freien steht und auf dem UV-Strahlung (Außenanwendung) einwirkt. Dazu wurden Platten (Dicke h = 1 mm) und gekerbte Probekörper (Dicke h = 4 mm) in einem UV-Testgerät künstlich gealtert. Nach unterschiedlichen UV-Bestrahlungsenergien wurden die Platten und die gekerbten Probekörper untersucht.

Experimenteller Aufbau

Für die künstliche UV-Bestrahlung der PE-HD-Platten (Dicke h = 1 mm) und der gekerbten PE-HD-Probekörpern nach DIN EN ISO 179-1:2010-11 Kerbung Art A (Dicke h = 4 mm) wurde das UV-Testgerät des Typs Global UV-Test 200 von Weiss-Umwelttechnik (Reiskirchen, Deutschland) verwendet. Das UV-Testgerät war mit UVA-340 Leuchtstofflampen des Typs 1A gemäß DIN EN ISO 4892-3:2016-10 ausgestattet. In **Abbildung A.1.2** im Anhang ist das Strahlungsspektrum der UVA-340 Leuchtstofflampe und der Globalstrahlung aufgezeigt.
Die durchschnittliche UV-Bestrahlungsstärke lag bei 33 W m^{-2}. Zusätzlich wurde eine Temperatur T von 60 °C gewählt, um den Alterungsprozess an den Proben zu beschleunigen. Die Expositionsfaktoren, UV-Strahlung und Temperatur, wirken synergistisch und führen zu einer stärkeren Schädigung als beide Faktoren getrennt voneinander (Wypych, 2015a). Die relative Luftfeuchte war < 15 %.

Die Proben wurden an der Rückseite mit Klebebandstreifen an den Edelstahlgestellen vertikal befestigt (siehe **Abbildung 3.3.4 a**). Die UV-Leuchtstofflampen und die Proben waren parallel zueinander ausgerichtet (siehe **Abbildung 3.3.4 b**). Die Proben wurden einseitig bestrahlt, wodurch die UV-exponierte Seite dadurch wesentlich höhere Bestrahlungsenergie ausgesetzt war als die Probenrückseite. Über die untenstehende **Gleichung 3.3.1** wurde die UV-Bestrahlungsenergie H in MJ m^{-2} berechnet.

$$Bestrahlung\ H = \frac{Bestrahlung\ (W\ m^{-2}) * Stunden\ (h) * 3600\ (s)}{1000000} \qquad \textbf{Gleichung 3.3.1}$$

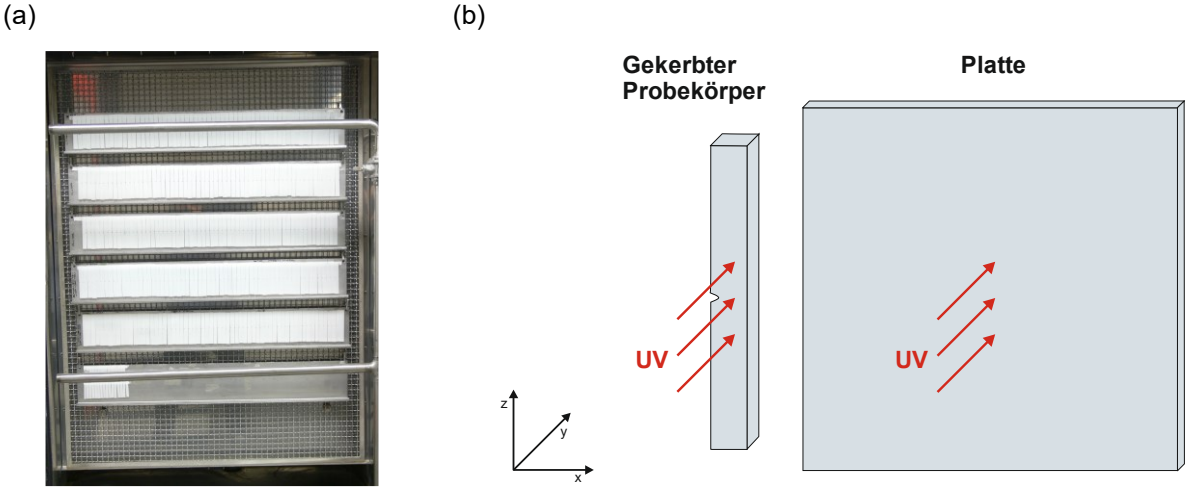


Abbildung 3.3.4: UV-Testgerät bestückt mit gekerbten PE-HD-Probekörpern (**a**) und schematische Darstellung der UV-Bestrahlung am gekerbten Probekörper (Dicke h = 4 mm) und der Platte (Dicke h = 1 mm) (**b**).

In **Tabelle A.2.3** im Anhang sind die durchgeführten Bestrahlungszeiten (Stunden h, Wochen W und Monaten M) zusammengefasst. Die daraus resultierenden UV-Bestrahlungsenergien H an den gekerbten Probekörpern und an den Platten sind in **Tabelle 3.3.2** aufgelistet.

Tabelle 3.3.2: Übersicht der auf die Proben aufgebrachten UV-Bestrahlungsenergien.

	UV-Bestrahlungsenergie H / MJ m^{-2}									
	38	**74**	**110**	**145**	**217**	**278**	**330**	**357**	**460**	**500**
Platte (h = 1 mm)	---	---	**x**	---	**x**	---	**x**	---	**x**	---
Gekerbter Probekörper (h = 4 mm)	**x**	**x**	**x**	**x**	**x**	**x**	**x**	**x**	**---**	**x**

Legende:
x durchgeführt
--- nicht durchgeführt

Die durchschnittliche UV-Bestrahlungsstärke im UV-Testgerät betrug 33 W m^{-2}. Die höchste künstliche UV-Bestrahlungsenergie H von 500 MJ m^{-2} wurde in ca. sechs Monaten im UV-Testgerät erreicht. Dies entspricht annähernd zwei Jahren Außenlagerung im Süden von Florida (USA) mit einer durchschnittlichen jährlichen Sonneneinstrahlung von 280 MJ m^{-2} bei einer Temperatur von 26 °C (Atlas, 02.2018). Aufgrund der geographischen Lage, mit einer hohen Menge an ultravioletter Strahung, Luftfeuchtigkeit und Temperatur, ist der Süden Floridas ein üblicher Referenzort für Außenbewitterungsversuche.
Folgende Untersuchungen wurden an den gekerbten PE-HD-Probekörpern (Dicke h = 4 mm) nach der künstlichen UV-Bestrahlung durchgeführt:

- FT-IR/ ATR-Spektroskopie,
- instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) und nachfolgender Bruchflächenanalyse mittels Stereomikroskop,
- Sorption in Biodiesel oder Diesel (siehe Versuchsreiche **3.3.5**) und
- initiale Anhaftung von Bakterien (siehe Versuchsreihe **3.3.6**).

Folgende Untersuchungen wurden an den PE-HD-Platten (Dicke h = 1 mm) nach der künstlichen UV-Bestrahlung durchgeführt:

- Bestimmung der Oxidations-Induktionszeit (OIT),
- Schmelzuntersuchungen in der DDK,
- Schmelzuntersuchungen in der DMA,
- Dichtebestimmung und
- Sorption in Biodiesel oder Diesel (siehe Versuchsreihe **3.3.5**).

3.3.5 Vollständige Immersion in Biodiesel oder Diesel von photooxidiertem PE-HD

Diese experimentelle Versuchsreihe ist einem leeren Gefahrgutbehälter aus PE-HD nachempfunden, der über einen langen Zeitraum im Freien steht und auf den UV-Strahlung (Außenanwendung) einwirkt und der anschließend mit Biodiesel (BD) oder Diesel (D) befüllt wird. Dazu wurden Platten (Dicke h = 1 mm) und gekerbte Probekörper zuerst in einem UV-Testgerät künstlich gealtert. Nach unterschiedlichen UV-Bestrahlungsenergien wurden die Platten und die gekerbten Probekörper mit Biodiesel oder Diesel gesättigt und untersucht.

Experimenteller Aufbau

Die Kraftstoffsorption der zuvor künstlich UV-bestrahlten PE-HD-Sorptionsscheiben (Dicke h = 1 mm) und gekerbten Probekörpern Kerbung Art A nach DIN EN ISO 179 1:2010-11 (Dicke h = 4 mm) erfolgte in Glasgefäßen, die mit Biodiesel oder Diesel gefüllt waren (siehe **Abbildung 3.3.1**). Dieser experimentelle Aufbau ist identisch mit dem in der Versuchs-

reihe **3.3.1** beschriebenen Aufbau. Es wurde die Konzentration c und der Diffusionskoeffizient D von Biodiesel oder Diesel in PE-HD bestimmt (siehe **Kapitel 3.1.1**). Die UV-Bestrahlungsenergien H an den Sorptionsscheiben waren 110 MJ m^{-2}, 217 MJ m^{-2}, 330 MJ m^{-2} und 460 MJ m^{-2}. Die gekerbten Prüfkörper wurden nach UV-Exposition H von 38 MJ m^{-2}, 74 MJ m^{-2}, 145 MJ m^{-2}, 217 MJ m^{-2} und 500 MJ m^{-2} mit BD oder D gesättigt. Die gesättigten Proben wurden innerhalb von zwei Stunden nach Entnahme aus den Glasgefäßen im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) untersucht. Die Bruchflächen wurden mittels Stereomikroskop analysiert.

3.3.6 Initiale Anhaftung von Bakterien an photo-oxidierten Oberflächen von PE-HD

Diese experimentelle Versuchsreihe ist einem Gefahrgutbehälter aus PE-HD nachempfunden, der über einen langen Zeitraum im Freien steht (Außenanwendung) und in dem sich natürlicherweise Organismen befinden. Dazu wurden zuerst gekerbte Probekörper (Dicke h= 4 mm) in einem UV-Testgerät künstlich gealtert (siehe **Kapitel 3.3.4**). Die UV-Bestrahlungsenergien waren 217 MJ m^{-2} und 500 MJ m^{-2}. Von diesen bestrahlten gekerbten Probekörpern wurden Proben geschnitten an denen die initialen Besiedelungsversuche mit *B. subtilis* und *P. aeruginosa* (Martin-Sanchez *et al*., 2016) durchgeführt wurden. Beide Bakterienstämme stammen aus einer Dieselkontamination eines Kraftstofftanks (Martin-Sanchez *et al*., 2016).

1) Reinigung und Sterilisierung der Probekörper

Die Probekörper wurden in einem mit Aceton gefüllten Becherglas für 20 min im Ultraschallbad gereinigt. Anschließend wurden die Probenunterseiten abgetupft und die Probenoberseite mit gasförmigem Stickstoff getrocknet. Die Probekörper wurden mit Nagellack in je einem „Well“ der 24-„Well“-Mikrotiterplatte fixiert, in dem die initialen Besiedelungsversuche durchgeführt wurden. Die Probekörper wurden mit 70 %igen Ethanol (1 ml) vollständig bedeckt und für 30 min sterilisiert. Anschließend ist das Ethanol mit einer Pipette entfernt und die Oberfläche der Proben mit gasförmigem Stickstoff getrocknet worden. In **Abbildung 3.3.5** sind schematisch die wesentlichen experimentellen Schritte der initialen Besiedelung dargestellt, die in den folgenden Abschnitten näher erläutert werden.

2) Initiale Anhaftung

Die Bakterien wurden aus dem Kryostock (Tiefkühllagerung bei einer Temperatur von -80 °C) auf TSA-Platten ausgestrichen und bei 30 °C im Brutschrank über Nacht inkubiert. Für die Herstellung der Vorkultur wurde eine Kolonie in einem Erlenmeyerkolben in 50 ml TSB-Flüssigmedium angeimpft (siehe **Abbildung 3.3.5**). Die optische Dichte (OD_{600}) der Vorkultur

betrug 0,05. Standardmäßig wird die optische Dichte (OD_{600}) an Flüssigkulturen (Bakteriensuspension) bei einer Wellenlänge λ von 600 nm bestimmt. Es handelt sich dabei um eine photometrische Trübungsmessung zur Bestimmung der Zelldichte einer Suspension, daher auch als Wachstumsindikator dient. Mittels Messungen der optischen Dichte kann jedoch nicht die Anzahl der Bakterien in einer Suspension bestimmt werden.

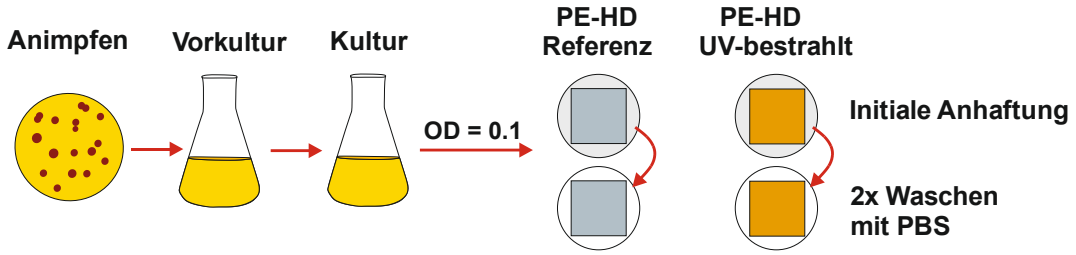


Abbildung 3.3.5: Schematische Darstellung der initialen Anhaftung der Bakterien an PE-HD.

Die Anzahl der Bakterien wurde daher in der Neubauer-Zählkammer bei einer OD_{600} von 0,1 bestimmt (siehe **Abbildung A.1.3** im Anhang). Die berechneten Zellzahlen in einem Volumen von 2 ml waren bei *B. subtilis* 1,81 x 10^7 Zellen und bei *P. aeruginosa* 3,22 x 10^8 Zellen.
Die Vorkultur wurde schüttelnd über 30 °C inkubiert (Rotationsgeschwindigkeit von 120 Umdrehungen/min). Beide Bakterien-Stämme befanden sich am nächsten Tag in ihrer stationären Wachstumsphase, wobei *B. subtilis* durchschnittlich eine OD_{600} von ~ 9 und *P. aeruginosa* eine OD_{600} von ~ 5 aufwies.
Von dieser Vorkultur wurde anschließend die Kultur für die Besiedelungsversuche hergestellt. Dafür wurde die Vorkultur mit 50 % (v/v) TSB-Medium auf eine OD_{600} = 0,1 eingestellt. Es wurden 2 ml der Kultur auf die je in einem „Well“ der 24-„Well“-Mikrotiterplatte fixierten Probekörper übertragen. Die Probekörper waren vollständig mit der Kultur bedeckt. Die initiale Besiedelungszeit t_B beider Bakterien betrug bei der Auswertung über die Fluoreszenzmikroskopie 10 min und bei der Auswertung über die koloniebildenden Einheiten 5 min. Nach der Besiedelung wurden die Probekörper zweimal mit PBS-Pufferlösung gewaschen, um die planktonischen Zellen (also die nicht angehafteten) zu entfernen.

3a) Auswertung über Fluoreszenzmikroskopie

Für die fluoreszenzmikroskopischen Untersuchungen wurden die PE-HD-Probekörper, wie in **Abbildung 3.3.6** schematisch dargestellt, vorbereitet. Zuerst wurden die angehafteten Bakterien an der Oberfläche der Probekörper fixiert. Dafür wurden die Probekörper in 5 % (v/v) Formaldehyd-PBS-Lösung bei 4 °C für zwei Stunden inkubiert und dann erneut mit PBS-Pufferlösung gewaschen. Das Anfärben der Bakterien erfolgte mit DAPI-Farbstoff (2 µl) in autoklavierten Mili-Q-Wasser (1000 µl) lichtgeschützt für 30 min. Anschließend wurden die Probekörper erneut mit Mili-Q-Wasser gewaschen und für ca. 30 min getrocknet. Auf der

Oberfläche der Probekörper wurden 8 µl von Roti®-Mount FlourCare DAPI aufgetragen, um ein zu schnelles Ausbleichen des Fluoreszenzfarbstoffs während der fluoreszenzmikroskopischen Untersuchungen zu verhindern.

Abbildung 3.3.6: Schematische Darstellung der Auswertung über die Fluoreszenzmikroskopie.

Die Oberfläche der Probekörper wurde mit einem Deckglas abgedeckt und in Aluminiumfolie eingewickelt. Anschließend wurden die initial angehafteten Bakterien an der Oberfläche der Probekörper im Fluoreszenzmikroskop untersucht.

3b) Auswertung über Koloniebildende Einheiten

Nach der initialen Besiedelungszeit t_B der Bakterien auf den Oberflächen der PE-HD-Probekörper wurden diese aus der 24-„Well"-Mikrotiterplatte herausgenommen und zweimal mit PBS-Pufferlösung gewaschen. Anschließend wurden die Probekörper in ein 5 ml Reaktionsgefäß mit 2 ml PBS und 0,02 % (v/v) Tween® 80 (Polysorbat) überführt. Dieses Polysorbat verhinderte die Aggregation der motilen Bakterien. Die an den Probekörpern angehafteten Bakterien wurden mit einem Ultraschallbad abgelöst (Dauer von 2,5 min) ohne dabei die Bakterienzellen zu zerstören (siehe **Abbildung 3.3.7**).

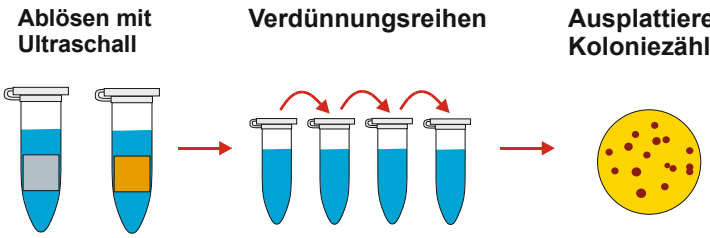


Abbildung 3.3.7: Schematische Darstellung der Auswertung über die koloniebildenden Einheiten.

Unmittelbar nach der Ultraschallbehandlung wurden die Probekörper entnommen, die Zell-PBS-Suspension verdünnt und auf TSA-Platten ausplattiert (Inkubation bei T = 30 °C). Die Verdünnungen betrugen bei *B. subtilis* 10^{-1} bis 10^{-4} und bei *P. aeruginosa* 10^{-3} bis 10^{-6}. Am nächsten Tag wurden die auf den TSA-Platten ausgebildeten Kolonien ausgezählt. Durch die Vermehrung eines Bakteriums bildete sich eine auszählbare Kolonie auf den TSA-Platten. Die Anzahl der angehafteten Bakterien an den PE-HD-Probekörper wurde über die ausgezählten Kolonien bei entsprechender Verdünnung und der Anzahl der bestimmten Bakterien aus der Neubauer-Zählkammer berechnet.

4 Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Ergebnisteilen werden Proben aus PE-HD 1 und PE-HD 2 als Referenz (R) bezeichnet, die nach der Herstellung im Plattenpressverfahren untersucht wurden (siehe **Kapitel 3.2.2**). Diese PE-HD-Referenzen wurden weder mit Biodiesel (BD) oder Diesel (D) gesättigt, nicht im Kraftstoff (BD, D) oder im Ofen gelagert noch künstlich UV-bestrahlt. Im Ergebnisteil **4.2 Partielle Immersion in Biodiesel oder Diesel von PE-HD** werden beide untersuchten Kraftstoffe, BD und D, als Referenz (R) bezeichnet, wenn diese nicht bei einer Temperatur von T = 60 °C gelagert wurden. Der Begriff „gesättigt“ mit Biodiesel oder Diesel bedeutet, dass an den Proben keine gravimetrisch bestimmbare Massenaufnahme mehr zu verzeichnen war. Die Untersuchungen wurden in diesem Gleichgewichtszustand durchgeführt, d.h. innerhalb von zwei Stunden nach Entnahme der Probe aus den Glasgefäßen, um eine signifikante Desorption von Biodiesel und Diesel aus den Proben zu vermeiden.

4.1 Vollständige Immersion in Biodiesel oder Diesel von PE-HD

Zuerst soll die kurzfristige Lagerung eines vollständig mit Biodiesel (BD) oder Diesel (D) gefüllten Gefahrgutbehälters aus PE-HD betrachtet werden. Obwohl Biodiesel und konventioneller Dieselkraftstoff sich hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, Polarität oder auch Viskosität deutlich unterscheiden (Kiss, 2014), werden beide Kraftstoffe von den amorphen Bereichen im Polyethylen hoher Dichte aufgenommen (Richaud *et al*., 2012, Böhning *et al*., 2014a, Böhning *et al*., 2016).

Dafür wurden PE-HD-Proben, wie Sorptionsscheibe, Zugprüfkörper und gekerbte Probekörper, vollständig mit Biodiesel oder Diesel gesättigt und anschließend untersucht (siehe **Kapitel 3.3.1**). Es soll untersucht werden, ob sich Unterschiede in Polymermorphologie und Kristallinitätsgrad von PE-HD 1 und PE-HD 2 auf die Kraftstoffaufnahme von Biodiesel bzw. Diesel auswirken. Wie beeinflusst die Kraftstoffsorption (BD und D) die Relaxationsprozesse im Polyethylen, sowie dessen mechanischen Eigenschaften im Zugversuch und im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch nach Charpy?

4.1.1 Sorptionskinetik

Die gravimetrisch bestimmte Aufnahme von Biodiesel (BD) und Diesel (D) in PE-HD 1 und PE-HD 2 wurden an zwei unterschiedlichen Probengeometrien, Sorptionsscheiben (Dicke h = 1 mm) und Zugprüfkörpern (Dicke h = 4 mm), durchgeführt. Der Diffusionskoeffizient D wurde nur an den Sorptionsscheiben (Dicke h = 1 mm) ermittelt, da hier die Annahme einer eindimensionalen Diffusion an einer ebenen Scheibe („plane sheet“) getroffen werden kann

(Crank, 1975). Da die Kraftstoffaufnahme am Anfang ein lineares Verhalten aufweist, kann das Fick'sche Gesetz und die **Gleichung 3.1.2** für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D angewandt werden (siehe **Kapitel 3.1.1** sowie **Abbildung A.1.4 a** im Anhang, in der exemplarisch die Konzentration über die Quadratwurzel der Zeit aufgetragen ist). Bei inhomogenen Medien bzw. bei einer konzentrationsabhängigen Diffusion würde eine S-Form erwartet werden.

Eine weitere Methode um den Diffusionskoeffizienten zu bestimmten ist beispielsweise die Verdampfung in der thermogravimetrischen Analyse (Wei *et al.*, 2019). Die Verwendung der Verdampfung ist jedoch für Biodiesel infolge der begrenzten Evaporation des Kraftstoffs an der Oberfläche von PE-HD ungeeignet (Böhning *et al.*, 2014a). In **Abbildung 4.1.1** sind die Konzentration-Immersions-Kurven zu sehen.

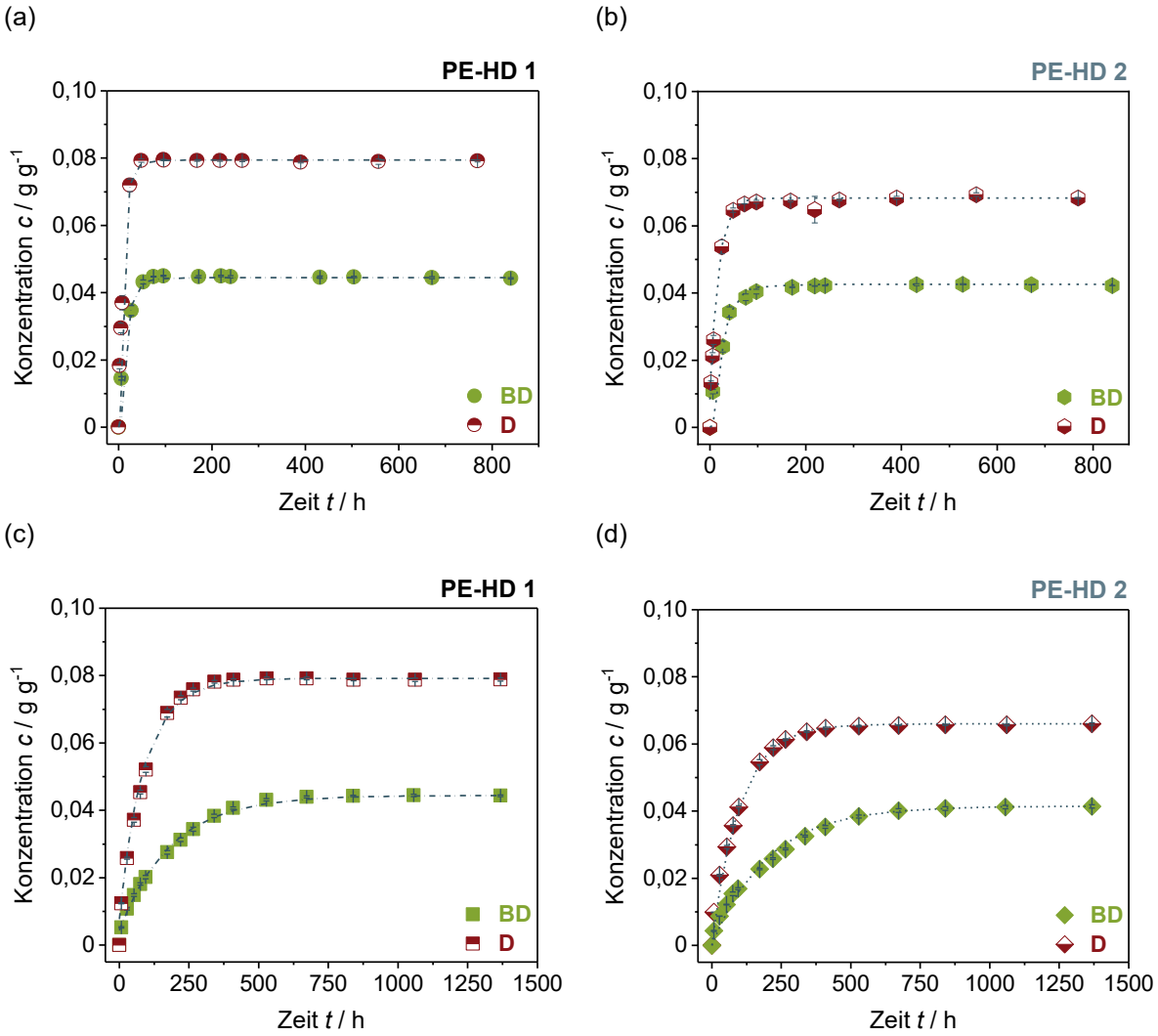


Abbildung 4.1.1: Aufnahme von Biodiesel (BD) oder Diesel (D) von Sorptionsscheiben (Dicke h = 1 mm) aus PE-HD 1 (**a**) und PE-HD 2 (**b**) sowie von Zugprüfkörpern (Dicke h = 4 mm) für PE-HD 1 (**c**) und PE-HD 2 (**d**); Sorptionstemperatur T = 60 °C.

Zu Beginn wird Biodiesel und Diesel schnell vom PE-HD aufgenommen und verlangsamt sich bis sich ein Konzentrationsplateau einstellt. Die Sorptionskinetik von Biodiesel und Diesel in PE-HD wird unter Betrachtung von zwei Kennwerten evaluiert:

(**i**) dem Diffusionskoeffizienten D, der die Geschwindigkeit der Kraftstoffaufnahme in PE-HD beschreibt und

(**ii**) der Gleichgewichtskonzentration c_∞, der die maximale Kraftstoffkonzentration in PE-HD aufzeigt.

In **Tabelle 4.1.1** sind die ermittelten Sorptionskennwerte, c_∞ und D, für Biodiesel und Diesel in PE-HD 1 und PE-HD 2 zusammengefasst.

Tabelle 4.1.1: Gleichgewichtskonzentrationen c_∞ und Diffusionskoeffizienten D von Biodiesel (BD) sowie Diesel (D) in PE-HD; Sorptionsscheibe (Dicke h = 1 mm).

	PE-HD 1		PE-HD 2	
	BD	D	BD	D
c_∞ / g g^{-1}	0,0443 ± 0,0003	0,0792 ± 0,0008	0,0424 ± 0,0001	0,0683 ± 0,0001
D / cm² s^{-1}	2,25·10^{-8} ± 5,46·10^{-10}	3,30·10^{-8} ± 3,38·10^{-10}	1,52·10^{-8} ± 6,43·10^{-10}	2,25·10^{-8} ± 1,77·10^{-11}

Alle Fehlerwerte entsprechen der Standardabweichung, die aus einer Probenanzahl n = 3 für PE-HD 1 und n = 2 für PE-HD 2 bestimmt wurden.

Zu (**i**): der Diffusionskoeffizient D_D von Diesel in beiden PE-HD-Materialien ist im Vergleich zum Biodiesel D_{BD} signifikant höher. An PE-HD 1 werden zudem höhere Diffusionskoeffizienten von Biodiesel und Diesel bestimmt gegenüber PE-HD 2.

Zu (**ii**): die Gleichgewichtskonzentration c_∞ von Diesel ist im Vergleich zu Biodiesel in beiden PE-HD-Typen nahezu um Faktor zwei höher. Auch ist die Sättigungskonzentration von Diesel und Biodiesel in PE-HD 1 höher gegenüber PE-HD 2 (siehe **Tabelle 4.1.1**).

Die Unterschiede hinsichtlich Gleichgewichtskonzentrationen und Diffusionskoeffizienten in PE-HD sind auf die chemische Zusammensetzung von Biodiesel und Diesel zurückzuführen. Die Hauptkomponenten von Diesel sind unpolare, gesättigte Aliphaten mit einer Kettenlänge von C10 - C20 (n-Alkane). Biodiesel hingegen ist eine chemische Verbindung aus ungesättigten Fettsäuremethylestern. Die höhere Polarität von Biodiesel gegenüber Diesel kann der vorhandenen Ester-Gruppe zugeschrieben werden. Darüber hinaus hat der unpolare Dieselkraftstoff eine höhere Löslichkeit im unpolaren PE-HD gegenüber dem mehr polaren Biodiesel (Böhning *et al.*, 2014a, Böhning *et al.*, 2016).

Der unterschiedliche Kristallinitätsgrad von PE-HD 1 (X_c = 72 %) und PE-HD 2 (X_c = 79 %) (siehe **Abbildung A.1.5** im Anhang) ist ein Grund für die abweichenden Werte von c_∞ und D in Biodiesel und Diesel. PE-HD 1 hat einen geringeren Kristallinitätsgrad gegenüber PE-HD 2

und somit mehr amorphe Bereiche, die den Kraftstoff aufnehmen können. Die kristallinen Bereiche sind nicht permeabel und können keinen Kraftstoff aufnehmen. Daher sind Sättigungskonzentration und Diffusionskoeffizient von Biodiesel und Diesel in PE-HD 1 höher als in PE-HD 2. In der Studie von Saad *et al.*, 2019 wurden ebenfalls höhere Konzentrationen von Biodiesel in PE-HD bei sinkendem Kristallinitätsgrad festgestellt. Somit zeigt sich eine inverse Abhängigkeit zwischen dem Diffusionskoeffizienten D und dem Kristallinitätsgrad X_c von PE-HD. Diese Feststellung wird im **Kapitel 4.5** erneut aufgegriffen.

Beim Vergleich beider Probengeometrien in **Abbildung 4.1.1** zeigt sich eine schnellere Erreichung der Gleichgewichtskonzentrationen (Sättigung) von Biodiesel und Diesel an den Sorptionsscheiben (Dicke h = 1 mm) gegenüber den Zugprüfkörpern (Dicke h = 4 mm). Dies verdeutlicht, dass ein zunehmendes Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen, hier die reduzierte Dicke der Sorptionsscheibe, die Sättigung schneller erreichen lässt. Die Sättigungskonzentrationen von Biodiesel und Diesel in PE-HD 1 und PE-HD 2 sind jedoch nahezu unabhängig von der Probengeometrie (siehe **Tabelle A.2.4** im Anhang).

Eine weitere optische Auffälligkeit zeigt sich besonders deutlich im direkten Vergleich der Zugprüfkörper (siehe **Abbildung 4.1.2**). Der vollständig mit Diesel (D, oben) gesättigte Zugprüfkörper hat deutlich an Volumen zugenommen (siehe Längenzunahme des Zugprüfkörpers) gegenüber der Referenz (R, unten). Ein solches Anschwellen wurde an allen gesättigten Zugprüfkörpern (PE-HD 1 und PE-HD 2) mit Biodiesel bzw. Diesel sowie an den Sorptionsscheiben beobachtet.

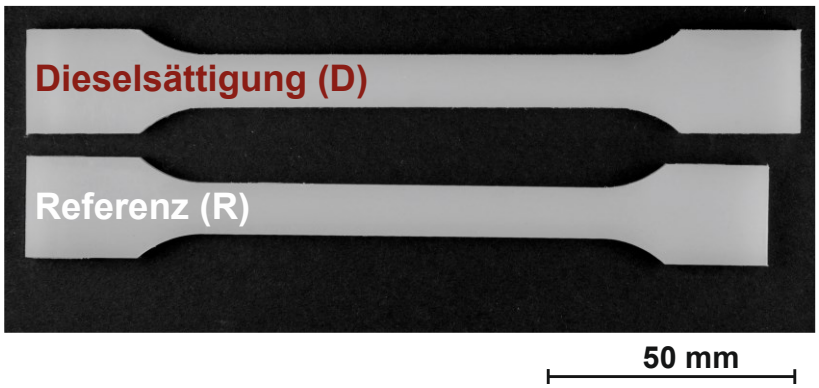


Abbildung 4.1.2: Exemplarische Darstellung eines Zugprüfkörpers aus PE-HD 1 für die Referenz (R, **unten**) und gesättigt mit Diesel (D, **oben**); Sorptionstemperatur T = 60 °C.

In **Tabelle 4.1.2** sind die bestimmten Dichten von PE-HD 1 und PE-HD 2 bei ihrer Gleichgewichtskonzentration c_∞ von Biodiesel und Diesel aufgelistet. Auffallend ist, dass die Dichten an dem mit Kraftstoff gesättigten PE-HD im Vergleich zu ihrer Referenz (R) abnehmen. Die Dichten sind an beiden mit Diesel gesättigten PE-HD-Materialen deutlich niedriger als mit Biodiesel. Dies kann an die höhere Löslichkeit von Diesel in PE-HD zurückgeführt werden.

Tabelle 4.1.2: Dichte ρ und prozentuale Dichteänderung $\Delta\rho$ von jeweils Referenz (R) und mit Biodiesel (BD) oder Diesel (D) gesättigtem PE-HD 1 und PE-HD 2.

	PE-HD 1			PE-HD 2		
	R	**BD**	**D**	**R**	**BD**	**D**
ρ / g cm^{-3}	0,947	0,944	0,939	0,960	0,957	0,953
$\Delta\rho$ / %	---	0,845	0,317	---	0,729	0,313

Alle Dichtewerte ρ entsprechen dem Mittelwert aus einer Probenanzahl von n = 6. Die Standardabweichung beträgt $\pm$ 0,001 g cm^{-3}.

An den mit Kraftstoff gesättigten PE-HD 1-Proben nehmen die Dichten im Vergleich zu PE-HD 2 deutlicher ab. Dies ist dem niedrigeren Kristallinitätsgrad von PE-HD 1 gegenüber PE-HD 2 und den dadurch höheren Sättigungskonzentrationen von BD und D begründet. Unter Berücksichtigung der Dichten von Biodiesel und Diesel sowie der ermittelten Sättigungskonzentrationen lässt sich die Gesamtdichtenabnahme beider PE-HD-Materialen berechnen.

4.1.2 Relaxationsprozesse in der dynamisch mechanischen Analyse (DMA)

Polyethylen weist in der dynamisch mechanischen Analyse (DMA) drei Relaxationsprozesse vor dem Schmelzen auf: die sogenannte α-, β- und γ-Relaxation. Diese Relaxationsprozesse können Bewegungen einzelner Kettensegmente zugeschrieben werden. Zusätzlich lassen sich aus deren Temperaturlage und deren Intensität beispielsweise Änderungen des Kristallinitätsgrads, der Lamellendicke oder auch des Verzweigungsgrads ableiten (Kline *et al.*, 1956, Popli *et al.*, 1984).

Der temperaturabhängige Verlauf des Speichermoduls G', Verlustmoduls G'' und des Verlustfaktors $\tan\delta$ von den mit Biodiesel (BD) und Diesel (D) gesättigten Proben aus PE-HD 1 und PE-HD 2 sowie vergleichend für die Referenz (R, nicht mit Kraftstoff gesättigt), ist exemplarisch in **Abbildung 4.1.3** dargestellt. Im Folgenden werden die Intensitäten und die Temperaturlagen der auftretenden Relaxationsprozesse untersucht.

Im Tieftemperaturbereich des γ-Relaxationsprozesses zwischen -150 °C bis -80 °C sind die Modulverläufe beider PE-HD-Referenzen (R) nahezu identisch (siehe **Abbildung 4.1.3 a** und **Abbildung 4.1.3 b**). Die Peaktemperatur des Verlustmoduls G'' liegt bei -108 °C bis -100 °C. Der γ-Relaxationsprozess beruht auf kooperative, aufeinander abgestimmte Rotationen von wahrscheinlich drei bis vier benachbarten Methylen-Gruppen der Hauptkette (Illers, 1969, Khanna *et al.*, 1985, Wunderlich, 2005). Solche Molekülbewegungen können sowohl in den amorphen als auch in den kristallinen Bereichen auftreten (Illers, 1969).

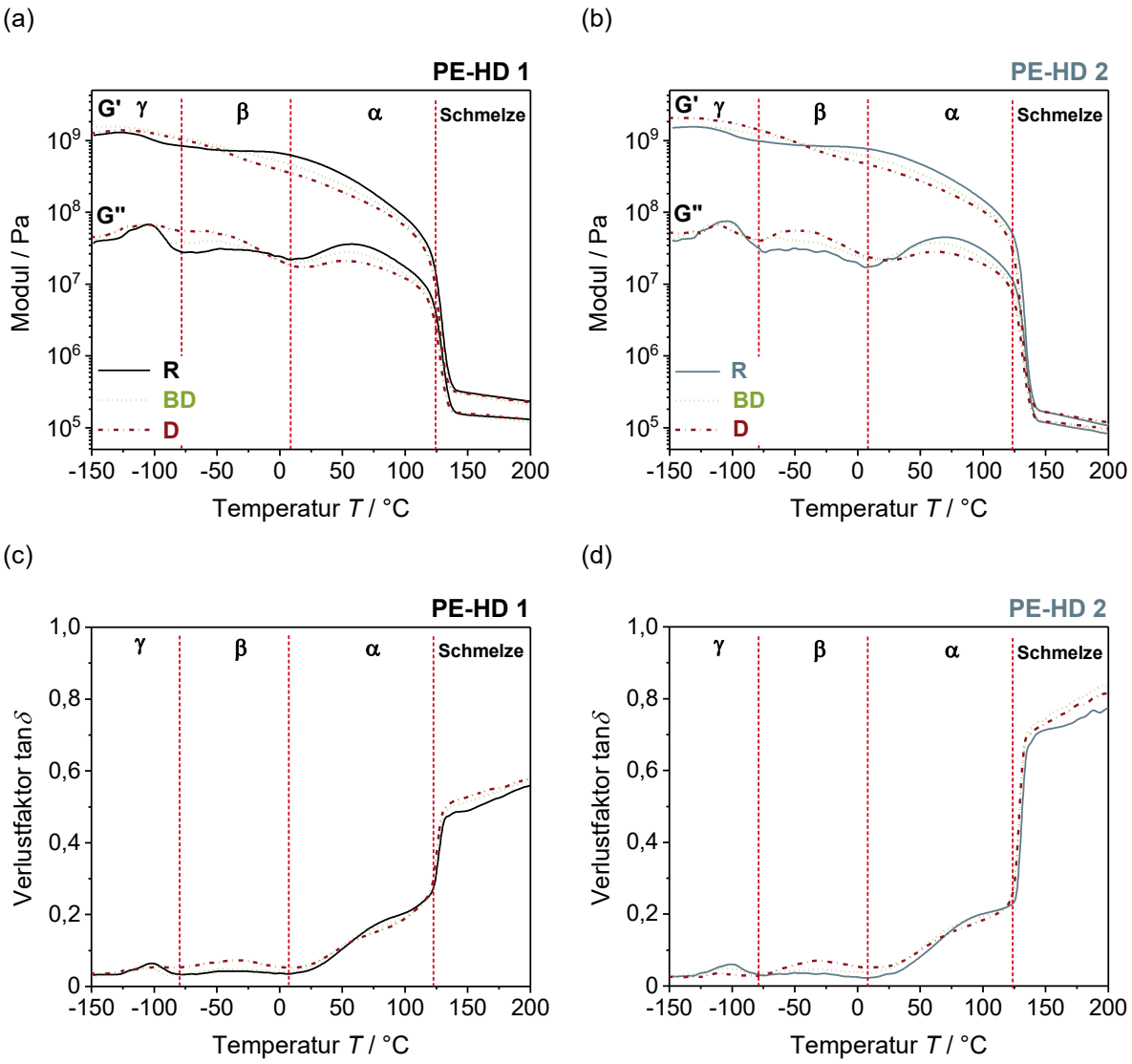


Abbildung 4.1.3: Verlauf von Speichermodul G' und Verlustmodul G'' im Bereich der α-, β- und γ-Relaxation der Referenz (R), gesättigt mit Biodiesel (BD) oder Diesel (D) von PE-HD 1 (**a**) und PE-HD 2 (**b**) sowie Verlauf von Verlustfaktor $\tan\delta$ von PE-HD 1 (**c**) und PE-HD 2 (**d**).

Durch den absorbierten Kraftstoff (BD, D) in PE-HD treten die γ-Relaxationsmaxima im Vergleich zur Referenz (R) bereits bei tieferen Temperaturen auf und die Intensitäten nehmen ab. Am mit Diesel gesättigten PE-HD 1, welches die höchste Gleichgewichtskonzentration aufweist, ist die γ-Relaxation im Verlauf des Verlustmoduls G'' und des Verlustfaktors $\tan\delta$ nicht mehr identifizierbar (siehe **Abbildung 4.1.3 a** und **Abbildung 4.1.3 c**). Diese Intensitätsabnahme des γ-Relaxationsprozesses kann auf die Weichmacherwirkung des Kraftstoffs zurückgeführt werden und ist hier besonders ausgeprägt am mit Diesel gesättigten PE-HD 1. Der β-Relaxationsprozess im Temperaturbereich von -75 °C bis 10 °C ist an beiden mit Kraftstoff gesättigten PE-HD-Materialen deutlich erkennbar. Das Maximum des Verlustmoduls G'' liegt im Temperaturbereich zwischen -50 °C und -40 °C. Die Intensität der

β-Relaxation nimmt von Biodiesel (BD) zu Diesel (D) zu und die Peaktemperatur tritt auch hier bereits bei niedrigeren Temperaturen auf (siehe **Abbildung 4.1.3**).

Die β-Relaxation tritt normalerweise nur bei Polyethylen niedriger Dichte und bei linearem Polyethylen niederer Dichte auf, weil diese viele Verzweigungen aufweisen. Die Intensität des β-Relaxationsprozesses steigt mit dem Anteil der amorphen Bereiche, d.h. mit abnehmenden Kristallinitätsgrad und mit der Anzahl der Kettenverzweigungen (Kline *et al*., 1956). Jedoch kann durch die Aufnahme von niedrigmolekularem Quellungsmittel in den amorphen Bereichen (Illers, 1969), wie zum Beispiel hier durch die Sättigung mit Biodiesel oder Diesel, die Intensität der β-Relaxation in PE-HD erhöht werden (Böhning *et al*., 2014a). Ein anderes Quellungsmittel ist etwa Toluol (Illers, 1969).

Der folgende α-Relaxationsprozess (Hochtemperaturrelaxation) im Bereich zwischen 10 °C bis 120 °C ist an beiden PE-HD-Referenzen gut ausgeprägt (siehe **Abbildung 4.1.3**). Wie zuvor bei dem γ-Relaxationsprozess schon beobachtet, sinkt die Intensität der α-Relaxation mit steigender Sättigungskonzentration von Biodiesel und Diesel im PE-HD. Das Intensitätsmaximum des α-Relaxationsprozesses verschiebt sich zu niedrigeren Temperaturen. Die α-Relaxation beruht auf Bewegungsvorgängen der Kristallite (Lamellen), wie etwa das Abgleiten der Kristallite. Mit zunehmendem Kristallinitätsgrad (Nielsen, 1960) und Kristalllamellendicke bei Ethylen-Polymeren (Popli *et al*., 1984) steigt die Intensität und die Temperaturlage des α-Relaxationsmaximas. Dies zeigt sich auch beim direkten Vergleich beider PE-HD-Referenzen. Die Intensität des α-Relaxationsprozesses ist an PE-HD 2, mit dem höheren Kristallinitätsgrad von X_c = 79 °C, ausgeprägter gegenüber PE-HD 1 (X_c = 72 °C). Ebenfalls liegt das Intensitätsmaximum des α-Relaxationsprozesses von PE-HD 2 gegenüber PE-HD 1 bei einer höheren Temperatur, da bei höherem Kristallinitätsgrad mehr Energie für Kristallbewegungen und -drehungen benötigt wird. An beiden gesättigten PE-HD-Materialien mit Biodiesel und Diesel nimmt im Vergleich zu den Referenzen (R) erneut die Intensität und die Peaktemperatur ab. Diese Änderungen des α-Relaxationsprozesses kann dadurch erklärt werden, dass das aneinander Abgleiten der Kristallite durch die Kraftstoff-modifizierten amorphen Bereichen erleichtert wird.

Der Beginn des Schmelzens zeigt sich in der folgenden deutlichen Abnahme des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G'' um etwa drei Größenordnungen (siehe **Abbildung 4.1.3 a** und **Abbildung 4.1.3 b**). Die Schmelztemperatur wird hier als die Temperatur definiert, bei dem der Wert des Speichermoduls G' auf der Hälfte des folgenden Plateauwerts liegt. Der Schmelztemperaturwert von PE-HD 1 mit 130 °C und PE-HD 2 mit 133 °C unterscheidet sich aufgrund ihres unterschiedlichen Kristallinitätsgrads. Die hier bestimmten Schmelztemperaturen von PE-HD 1 und PE-HD 2 sind in guter Übereinstimmung der Materialkennwerte in **Tabelle 3.2.1** (in **Kapitel 3.2.1**). Die Schmelztemperatur ist von der Kraftstoffaufnahme (BD, D) in PE-HD 1 und PE-HD 2 jedoch unbeeinträchtigt.

Der folgende Bereich (in **Abbildung 4.1.3** als Schmelze benannt), in dem beide Moduln G' und G'' mit steigender Temperatur nahezu stabil sind, entspricht dem gummiartigen Plateau (Sperling, 2005b). Die Höhe des Speichermoduls G' hängt von der Anzahl der Vernetzungen und Verschlaufungen ab (Kömmling *et al.*, 2018). Beide PE-HD-Referenzen weisen eine elastische Schmelze auf, da ihre Speichermoduln G' höhere Werte gegenüber ihren Verlustmoduln G'' annehmen. Zudem schneiden sich beide Moduln in der Schmelze unter den hier gewählten Prüfparametern nicht. Es ist jedoch zu erkennen, dass PE-HD 2 in der Schmelze einen höheren viskosen Anteil aufweist und folglich eine niedrigere Schmelzviskosität im Vergleich zu PE-HD 1 besitzt. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit dem deutlich größeren MFR-Wert für PE-HD 2 gegenüber PE-HD 1 (siehe **Tabelle 3.2.1** in **Kapitel 3.2.1**). Die Schmelzverläufe an gesättigtem PE-HD 1 und PE-HD 2 mit Biodiesel oder Diesel unterschieden sich nicht signifikant von ihren Referenzen.

4.1.3 Zugversuch

Das Verhalten gegenüber mechanischer Beanspruchung von den mit Biodiesel (BD) und Diesel (D) gesättigten Proben aus PE-HD 1 und PE-HD 2 werden durch den statischen Zugversuch charakterisiert. Die nicht mit Kraftstoff gesättigten PE-HD-Referenzen (R) werden vergleichend untersucht. Die Zugprüfungen wurden bei Raumtemperatur (T = 23 °C) und damit im Bereich der α-Relaxation durchgeführt (siehe vorheriges **Kapitel 4.1.2**). Die Intensität dieses α-Relaxationsprozesses sinkt mit zunehmender Gleichgewichtskonzentration des Kraftstoffs im PE-HD. Der aufgenommene Kraftstoff erhöht die Beweglichkeit der amorphen Bereiche und erleichtert das Abgleiten der Kristallite.

In **Abbildung 4.1.4** sind beispielhafte Spannungs σ-Dehnungs ε-Kurven gegenübergestellt. Es werden charakteristische Kennwerte, wie die Streckspannung σ_y, die Streckdehnung ε_y und die Bruchdehnung ε_b, untersucht (siehe auch **Abbildung 3.1.2** in **Kapitel 3.1.2**). Die Streckspannung und die Streckdehnung kennzeichnet das erste lokale Spannungsmaxima in der σ-ε-Kurve. Dies ist der Übergang von reversibler (elastischer) zu irreversibler (plastischer) Deformation und der Zugprüfkörper schnürt sich ein (Einschnürung) (Grellmann und Seidler, 2005).

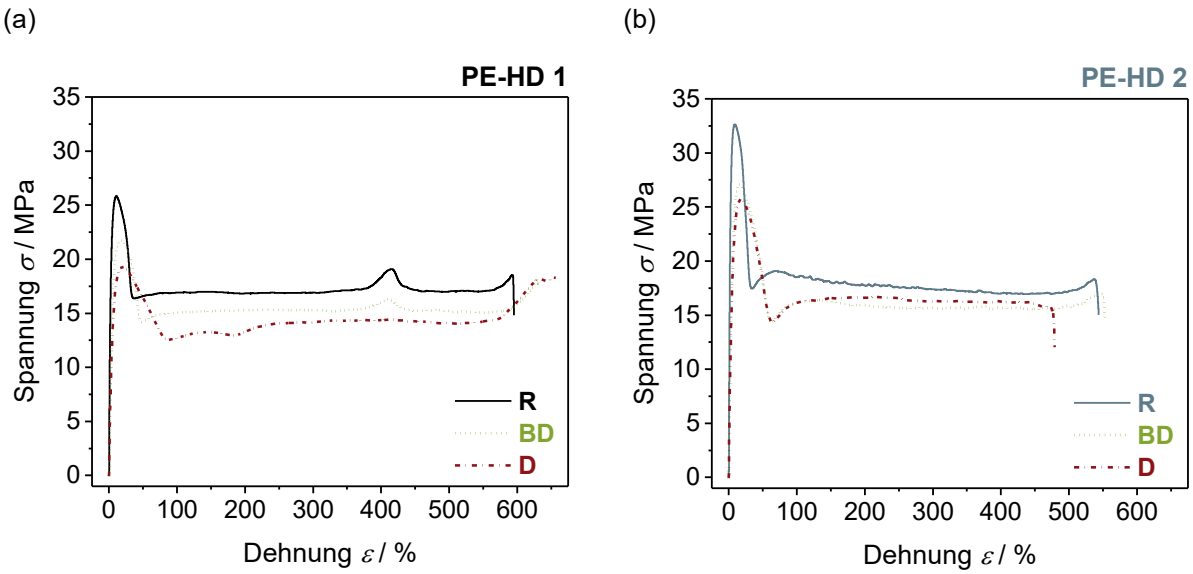


Abbildung 4.1.4: Exemplarische Spannungs-Dehnungs-Kurven an den Referenzproben (R) sowie den mit Biodiesel (BD) oder Diesel (D) gesättigten Zugprüfkörpern aus PE-HD 1 (**a**) und PE-HD 2 (**b**); Sorptionstemperatur T = 60 °C.

Bei den Referenzen (R) äußert sich der höhere Kristallinitätsgrad von PE-HD 2 in einer höheren Streckspannung und niedrigeren Streckdehnung im Vergleich zu PE-HD 1 (siehe **Tabelle 4.1.3** und **Abbildung A.1.6** im Anhang). Dieser Bereich der Einschnürung ist an beiden mit Kraftstoff gesättigten PE-HD-Materialien deutlich modifiziert, d.h. die Streckspannung ist reduziert und die Streckdehnung nimmt zu. Diese Änderungen sind an den mit Diesel gesättigten PE-HD-Proben stärker ausgeprägt als an denen mit Biodiesel (siehe **Tabelle 4.1.3**). Gegenüber ihren Referenzen weisen die jeweils mit Diesel gesättigten Proben eine zu ca. 30 % verringerte Streckspannung und nahezu verdoppelte Streckdehnung auf.

Tabelle 4.1.3: Streckspannung σ_y und Streckdehnung ε_y für die Referenz (R) sowie die mit Biodiesel (BD) oder Diesel (D) gesättigten Zugprüfkörpern aus PE-HD 1 und PE-HD 2.

	PE-HD 1			PE-HD 2		
	σ_y / MPa	ε_y / %	ε_b / %	σ_y / MPa	ε_y / %	ε_b / %
R	25,4 ± 0,7	10,7 ± 0,1	≥ 450	32,3 ± 0,4	8,9 ± 0,1	≥ 450
BD	21,6 ± 0,3	17,2 ± 0,3	≥ 450	27,7 ± 0,5	14,8 ± 1	≥ 450
D	19,1 ± 0,5	20,2 ± 0,4	≥ 450	25,6 ± 0,3	17,9 ± 0,6	≥ 450

Alle Kennwerte entsprechen dem Mittelwert und Standardabweichung aus einer Probenanzahl $n \geq 4$.

Diese Modifizierung der Einschnürung kann auf die Kraftstoff-induzierte Weichmachung an PE-HD zurückgeführt werden. Der aufgenommene Kraftstoff im PE-HD erhöht die Beweglichkeit der amorphen Bereiche und erleichtert beispielsweise auch das Abgleiten der Kristallite bei Zugbeanspruchung (siehe α-Relaxationsprozess). Die nahezu doppelt so hohe

Sättigungskonzentration von Diesel gegenüber Biodiesel in beiden PE-HD-Typen führt zu einer stärkeren Abnahme der Streckspannung und zu einer deutlichen Erhöhung der Streckdehnung. Nach diesem lokalen Spannungsmaximum, d.h. nach der Einschnürung, folgt das stationäre plastische Fließen (konstantes Spannungsplateau) (Grellmann und Seidler, 2005). Der Zugprüfkörper verstreckt sich und zieht das Material gleichsam heraus. In diesem konstanten Spannungsplateau kann ein weiteres lokales Spannungsmaximum auftreten (siehe Dehnung bei ca. 400 % für R und BD in **Abbildung 4.1.4 a**). Dies passiert dann, wenn die Einschnürung am Zugprüfkörper nicht homogen verläuft, d.h. von der Mitte gleichsam nach oben und unten hinaus. Hier wächst die Einschnürung zuerst nur in eine Richtung bis kein Material mehr am Zugprüfkörper vorhanden ist, weshalb hier ein lokales Spannungsmaximum auftreten kann. Anschließend wechselt die Richtung der Einschnürung und es folgt wieder ein Spannungsplateau bis schließlich bei weiterer Deformation die Zugprobe bricht.
Beide PE-HD-Materialien erreichen hohe Bruchdehnungswerte mit $\varepsilon_b \geq 450$ % sowohl für die Zugprüfkörper ihrer nicht mit Kraftstoff gesättigten Referenz (R), gesättigt mit Biodiesel (BD) als auch mit Diesel (D) (siehe **Tabelle 4.1.3**). Die vorliegenden Bruchdehnungen treten somit ausschließlich in der Deformationsphase (**II**) *Dehnung mit Einschnürung* auf (siehe auch **Abbildung 3.1.2** in **Kapitel 3.1.2**). Dies ist etwa auf die Tatsache zurückzuführen, dass sich die amorphen Bereiche von Polyethylen hoher Dichte bei der Referenz (nicht gesättigt) bereits bei Raumtemperatur (T = 23 °C) im gummiartigen Zustand befinden. Die Bruchdehnungen können hier bis zu 600 % betragen.

Untersuchung der plastisch deformierten Bereiche

Im folgenden Abschnitt werden die plastisch deformierten Bereiche von Zugprüfkörpern aus PE-HD 1 untersucht. Hierzu wird exemplarisch eine Referenz-Probe (R, nicht mit Kraftstoff gesättigt) sowie eine gesättigte Probe mit Diesel (D), die anschließend verstreckt wurde, miteinander verglichen. In **Abbildung 4.1.5 a** ist zunächst ein Übersichtsbild der verstreckten Zugprüfkörper (R und D) dargestellt.
Die nicht verstreckten Bereiche beider Zugprüfkörper (R, D) erscheinen im sichtbaren Licht opak bzw. undurchsichtig. Die Opazität des Polyethylens hoher Dichte ist im Fall aufgrund der Dicke des Zugprüfkörpers (h = 4 mm) gut erkennbar. Ursache für die auftretende Opazität ist (**i**) der Unterschied der Brechungsindices n der kristallinen und der amorphen Bereiche von PE-HD (Bryant, 1947, Baccaredda und Schiavinato, 1954). Das sichtbare Licht bricht an diesen Grenzflächen und das PE-HD erscheint opak. Eine weitere Voraussetzung ist (**ii**) die Größe der Kristallite in der sphärolitischen Struktur. Sind diese größer als die Wellenlänge des einfallenden Lichts, so agieren diese als Streueinheit (Sperling, 2005a) und das PE-HD erscheint opak (siehe **Abbildung 4.1.5 a**, nicht verstreckter Bereich).

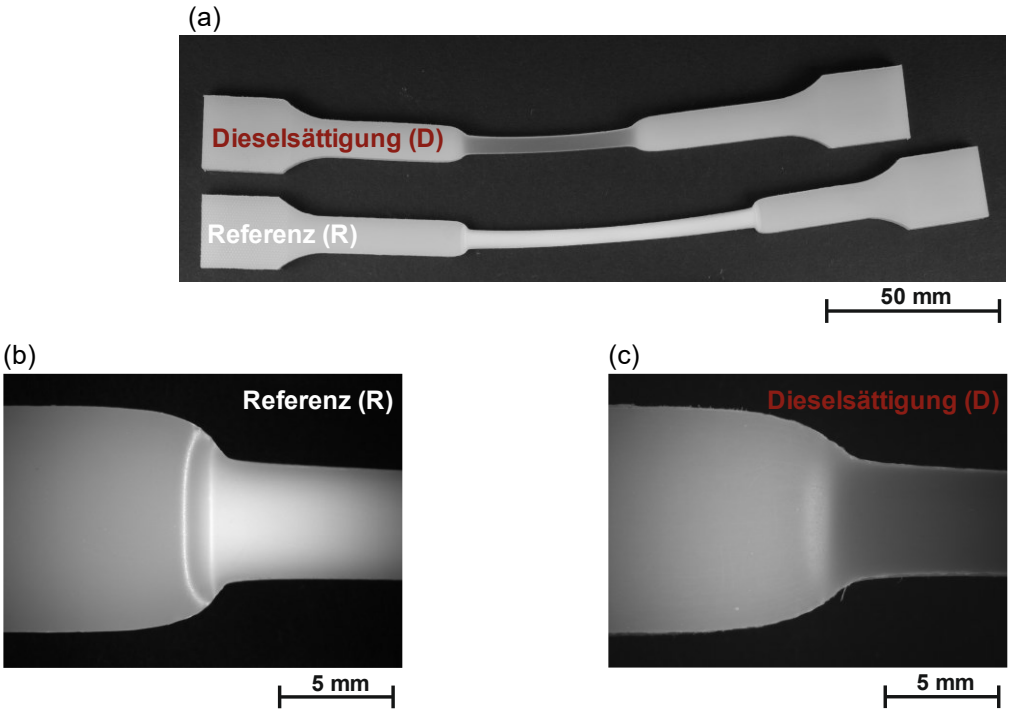


Abbildung 4.1.5: Darstellung plastisch deformierter Zugprüfkörper aus PE HD 1 für Referenz (R, **unten**) sowie gesättigt mit Diesel und anschließend verstreckt (D, **oben**) (**a**), Ausschnitt der Einschnürung für Referenz (R) (**b**) sowie gesättigt mit Diesel und anschließend verstreckt (D) (**c**).

Der eingeschnürte, plastisch deformierte Bereich des Referenz-Zugprüfkörpers (R), d.h. der Strang, hat im Gegensatz zu den unverformten Bereichen eine deutliche Weißfärbung (siehe **Abbildung 4.1.5 b**). Diese Weißfärbung ist etwa auf die Bildung von Kavitäten bei mechanischer Zugbeanspruchung zurückzuführen und wird häufig an wärmebehandelten (getemperten) PE-HD-Proben beobachtet (Pawlak und Galeski, 2010, Pawlak und Galeski, 2011). Kavitäten sind kleine mit „Luft-gefüllte“ Hohlräume, die bei der Zugverformung im Bereich der Streckgrenze von PE-HD entstehen (Pawlak, 2007). Diese kleinen, ellipsoid-förmigen Hohlräume liegen senkrecht zur Verformungsrichtung (Lin und Argon, 1994, Rozanski und Galeski, 2011, Pawlak *et al.*, 2014). Bei höheren Dehnungen, d.h. nach Überschreiten der Streckgrenze, orientieren sich die Kavitäten um, sind vorzugsweise parallel zur Zugachse ausgerichtet (Rozanski und Galeski, 2011) und es kann Fibrillierung auftreten (Peterlin, 1975a, Peterlin, 1975b).

Die Dichte im plastisch deformierten Bereich von PE-HD 1, die bei einer Dehnung von ε = 100 % bestimmt wurde, ist deutlich geringer gegenüber dem nicht verstreckten Bereich (ε = 0 %, siehe auch nachfolgende **Tabelle 4.1.4**). Diese Dichteabnahme kann auf das Vorhandensein von Kavitäten zurückgeführt werden. Die Dichte von Luft ρ_{Luft} = 0,0012 g cm^{-3} (Baehr und Stephan, 2008) ist wesentlich geringer gegenüber der Dichte von PE-HD. Die deutliche Weißfärbung im plastisch deformierten Bereich der PE-HD-Referenz kann daher auf die Streuung des sichtbaren Lichts an den mit „Luft-gefüllten“ Hohlräumen (Kavitäten)

zurückgeführt werden. Ein weiterer Grund ist, dass der Brechungsindex von Luft mit $n \approx 1$ (Thomsen und Gumlich, 2008) deutlich niedriger gegenüber PE-HD mit $n \approx 1{,}54$ ist (Peacock, 2000e).

Tabelle 4.1.4: Dichte ρ von PE-HD 1 an Pos. A, ε = 0 % (nicht verstreckt) und Pos. B, ε = 100 % (verstreckt) für die Referenz (R) und die Dieselprobe (desorbiert).

	ρ / g cm^{-3}	
	Referenz (R)	**Dieselprobe (desorbiert)**
Pos. A, ε = 0 % (nicht verstreckt)	$0{,}947 \pm 0{,}001$	$0{,}947 \pm 0{,}001$
Pos. B, ε = 100 % (verstreckt)	$0{,}923 \pm 0{,}008$	$0{,}938 \pm 0{,}002$

Alle Kennwerte entsprechen dem Mittelwert und Standardabweichung aus einer Probenanzahl $n \geq 6$.

Entgegen der Referenzprobe (R) erscheint der plastisch deformierte Bereich des PE-HD 1-Zugprüfkörpers, der zuerst gesättigt mit Diesel (D) und anschließend verstreckt wurde, transparent (siehe **Abbildung 4.1.5 c**). Weiter zeigt diese Probe einen geringeren Krümmungsgrad beim Übergang zum eingeschnürten Bereich auf (siehe **Abbildung 4.1.5 c**). Eine solche Transparenz tritt sowohl an Zugprüfköpern aus PE-HD 1 als auch aus PE-HD 2 auf, die zuvor mit Diesel oder Biodiesel gesättigt waren und anschließend verstreckt wurden. Die Dichte des transparent erscheinenden, verstreckten Bereichs (ε = 100 %), die an einer desorbierten Dieselprobe bestimmt wurde, liegt zwischen der Referenz (R, intensive Weißfärbung) und der nicht verstreckten gesättigten Probe mit Diesel (D, ε = 0 %). Diese verringerte Dichteabnahme könnte auf das Nichtvorhandensein von Kavitäten im PE-HD, hier durch die Weichmacherwirkung des Diesels, zurückgeführt werden.

An den plastisch deformierten Bereichen der Dieselprobe (transparent) und der Referenz (intensive Weißfärbung) von PE-HD 1 wurden Untersuchungen mit zwei Röntgenverfahren, der Weitwinkel-Röntgenbeugung und der Röntgenrefraktometrie, durchgeführt (Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden in (Erdmann *et al.*, 2019) veröffentlicht). Die Ergebnisse der Weitwinkel-Röntgenbeugung zeigten an beiden verstreckten Bereichen (Referenz und Dieselprobe) eine gleichartig ausgeprägte Fasertextur entlang der Zugrichtung. Demgegenüber wurden mit der Röntgenrefraktometrie eindeutige Unterschiede festgestellt. Die Röntgenrefraktometrie basiert auf der Brechung von Röntgenstrahlung an inneren Oberflächen, analog zur Brechung von sichtbarem Licht an Grenzflächen von Medien mit unterschiedlichen Brechungsindices (Hentschel *et al.*, 1987). Im plastisch deformierten Bereich der Referenz (intensive Weißfärbung) wurde eine bevorzugte Ausrichtung der inneren Oberflächen entlang der Zugrichtung festgestellt, die auf das Vorhandensein von Hohlräumen (Kavitäten), zurückzuführen ist (dies ist auch in Übereinstimmung mit der deutlichen Abnahme des Dichtewerts, siehe **Tabelle 4.1.4**). Der transparente Bereich der Dieselprobe wies hingegen

keine inneren Oberflächen auf. Die beobachtbare Transparenz in den verstreckten Bereichen der Dieselprobe ist auf (**i**) die einheitliche Orientierung der amorphen und kristallinen Bereiche entlang der Zugrichtung und (**ii**) die Abwesenheit von inneren Oberflächen zurückzuführen, d.h. kein Unterschied der Brechungsindices, an denen das sichtbare Licht gestreut wird.
Es gibt einen weiteren Weg um eine Transparenz in den plastisch deformierten Bereichen von PE-HD 1 zu erreichen (siehe **Abbildung 4.1.6**). Hierzu wurde der bereits verstreckte Bereich der Referenz (R, ε = 100 %), der eine deutliche Weißfärbung hatte, in Diesel bei einer Sorptionstemperatur von 60 °C gelagert.

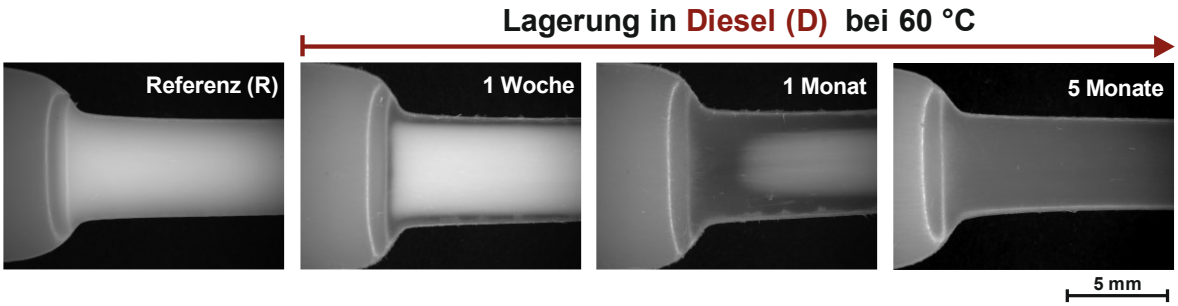


Abbildung 4.1.6: Exemplarischer zeitlicher Verlauf eines plastisch deformierten Bereichs (Strang) einer Referenz-Probe aus PE-HD 1 (R) mit intensiver Weißfärbung, der in der Diesellagerung (D) transparent wurde; Sorptionstemperatur T = 60 °C.

Der zuvor deutlich weiß erscheinende, verstreckte Bereich wurde mit der Zeit zunehmend transparent. Diese Veränderung trat zuerst an den Außenbereichen des Strangs und an der Einschnürung auf (siehe **Abbildung 4.1.6** nach einer Woche und einem Monat). Nach fünf Monaten war der zuvor verstreckte Bereich mit der intensiven Weißfärbung vollständig transparent.
Der plastisch deformierte Bereich der PE-HD 1-Referenz nahm Diesel auf, jedoch deutlich langsamer im Vergleich zur nicht verstreckten Referenz (siehe **Abbildung A.1.7** im Anhang). Die Gleichgewichtskonzentration des Strangs in Diesel (c_∞ = 0,023 g g^{-1} bei ε = 100 %) ist nahezu Faktor vier geringer gegenüber der nicht verstreckten Referenz (c_∞ = 0,0788 g g^{-1} bei ε = 0 %). Die Dichtezunahme, der so erzeugten transparenten Bereiche (ρ = 0,942 g cm^{-3}), ist auf die Füllung der vorher mit „Luft-gefüllten“ Hohlräume (Kavitäten) im PE-HD 1 zurückzuführen. Da zum einen die kristallinen und amorphen Bereiche entlang der Zugrichtung orientiert sind und zum anderen der Brechungsindex von Diesel (n = 1,465) und PE-HD (n = 1,54) nahezu identisch ist, wird das sichtbare Licht weniger an den Grenzflächen gestreut und der plastisch deformierte Bereich erscheint transparent.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK) der plastisch deformierten Bereiche

Im folgenden Abschnitt wird das Schmelzverhalten exemplarisch von PE-HD 1 in der DDK dargestellt. Es wird untersucht, ob sich die Wärmestromkurven der plastisch deformierten Bereiche, die unter sichtbarem Licht eine intensive Weißfärbung aufweisen bzw. transparent erscheinen, unterscheiden. Dazu werden die Wärmestromkurven hinsichtlich ihrer Form, Kristallinitätsgrad X_c und Peaktemperatur der Schmelze $T_{p,m}$ analysiert (siehe **Kapitel 3.1.5**. Die erste Aufschmelzkurve beinhaltet Informationen über die thermomechanische Vorgeschichte von PE-HD 1, hier dem Einfluss der Zugverstreckung an der nicht mit Kraftstoff gesättigten Referenz (R) und an der Probe, die zuerst mit Diesel gesättigt und anschließend verstreckt wurde (Dieselprobe , D). Diese Dieselprobe wurde im desorbierten Zustand vermessen. Die zweite Aufschmelzkurve erlaubt die Beurteilung der Rekristallisationsfähigkeit von PE-HD 1.

Exemplarisch erhaltene Wärmestromkurven des ersten und zweiten Heizens sind in **Abbildung 4.1.7** für die Referenz (R) sowie für die Dieselprobe (D) gegenübergestellt. Es wurden zwei charakteristische Positionen am Zugprüfkörper untersucht. Pos. A aus dem nicht verstreckten Bereich (ε = 0 %) und Pos. B aus dem plastisch deformierten Bereich (ε = 100 %). Eine schematische Darstellung eines Zugprüfkörpers mit Angabe der Positionen, Pos. A und Pos. B, ist in **Abbildung 3.1.8** in **Kapitel 3.1.5** zu finden. Die Peaktemperaturen und Kristallinitätsgrade sind in der **Tabelle 4.1.5** zusammengefasst.

Die Wärmestromkurven des ersten Heizens von Position A, ε = 0 % weisen für die Referenz und für Dieselprobe eine breite Schmelzkurve mit langsam ansteigenden Peakflanken auf (siehe **Abbildung 4.1.7 a** und **Abbildung 4.1.7 b**). Dies deutet auf eine weite heterogene Verteilung der Kristallite und der Lamellendicke hin. Der Kristallisationsgrad und die Peaktemperatur der Referenz sind etwas höher im Vergleich zur Dieselprobe. Sowohl die Referenz als auch die Dieselprobe weisen in ihrem ersten Heizgang im Temperaturbereich von 105 °C bis 110 °C eine schwach, lokal ausgeprägte endotherme Schulter (auch annealing peak genannt, hier mit einem Stern * in **Abbildung 4.1.7** markiert) auf. Sie stammt von der Wärmebehandlung (Tempern) nach dem Plattenpressen (siehe **Kapitel 3.2.2**, Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 100 °C für 3 h). Diese endotherme Schulter ist auf die bei der Wärmebehandlung induzierten Relaxationsprozesse und Umorientierungen der kristallinen Bereiche im PE-HD zurückzuführen (Bonnet *et al*., 1999, Moyses und Zukermann-Schpector, 2004). Beim Tempern werden sehr kleine Kristallite unterschiedlicher lamellarer Dicke gebildet, die bis zu 10 K bis 15 K oberhalb der Wärmebehandlungstemperatur in der DDK zu schmelzen beginnen (Ehrenstein *et al*., 2003). Diese endotherme Schulter ist beim zweiten Heizen an der Pos. A für die Referenz und die Dieselprobe nicht mehr vorhanden (siehe **Abbildung 4.1.7 a** und **Abbildung 4.1.7 b**), da die Kühlrate von 10 K min^{-1} zu schnell war, damit Relaxationsprozesse und Umorientierungen der kristallinen Bereichen stattfinden konnten.

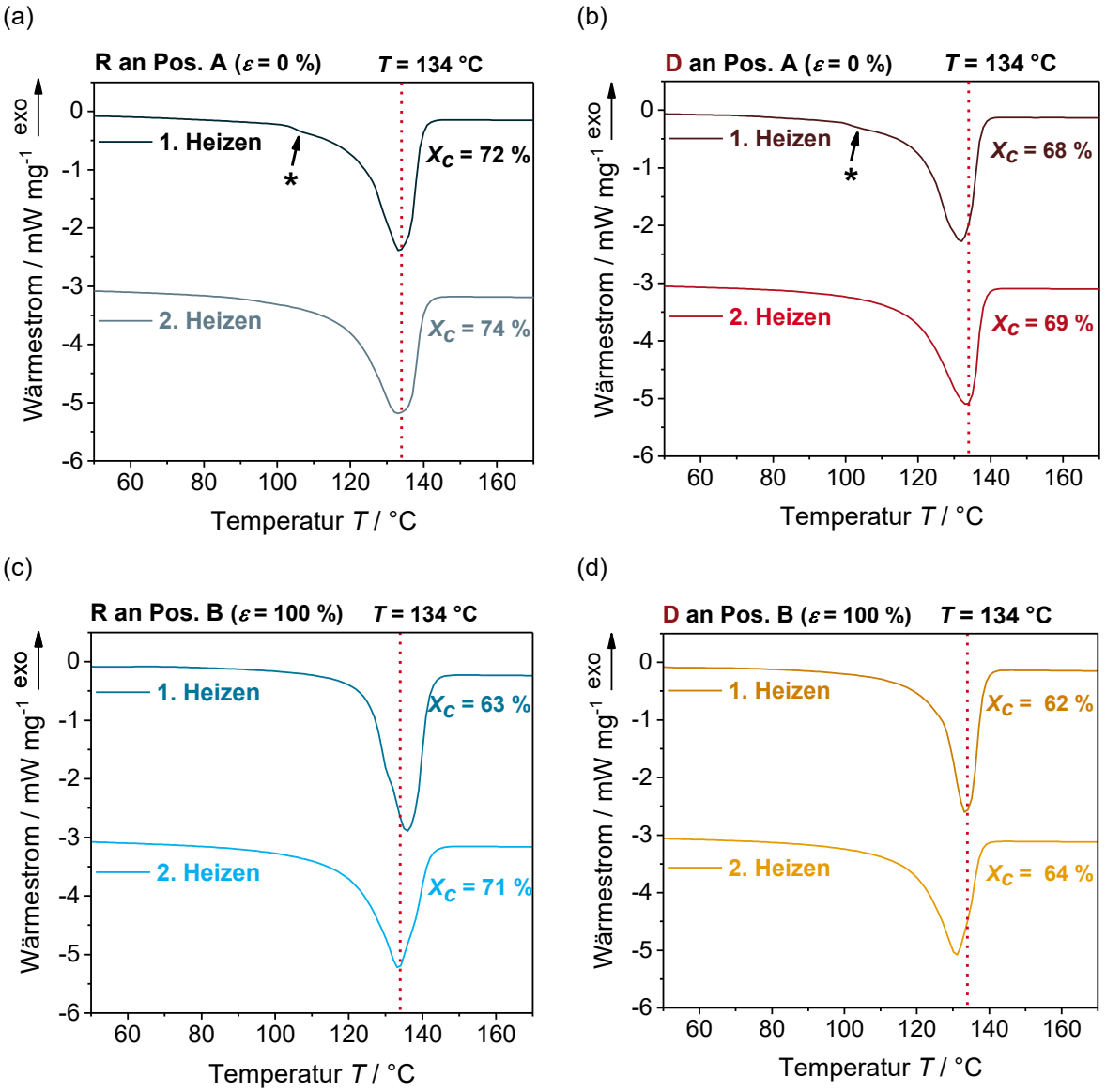


Abbildung 4.1.7: Erster und zweiter Heizgang an Pos. A für die Referenz (R, ε = 0 %) (**a**), an Pos. A für die Dieselprobe (D, desorbiert, ε = 0 %) (**b**), an Pos. B für die Referenz (R, ε = 100 %) (**c**) und an Pos. B für die Dieselprobe (D, desorbiert, ε = 100 %, (**d**), exemplarisch an PE-HD 1, Heiz-/ Kühlrate β = $\pm$ 10 K min^{-1}, $*$ endotherme Schulter, Kurven wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit vertikal verschoben.

Der Kristallinitätsgrad und die Peaktemperatur der Schmelze sind für die Referenz (R) in beiden Heizgängen an der Pos. A nahezu unverändert. Auch der Kristallinitätsgrad und die Peaktemperatur für der Dieselprobe unterscheiden sich im ersten und zweiten Heizgang kaum (Pos. A). Auffällig ist jedoch, dass der Kristallinitätsgrad für die Dieselprobe im Vergleich zur Referenz geringer ist.

Die Schmelzkurven für das 1. Heizen an der Pos. B, im plastisch deformierten Bereich mit ε = 100 %, der Referenz (Weißfärbung) und der Dieselprobe (transparent) sind deutlich enger und steiler im Vergleich zum nicht verstreckten Bereich (Pos. A, siehe **Abbildung 4.1.7**). Der Kristallinitätsgrad liegt hier im verstreckten Bereich für beide Proben deutlich niedriger –

Referenz (Weißfärbung) und Dieselprobe (transparent) – im Vergleich zu den nicht verstreckten Bereichen. Bei der plastischen Deformation im Zugversuch entstehen fragmentierte Lamellenkristalle (Bartczak und Galeski, 2010, Jiang *et al.*, 2009). Auffällig ist auch die etwas höhere Peaktemperatur für die Referenz ($T_{p,m}$ = 136 °C), welche am nächsten an der Gleichgewichtstemperatur von 141 °C für PE-HD liegt (Wunderlich und Czornyj, 1977).

Tabelle 4.1.5: Kristallinitätsgrad X_c und Peaktemperatur $T_{p,m}$ von PE-HD 1 im ersten und zweiten Heizgang an Pos. A (ε = 0 %) und Pos. B (ε = 100 %) für die Referenz (R) sowie die Dieselprobe (D, desorbiert); Heiz-/ Kühlrate β = ± 10 K min^{-1}.

		X_c / %		$T_{p,m}$ / °C	
		1. Heizen	**2. Heizen**	**1. Heizen**	**2. Heizen**
Pos. A, ε = 0 % (nicht verstreckt)	**Referenz (R)**	72 ± 1	74 ± 1	134 ± 1	134 ± 1
	Dieselprobe (D, desorbiert)	68 ± 1	69 ± 1	132 ± 1	133 ± 1
Pos. B, ε = 100 % (verstreckt)	**Referenz (R)**	63 ± 1	71 ± 1	136 ± 1	133 ± 1
	Dieselprobe (D, desorbiert)	62 ± 2	64 ± 1	133 ± 1	131 ± 1

Alle Kennwerte entsprechen dem Mittelwert und Standardabweichung von Dreifachmessungen jeder Probe, n = 3.

Im zweiten Heizgang an der Pos. B, dem plastisch deformierten Bereich, weist die Referenz einen reduzierten Kristallisationsgrad und eine verringerte Peaktemperatur gegenüber der Pos. A auf. Dies deutet auf eine verminderte Rekristallisationsfähigkeit der fragmentierten Kristallite hin. Der Kristallisationsgrad und die Peaktemperatur sind für die Dieselprobe (transparent) nochmals deutlich verringert. Die zum Teil deutlich reduzierten Werte von X_c und $T_{p,m}$ für die Dieselprobe im zweiten Heizgang gegenüber der Referenz treten sowohl an der Pos. A als auch Pos. B auf.

Die Tatsache, dass an beiden Dieselproben (Pos. A und Pos. B) im zweiten Heizgang niedrigere Kristallinitätsgrade bestimmt wurden, würde dafür sprechen, dass in der Dieselprobe immer noch Diesel vorhanden war, obwohl die DDK-Untersuchungen an einer desorbierten Probe durchgeführt wurde. Der „minimal“ in den amorphen Bereichen verbleibende Diesel könnte die Kristallisationsfähigkeit von PE-HD 1 behindern. Dies wäre ein Indikator dafür, dass der im PE-HD verbleibende Kraftstoff als externer Weichmacher oder auch als Verunreinigung agiert (Immergut und Mark, 1965, Mathot *et al.*, 1994). Die nahezu identische Reduktion des Kristallinitätsgrads der plastisch deformierten Bereiche (Pos. B) der Referenz (Weißfärbung) und der Dieselprobe (Transparenz) im ersten Heizgang der DDK, weisen weiter

daraufhin, dass beim Verstrecken die kristallinen Bereiche (Sphärolithe) verkleinert und teilweise zerstört wurden. Die Verkleinerung der kristallinen Bereiche wäre eine weiterer Erklärungsansatz für die auftretende Transparenz in den plastisch deformierten Bereichen der Dieselprobe als auch für die verstreckte Referenzprobe, die nach der Lagerung in Diesel transparent wurde. Ist die Größe der kristallinen Bereiche gleich bzw. kleiner der Wellenlänge des einfallenden Lichts, so erscheint PE-HD transparent.

4.1.4 Instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) und Bruchflächenanalyse

Im Folgenden werden die Änderungen von mechanischen Eigenschaften durch die Kraftstoffsorption mit Biodiesel (BD) und Diesel (D) an PE-HD 1 und PE-HD 2 im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) dargestellt. Der Versuch wurde bei einer Prüftemperatur von T = -30 °C und damit im Gebiet der β-Relaxation von PE-HD durchgeführt. Die Intensität des β-Relaxationsprozesses ist an den mit Diesel gesättigten Proben stärker ausgeprägt ist als an den mit Biodiesel gesättigten. Dies ist auf die höhere Löslichkeit von Diesel in PE-HD zurückzuführen und der dadurch stärkeren Weichmacherwirkung (siehe **Kapitel 4.1.2**).
Die hier aufgeführten Charpy-Kerbschlagzähigkeitswerte beider PE-HD-Typen wurden auf ihre Referenz (R) normiert und mit einem Stern (*) markiert. An dieser Stelle sei angemerkt, dass eine vollständige Aufnahme der Kraft-Zeit-Diagramme an den mit Diesel gesättigten Probekörpern messtechnisch nicht möglich war (siehe nachfolgende **Abbildung 4.1.8 c**). Daher sind die Kraft-Durchbiegungs-Diagramme auch abgeschnitten. Die Energie des 4 J Pendelhammers war zu gering, um die zuvor mit Diesel gesättigten Proben vollständig zu brechen. Eine vollständig instrumentierte Auswertung der Bruchenergien war somit nicht möglich. Aus diesem Grund wurden die konventionellen Bruchenergien, die das Pendelschlagwerk anzeigte, für die Auswertung herangezogen. Es ist daher jedoch davon auszugehen, dass die Kerbschlagzähigkeiten für Diesel wesentlich höher liegen als in **Tabelle 4.1.6** angegeben.

Tabelle 4.1.6: Charpy-Kerbschlagzähigkeiten a_{cN} und normierte Charpy-Kerbschlagzähigkeiten a_{cN}^* von PE-HD 1 und PE-HD 2 an der Referenz (R), gesättigt mit Biodiesel (BD) oder gesättigt mit Diesel (D); Sorptionstemperatur T = 60 °C, Prüftemperatur T = -30 °C.

	PE-HD 1			PE-HD 2		
	R	BD	D	R	BD	D
a_{cN} / kJ m^{-2}	18 ± 1,6	42 ± 3,5	87 ± 9	21 ± 3	48 ± 1,6	87 ± 6
a_{cN}^* / 1	1,0 ± 0,1	2,4 ± 0,2	> 4,9 ± 0,5	1,0 ± 0,1	2,3 ± 0,1	> 4,2 ± 0,3

Alle Kennwerte entsprechen dem Mittelwert und Standardabweichung aus einer Probenanzahl $n \geq 5$.

Zur Auswertung des Verformungsverhaltens sind Bruchflächen (links) und Kraft F-Durchbiegungs s-Diagramme (rechts) für PE-HD 1 und PE-HD 2, der nicht mit Kraftstoff gesättigten Referenz (R) sowie gesättigt mit Biodiesel (BD) oder Diesel (D), exemplarisch in **Abbildung 4.1.8** gegenübergestellt. In den Darstellungen sind die identifizierten Bruchflächenzonen (1 bis 8) sowie die Rissinitiierungsenergie W_i und die Rissfortschrittsenergie W_p hervorgehoben (siehe **Abbildung 3.1.3 b** und **Abbildung 3.1.4 b** in **Kapitel 3.1.3**).

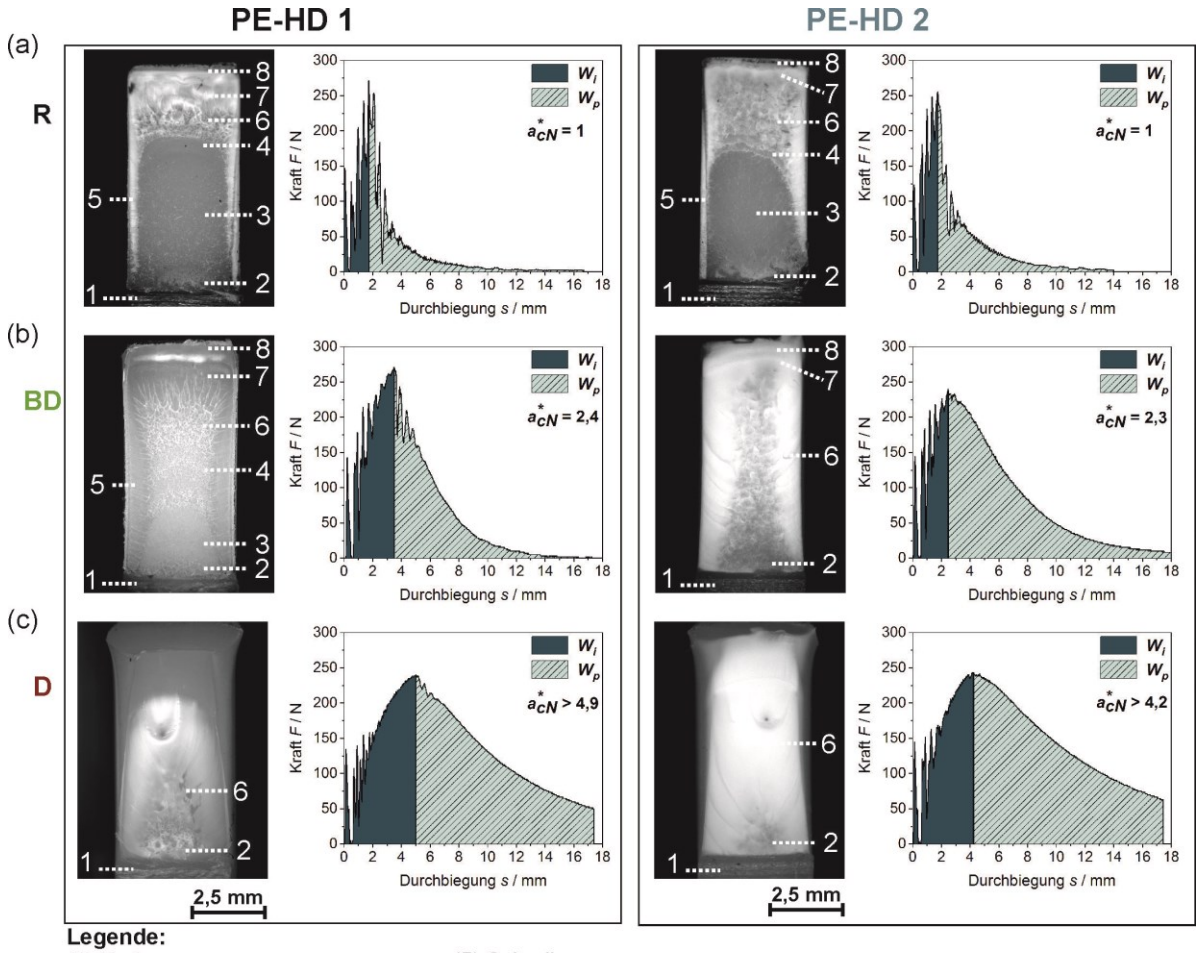


Abbildung 4.1.8: Exemplarische Bruchflächen und Kraft F-Durchbiegung s-Diagramme von PE-HD 1 (**links**) und PE-HD 2 (**rechts**) an der Referenz (R) (**a**), gesättigt mit Biodiesel (BD) (**b**) oder gesättigt mit Diesel (D) (**c**); Sorptionstemperatur T = 60 °C, Prüftemperatur T = -30 °C.

Allgemein gilt, dass eine Bruchfläche mit geringer Rauigkeit eher einem sprödem Materialverhalten zugeordnet wird. Eine „mehr raue“ Bruchfläche hingegen wird bei eher duktilem Materialversagen beobachtet. Auf der Bruchfläche können sich während der Rissausbreitung Fibrillen bilden. Oft wird an den duktilen Bruchflächenbereichen auch eine Weißfärbung beobachtet (Kitao, 2001, Ravi und Takahashi, 2002, Böhning *et al*., 2014a).

Die Bruchflächen der Referenz (R, PE-HD 1 und PE-HD 2) in **Abbildung 4.1.8 a** weisen oberhalb der Kerbe (1) einen gut ausgebildeten Bruchspiegel (2) auf, der der Rissinitiierung und dem stabilen Risswachstum zugeordnet werden kann. Über dem Bruchspiegel (2) befindet sich der Sprödbereich (3) mit eher instabilem Risswachstum. Die alternierende Duktil-/ Sprödzone (4) ist nur wenig ausgeprägt. Die Scherlippen (5), die Duktil- (6) und die Kompressionszone (7) sowie das Scharnier (8) sind an beiden Referenzen vorhanden. Die Scherlippen (5) treten vorzugsweise bei duktilem Materialverhalten auf (hell-weißer Bereich am Rand des Probekörpers) (Kitao, 2001, Ravi und Takahashi, 2002, Böhning *et al*., 2014a). Die Linien auf der Bruchfläche zeigen den Verlauf des Risswachstums an. So verlaufen alle Übergänge (außer die Scherlippen (5)) zwischen den Bruchzonen konvex zur Kerbe. Die geringfügig höhere Charpy-Kerbschlagzähigkeit für PE-HD 2 (a_{cN} = 21 KJ m^{-2}) könnte auf den höheren Anteil der Duktil- (4) und der Kompressionszone (6) auf der Bruchfläche gegenüber PE-HD 1 (a_{cN} = 18 KJ m^{-2}) zurückgeführt werden. Die Kraft-Durchbiegungs-Diagramme sind unterteilt in die Rissinitiierungsenergie W_i und – ab dem Kraftmaximum F_m – in die Rissfortschrittsenergie W_p. Im ersten Bereich weisen beide Referenzen (PE-HD 1 und PE-HD 2) eine nahezu identische Rissinitiierungsenergie W_i auf. Auffällig ist, dass die Rissfortschrittsenergie wesentlich größer als die Rissinitiierungsenergie ist (siehe **Abbildung 4.1.8 a**).

Die Bruchflächen und Kraft-Durchbiegungs-Diagramme am gesättigten PE-HD mit Biodiesel (BD) (**Abbildung 4.1.8 b**) und Diesel (D) (**Abbildung 4.1.8 c**) unterscheiden sich deutlich gegenüber ihren Referenzen (R, **Abbildung 4.1.8 a**). Für PE-HD 1 weist die Bruchfläche an der zuvor mit Biodiesel gesättigten Probe einen gut ausgebildeten Bruchspiegel (2), Sprödzone (3), alternierende Duktil-/ Sprödzone (4), Duktil- (6) und Kompressionszone (7) auf. Die Scherlippen (5) sind an den Randbereichen vorhanden, jedoch nicht charakteristisch weiß. Im F-s-Diagramm ist deutlich zu erkennen, dass das Kraftmaximum gegenüber der Referenz bei höherer Durchbiegung erreicht wird. Nach dem Kraftmaximum, d.h. zu Beginn des instabilen Risswachstums, nimmt die Kraft einen alternierenden Verlauf an. Dies könnte auf die Ausbildung der Duktil-/ Sprödzone (4) auf der Bruchfläche hindeuten. Der im Vergleich zur Referenz um mehr als Faktor zwei höhere Wert von a_{cN}^* an den mit Biodiesel gesättigten PE-HD 1 kann sowohl durch die Zunahme der Rissinitiierungsenergie als auch der Rissfortschrittsenergie zurückgeführt werden.

Die Bruchfläche und das Kraft-Durchbiegungs-Diagramm für ein mit Biodiesel gesättigtes PE-HD 2 in **Abbildung 4.1.8 b** (rechts) unterscheidet sich deutlich im Vergleich zum zuvor beschriebenen gesättigten PE-HD 1 (links). Beispielsweise ist bei PE-HD 2 die alternierende Duktil-/ Sprödzone (4) nicht mehr auf der Bruchfläche vorhanden. Der Sprödzonenanteil (3) ist deutlich reduziert, während die Duktilzone (6) mehr ausgebildet ist. Die Rissinitiierungsenergie und das Kraftmaximum sind nur minimal gegenüber der Referenz verändert. Nach dem Kraftmaximum folgt ein gleichmäßiger Kraftabfall, welcher eventuell der Ausbildung der Duktil-

zone (6) zugeschrieben werden kann. Der im Falle der mit Biodiesel gesättigten Proben um mehr als Faktor zwei höhere Wert von a_{cN}^{*} im Vergleich zur Referenz kann für PE-HD 2 auf die signifikante Zunahme der Rissfortschrittsenergie zurückgeführt werden.
Die Bruchflächen und F-s-Diagramme in **Abbildung 4.1.8 c** der beiden mit Diesel gesättigten PE-HD-Probekörpern unterscheiden sich deutlich von den mit Biodiesel gesättigten. Die Duktilzone (6) ist auf beiden Bruchflächen am stärksten ausgebildet. Der Bruchspiegel (2) ist nur minimal erkennbar. Auffällig ist weiter, dass bei den Dieselproben die Rissinitiierungsenergien und die Rissfortschrittsenergien gegenüber den Biodieselproben erhöht sind. Das Kraftmaximum wird bei späteren Durchbiegungen erreicht. Eine im Vergleich zur Referenz deutlich höhere normierte Charpy-Kerbschlagzähigkeit (größer Faktor 4) liegt an den mit Diesel gesättigten Probekörpern vor.
Die Kraftstoff-induzierte Weichmachung an PE-HD 1 und PE-HD 2 zeigt sich deutlich an den erhaltenen Bruchflächen und den Kraft-Durchbiegungs-Diagrammen im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch (Charpy). Die höhere Löslichkeit von Diesel ($c_{\infty,D}$) in PE-HD gegenüber Biodiesel spiegelt sich in den nahezu doppelt so hohen Kerbschlagzähigkeitswerten a_{cN}^{*} wider. Die Rissfortschrittsenergie liegt im Falle der mit Diesel gesättigten Proben deutlich höher als bei den mit Biodiesel gesättigten sowie den Referenz-Proben (R). Die Duktilzone (6) ist deutlich auf den Bruchflächen ausgebildet. Dies ist auf die signifikante Weichmacherwirkung von Diesel in PE-HD zurückzuführen.

4.1.6 Teilzusammenfassung I

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe belegten die konzentrationsabhängige Weichmacherwirkung in PE-HD durch die vorherige Sättigung mit Biodiesel (BD) oder Diesel (D).

(i) Die höhere Löslichkeit von Diesel (unpolar) im unpolaren PE-HD zeigte sich in einer nahezu doppelt so hohen Sättigungskonzentration und einem höherem Diffusionskoeffizient im Vergleich zum Biodiesel (höhere Polarität). Die Gleichgewichtskonzentration und der Diffusionskoeffizient von BD bzw. D reduzierte sich mit steigendem Kristallinitätsgrad von PE-HD. Es wurden höhere Kraftstoffgleichgewichtskonzentrationen und Diffusionskoeffizienten für PE-HD 1 bestimmt, das einen geringeren Kristallinitätsgrad gegenüber PE-HD 2 aufweist. Biodiesel und Diesel wurden von den amorphen Bereichen im PE-HD aufgenommen und der Prüfkörper schwoll an (siehe **Abbildung 4.1.9**). Die Kraftstoffinduzierte Volumenexpansion zeigte sich auch an den reduzierten Dichtewerten von PE-HD entsprechend ihrer Sättigungskonzentrationen.

(ii) Der aufgenommene Kraftstoff erleichterte die Relaxationsprozesse von PE-HD (Weichmacherwirkung), die in der DMA untersucht wurden. Am gesättigten PE-HD mit BD bzw. D traten die Maxima der α- und γ-Relaxation bei niedrigeren Temperaturen gegenüber der Referenz auf. Der β-Relaxationsprozess, der auf die Beweglichkeit der Verzweigungen

zurückzuführen ist, war an beiden gesättigten PE-HD-Materialien (BD, D) deutlich ausgebildet. Die Änderungen der Relaxationsprozesse waren beim Diesel (höhere Löslichkeit) stärker als beim Biodiesel und an PE-HD 1 (niedrigerer Kristallinitätsgrad) stärker als an PE-HD 2.

(iii) Die kraftstoffkonzentrationsabhängige Weichmachung an PE-HD zeigte sich auch im Zugversuch, der im Temperaturbereich des α-Relaxationsprozesses durchgeführt wurde. Am gesättigten PE-HD mit BD bzw. D wurde das Abgleiten der kristallinen Bereiche erleichtert, wodurch sich die Streckspannung reduzierte und die Streckdehnung erhöhte. Diese Änderungen waren an PE-HD 1 (niedrigerer Kristallinitätsgrad) und mit Diesel (höhere Löslichkeit) wiederum ausgeprägter als an PE-HD 2 und mit Biodiesel.

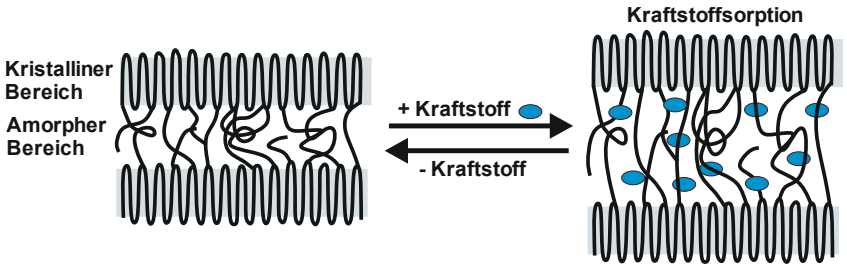


Abbildung 4.1.9: Schematische Darstellung der Kraftstoffaufnahme und Kraftstoff-induzierten Expansion der amorphen Bereiche von PE-HD.

Bei den Zugversuchen zeigte sich ein weiteres interessantes Phänomen: die Transparenz der plastisch deformierten Bereiche im gesättigten Zustand – unabhängig ob dieser vor oder nach dem Zugversuch erreicht wurde. Die nicht mit Kraftstoff gesättigten Referenzproben zeigten demgegenüber im verstreckten Zustand die erwartete intensive Weißfärbung. Die Transparenz konnte zum einen dadurch erklärt werden, dass durch die Weichmacherwirkung des Kraftstoffs bei der Verstreckung keine „Luft-gefüllten“ Hohlräume (Kavitäten) im PE-HD gebildet wurden bzw. diese gleich bzw. kleiner als das einfallende sichtbare Licht waren und dadurch kein Unterschied im Brechungsindex vorlag. Dies bestätigten die Untersuchungen in der Röntgenrefraktometrie, bei der im transparenten Bereich der Dieselprobe keine inneren Oberflächen festgestellt wurden. Beim Verstrecken der Zugprobe wurden die kristallinen Bereiche (Spärolithe) verkleinert und teilweise zerstört, wie im 1. Heizgang in der DDK am reduzierten Kristallinitätsgrad erkennbar wurde. Die kristallinen und amorphen Bereiche waren entlang der Zugachse orientiert (Weitwinkel-Röntgenbeugung).

Eine Transparenz an zuvor plastisch deformierten Bereichen der PE-HD-Referenz (mit intensiver Weißfärbung) wurde auch erreicht, als diese anschließend in Diesel gelagert wurden. Der Diesel „füllte“ die Kavitäten im PE-HD und die Dichte nahm zu. Diese so erzeugte Transparenz war darauf zurückzuführen, dass die amorphen und kristallinen Bereiche entlang der Zugrichtung orientiert und die Größe der kristallinen Bereiche gleich bzw. kleiner als die Wellenlänge des einfallenden Lichts waren und die Brechungsindices von Diesel und PE-HD

nahezu identisch sind. Dadurch wurde das sichtbare Licht weniger an den Grenzflächen gestreut und der plastisch deformierte Bereich erschien transparent.
Die plastisch deformierten Bereiche an der PE-HD-Referenz hingegen wiesen eine intensive Weißfärbung auf. Die reduzierten Dichtewerte, durch die Existenz von „Luft-gefüllten" Hohlräumen (Kavitäten), der Unterschied der Brechungsindices von Luft und PE-HD sowie die bevorzugte Ausrichtung der inneren Oberflächen entlang der Zugrichtung (Röntgenrefraktometrie) sprechen dafür, dass sich das einfallende sichtbare Licht an den, durch die plastische Deformation induzierten, Kavitäten bricht. Dadurch erschienen die verstreckten Bereiche der Referenz weiß.

(iv) Die Kraftstoff-induzierte Weichmacherwirkung von PE-HD wurde auch im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) aufgezeigt, der im Temperaturbereich des β-Relaxationsprozesses durchgeführt wurde. Die Rissfortschrittsenergie nahm an den mit Kraftstoff gesättigten Proben (BD bzw. D) im Vergleich zur Referenz deutlich zu. An den gesättigten Proben waren auch die duktilen Bereiche auf der Bruchfläche ausgeprägter. Die höhere Löslichkeit von Diesel in beiden PE-HD-Typen führte zu einer nahezu doppelt so hohen normierten Charpy-Kerbschlagzähigkeit a_{cN}^{*} im Vergleich zu Biodiesel. Die gesättigten Proben von PE-HD 1 (niedrigerer Kristallinitätsgrad) wiesen höhere a_{cN}-Werte gegenüber PE-HD 2 auf.

4.2 Partielle Immersion in Biodiesel oder Diesel von PE-HD

Das erste potenziell auftretende Langzeitlagerungsszenario ist ein nur halb mit Biodiesel oder Diesel gefüllter Gefahrgutbehälter aus PE-HD. Ein Nachteil bei der Lagerung von Biodiesel ist, dass dieser, infolge seiner chemischen Zusammensetzung aus ungesättigten Fettsäuremethylestern, eine hohe Affinität zum Oxidieren aufweist (Du Plessis *et al*., 1985, Knothe, 2007, Jain und Sharma 2010, Pullen und Saeed, 2012, Christensen und McCormick, 2014, Saluja *et al*., 2016). Die Biodiesel-induzierte Co-Oxidation an Polyethylen wurde bereits in einigen Studien nachgewiesen (Richaud *et al*., 2013, Richaud *et al*., 2015). Dafür wurden dünne Filme aus Polyethylen mit ungesättigtem Fettsäuremethylester imprägniert und im Ofen bei erhöhter Temperatur gelagert (Thermo-Oxidation). Anschließend wurde der ungesättigter Fettsäuremethylester aus dem Polyethylen extrahiert und ein kinetisches Modell der Co-Oxidation mittels Chemilumineszenz und FT-IR entwickelt (Richaud *et al*., 2013).

In dieser Versuchsreihe soll die postulierte Biodiesel-induzierte Co-Oxidation in einem mehr praxisnahen Aufbau nachgewiesen werden. Dafür wurden Zugprüfkörper aus PE-HD (Dicke h = 4 mm) bei leicht erhöhter Temperatur zur Hälfte in Biodiesel oder Diesel gelagert – die sogenannte partielle Immersion. Die obere Hälfte war somit nicht von Flüssigkeit bedeckt. Dieser experimentelle Aufbau ermöglichte, einen ausreichenden Sauerstoffzutritt an der Luft-Kraftstoff-Grenzfläche der Zugprüfkörper (siehe **Kapitel 3.3.2**). Kann die postulierte Biodiesel-induzierte Co-Oxidation an Zugprüfkörpern aus Polyethylen hoher Dichte bestätigt werden? Der Fortschritt der möglichen Co-Oxidation an PE-HD wird über die Auswertung der Bruchdehnungen quantitativ verfolgt und mittels optischer Mikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Die für eine Oxidation charakteristische Bildung sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen werden im gelagerten Biodiesel bzw. Diesel sowie an den Zugprüfkörpern anhand der Carbonyl-Banden mittels FT-IR/ ATR-Spektroskopie identifiziert und quantifiziert. Der verwendete Biodieselkraftstoff war ein technisch reiner Rapsölmethylester, dem keine zusätzlichen Additive, Stabilisatoren oder Anti-Oxidantien hinzugefügt waren.

4.2.1 Zugversuch

Die Bruchdehnung ε_b wurde als Indikator für die Kraftstoff-induzierte Degradation an den Zugprüfkörpern aus Polyethylen hoher Dichte herangezogen, da diese ein sensitiver Parameter ist, um die oxidative Degradation an semikristallinen PE-HD zu evaluieren (Wei *et al*., 2018, Fayolle *et al*., 2000, Reano *et al*., 2018, Fayolle *et al*., 2008). Dabei wird allgemein angenommen, dass die Oxidation vorzugsweise die amorphen Bereiche von Polyethylen hoher Dichte schädigt, da Sauerstoff nicht in die kristallinen Bereiche diffundiert. Kettenbruch und/oder Vernetzung ist eine direkte Folge der Oxidation. Eine signifikante Abnahme der Bruchdehnung kann als oxidative Schädigung bewertet werden. Zudem wurden die Brüche in ihrem Auftreten

im Spannungs σ-Dehnungs ε-Diagramm eingeteilt, d.h. in der Deformationsphase (**I**) *Dehnung ohne Einschnürung* oder (**II**) *Dehnung mit Einschnürung* (siehe auch **Abbildung 3.1.2** in **Kapitel 3.1.2**).

In **Abbildung 4.2.1** sind exemplarisch erhaltene Spannungs-Dehnungs-Kurven der Zugprüfkörper aus PE-HD 1 nach der partiellen Immersion in Biodiesel (BD) und Diesel (D) dargestellt. Neben der Referenz (R, nicht im Kraftstoff gelagert) sind Proben mit vollständig gesättigten PE-HD 1 (BD oder D) nach unterschiedlichen Immersionszeiträumen aufgetragen. Der längste Lagerungszeitraum betrug 750 Tage (> 2 Jahre).

Im Falle von PE-HD 1 wurden bis zu einer Lagerungszeit von 750 Tagen (> 2 Jahre) in der partiellen Immersion in Biodiesel (BD) sowie im konventionellen Dieselkraftstoff (D) keine signifikanten Änderungen in den Spannungs-Dehnungs-Kurven gegenüber dem gesättigten Zustand festgestellt. Die Bruchdehnungen lagen oberhalb von 450 %. Damit traten alle Brüche in der Deformationsphase (**II**) *Dehnung mit Einschnürung* auf. Nach 750 tägiger Lagerung von PE-HD 1 in Biodiesel kann eine leicht erhöhte Streckspannung sowie eine verringerte Bruchdehnung von durchschnittlich 350 % festgestellt werden (siehe **Abbildung 4.2.1 a**). Dies könnte einer beginnenden Biodiesel-induzierten Degradation an PE-HD 1 zugeschrieben werden. Ein solcher Indikator wurde bei der partiellen Immersion in Diesel an den gelagerten Zugprüfkörpern aus PE-HD 1 nicht gefunden.

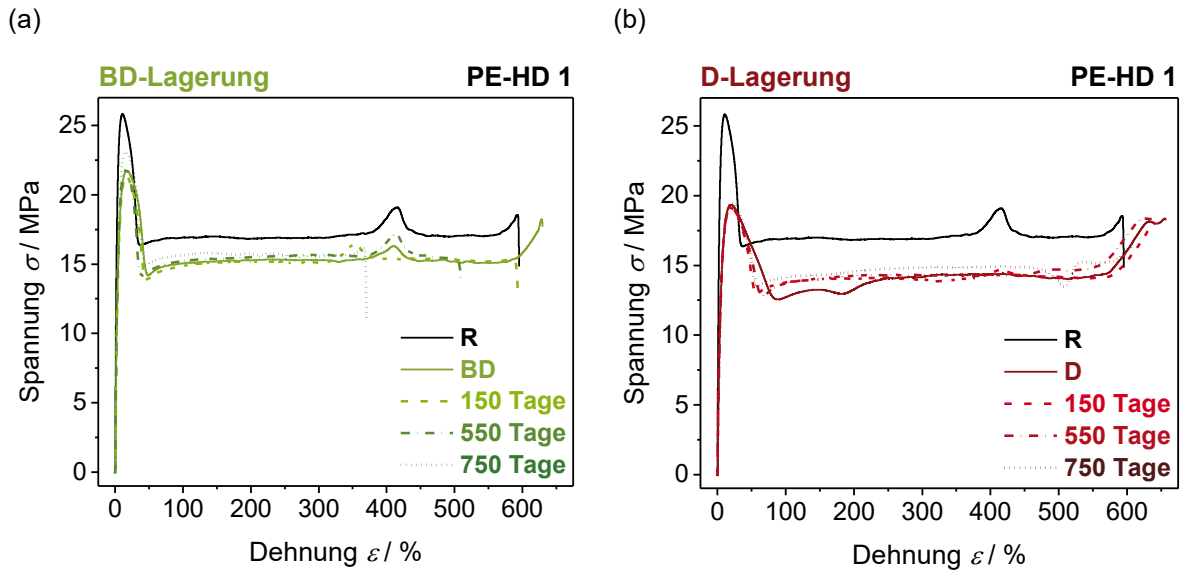


Abbildung 4.2.1: Exemplarische Spannungs-Dehnungs-Kurven von PE-HD 1 an nicht gelagerter Referenz (R), gesättigt mit Biodiesel (BD) sowie nach partieller Immersion in Biodiesel von 150 Tagen, 550 Tagen und 750 Tagen (**a**) und an nicht gelagerter Referenz (R), gesättigt mit Diesel (D) sowie nach partieller Immersion in Diesel von 150 Tagen, 550 Tagen und 750 Tagen (**b**); Lagerungstemperatur T = 60 °C, Prüfgeschwindigkeit v = 50 mm min^{-1}.

Die exemplarisch dargestellten Spannungs-Dehnungs-Kurven von PE-HD 2 nach der partiellen Immersion im konventionellen Dieselkraftstoff von bis zu 750 Tagen in **Abbildung 4.2.2 a** weisen keine Änderungen gegenüber dem gesättigten Zustand auf (D). Die Brüche liegen ausschließlich in der Deformationsphase (**II**) *Dehnung mit Einschnürung* und die Bruchdehnungen sind größer 450 %.

Im Gegensatz zu den bisher dargestellten Spannungs-Dehnungs-Kurven tritt an den Zugprüfkörpern aus PE-HD 2 bereits nach 150 tägiger partieller Immersion in Biodiesel der Bruch im Bereich der Einschnürung auf (**Abbildung 4.2.2 b**). Die Bruchdehnung ist auf 12 % reduziert und liegt zwischen der Deformationsphase (**I**) und (**II**). Insgesamt wurden drei Zugprüfkörper aus PE-HD 2 der Prüfung unterzogen, um die Reproduzierbarkeit sicher zu stellen, die einen übereinstimmenden Spannungs-Dehnungs-Verlauf aufzeigten.

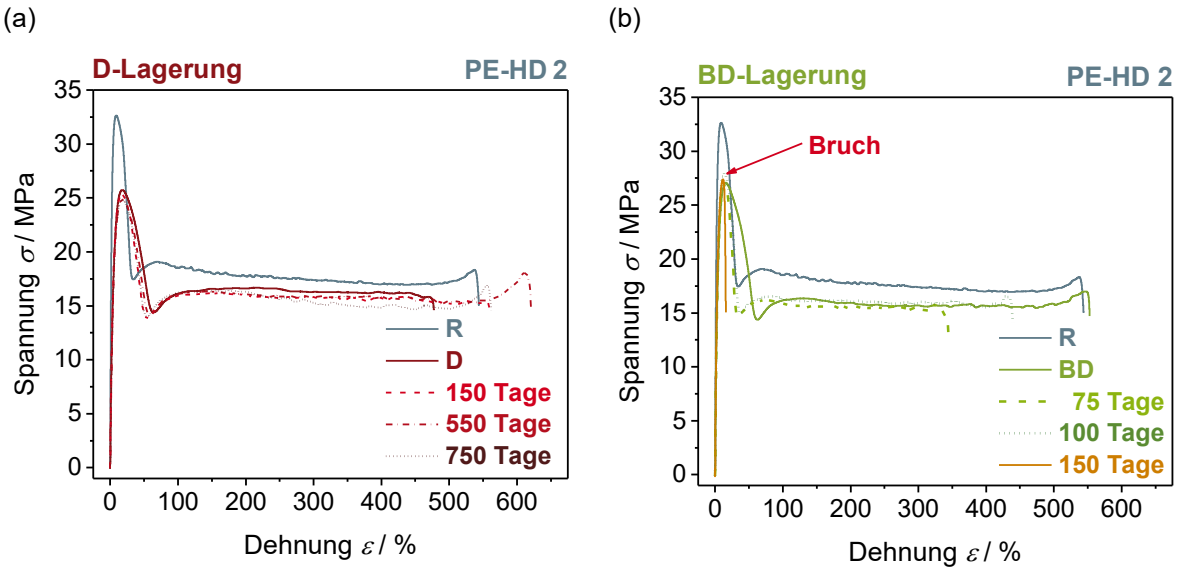


Abbildung 4.2.2: Exemplarische Spannungs-Dehnungs-Kurven von PE-HD 2 an nicht gelagerter Referenz (R), gesättigt mit Biodiesel (BD) sowie nach partieller Immersion in Biodiesel von 75 Tagen, 100 Tagen, 150 Tagen in Biodiesel (BD) (**a**) und an nicht gelagerter Referenz (R), gesättigt mit Diesel (D) sowie nach partieller Immersion in Diesel von 150 Tagen, 550 Tagen und 750 Tagen (**b**); Lagerungstemperatur T = 60 °C, Prüfgeschwindigkeit v = 50 mm min^{-1}.

Nach einer nahezu doppelt so langen partiellen Lagerung in Biodiesel von 320 Tagen ist die Bruchdehnung auf ε_b = 9 % verringert. Der Bruch erfolgt vor der Einschnürung und liegt in der Deformationsphase (**I**) *Dehnung ohne Einschnürung* (siehe auch **Abbildung 4.2.3 a**). Mit fortschreitender Lagerungszeit von PE-HD 2 in Biodiesel nehmen die Bruchdehnungen weiter ab. Nach 750 tägiger partieller Immersion in Biodiesel von PE-HD 2 beträgt die Bruchdehnung lediglich 2 %. Neben der systematischen Reduktion der Bruchdehnung an PE-HD 2 mit fortschreitender Lagerungszeit in der partiellen Immersion in Biodiesel ist auffällig, dass die Spannungs-Dehnungskurven einen ähnlichen Verlauf in der Deformationsphase (**I**) *Dehnung*

ohne Einschnürung aufweisen (siehe **Abbildung 4.2.3 a**). Die Fähigkeit zur Einschnürung von Polyethylen hoher Dichte ist eng an die Existenz von molekularen Tie-Molekülen geknüpft (Peterlin, 1971). Die deutlich abnehmende Bruchdehnung von PE-HD 2 bereits in die elastische Region des Spannungs-Dehnungs-Diagramms hinein kann der progressiven Oxidation der Tie-Moleküle zugeschrieben werden, die durch die Co-Oxidation infolge der Biodieseloxidation beschleunigt auftritt. Diese oxidativ geschädigten Ketten von PE-HD 2 können sich nicht mehr entlang der Deformationsrichtung umorientieren, sodass schließlich ein sprödes Versagen auftritt. Der spröde Bruch tritt vorzugsweise an der Luft-Biodiesel-Grenzfläche von PE-HD 2 auf (in der Mitte des Zugprüfkörpers), wo während der partiellen Immersion ausreichend Sauerstoff und Biodiesel vorhanden war. Dieser Bereich des PE-HD 2-Zugprüfkörpers wird im nachfolgenden Teilabschnitt **Mikroskopische Analyse** sowie im **Kapitel 4.2.3** untersucht.

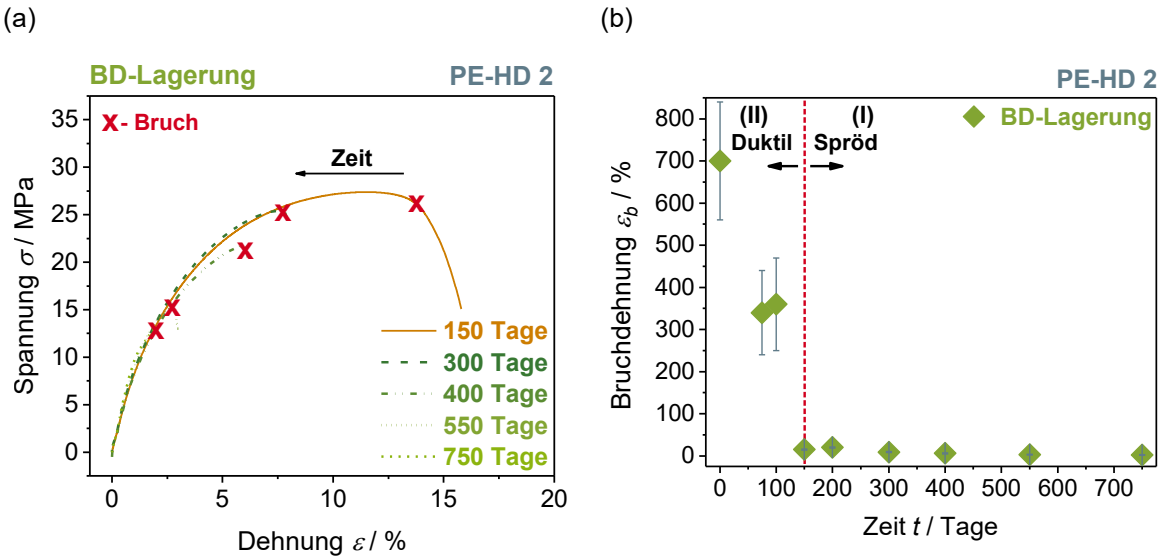


Abbildung 4.2.3: Exemplarische Spannungs-Dehnungs-Kurven von PE-HD 2 nach partieller Immersion in Biodiesel von 150 Tagen bis 750 Tagen (**a**) sowie Darstellung der Bruchdehnung über der Lagerungszeit nach der partiellen Immersion in Biodiesel (BD) mit Einteilung der auftretenden Brüche in die Deformationsphasen (**I**) *Dehnung ohne Einschnürung* und (**II**) *Dehnung mit Einschnürung* (**b**); Lagerungstemperatur T = 60 °C, Prüfgeschwindigkeit v = 50 mm min^{-1}, rote Linie markiert den Duktil-Spröd-Übergang.

In **Abbildung 4.2.3 b** sind die Bruchdehnungen ε_b über der partiellen Biodiesel-Lagerungszeit t für PE-HD 2 aufgetragen. Ein duktiles Materialversagen in der Deformationsphase (**II**) *Dehnung mit Einschnürung* tritt bis zu einer Lagerungszeit von 100 Tagen auf. Die erkennbare starke Reduktion der Bruchdehnung nach 150 Tagen ist charakteristisch für Duktil-Spröd-Übergänge. Dies entspricht der Induktionszeit für die Biodiesel-induzierte Co-Oxidation an PE-HD 2. Ab 200 Tagen partieller Immersion in Biodiesel von PE-HD 2 treten nur noch Sprödbrüche auf, die ausschließlich in der Deformationsphase (**I**) *Dehnung ohne Ein-*

schnürung liegen. Die gemittelten Bruchdehnungen nach der partiellen Immersion in Biodiesel und Diesel für PE-HD 2 sind in der **Tabelle 4.2.1** zusammengefasst.

Ein Quervergleich von Zugprüfkörpern aus PE-HD 1 und PE-HD 2, die über einen erweiterten Zeitraum von knapp einem Jahr (320 Tage) im Ofen bei einer erhöhten Temperatur T von 60 °C gelagert wurden (rein thermo-oxidative Beanspruchung), zeigen kaum eine Abnahme der Bruchdehnungen. Die Brüche liegen an diesen Proben vollständig im Deformationsbereich (**II**) *Dehnung mit Einschnürung* (ε_b > 300 %, siehe **Abbildung A.1.9** im Anhang). Die Lagerungstemperatur im Ofen bei 60 °C ist zu niedrig, um innerhalb des betrachteten Zeitraums einen erkennbaren thermischen Abbau an den Zugprüfkörpern aus PE-HD 1 und PE-HD 2 hervorzurufen.

Die deutliche Reduktion der Bruchdehnungen an PE-HD 2 in der partiellen Immersion in Biodiesel kann daher auf die Lagerung im Biodiesel zurückgeführt werden (Co-Oxidation). Dies ist für PE-HD 2 auf die niedrige Stabilität gegenüber oxidativem Angriff zurückzuführen. Die Oxidations-Induktionszeit von PE-HD 2 (OIT = 74 min) ist um Faktor sechs geringer im Vergleich zum besser stabilisierten PE-HD 1 (OIT = 436 min, siehe **Abbildung A.1.10** im Anhang).

Tabelle 4.2.1: Bruchdehnungen ε_b von PE-HD 2 nach partieller Immersion in Biodiesel (BD-Lagerung) und partieller Immersion in Diesel (D-Lagerung) mit Einteilung der auftretenden Brüche in die Deformationsphasen (**I**) *Dehnung ohne Einschnürung* und (**II**) *Dehnung mit Einschnürung*; Lagerungstemperatur T = 60 °C, Prüfgeschwindigkeit v = 50 mm min^{-1}.

	BD-Lagerung		D-Lagerung	
t / Tage	Deformationsphase	ε_b / %	Deformationsphase	ε_b / %
0 (R)	(**II**)	> 450	(**II**)	> 450
Gesättigt	(**II**)	> 450		
75	(**II**)	> 350		
100	(**II**)	> 360		
150	(**I**) bis (**II**)	15		
200	(**I**)	20		
320	(**I**)	9		
400	(**I**)	6		
550	(**I**)	3		
750	(**I**)	2		

Mikroskopische Analyse

In diesem Teilabschnitt werden PE-HD 2-Zugprüfkörper, die in der partiellen Immersion in Biodiesel gelagert und anschließend im Zugversuch geprüft wurden, mittels der optischen Mikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Zuerst ist ein PE-HD 2-Zugprüfkörper mit einem duktilen Materialversagen im Zugversuch nach 75 tägiger partieller Immersion in Biodiesel dargestellt. Die Bruchdehnung lag bei > 350 % und damit in der Deformationsphase (**II**) *Dehnung mit Einschnürung* (siehe auch **Abbildung 4.2.3 b**). Der PE-HD 2-Zugprüfkörper in **Abbildung 4.2.4 a** weist einen ausgeprägten plastisch deformierten Bereich auf. Im Strang sind jedoch runde Inhomogenitäten mit einem Durchmesser von ca. 500 µm erkennbar, die Einkerbungen im Strang verursachten.

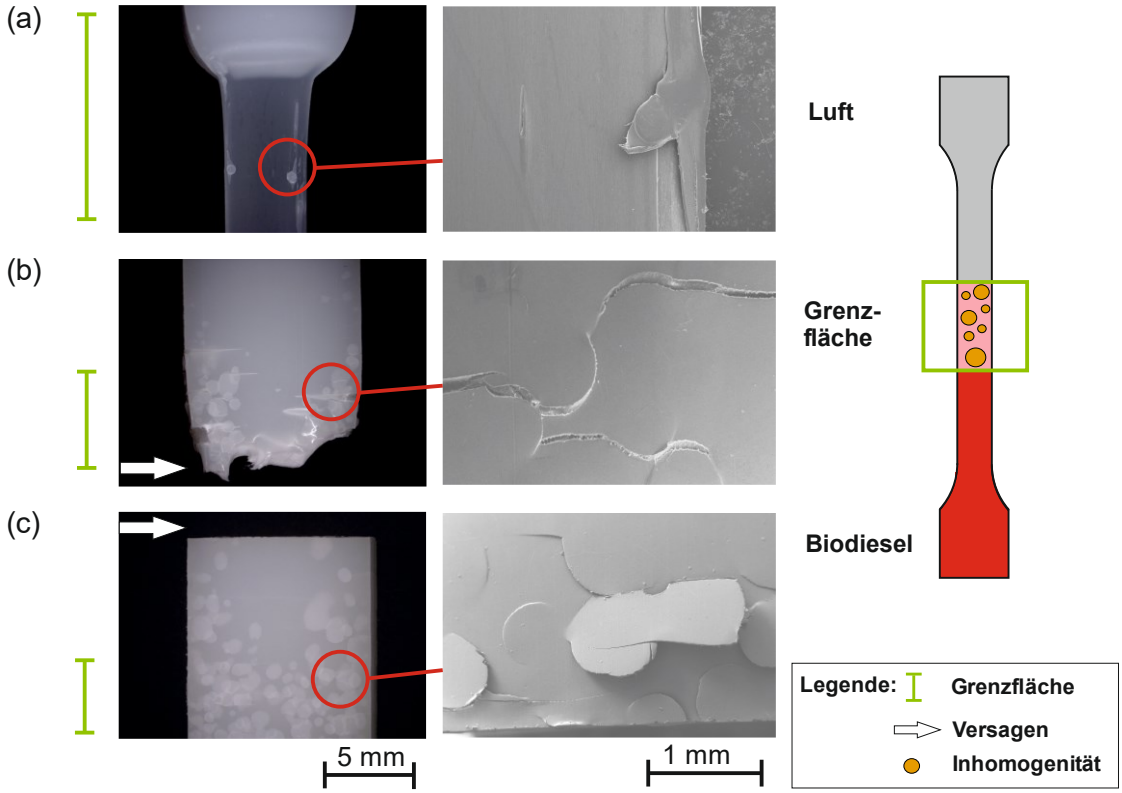


Abbildung 4.2.4: Mikroskopische Aufnahmen der Bruchzone von PE-HD 2-Zugprüfkörpern nach partieller Immersion in Biodiesel (BD) von 75 Tagen (**a**), 150 Tagen (**b**) und 400 Tagen (**c**); optische Mikroskopie (links) und REM (rechts), Bildausrichtung nach Schema: Luft oben, BD unten, Grenzflächenbereich mittig und grün, Lagerungstemperatur T = 60 °C.

Nach 150 tägiger partieller Immersion von PE-HD 2 in Biodiesel erfolgte der Bruch, mit einer Bruchdehnung ε_b von 15 %, zwischen den beiden Deformationsphasen (**I**) und (**II**) (siehe **Abbildung 4.2.3 a**). Am Zugprüfkörper trat der Bruch mittig im Bereich der Luft-Biodiesel-Grenzfläche auf (**Abbildung 4.2.4 b**). Der Bereich am Zugprüfkörper, in dem der Bruch auftrat, wird hier Bruchzone genannt. In dieser Bruchzone, hier an der Luft-Biodiesel-Grenzfläche,

liegen runde Inhomogenitäten mit einem Durchmesser zwischen 200 µm und 1000 µm vor. Am PE-HD 2-Zugprüfkörper sind in dieser Bruchzone auch partielle Delaminationen zu erkennen. Es befinden sich Risse an den Außenbereichen des Zugprüfkörpers, die entlang der Inhomogenitäten verlaufen (siehe **Abbildung 4.2.4 b**).

Nach 400 tägiger partieller Immersion in Biodiesel trat der Bruch des PE-HD 2-Zufprüfkörpers in der Deformationsphase (**I**) *Dehnung ohne Einschnürung* auf (ε_b = 6 %, **Abbildung 4.2.3 a**). Der Zugprüfköper weist keine plastische Deformation auf und es liegt ein Sprödbruch vor (siehe **Abbildung 4.2.4 c**). Auf der Oberfläche des Zugprüfkörpers befinden sich kleine Risse entlang der Inhomogenitäten. Auffällig ist zudem, dass sich der Bruch am PE-HD 2-Zugprüfkörper sich von der Mitte (Luft-Biodiesel-Grenzfläche) weiter nach oben, d.h. zur Luftseite, verschiebt. Eine solche Verschiebung der Bruchzone zur Luftseite hin wurde auch an Zugprüfkörpern nach einer partiellen Immersion in Biodiesel von 750 Tagen beobachtet. Im **Kapitel 4.2.3** wird dies in der FT-IR/ ATR-Spektroskopie näher untersucht.

Die Bruchquerschnittsfläche des Zugprüfkörpers nach 150 tägiger partieller Immersion in Biodiesel in **Abbildung 4.2.5 a** zeigt weiße Probeninnenbereiche, die einer eher duktilen Zugverformung zugeschrieben werden können. Diese inneren duktilen Bereiche weisen auf diffusionsbegrenzte Oxidation (DLO) hin, da hier die Aufnahme von Sauerstoff und dadurch die oxidative Schädigung nur gering war. Die dunklen Außenbereiche auf der Bruchquerschnittsfläche sind spröde Bereiche und deuten auf eine oxidative Schädigung des Zugprüfkörpers aus PE-HD 2 (Co-Oxidation).

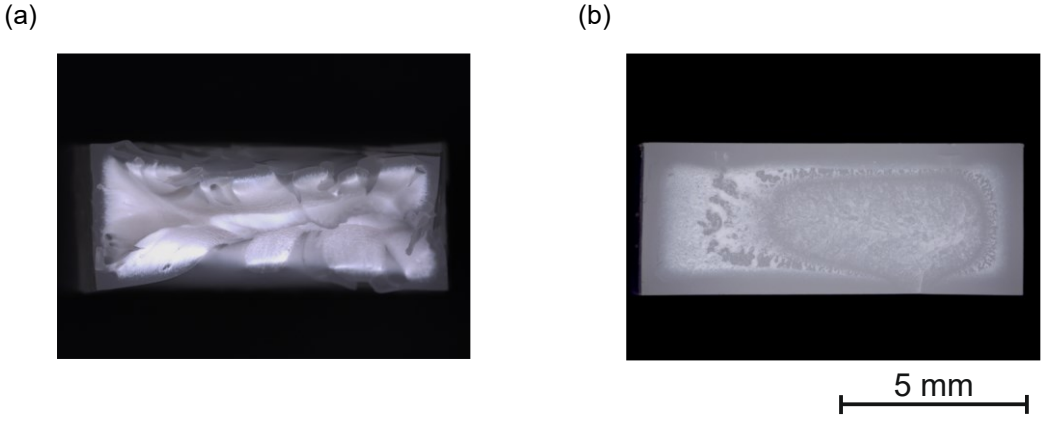


Abbildung 4.2.5: Mikroskopische Aufnahmen der Bruchquerschnittsfläche von PE-HD 2-Zugprüfkörpern nach partieller Immersion in Biodiesel (BD) von 150 Tage (**a**) und 400 Tage (**b**); Lagerungstemperatur T = 60 °C.

Die Bruchquerschnittsfläche nach 400 tägiger partieller Immersion in Biodiesel von PE-HD 2 in **Abbildung 4.2.5 b** zeigt ebene, spröd gebrochene Außenbereiche des Zugprüfkörpers. Die innere Bruchquerschnittsfläche ist weiß mit nur leicht rauen Bereichen. Diese weißen Bereiche auf der Bruchquerschnittsfläche könnten auf noch nicht oxidierte und minimal duktile Bereiche

im Inneren des Zugprüfkörpers deuten. Die insgesamt jedoch als eher glatt und eben einzuordnende Bruchquerschnittsfläche ist charakteristisch für einen Sprödbruch. Der oxidierende Biodiesel führte, vorzugsweise an den Außenbereichen des Zugprüfkörpers und an der Luft-Biodiesel-Grenzfläche, zu einem spröden Versagen von PE-HD 2. Diese vorherrschende oxidative Schädigung an den Außenbereichen des Zugprüfkörpers (Co-Oxidation) kann der diffusionsbegrenzten Oxidation (DLO) zugeschrieben werden.

4.2.2 FT-IR/ ATR-Spektroskopie an Biodiesel und Diesel

Biodiesel ist ein ungesättigter Fettsäureester und besteht aus reaktionsfreudigen ungesättigten Kohlenwasserstoffresten (Allyl-Gruppen). Solche allylische (Oleat) und bisallylische (Linoleat und Linolenat) Komponenten bieten eine hohe Reaktivität, weshalb Biodiesel oxidationsanfällig ist (Knothe, 2007). Die Biodieseloxidation wird dabei unter anderem durch die Anwesenheit von Sauerstoff (zum Beispiel aus der Umgebungsluft), durch Temperaturerhöhung oder auch durch das Vorhandensein von Wasser begünstigt (Jain und Sharma, 2010, Knothe, 2007).

Bei der Biodieseloxidation können etwa Peroxide und Carbonyle entstehen, u. a. Aldehyde (-HC=O), Ketone (R-C=O) und Carbonsäuren (-COOH). Mit der FT-IR/ ATR-Spektroskopie können diese funktionellen Gruppen nachgewiesen werden. Diese wurden hier als Indikator für den Fortschritt der Oxidation herangezogen. In **Abbildung 4.2.6** sind die Carbonyl-Absorptionsbanden von Biodiesel (BD) und Diesel (D) gegenübergestellt. Die Referenz (R) entspricht dem nicht gelagertem („frischem“) Biodiesel bzw. Diesel.

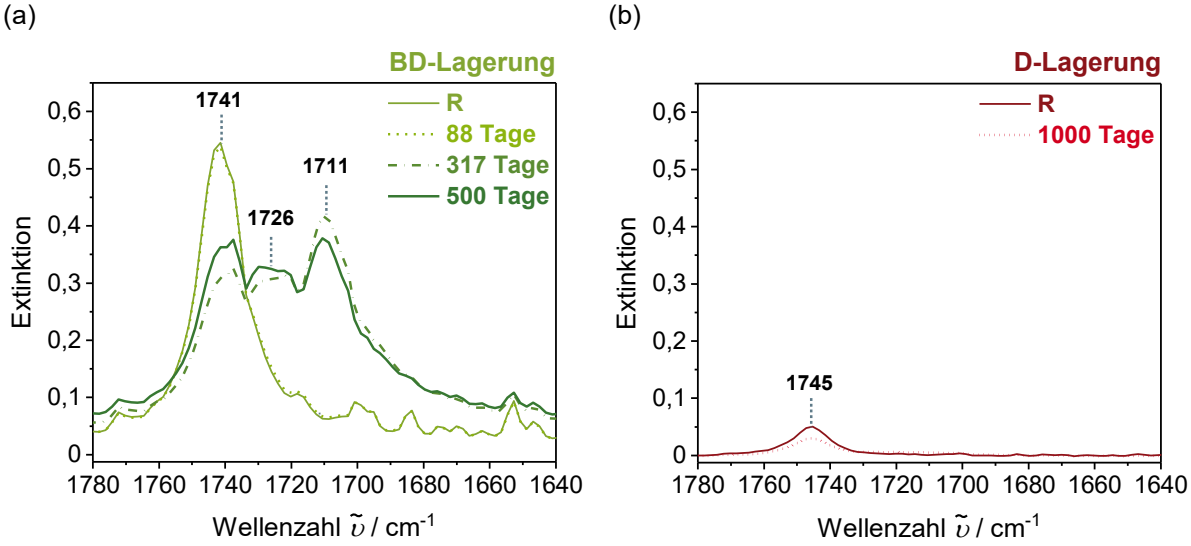


Abbildung 4.2.6: Darstellung der Carbonyl-Absorptionsbande in der FT-IR/ ATR-Spektroskopie von Biodiesel (BD) an nicht gelagerter Referenz (R, 0 Tage) und nach einer Lagerungszeit von 88 Tagen, 317 Tagen und 500 Tagen (**a**) sowie von Diesel (D) an nicht gelagerter Referenz (R, 0 Tage) und nach einer Lagerungszeit von 1000 Tagen (**b**); Lagerungstemperatur T = 60 °C.

Am nicht gelagerten Biodiesel (R) und nach 88 tägiger Lagerung liegt ein Maximum der Absorptionsbande bei 1741 cm^{-1} vor (siehe **Abbildung 4.2.6 a**). Dieses Maximum kann der Ester-Gruppe (-COOR) zugeordnet werden und geht auf die Zusammensetzung des Biodiesels als Rapsmethylester zurück (Farias *et al*., 2011). Nach 317 tägiger bzw. 500 tägiger Lagerung des Biodiesels nimmt die Intensität dieser Ester-Bande (1741 cm^{-1}) ab und es bilden sich Ketone (1726 cm^{-1}) und Carbonsäure (1711 cm^{-1}). Die Intensitätsabnahme der Ester-Absorptionsbande ist auf die fortschreitende Oxidation des Biodiesels zurückzuführen. Es entstehenden Degradationsprodukte, wie etwa Ketone und Carbonsäure. Weiter wurde mit fortschreitender Lagerungszeit des Biodiesels eine zunehmende breite Hydroxyl-Bande im Extinktionsspektrum beobachtet ($\tilde{\nu}$ zwischen 3600 cm^{-1} und 3330 cm^{-1}, hier nicht dargestellt). Dies könnte beispielsweise durch die Aufnahme von Wasser im Biodiesel oder durch Methanol als Produkt der Esterhydrolyse hervorgerufen sein.

Das Extinktionsspektrum nach etwa dreijähriger Lagerung von konventionellem Dieselkraftstoff (1000 Tage) in **Abbildung 4.2.6 b** ist nahezu unverändert gegenüber der nicht gelagerten Dieselreferenz (R). Die nur gering ausgebildete Absorptionsbande mit Maximum bei $\tilde{\nu}$ = 1745 cm^{-1} kann der Ester-Gruppe zugeschrieben werden und ist beispielsweise auf die Beifügung von Biodiesel in Diesel zur Erfüllung der Biokraftstoffquote zurückzuführen – nach DIN EN 590:2014-04 durch eine Zumischung von bis zu 7 Vol.-% an Fettsäuremethylester. Das unveränderte Extinktionsspektrum nach mehr als dreijähriger Lagerung belegt die hohe Oxidationsstabilität von Diesel einerseits als auch die Beständigkeit beider PE-HD-Materialien in der partiellen Immersion in Diesel und den ausschließlich in der Deformationsphase (**II**) *Dehnung mit Einschnürung* auftretenden Bruchdehnungen (ε_b > 450 %) im Zugversuch (siehe **Kapitel 4.2.1**). Auch ist es möglich, dass dem Diesel Stabilisatoren zugesetzt waren, die eine mögliche Oxidation reduzieren. Demgegenüber waren in dem angewandten Biodiesel keine Stabilisatoren oder Additive beigefügt, so dass dieser eine hohe Anfälligkeit zur Oxidation aufwies.

4.2.3 FT-IR/ ATR-Spektroskopie an PE-HD 2

Im Folgenden werden die Ergebnisse der FT-IR/ ATR-Spektroskopie an PE-HD 2 nach 200 Tagen partieller Immersion in Biodiesel an charakteristischen Positionen des Zugprüfkörpers dargestellt. Die Untersuchungen erfolgten nur an PE-HD 2, da nur hier nach der Lagerung in Biodiesel eine oxidative Schädigung im Zugversuch, d.h. starke Abnahme der Bruchdehnung, festgestellt wurde. Die FT-IR-Untersuchungen in der ATR-Geometrie betrachtet die Oxidation an der Zugprüfkörperoberfläche im Bereich der Carbonyl-Absorption. Abhängig von der IR-Wellenlänge und dem verwendeten ATR-Kristall beträgt die Eindringtiefe einige Mikrometer. Die Konzentration der Degradationsprodukte nimmt wegen der diffusions-

begrenzten Oxidation (DLO) mit der Probentiefe ab. In der folgenden Analyse der Spektren muss jedoch beachtet werden, dass die dargestellten funktionellen Gruppen im Absorptionsspektrum eine Überlagerung von Einzelspektren sind. Diese sind etwa der aufgenommene Biodiesel, dessen Oxidationsprodukte sowie die Carbonyl-Gruppe, die infolge der oberflächennahen Oxidation des PE-HD gebildet wird. Im Gegensatz zu der Studie von (Richaud *et al.*, 2013) wurde hier auf eine Biodieselextraktion aus dem Zugprüfkörper verzichtet.

Abbildung 4.2.7 a zeigt schematisch die vier untersuchten Positionen auf dem PE-HD 2-Zugprüfkörper nach der partiellen Immersion von 200 Tagen in Biodiesel. Aufgrund der vorhandenen Inhomogenitäten an der Oberfläche des Zugprüfkörpers und die dadurch unebene Kontaktfläche wurde die FT-IR/ ATR-Spektroskopie ober- und unterhalb und nicht innerhalb der Luft-Biodiesel-Grenzfläche durchgeführt (siehe auch **Abbildung 4.2.4**). Die normierten Extinktionsspektren von Pos. 1 bis Pos. 4 in der Carbonyl-Region (Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ zwischen 1780 cm^{-1} und 1640 cm^{-1}) sind in **Abbildung 4.2.7 b** dargestellt. Vergleichend ist ein normiertes Extinktionsspektrum eines mit Biodiesel (BD) gesättigten PE-HD 2-Zugprüfkörpers und einer nicht gelagerten Referenz (R) aufgezeigt. Für die Vergleichbarkeit in der Darstellung der Spektren wurde diese auf die Referenz-Absorptionsbande (-CH_2) bei 2912 cm^{-1} normiert (siehe **Kapitel 3.1.6**).

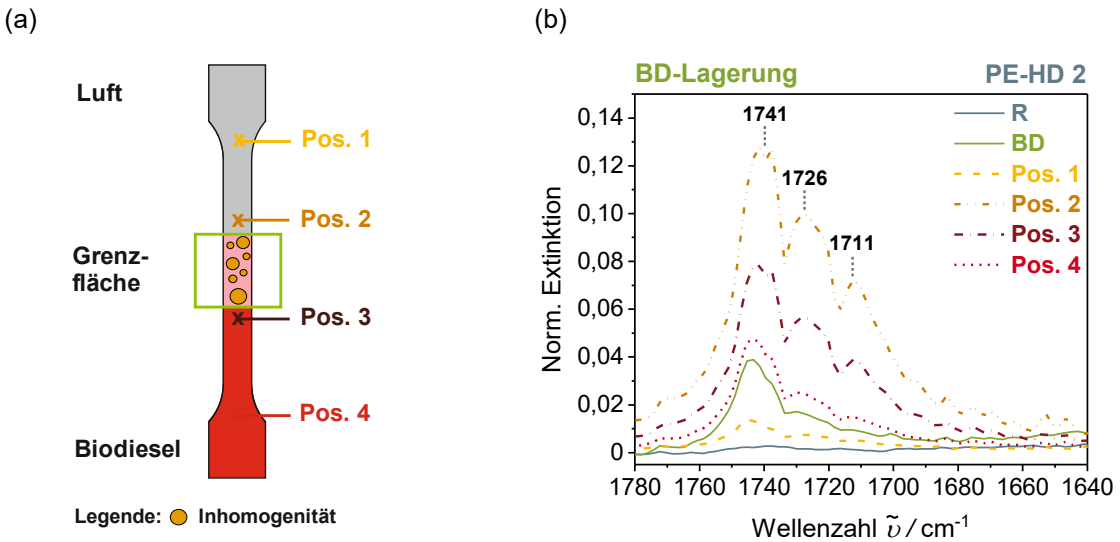


Abbildung 4.2.7: Schematische Darstellung eines Zugprüfkörpers mit den Pos. 1 bis Pos. 4 für die FT-IR/ ATR-Spektroskopie (**a**), Extinktionsspektren der Carbonyl-Absorptionsbande von PE-HD 2 an der nicht gelagerten Referenz (R), gesättigt mit Biodiesel (BD) sowie nach partieller Immersion von 200 Tagen in Biodiesel an Pos. 1 bis Pos. 4 (**b**); Lagerungstemperatur T = 60 °C, Normierung der Extinktionsspektren auf die Referenz-Absorptionsbande bei 2912 cm^{-1}.

Der nicht gelagerte Referenz-Zugprüfkörper (R, PE-HD 2) weist in der Carbonyl-Region keine Absorptionsbande auf (siehe **Abbildung 4.2.7 b**). Auf der Luftseite (Pos. 1) des Zugprüfkörpers ist die Estercarbonyl-Bande (-COOR bei 1741 cm^{-1}) nur gering ausgebildet. Die

Intensität dieser Bande ist an der gesättigten Probe mit Biodiesel (BD) erhöht, jedoch nahezu identisch wie an der Pos. 4, wo der Zugprüfkörper in der Lagerungszeit nur mit Biodiesel in Kontakt war. Demgegenüber weisen beide grenzflächennahen Positionen (Pos. 2 und Pos. 3) ausgeprägte Banden von Estercarbonyl, Ketone (R-C=O bei 1726 cm^{-1}) und Carbonsäure (-COOH bei 1711 cm^{-1}) auf. Diese Entwicklung der Absorptionsbanden in der Carbonyl-Region an der Oberfläche des PE-HD 2-Zugprüfkörpers sind in Übereinstimmung mit dem gelagerten Biodiesel nach 317 Tagen (siehe **Abbildung 4.2.6** im **Kapitel 4.2.2**).
Die höchste Intensität der Carbonyl-Absorptionsbande tritt an der Probenoberfläche an der Position 2 auf, d.h. oberhalb der Mitte des Zugprüfkörper, wo während der Lagerung ausreichend Luft (Sauerstoff) und Biodiesel vorhanden war. Dies kann auf die fortschreitende Biodiesel-induzierte Co-Oxidation an der Grenzfläche des Zugprüfkörpers zurückgeführt werden. An dieser Stelle ist zu beachten, dass mit fortschreitender Lagerungszeit in Biodiesel der Bruch des Prüfkörpers aus PE-HD 2 im Bereich der Luft-Grenzfläche (Pos. 2) beobachtet wurde, wo die höchste Intensität der Carbonyl-Absorptionsbande festgestellt wird (siehe **Abbildung 4.2.4 c,** partielle Immersion in Biodiesel von PE-HD 2 nach 400 Tagen).

4.2.4 Teilzusammenfassung II

Die Ergebnisse der Versuchsreihe der partiellen Immersion in Biodiesel an Zugprüfkörpern aus PE-HD 2 in der Langzeitlagerung belegten die postulierte Co-Oxidation in der Gegenwart von oxidierendem Biodiesel.

(i) Die Biodiesel-induzierte Co-Oxidation an Zugprüfkörpern aus dem schwächer stabilisierten PE-HD 2 wurde mittels der starken Abnahme der Bruchdehnung im Zugversuch, der Analyse der Bruchfläche sowie der Ausbildung der Carbonyl-Absorptionsbande in der FT-IR/ ATR-Spektroskopie verifiziert. Bei bis zu 100 Tagen (~ 3 Monate) der partiellen Immersion in Biodiesel der PE-HD 2-Zugprüfkörper traten die Brüche in der Deformationsphase (**II**) *Dehnung mit Einschnürung* auf (ε_b > 360 %). Nach 150 Tagen (~ 5 Monate) Lagerung in Biodiesel lag der Bruch im Bereich der Einschnürung. Hier erfolgte auch der Übergang vom duktilen zum spröden Materialversagen. Der Bruch des PE-HD 2-Prüfkörpers trat an der Grenzfläche zwischen Luft und Biodiesel auf. An dieser Grenzfläche wurde an der Probekörperoberfläche die deutliche Ausbildung von runden Inhomogenitäten beobachtet. In den nachfolgenden Lagerungszeiten von PE-HD 2 reduzierten sich die Bruchdehnungen systematisch und die spröden Brüche lagen ausschließlich in der Deformationsphase (**I**) *Dehnung ohne Einschnürung*. Nach 400 tägiger partieller Lagerung in Biodiesel verschob sich der auftretende Bruch am Zugprüfkörper von der Grenzfläche zur Luftseite hin. Die runden Inhomogenitäten bildeten sich weiter aus. Charakteristische Oxidationsprodukte, wie Keton und Carbonsäure wurden beispielhaft an einem PE-HD 2-Zugprüfkörper nach partieller Lagerung in Biodiesel von 200 Tagen mittels FT-IR/ ATR identifiziert. Beide

Absorptionsbanden hatten ihre höchste Intensität an den durch die partielle Immersion grenzflächennahen Positionen, d.h. nahe der Biodiesel-Luft-Grenzfläche. Hier war während der Lagerung ausreichend Sauerstoff (Luft) und Biodiesel vorhanden, wodurch der Biodiesel und der Zugprüfkörper oxidierte (Co-Oxidation, siehe auch **Abbildung 4.2.8**).
Die Co-Oxidation, die nur an den PE-HD 2-Zugprüfkörpern in der partiellen Immersion in Biodiesel auftrat, konnte auf die niedrige Stabilität gegenüber oxidativem Angriff zurückgeführt werden. Der OIT-Wert von PE-HD 2 (OIT = 74 min) war um Faktor sechs geringer im Vergleich zum besser stabilisierten PE-HD 1 (OIT = 436 min).

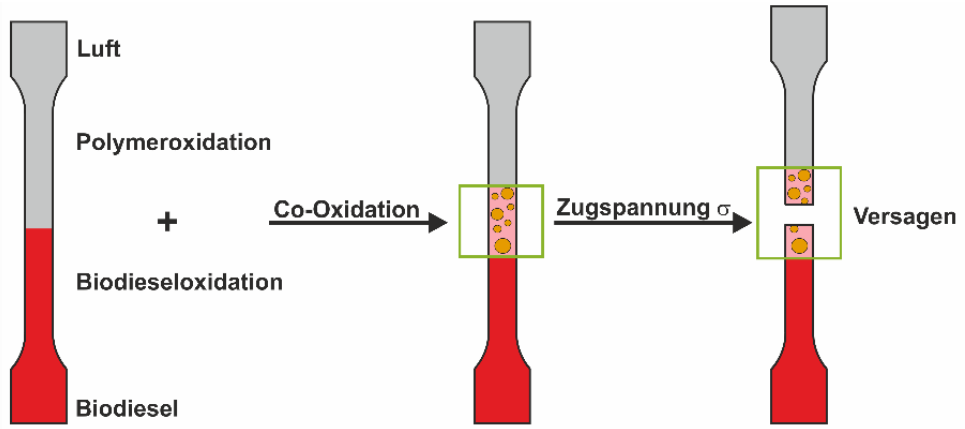


Abbildung 4.2.8: Schematische Darstellung der Biodiesel-induzierten Co-Oxidation an PE-HD 2-Zugprüfkörpern in der partiellen Immersion in Biodiesel.

(ii) In den gleichen Lagerungszeiträumen der partiellen Immersion in Biodiesel zeigten die PE-HD 1-Zugprüfkörper hingegen keine deutlichen oxidativen Schädigungen. Die Brüche traten ausschließlich in der Deformationsphase (**II**) *Dehnung mit Einschnürung* auf. Dies war durch die deutlich bessere Stabilisierung von PE-HD 1 gegen Oxidation bedingt, die sich u. a. durch den hohen OIT-Wert zeigte.

(iii) In den gleichen Lagerungszeiträumen der partiellen Immersion im konventionellen Dieselkraftstoff wurden auch keine oxidativen Schädigungen an Zugprüfkörpern aus PE-HD 1 und PE-HD 2 festgestellt. Die Brüche traten ausschließlich in der Deformationsphase (**II**) *Dehnung mit Einschnürung* auf (ε_b > 450 %). Dies belegt den entscheidenden Einfluss von Biodiesel als Voraussetzung für das Auftreten des beschleunigten Abbaus von PE-HD 2 durch die Co-Oxidation.

(iv) Am gelagerten Biodiesel wurden mittels der FT-IR/ ATR-Spektroskopie eine zunehmende Intensität von Keton und Carbonsäure festgestellt. Diese deutlich ausgebildeten Banden in der Carbonyl-Region konnte auf die Oxidation des Biodiesels zurückgeführt werden.

(v) Am gelagerten Dieselkraftstoff wurde keine signifikante Intensitätsänderung der Banden in der Carbonyl-Region gegenüber frischem Diesel festgestellt (FT-IR/ ATR-Spektros-

kopie). Dies bestätigte die Stabilität von Diesel gegenüber der Oxidation. Dies erklärt, weshalb an den Zugprüfkörpern aus PE-HD 1 und PE-HD 2 in der partiellen Immersion in konventionellen Dieselkraftstoff keine Co-Oxidation auftrat.

In **Abbildung 4.2.9** ist die Biodiesel-induzierte Co-Oxidation an einem teilkristallinen PE-HD schematisch dargestellt.

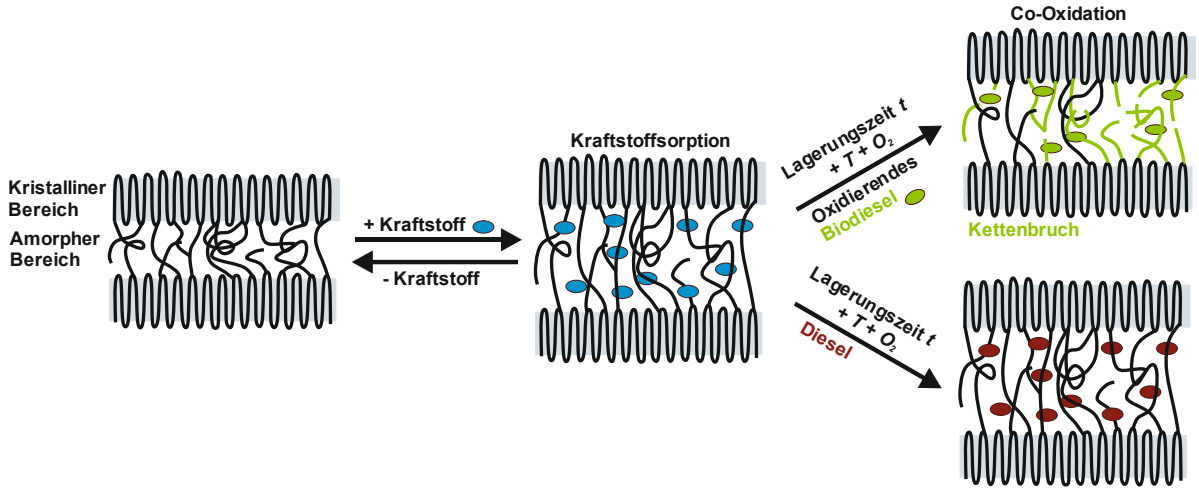


Abbildung 4.2.9: Schematische Darstellung der Biodiesel-induzierten Co-Oxidation an PE-HD 2, d.h. der oxidierende Biodiesel oxidiert die amorphen Bereiche von PE-HD 2.

Die Oxidation des Biodiesels wurde hier durch den Zutritt von Sauerstoff (Luft) bereits bei der leicht erhöhten Temperatur von 60 °C initiiert. Generell wird davon ausgegangen, dass dieser Oxidationsmechanismus durch die Reaktion der Doppelbindungen von den ungesättigten Fettsäureestern mit den Allylhydroperoxiden Radikalen R* ausgeht. Die instabilen Radikale R* können dann mit einer Vielzahl von Sekundäroxidationsprodukten weiterreagieren, beispielsweise zu Säuren (Richaud *et al.*, 2013).

Zu Beginn der partiellen Immersion von Zugprüfkörpern aus PE-HD 2 in Biodiesel wurden die gebildeten Radikale R* noch von den im Polymer vorhandenen Stabilisatoren aufgefangen. Sobald jedoch alle Stabilisatoren im PE-HD 2 aufgebraucht waren, schädigten die Radikale R* die amorphen Bereiche. Die Oxidation findet vorzugsweise in den amorphen Bereichen statt, da nur hier, im Gegensatz zu den kristallinen Bereichen, sowohl Biodiesel als auch Sauerstoff aufgenommen werden kann. Die oxidativ-induzierten Kettenbrüche der Tie-Moleküle in den amorphen Bereichen, welche die kristallinen Bereiche miteinander verbinden, verminderten zunehmend die mechanische Stabilität der PE-HD 2-Zugprüfkörper. Die Existenz solcher Tie-Moleküle ist entscheidend für die plastische Deformation von teilkristallinen PE-HD (Seguela, 2005, Audouin *et al.*, 1994, Fayolle *et al.*, 2000). Das Zugversagen im Bereich der Einschnürung konnte daher als ein Indiz für die fortschreitende Biodiesel-induzierte Co-Oxidation der Tie-Moleküle an PE-HD 2 gesehen werden. Diese Oxidation trat vorzugsweise an den Außenbereichen des Zugprüfkörpers auf, da die Oxidation in Richtung des Probeninneren diffusionsgrenzt (DLO)

war. Dies führte dazu, dass die Außenbereiche stärker oxidativ geschädigt waren, was sich in Form der runden Inhomogenitäten an der Grenzfläche zwischen Luft und Biodiesel zeigte. Obwohl in den inneren Bereichen wahrscheinlich noch nicht oxidierte, duktile Bereiche vorlagen, dominierte die Versprödung der Außenbereiche das mechanische Materialverhalten des gesamten PE-HD 2-Zugprüfkörpers. Folgende Indikatoren wurden für die Biodiesel-induzierte Co-Oxidation an PE-HD 2 festgestellt:

- Der Bruch trat in der Deformationsphase (**I**) *Dehnung ohne Einschnürung* auf.
- Der Zugprüfkörper brach an der Luft-Biodiesel-Grenzfläche.
- Der Biodiesel wies Oxidationsprodukte auf (wie Keton und Carbonsäure).
- Die Oxidationsprodukte des Biodiesels wurden auch am Zugprüfkörper, insbesondere an der Luft-Biodiesel-Grenzfläche, festgestellt.

4.3 Zyklische Sorption und Desorption in Biodiesel oder Diesel von PE-HD

Das zweite Langzeitlagerungsszenario soll ein mögliches wiederholendes Befüllen und Entleeren eines Gefahrgutbehälters mit Biodiesel oder Diesel adressieren. Im vorherigen **Kapitel 4.2** wurde die Biodiesel-induzierte Co-Oxidation an Zugprüfkörpern aus dem schwächer stabilisierten PE-HD 2 in der partiellen Immersion in Biodiesel nachgewiesen. Bedingt durch die gewählte Geometrie der Probekörper und die Prüfmethode wurde hier ein anderer experimenteller Versuchsaufbau gewählt um die Biodiesel-induzierte Co-Oxidation an PE-HD in einem praxisnahen Szenario nachzuweisen.

Entgegen der partiellen Immersion von Zugprüfkörpern in Biodiesel oder Diesel wurden hier in mehreren Zyklen die zuvor gesättigten Probekörper mit Biodiesel oder Diesel im Ofen bei einer erhöhten Temperatur von 60 °C desorbiert. In einer weiteren Untersuchungsreihe wurden die Probekörper einmal mit Biodiesel oder Diesel gesättigt und anschließend im Ofen gelagert. Bei der Desorption war ein ausreichender Luftzutritt (Sauerstoff) an den Probekörpern im Ofen vorhanden, der zu einer möglichen oxidativen Schädigung von PE-HD durch den oxidieren Biodiesel führen kann. Am Ende der Kraftstoff-Desorption erfolgte der instrumentierte Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) (siehe **Kapitel 3.3.3**). Kann die postulierte Biodiesel-induzierte Co-Oxidation an gekerbten Probekörpern aus PE-HD wiederum belegt werden? Hierzu werden die Bruchenergien aus den Kraft-Durchbiegungs-Diagrammen des instrumentierten Kerbschlagbiegeversuchs (Charpy) und die Bruchflächen detailliert untersucht.

4.3.1 Instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) und Bruchflächenanalyse

Für die Darstellung der mechanischen Eigenschaftsänderungen von PE-HD 1 und PE-HD 2 wurden die Charpy-Kerbschlagzähigkeitswerte auf ihre Referenz (R, nicht im Kraftstoff oder im Ofen gelagert) normiert. Diese normierten Werte werden mit einem Stern (*) markiert (Daten aus **Tabelle 4.1.6**). Ein Zyklus N entspricht einer vollständigen Sorption (Sättigung) mit Biodiesel oder Diesel und einer anschließenden Desorption der Probekörper von Biodiesel oder Diesel im Ofen. Der Zeitraum für die Sorption bzw. Desorption betrug jeweils mindestens zwei Monate. Am Ende der Lagerungen wurden gravimetrische Messungen an den Probenkörpern vorgenommen, um sicherzustellen, dass Sorption und Desorption vollständig abliefen. Insgesamt wurden sechs Zyklen (N = 6) über einen Zeitraum von ca. 3 Jahren durchgeführt.

In **Abbildung 4.3.1** sind die normierten Charpy-Kerbschlagzähigkeiten a_{cN}^{*} von PE-HD 1 und PE-HD 2 in der zyklischen Sorption und Desorption mit Biodiesel (BD) oder Diesel (D) dargestellt. Der Zyklus N = 0 entspricht jeweils der nicht gelagerten Referenz (R), die vergleichend aufgetragen ist.

In **Abbildung 4.3.1 a** ist auffällig, dass die a_{cN}^*-Werte mit 1,2 bis 1,9 von PE-HD 1 nach der zyklischen Sorption und Desorption von Biodiesel gegenüber der Referenz deutlich höher sind. Eine ähnliche Zunahme Kerbschlagzähigkeitswerte zeigt sich auch nach der zyklischen Diesel-Sorption und -Desorption (siehe **Abbildung 4.3.1 b**, PE-HD 1). Diese a_{cN}^*-Werte von PE-HD 1 bei liegen im Mittel bei 1,5. Die normierten Charpy-Kerbschlagzähigkeiten sind jedoch deutlich niedriger gegenüber den a_{cN}^*-Werten der gesättigten Proben mit Biodiesel bzw. Diesel (siehe **Kapitel 4.1.1**, a_{cN}^* = 2,4 bei BD und a_{cN}^* > 4,9 bei D). Diese erhöhten a_{cN}^*-Werte deuten auf eine Zunahme der Duktilität von PE-HD. Dies kann auf eine unvollständige Kraftstoffdesorption aus den Probekörpern trotz der Ofenlagerung zurückgeführt werden und die dadurch Kraftstoff-induzierte weichmachende Wirkung von PE-HD.

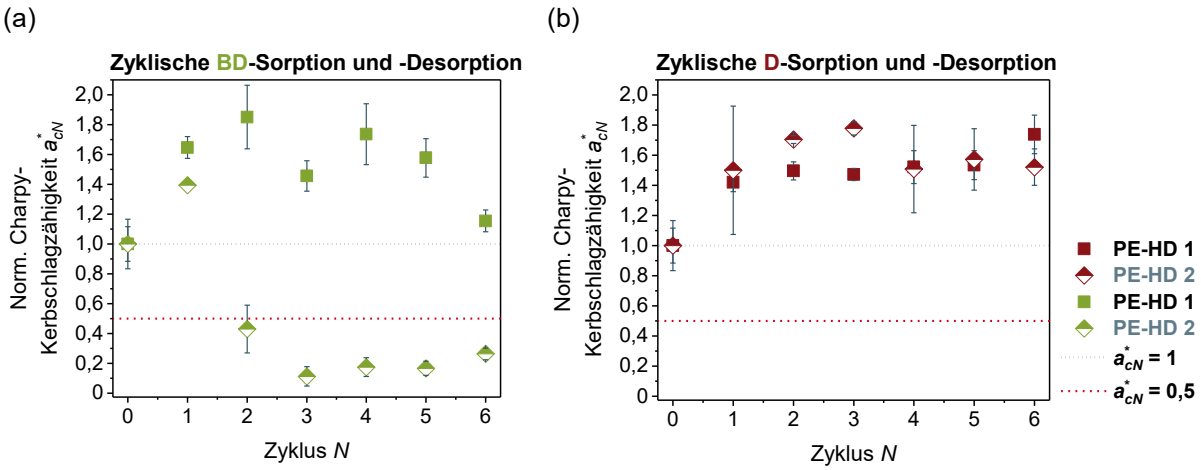


Abbildung 4.3.1: Normierte Charpy-Kerbschlagzähigkeit a_{cN}^* von PE-HD 1 und PE-HD 2 in der zyklischen Sorption und Desorption mit Biodiesel (BD) (**a**) und mit Diesel (D) (**b**); Prüftemperatur T = -30 °C.

In den insgesamt sechs Zyklen von PE-HD 1 mit BD bzw. D liegt die normierte Charpy-Kerbschlagzähigkeit a_{cN}^* > 1. In beiden Fällen stieg also die Kerbschlagzähigkeit nach dem ersten Zyklus. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit denen aus der Langzeitversuchsreihe der partiellen Immersion in Biodiesel oder Diesel von PE-HD 1 (siehe **Kapitel 4.2**). Die Brüche traten ausschließlich in der Deformationsphase (**II**) *Dehnung mit Einschnürung* auf. Die hier bestimmten Charpy-Kerbschlagzähigkeitswerte belegen erneut die hohe Stabilität von PE-HD 1 gegenüber oxidativem Angriff. Die teilweise starke Streuung der a_{cN}^*-Werte ist auf die begrenzte Probenanzahl zurückzuführen.

In der zyklischen Sorption und Desorption mit konventionellem Dieselkraftstoff von PE-HD 2 wurden auch nach sechs Wiederholungen (N = 6) erhöhte normierte Charpy-Kerbschlagzähigkeitswerte bestimmt (siehe **Abbildung 4.3.1 b**, a_{cN}^* von durchschnittlich 1,6). Diese Erhöhung der a_{cN}^*-Werte trotz der Ofenlagerung spricht erneut für eine unvollständige Desorption von Diesel aus PE-HD 2 und die restliche Weichmacherwirkung des Diesels. Eine Schädigung an

PE-HD 2 durch die wiederholte Sättigung und Desorption mit Diesel liegt auch hier nicht vor und ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Langzeitversuchsreihe der partiellen Immersion in Diesel an PE-HD 2 (**Kapitel 4.2**).

Jedoch tritt ein Absinken der a_{cN}^*-Werte an PE-HD 2 in der zyklischen Sorption und Desorption mit Biodiesel auf (siehe **Abbildung 4.3.1 a**). Nach dem ersten Zyklus ist die normierte Charpy-Kerbschlagzähigkeit von PE-HD 2, durch den nicht vollständig desorbierten Biodiesel, noch erhöht auf a_{cN}^* = 1,4. Bereits nach der nächsten Sorption und Desorption mit Biodiesel (N = 2) beträgt die Kerbschlagzähigkeit nur noch 0,5. Nach weiterer zyklischer Sorption und Desorption mit Biodiesel (N zwischen 3 und 6) sinkt a_{cN}^* auf ≤ 0,4.

Diese deutliche Verringerung des a_{cN}^*-Werts, welche lediglich im Kontakt von dem schwächer stabilisierten PE-HD 2 mit Biodiesel auftritt, ist konsistent mit den Ergebnissen aus der partiellen Immersion von Zugprüfkörpern in Biodiesel (siehe **Kapitel 4.2**). Der Biodiesel wurde von den amorphen Bereichen von PE-HD aufgenommen (Sorption). In der anschließenden Ofenlagerung der Probekörper (T = 60 °C) erfolgte die Desorption des Kraftstoffs. Die erhöhte Ofentemperatur sowie der in der Luft vorhandene Sauerstoff führten zur Oxidation des Biodiesels und schädigten auch die amorphen Bereiche von PE-HD 2 (Co-Oxidation). Diese Oxidation trat vorzugsweise an den Außenbereichen des Probekörpers auf, da hier einerseits der Kraftstoff desorbierte (das Abdampfen), ausreichend (Luft-)Sauerstoff vorhanden war und die oxidative Schädigung infolge der diffusionsbegrenzten Oxidation (DLO) zum Proben-inneren deutlich abnahm. Diese Biodiesel-induzierte Co-Oxidation von PE-HD 2 war im instrumentieren Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) in den deutlich reduzierten Werten von $a_{cN}^* \leq$ 0,5 erkennbar und kann erneut auf die niedrige Stabilität gegenüber oxidativem Angriff zurückgeführt werden. Die Oxidations-Induktionszeit von dem weniger oxidationsstabilisierten PE-HD 2 (OIT = 74 min für die nicht gelagerte Referenz) war um Faktor sechs geringer im Vergleich zum besser stabilisierten PE-HD 1 (OIT = 436 min, siehe **Abbildung A.1.10** im Anhang).

In einer weiteren Untersuchungsreihe wurden beide PE-HD-Typen einmalig mit Biodiesel oder Diesel gesättigt (Sorption) und anschließend für ca. 2 Jahre und 9 Monate im Ofen bei einer erhöhten Temperatur von 60 °C gelagert (siehe **Abbildung 4.3.2**). Der Zyklus N entspricht hier der äquivalenten Zeitspanne zur zyklischen Sorption und Desorption mit Biodiesel oder Diesel.

Erneut sind die höheren a_{cN}^*-Werte an PE-HD 1 nach einmaliger Sorption mit Biodiesel sowie an PE-HD 1 als auch an PE-HD 2 mit Diesel auffällig, obwohl die PE-HD-Proben deutlich länger im Ofen gelagert wurden und auch hier die gravimetrischen Messungen an den Proben-körpern eine vollständige Desorption des Kraftstoffs anzeigten. Dies kann erneut an die unvollständige Desorption von Biodiesel bzw. Diesel aus dem PE-HD-Probekörpern und die dadurch induzierte Weichmacherwirkung zurückgeführt werden. Auch nach einer

Lagerungszeit von ca. 2 Jahren und 9 Monaten im Ofen bei erhöhter Temperatur nach vorheriger einmaliger Sättigung mit Biodiesel konnte an PE-HD 1 keine Reduktion der Charpy-Kerbschlagzähigkeit festgestellt werden, die auf eine Biodiesel-induzierte Co-Oxidation und damit eine Materialschädigung hindeutet.

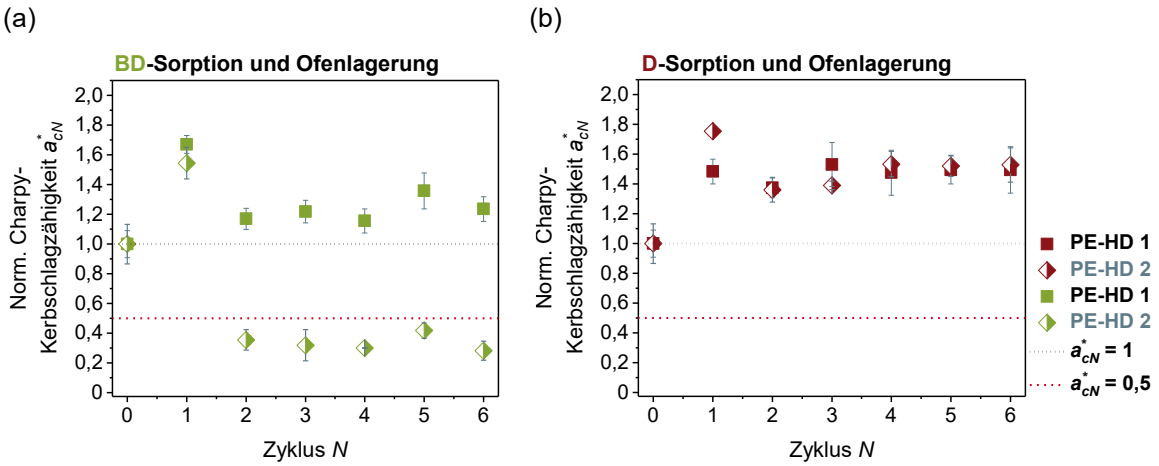


Abbildung 4.3.2: Normierte Charpy-Kerbschlagzähigkeit a^*_{cN} von PE-HD 1 und PE-HD 2 nach einmaliger Sorption mit Biodiesel (BD) und anschließender Ofenlagerung (**a**) sowie nach einmaliger Sorption mit Diesel (D) und anschließender Ofenlagerung (**b**); Prüftemperatur T = -30 °C.

An den PE-HD 2-Probekörpern, die einmal mit Biodiesel gesättigt wurden und anschließend im Ofen gelagert wurden, sind wieder die a^*_{cN}-Werte ab N = 2 auf weniger als 0,5 reduziert. Dies deutet darauf hin, dass auch eine einmalige Sättigung der Probekörper mit Biodiesel und eine anschließende Lagerung (hier 9 Monate) bei erhöhter Lufttemperatur ausreichend ist um die amorphen Bereiche von PE-HD 2 oxidativ zu schädigen (Co-Oxidation). Dies belegt die zuvor bereits festgestellte niedrigere Stabilität gegenüber oxidativem Angriff und die Biodiesel-induzierte oxidative Schädigung von PE-HD 2.

Probekörper von PE-HD 1 und PE-HD 2, die in einer äquivalenten Zeitspanne zur zyklischen Sorption und Desorption nur bei einer erhöhten Lufttemperatur von 60 °C im Ofen vergleichsweise gelagert wurden (rein thermo-oxidative Beanspruchung), zeigen eine leichte Zunahme der a^*_{cN}-Werte (siehe **Abbildung A.1.11** im Anhang). Im Durchschnitt beträgt a^*_{cN} = 1,2 für PE-HD 1 und a^*_{cN} = 1,3 für PE-HD 2. Wie auch zuvor beispielhaft an Zugprüfkörper dargestellt, konnte nach der Ofenlagerung bei 60 °C keine deutliche Abnahme der Bruchdehnung sowie der Kerbschlagzähigkeit festgestellt werden. Die signifikante Reduktion der normierten Charpy-Kerbschlagzähigkeitswerte beim Kontakt mit Biodiesel (Sorption) und Sauerstoff (Ofenlagerung) an PE-HD 2 hingegen kann auf die oxidative Schädigung durch den Biodiesel zurückgeführt werden (Co-Oxidation).

Bruchflächenanalyse

Im Folgenden werden für die Untersuchungsreihe der zyklischen Sorption und Desorption von PE-HD in BD oder D die Bruchflächen und Kraft F-Durchbiegungs s-Diagramme untersucht. In den Darstellungen sind die identifizierten Bruchflächenzonen (1 bis 8) sowie die Rissinitiierungs- W_i und die Rissfortschrittsenergie W_p hervorgehoben (siehe **Kapitel 3.1.3**). Dies ist exemplarisch in **Abbildung 4.3.3** an beiden PE-HD-Typen bis zum Zyklus N = 3 dargestellt.

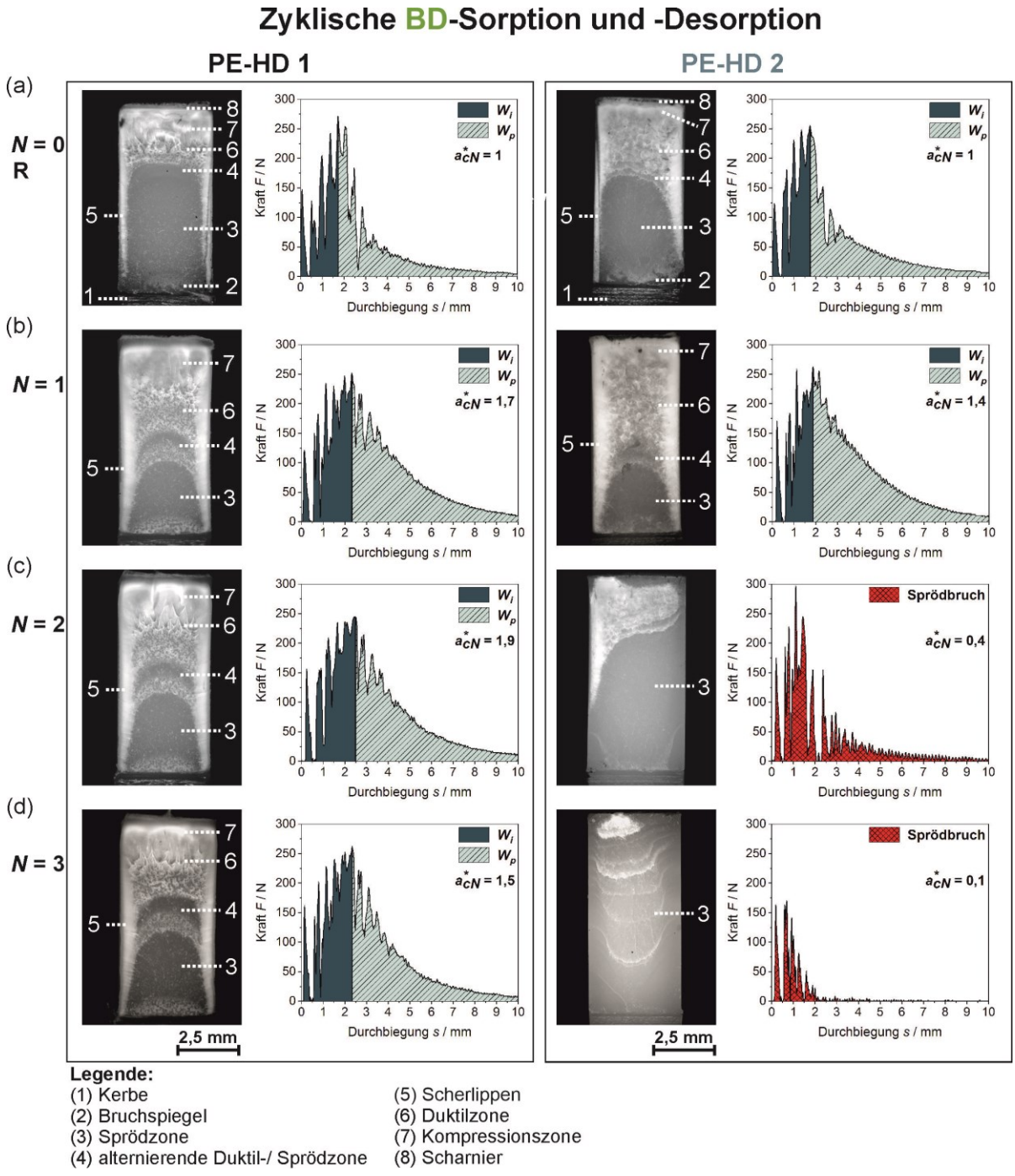


Abbildung 4.3.3: Exemplarische Bruchflächen und Kraft F-Durchbiegung s-Diagramme von PE-HD 1 (**links**) und PE-HD 2 (**rechts**) nach verschiedenen zyklischen Sorptionen und Desorptionen N mit Biodiesel (BD); Prüftemperatur T = -30 °C.

Bei PE-HD 1 ist nach N = 1 bis N = 3 an der Bruchfläche eine deutlich zunehmende alternierende Duktil-/ Sprödzone (4) und Duktilzone (6) sowie reduzierte Sprödzone (3) im Vergleich zur Referenz (N = 0) erkennbar (siehe **Abbildung 4.3.3 a** bis **Abbildung 4.3.3 d**). Die Linien auf der Bruchfläche, die den Verlauf des Risses anzeigen (hier Risslinien genannt), sind konvex zur Kerbe. Weiter sind im Kraft-Durchbiegungs-Diagramm die Anteile der Rissinitiierungsenergie W_i und der Rissfortschrittsenergie W_p deutlich für N > 0 höher gegenüber der Referenz. Dies erklärt auch die höheren a_{cN}^*-Werten von durchschnittlich 1,7.

Hinsichtlich PE-HD 2 zeigen sich, wie bereits bei PE-HD 1 beobachtet, nach der ersten Sorption und Desorption mit Biodiesel (N = 1) zunehmende Anteile der alternierenden Duktil-/ Sprödzone (4) und der Duktilzone (6) sowie reduzierte Anteile der Sprödzone (3) gegenüber der Referenz (N = 0). Im F-s-Diagramm ist eine Zunahme der Rissfortschrittsenergie deutlich erkennbar, was auch die erhöhte Charpy-Kerbschlagzähigkeit a_{cN}^* von 1,4 belegt.

Nach zweimaliger Sättigung und Desorption mit Biodiesel von PE-HD 2 (N = 2) zeigt sich jedoch auf der Bruchfläche ein ausgeprägter Sprödbereich (3). Hier ist ein kleiner, hell-weißer asymmetrischer Bereich, der einer Duktilzone (6) zugeordnet werden könnte. Im Kraft-Durchbiegungs-Diagramm ist eine Unterscheidung der Bruchenergien, Rissinitiierungsenergie W_i und Rissfortschrittsenergie W_p, nicht mehr möglich, weshalb die Fläche unter der Kurve rot hervorgehoben ist. Der a_{cN}^*-Wert ist hier auf 0,4 reduziert. Der Kurvenverlauf im F-s-Diagramm und die Bruchfläche entspricht eher einem Sprödbruch. Nach N = 3 beträgt die Charpy-Kerbschlagzähigkeit für PE-HD 2 lediglich 0,1. An der Bruchfläche (ab $N \geq 2$) überwiegt die Sprödzone (3) und hervorzuheben ist hier, dass die Risslinien nicht mehr konvex sondern konkav zur Kerbe vorliegen. Dies bedeutet, dass der Riss an der Seite des Pendeleinschlags induziert wurde statt von der Kerbe aus. Diese Umkehrung der Risswachstumsrichtung kann auf die Biodiesel-induzierte Degradation des PE-HD 2 zurückgeführt werden (Co-Oxidation). Die oxidative Materialschädigung der amorphen Bereiche, vorzugsweise an den Außenbereichen der Probekörper infolge der diffusionsbegrenzten Oxidation (DLO), führte zu einem spröden Materialversagen, d.h. a_{cN}^*-Wert liegt deutlich ≤ 0,5 und zur Umkehrung des Risswachstumsrichtung, wie an der Bruchfläche beobachtet. Dies wurde auch in der Untersuchungsreihe der einmaligen Biodiesel-Sorption mit anschließender Ofenlagerung festgestellt.

Vergleichend sind exemplarisch Bruchflächen und Kraft-Durchbiegungs-Diagramme nach der zyklischen Sorption und Desorption mit Diesel von PE-HD 1 und PE-HD 2 in **Abbildung 4.3.4** gegenübergestellt. Hier werden für PE-HD 1 N = 1 bis N = 3 keine signifikanten Unterschiede in Bezug auf das Erscheinungsbild der Bruchflächen und den F-s-Diagrammen gegenüber den vorherigen dargestellten Ergebnissen der zyklischen Sorption und Desorption mit Biodiesel festgestellt (siehe **Abbildung 4.3.3**).

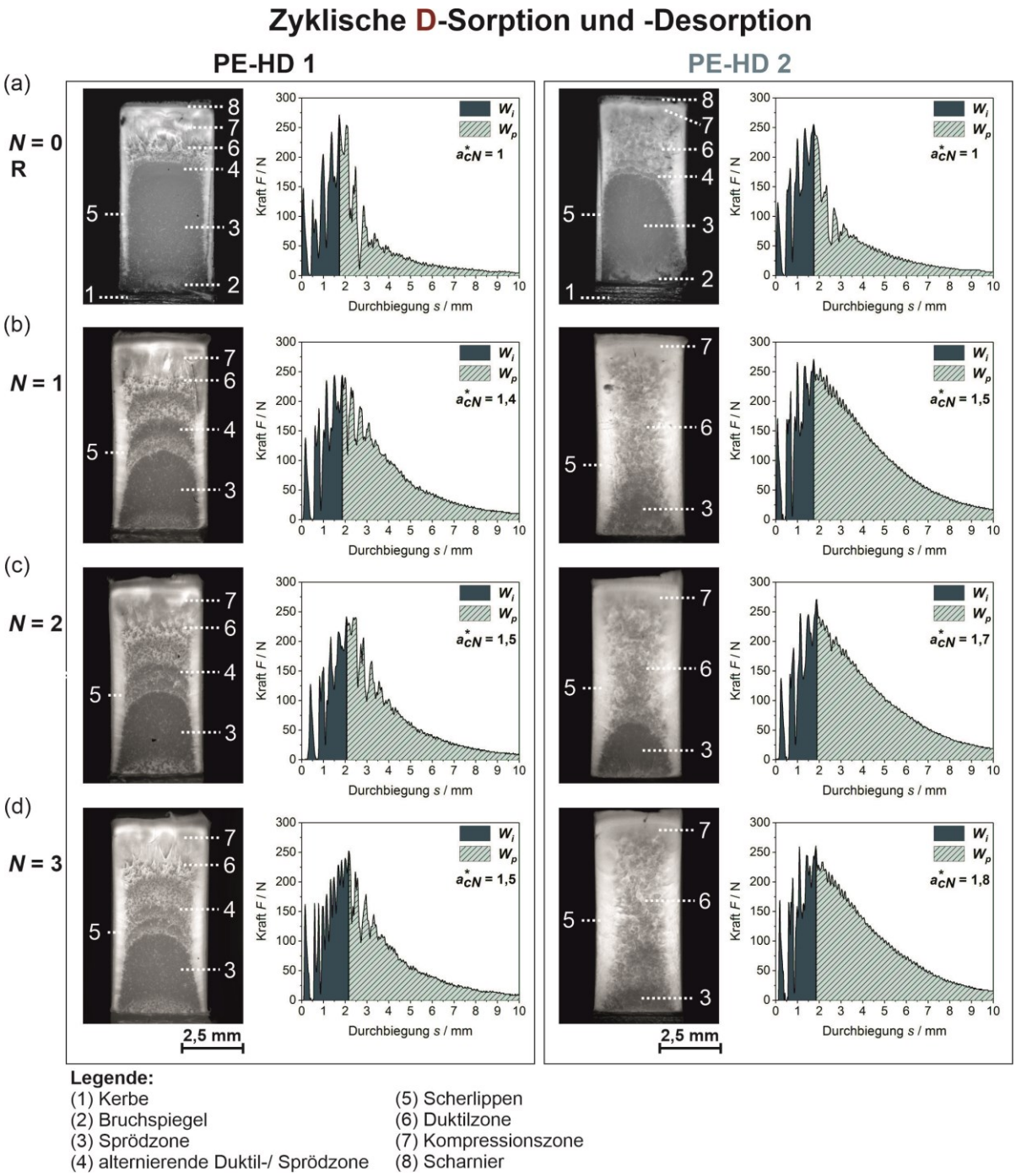


Abbildung 4.3.4: Exemplarische Bruchflächen und Kraft F-Durchbiegung s-Diagramme von PE-HD 1 (**links**) und PE-HD 2 (**rechts**) nach verschiedenen zyklischen Sorptionen und Desorptionen N mit Diesel; Prüftemperatur T = -30 °C.

Das Aussehen der Bruchflächen sowie die Kraft-Durchbiegungs-Diagramme sind nach der zyklischen Sorption und Desorption mit Diesel an PE-HD 2 von N = 1 bis N = 3 nahezu identisch. Es kann jedoch gegenüber der Referenz (R) nach der Diesel-Sorption ein auf der Bruchfläche deutlich reduzierter Anteil der Sprödtone (3) und eine dominierende Duktilzone (4) identifiziert werden. Die typischen vorhandenen Scherlippen (5) bei duktilen Materialverhalten sind an den Außenbereichen erkennbar. Die Rissinitiierungsenergie ist für N = 0 bis N = 3

annähernd unverändert. Auffällig ist in den F-s-Diagrammen jedoch gegenüber der Referenz (R) der zunehmende Anteil der Rissfortschrittsenergie W_p, wodurch sich die höheren Charpy-Kerbschlagzähigkeitswerte und daher die Duktilitätszunahme von PE-HD erklären lassen. Dies kann auf die restliche weichmachende Wirkung des sorbierten Kraftstoffs im PE-HD zurückgeführt werden.

In **Abbildung A.1.12** im Anhang sind die Bruchflächen und Kraft-Durchbiegungs-Diagramme für PE-HD 1 und PE-HD 2 nach der Ofenlagerung bei 60 °C in der äquivalenten Zeitspanne zur zyklischen Sorption und Desorption dargestellt. Auch hier zeigt sich bei PE-HD 1 die Zunahme der alternierenden Duktil-/ Sprödzone (4), jedoch in einem geringeren Maße gegenüber der zyklischen Sorption und Desorption mit Biodiesel bzw. Diesel (siehe **Abbildung 4.3.3** und **Abbildung 4.3.4**). Auch die Bruchflächen an PE-HD 2 weisen einen höheren Anteil der alternierenden Duktil-/ Sprödzone (4) und der Duktilzone (6) auf (N = 1 bis N = 3). Die leicht erhöhten Charpy-Kerbschlagzähigkeitswerte sind auf die höhere Rissfortschrittsenergie zurückzuführen.

4.3.2 Teilzusammenfassung III

Die Ergebnisse der Versuchsreihe der zyklischen Sorption und Desorption in Biodiesel (BD) an gekerbten Probekörpern aus PE-HD 2 im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) belegten erneut die postulierte Co-Oxidation in der Gegenwart von oxidierendem Biodiesel.

(i) Die Biodiesel-induzierte Co-Oxidation an Probekörpern aus dem schwächer stabilisierten PE-HD 2 wurde mittels der starken Abnahme der normierten Charpy-Kerbschlagzähigkeit in zwei praxisnahen Untersuchungsreihen verifiziert. In der ersten Untersuchungsreihe war bereits nach zweimaliger Sorption und Desorption mit Biodiesel (N = 2) an PE-HD 2 die Kerbschlagzähigkeit halbiert. Ab N = 3 lag der a_{cN}^*-Wert bei 0,2 $\pm$ 0,1. Ein ähnlicher Verlauf der Charpy-Kerbschlagzähigkeiten an PE-HD 2 zeigte sich auch in einer weiteren Untersuchungsreihe, wo Proben nur einmal mit Biodiesel gesättigt und anschließend im Ofen gelagert (desorbiert) wurden. Auch hier waren die Kerbschlagzähigkeitswerte ab $N \geq 2$ auf a_{cN}^* = 0,3 signifikant reduziert. Die Oxidation trat vorzugsweise an den Außenbereichen des PE-HD 2-Probekörpers auf, da hier einerseits der sorbierter Kraftstoff (oxidationsempfindlicher Biodiesel) und auch ausreichend (Luft-)Sauerstoff vorhanden war und die oxidative Schädigung infolge der diffusionsbegrenzten Oxidation (DLO) zum Probeninneren deutlich abnimmt.

Auf den Bruchflächen wurde ein charakteristisches Merkmal identifiziert, welches nur an PE-HD 2 und nur in der Gegenwart von oxidierendem Biodiesel auftrat. Dies ist die Richtungsumkehrung der Risslinien auf der Bruchfläche. Der Riss begann nicht mehr an der Kerbe, sondern wurde an der Aufprallseite des Pendelhammers initiiert. Die Probe verlor ihre

Verformbarkeit, brach spröde und es konnte nicht zwischen den Bruchenergien in den Kraft-Durchbiegungs-Diagrammen unterschieden werden.
In Bezug auf PE-HD 2 bedeutet dies, dass sowohl eine wiederholte Sorption mit Biodiesel, aber auch bereits die einmalige Sättigung mit Biodiesel ausreichte um dort eine oxidative Schädigung in den amorphen Bereichen zu initiieren, die die Duktilität der Probe deutlich reduzierte und letztlich zu einem spröden Materialversagen führte. Diese auftretende Co-Oxidation an PE-HD 2 konnte der niedrigen Stabilität gegenüber oxidativem Angriff zugeschrieben werden. Folgende Indikatoren wurden identifiziert, die den Fortschritt der Biodiesel-induzierten Co-Oxidation an PE-HD 2 beschreiben:

- Die verringerte normierte Charpy-Kerbschlagzähigkeit (Gesamtbruchenergie) von mindestens a_{cN}^{*} < 0,5 als Indikator für ein sprödes Materialversagen.
- Keine Möglichkeit der Unterscheidung der Bruchenergieanteile in den Kraft-Durchbiegungs-Diagrammen (Rissinitiierungsenergie und Rissfortschrittsenergie).
- Die Umkehrung der Risslinien auf der Bruchfläche.

(ii) Demgegenüber wurde an PE-HD 2 in der Gegenwart des konventionellen Dieselkraftstoffs in beiden Untersuchungsreihen – zyklische Sorption und Desorption in Diesel sowie einmalige Sättigung einmal mit Diesel und anschließende im Ofenlagerung – keine oxidative Schädigung festgestellt, wie zuvor bereits über den Zugversuch beobachtet (siehe **Kapitel 4.2**). Dieses Ergebnis bestätigte erneut die sehr hohe Oxidationsstabilität des Diesels und die dadurch nicht auftretende Co-Oxidation an PE-HD 2.

(iii) An PE-HD 1 wurde auch keine Abnahme der normierten Charpy-Kerbschlagzähigkeiten in beiden Untersuchungsreihen – zyklische Sorption und Desorption in Biodiesel oder Diesel sowie einmalige Sättigung einmal mit Biodiesel oder Diesel und anschließende im Ofenlagerung – festgestellt. Dies zeigte die deutlich bessere Stabilisierung von PE-HD 1 gegen Oxidation auf, die sich auch im hohen OIT-Wert widerspiegelte. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit den vorherigen Erkenntnissen aus der Versuchsreihe der partiellen Immersion in Biodiesel oder Diesel von Zugprüfkörpern aus PE-HD 1 (siehe **Kapitel 4.2**).

(iv) Weiter äußerte sich die (restliche) weichmachende Wirkung der Kraftstoffe in den desorbierten Probekörpern in erhöhten normierten Charpy-Kerbschlagzähigkeitswerten bereits nach der ersten Kraftstoffdesorption. Die Desorption wurde über einen Zeitraum von mindestens zwei Monaten bei 60 °C im Ofen nachgewiesen als auch über gravimetrische Probenmassenbestimmung bei den Sorptions-/ Desorptionszyklen überwacht. Dies lässt den Schluss zu, dass ein minimaler Kraftstoffrest in der Probe verblieb, der die Mobilität der amorphen Bereiche bereits signifikant erhöhte und daher zu erhöhten a_{cN}^{*}-Werten führte. Dies war auch in Übereinstimmung mit dem im zweiten Heizgang geringeren bestimmten Kristallinitätsgrad von PE-HD 1, welches zuvor mit Diesel gesättigt war (siehe **Kapitel 4.1.3**). Aus den Ergebnissen dieses Kapitels sowie des vorherigen **Kapitels 4.2** (Partielle Immersion

von PE-HD in Biodiesel oder Diesel) können zwei weitere Kriterien identifiziert werden, die bei Lagerung von Biodiesel in Gefahrgutbehältern aus Polyethylen hoher Dichte beachtet werden müssen, um eine Schädigung von PE-HD durch die Biodiesel-induzierte Oxidation zu verringern:

- Verwendung eines PE-HD-Materials mit einer hohen Stabilität gegenüber oxidativem Angriff, wie etwa durch einen hohen OIT-Wert gekennzeichnet.
- Verwendung eines Biodiesels mit einer hohen Stabilität gegenüber oxidativem Angriff, wie etwa durch Zugabe von Additiven, Stabilisatoren oder Anti-Oxidantien.

4.4 Photo-oxidative Degradation an PE-HD

Ein weiteres realistisches Langzeitlagerungsszenario eines Gefahrgutbehälters aus Polyethylen hoher Dichte ist, dass dieser zunächst über eine lange Zeit leer im Freien steht und auf dem UV-Strahlung einwirkt. Die Kombination von kurzwelliger Sonnenstrahlung im Wellenlängenbereich der UV-Strahlung und der Anwesenheit von Luftsauerstoff führt zur Photo-Oxidation von Polyethylen hoher Dichte (Rabek, 1995, Andrady, 2007). Die vorzugsweise oberflächennahe oxidative Degradation (Rabek, 1996b) kann wiederum die mechanischen Eigenschaften des gesamten Probekörpers maßgeblich beeinflussen (Mendes *et al*., 2003, Fayolle *et al*., 2007, Reano *et al*., 2018).

Unterscheiden sich PE-HD 1 und PE-HD 2 hinsichtlich ihrer photo-oxidativen Stabilität gegenüber künstlicher UV-Bestrahlung? Dazu wurden Platten (Dicke h = 1 mm) und gekerbte Probekörper aus PE-HD künstlich UV-bestrahlt (siehe **Kapitel 3.3.4**). Die höchste UV-Exposition H von 500 MJ m^{-2} wurde in knapp sechs Monaten im UV-Testgerät erreicht. Diese künstliche UV-Bestrahlungsenergie entsprach annähernd zwei Jahren Außenlagerung im Süden von Florida (USA) mit einer durchschnittlichen jährlichen Sonneneinstrahlung von 280 MJ m^{-2} (Atlas, 02.2018). Mittels der FT-IR/ ATR-Spektroskopie werden oberflächennahe funktionelle Gruppen von PE-HD identifiziert. Das Schmelzverhalten von PE-HD wird in der DDK und in der DMA untersucht. Weiter wird die isotherme Oxidations-Induktionszeit (OIT) von PE-HD bestimmt, um den Verbrauch der Stabilisatoren in der Polymerschmelze abzuschätzen. Im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) werden die mechanischen Eigenschaften, die Kraft-Durchbiegungs-Diagramme und Bruchflächen untersucht.

4.4.1 FT-IR/ ATR-Spektroskopie

Die durch die künstliche UV-Bestrahlung an der PE-HD-Oberfläche gebildeten funktionellen Gruppen werden in der FT-IR/ ATR-Spektroskopie untersucht. Die folgende Analyse in der ATR-Geometrie betrachtet die Oxidation an der Probenoberfläche abhängig von der IR-Wellenlänge und dem verwendeten ATR-Kristall mit einigen Mikrometern Eindringtiefe. Die Konzentration von Degradationsprodukten nimmt, bedingt durch diffusionsbegrenzte Oxidation (DLO), mit der Probentiefe ab. Dadurch lässt sich mit der ATR-Geometrie durch die stärkere Wichtung an der Oberfläche das Fortschreiten der Oxidation empfindlicher nachweisen. Die hier dargestellten Spektren wurden wieder auf die Referenz-Absorptionsbande (-CH_2) bei 2912 cm^{-1} normiert (siehe **Kapitel 3.1.6**). Theoretisch sollte PE-HD unempfindlich gegenüber UV-Strahlung sein, da die Polyethylen-Kette aus -[CH_2-CH_2]$_n$ besteht. Durch die Anwesenheit von Verunreinigungen und Fehlstellen – sogenannte photo-absorbierende Chromophore – die etwa im Herstellungsprozess eingebracht werden, kann die Photo-Oxidation jedoch im Polymer beginnen (Rabek, 1995) (siehe **Kapitel 2.2**). In **Abbildung**

4.4.1 sind die normierten Spektren von PE-HD 1 und PE-HD 2 bis zu einer UV-Bestrahlungsenergie H von 500 MJ m^{-2} gegenübergestellt.

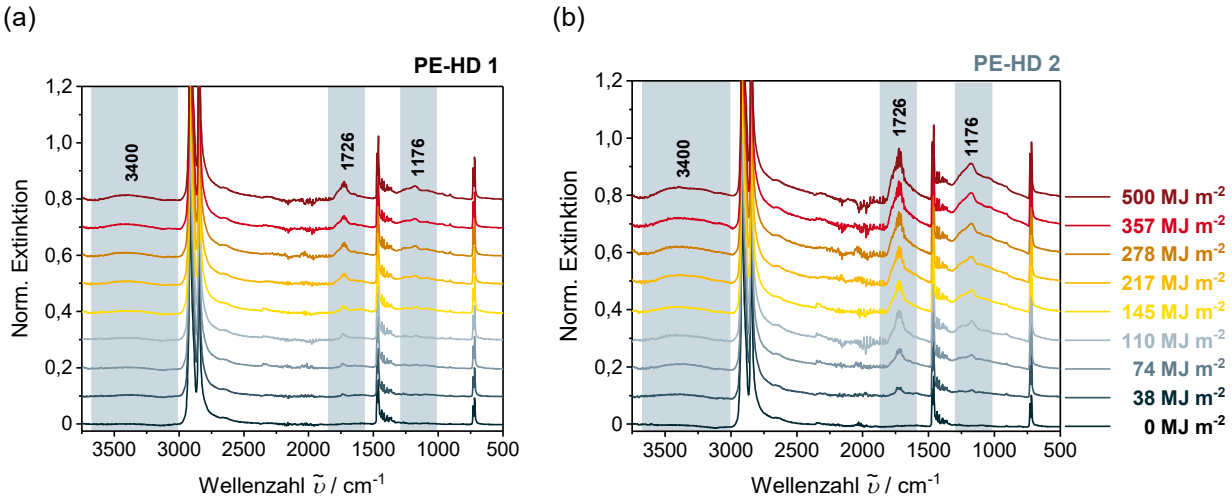


Abbildung 4.4.1: Darstellung gestapelter Absorptionsbanden nach UV-Bestrahlungsenergien H von 0 MJ m^{-2} bis 500 MJ m^{-2} von PE-HD 1 (**a**) und PE-HD 2 (**b**); Normierung der Extinktionsspektren auf die Referenz-Absorptionsbande bei 2912 cm^{-1}.

In den Spektren von PE-HD sind drei Absorptionsbanden zuerkennen, die jeweils doppelt auftreten und bei der Oxidation, hier durch die künstliche UV-Bestrahlung, unverändert bleiben. Diese Absorptionsbanden liegen bei Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ von 2846 cm^{-1} und 2912 cm^{-1}, von 1462 cm^{-1} und 1471 cm^{-1} sowie von 719 cm^{-1} und 730 cm^{-1} und können den Absorptionsbanden der Methylen-Gruppe (CH_2) zugeschrieben werden.

Beide PE-HD-Materialien haben eine breite Absorptionsbande zwischen 3100 cm^{-1} und 3660 cm^{-1} mit einem Maximum bei Wellenzahlen um 3400 cm^{-1}. Die Intensität dieser Absorptionsregion erhöht sich mit zunehmender UV-Bestrahlungsenergie H und ist auf die Bildung von Hydroxyl-Gruppen (OH) als auch dem primär gebildeten Oxidationsprodukt des Hydroperoxids (OOH) zurückzuführen. Diese Absorptionsbande der Hydroxyl-/ Hydroperoxid-Gruppe ist mit fortschreitender Bestrahlungsenergie an PE-HD 2 im Vergleich zu PE-HD 1 mehr ausgeprägt (siehe **Abbildung 4.4.1**). Die Absorptionsbanden der Hydroxyl- bzw. Hydroperoxid-Gruppe liegen im gleichen Wellenzahlbereich und können sich daher überlagern. Die Hydroperoxid-Gruppe (OOH) entsteht bei der Kettenfortpflanzungsreaktion, wenn ein polymeres Peroxyradikal POO* mit einem Polymermolekül PH unter Abspaltung von Wasserstoff reagiert. Sowohl Hydroxyle (OH) als auch Hydroperoxide (OOH) werden zu Beginn der Photo-Oxidation gebildet. Hydroperoxide können weiter über verschiedene Reaktionen unter der Bildung von zwei neuen Radikalen zerfallen (Wypych, 2015a). Durch die Beifügung von HAS-Stabilisatoren im Polymer kann gezielt die Oxidation verlangsamt werden. So wird

beispielsweise die Bildung von Kohlenstoffradikalen und die Zersetzung von Peroxid und Hydroperoxid unterbunden (Wypych, 2015a).

Im Absorptionsbereich zwischen 1320 cm^{-1} und 1040 cm^{-1} bildet sich mit fortschreitender künstlicher UV-Bestrahlung ein Bandenmaximum bei 1176 cm^{-1} aus, welches wiederum bei PE-HD 2 intensiver ausgeprägt ist als bei PE-HD 1. Diese Bande könnte der Bildung von Ether (COC) oder auch Ester (-COOR) zugeschrieben werden (Hesse *et al.*, 2005). Die Absorptionsbanden der ungesättigten Vinyle liegen im Wellenzahlbereich von 880 cm^{-1} bis 965 cm^{-1} (Gardette *et al.*, 2013). Diese Absorptionsbanden von Vinylidene (=C=CH_2 bei 888 cm^{-1}) und Vinyl (-CH=CH_2 bei 908 cm^{-1}) sind kaum ausgeprägt, könnten jedoch in kleinen Spuren gebildet worden sein (siehe **Abbildung A.1.13** im Anhang).

Mit fortschreitender UV-Bestrahlungsenergie liegen deutliche Änderungen der Absorptionsspektren von PE-HD 1 und PE-HD 2 im Carbonyl-Bereich zwischen 1816 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} vor (siehe **Abbildung 4.4.1** und **Abbildung 4.4.2**). Die Absorptionsbanden wachsen nahezu gleichmäßig mit der UV-Exposition und es wird zwischen folgende Banden separiert: Ester (-COOR bei 1737 cm^{-1}), Aldehyd (-HC=O bei 1726 cm^{-1}), Carbonsäure (-COOH bei 1711 cm^{-1}) und Keton (R-C=O bei 1693 cm^{-1}). Diese identifizierten Absorptionsbanden im Carbonyl-Bereich von PE-HD sind in guter Übereinstimmung mit (Rabek, 1995).

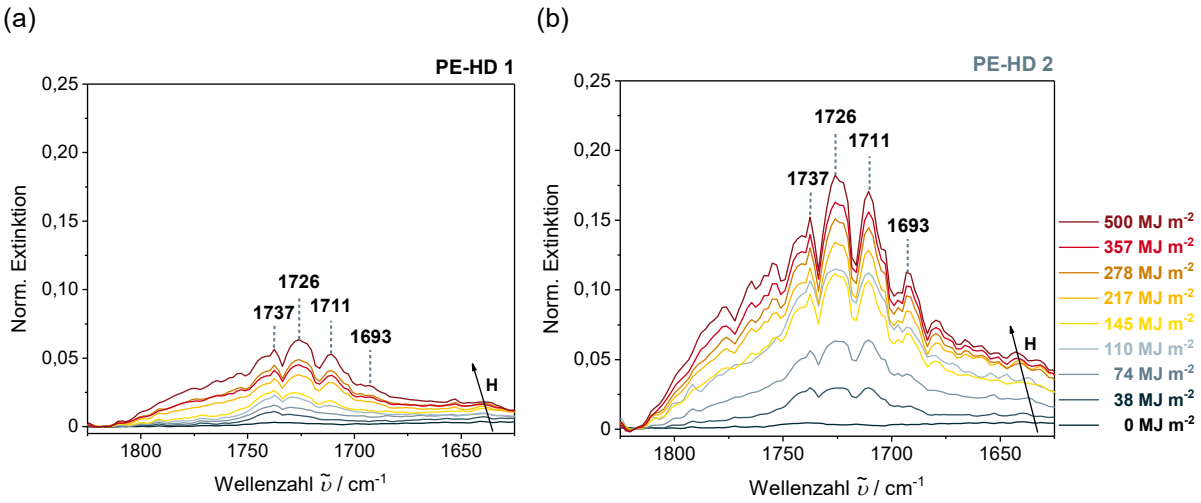


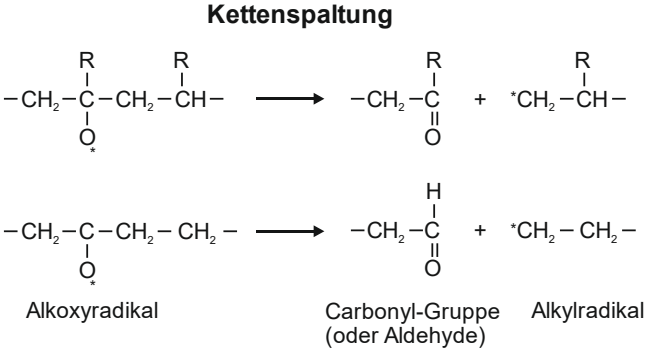
Abbildung 4.4.2: Darstellung der Carbonyl-Absorptionsbande (CO) nach UV-Bestrahlungsenergien H von 0 MJ m^{-2} bis 500 MJ m^{-2} von PE-HD 1 (**a**) und PE-HD 2 (**b**); Normierung der Extinktionsspektren auf die Referenz-Absorptionsbande bei 2912 cm^{-1}.

Eine weitere mögliche Reaktion von Hydroperoxiden (OOH) ist die Bildung von Hydroxyl-Gruppen (OH) unter Abspaltung von Wasser H_2O und wiederum neuen Radikalen (Alkoxy PO*), wodurch Ketone entstehen (Gardette *et al.*, 2013). Ketone können bei weiterer UV-Strahlung photo-chemisch entweder nach *Norrish Typ I* oder *Norish Typ II* reagieren (Gardette *et al.*, 2013, Rabek, 1996c) oder eine Vernetzungsreaktion eingehen (Bildung von gesättigten

Carbonylen) (Rabek, 1996c). Bei der Reaktion nach *Norrish Typ I* (auch α-Spaltung genannt) reagiert das Keton weiter und es bilden sich beispielsweise Carbonsäuren, Ester und Lactone (Rabek, 1996c).

Die intensivste Absorptionsbande kann dem Aldehyd (1726 cm^{-1}) zugeschrieben werden. Die α, β-ungesättigten Aldehyde (1726 cm^{-1}) und Ketone (1693 cm^{-1}) sind typische Produkte der photo-oxidativen Degradation. Die primär gebildeten Hydroperoxid-Gruppen OOH können unterschiedlich weiterreagieren, wie zum Beispiel bei Sauerstoffaufspaltung (O-O) zu einem polymeren Alkoxyradikal PO* und einem Hydroxylradikal HO* (unimolekulare Homolyse) (Gardette *et al*., 2013). Dieses reaktive polymere Alkoxyradikal PO* kann die Hauptkette brechen (β-Spaltung, Kettenspaltung), wodurch Aldehyde gebildet werden (siehe **Abbildung 4.4.3 a**). Bei dieser Reaktion (*Norrish Typ I*) werden zwei polymere Endradikale sowie Kohlenstoffmonooxid (CO) gebildet (Kirkbride und Norrish, 1931). Die mit UV-Bestrahlungsenergie zunehmende Absorptionsbande der Carbonsäure (1711 cm^{-1}) kann dem Kettenende zugeschrieben werden und zeigt somit Fortschritt des Kettenbruchs an PE-HD (Rapp 2018).

(a)



(b)

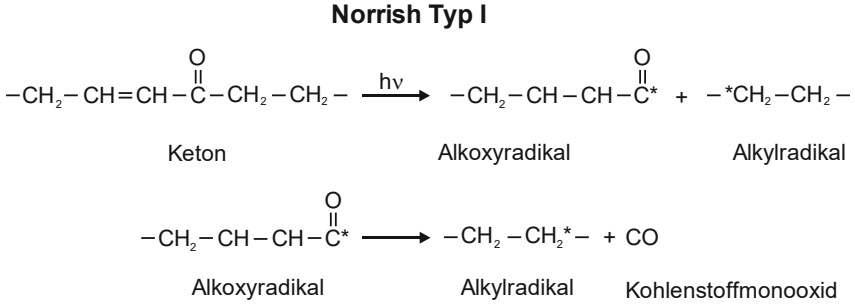


Abbildung 4.4.3: Darstellung der Kettenspaltung (**a**) und der Reaktion nach *Norrish Typ I* (**b**) nach (Rabek, 1996c).

Die Integration der Absorptionsbanden der Hydroxyl-/ Hydroperoxid-Gruppe wird hier als Hydroxyl-Index HI und der Carbonyl-Gruppe als Carbonyl-Index CI bezeichnet. Beide Indices sind allgemein anerkannte Maße für den Einbau von Sauerstoff infolger der Oxidation, mit denen sich der Fortschritt der Oxidation an Polymeren bewerten lässt (Rabek, 1995). In

Abbildung 4.4.4 sind die Indices (HI und CI) von PE-HD 1 und PE-HD 2 dargestellt. Bei PE-HD 1 nehmen die Werte von HI und CI einen nahezu identisch ansteigenden Verlauf über der UV-Bestrahlungsenergie an. Der maximale Wert von CI beträgt 20 bei der höchsten UV-Bestrahlungsenergie H = 500 MJ m^{-2} (**Abbildung 4.4.4 a**). Im Gegensatz dazu wird an PE-HD 2 ein um Faktor drei höherer Carbonyl-Index bestimmt (CI = 60 und HI = 30 bei 500 MJ m^{-2}). Die steigende Streuung der Indices (HI und CI) ist auf die zunehmende Oberflächenrauigkeit an den UV-exponierten Probenoberflächen von PE-HD zurückzuführen. An den rauen Oberflächen liegt ein schlechter Kontakt zum ATR-Kristall vor, wodurch die Spektren zu rauschen beginnen. Die höhere Oberflächenrauigkeit von PE-HD 2 wurde auch mittels Atomkraftmikroskop (AFM) belegt (siehe dazu auch Erdmann *et al*, 2020).

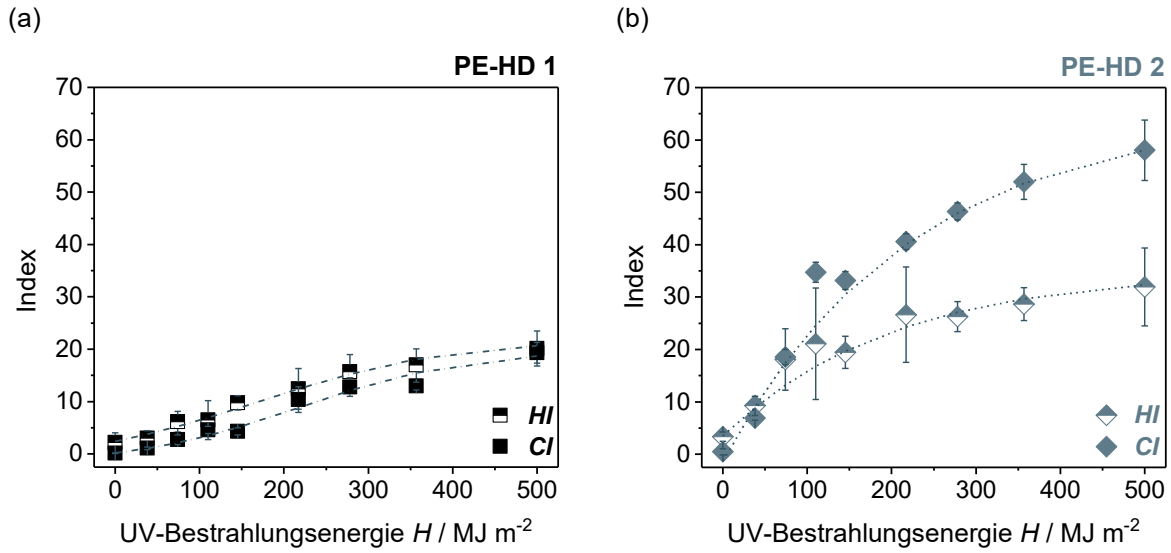


Abbildung 4.4.4: Hydroxyl-Index HI und Carbonyl-Index CI über der UV-Bestrahlungsenergie H von PE-HD 1 (**a**) und PE-HD 2 (**b**).

Aus den FT-IR/ ATR-Untersuchungen lassen sich die nachfolgenden Schlussfolgerungen für die photo-oxidative Degradation von PE-HD 1 und PE-HD 2 ziehen. Zuerst wurden Hydroperoxid- und Hydroxyl-Gruppen gebildet. Diese Hydroperoxid-Gruppen reagierten weiter zu beispielsweise Hydroxylradikalen (unimolekulare Homolyse) und Alkoxyradikalen. Das polymere Alkoxyradikal (β-Kettenspaltung) konnte die Ketten brechen und es bildeten sich Kettenfragmente mit End-Carbonyl-Gruppen (oder Aldehyden) und polymeren End-Radikalen. Die ungesättigte α, β-Carbonyl-Gruppe (Ketone, Aldehyde) reagierte photo-chemisch weiter nach *Norrish Typ I* unter Bildung von u. a. Carbonsäuren, Ester und Lactonen. Im direkten Vergleich beider Polyethylene hoher Dichte war mit fortschreitender UV-Bestrahlungsenergie die Menge des eingebauten Sauerstoffs infolge der Oxidation, d.h. CI und HI, an PE-HD 2 deutlich höher gegenüber PE-HD 1.

Proben aus PE-HD 2, welche über einen erweiterten Zeitraum von ca. zwei Jahren im Ofen bei einer Temperatur T von 60 °C gelagert wurde (rein thermo-oxidative Beanspruchung) weisen vergleichsweise nur minimal ausgeprägte Absorptionsbanden der Hydroxyl- und der Carbonyl-Gruppe auf (siehe **Abbildung A.1.14** im Anhang). Daraus kann geschlossen werden, dass diese Oxidationsprodukte hauptsächlich durch die künstliche UV-Bestrahlung erzeugt wurden. Die Lagerungstemperatur von 60 °C war zudem zu niedrig, um innerhalb der betrachteten zwei Jahre einen signifikant messbaren thermischen Abbau zu induzieren. Von thermo-oxidativer Degradation an PE-HD wird üblicherweise bei wesentlich höheren Lagerungstemperaturen T > 100 °C berichtet (Gardette *et al.*, 2013).

4.4.2 Oxidations-Induktionszeit (OIT)

Die isotherme Oxidations-Induktionszeit (OIT) ist ein relatives Maß für die Beständigkeit eines stabilisierten Polymers in der Schmelze gegenüber oxidativer Zersetzung. Das PE-HD wurde unter Stickstoff (Inertgas) bei einer Temperatur von 180 °C aufgeschmolzen. Anschließend wurde dieser Polymerschmelze (isotherm) eine oxidierende Atmosphäre (Sauerstoff) zugeführt und die Zeit bis zur exothermen Zersetzung bestimmt, der sogenannte OIT-Wert (siehe **Kapitel 3.1.5**). Die Untersuchung der Polymerschmelze bei T = 180 °C stellt Bedingungen weit entfernt von hier betrachteten Anwendungsbedingungen dar, kann aber herangezogen werden, um den „Stabilisatorverbrauch“ infolge der fortschreitenden künstlichen UV-Bestrahlung zu verfolgen. In **Abbildung 4.4.5** sind exemplarisch erhaltene Wärmestromkurven von PE-HD 1 und PE-HD 2 nach ausgewählten UV-Bestrahlungsenergien H gegenübergestellt.

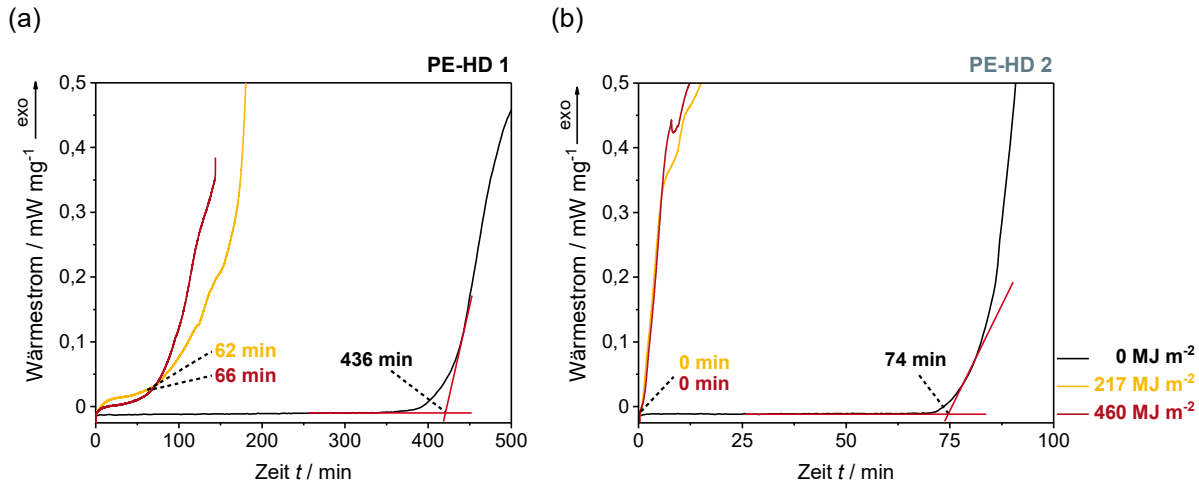


Abbildung 4.4.5: Wärmestromkurven und isotherme Oxidations-Induktionszeit (OIT) der Polymerschmelze bei T = 180 °C an der Referenz (R,0 MJ m^{-2}) und nach UV-Bestrahlungsenergie H von 217 MJ m^{-2} und 460 MJ m^{-2} von PE-HD 1 (**a**) und PE-HD 2 (**b**).

Auffällig ist, dass sich die Wärmestromkurven und die isotherme Oxidations-Induktionszeit (OIT) an der unbestrahlten Referenz (R) von PE-HD 1 und PE-HD 2 deutlich unterscheiden. Der OIT-Ausgangswert von 436 min für PE-HD 1 ist nahezu um Faktor sechs höher gegenüber PE-HD 2 (OIT = 74 min). Dies zeigt eindeutig die bessere Stabilisierung von PE-HD 1 gegenüber oxidativem Angriff im Vergleich zu PE-HD 2.
Die OIT-Werte mit ca. 64 min beider UV-exponierter PE-HD 1-Proben (H = 217 MJ m^{-2} und H = 460 MJ m^{-2}) sind um Faktor sieben deutlich reduziert im Vergleich zum nicht bestrahlten Material (siehe **Abbildung 4.4.5 a**). Obwohl die Oxidations-Induktionszeiten nach beiden Bestrahlungsenergien an PE-HD 1 nahezu identisch sind, wird bei H = 460 MJ m^{-2} ein höheres exothermes Signal in der Wärmestromkurve detektiert. Dies kann auf eine fortgeschrittene Schädigung der Oberfläche durch die UV-Exposition hindeuten.
An dem weniger oxidationsstabilisierten PE-HD 2 beträgt der OIT-Wert beider UV-exponierter Proben 0 min (**Abbildung 4.4.5 b**). Dies bedeutet, dass sich die Polymerschmelze direkt nach der Zufuhr von Sauerstoff (oxidierende Atmosphäre) exotherm zersetzte. Die dem PE-HD 2 beigefügten Stabilisatoren waren bereits nach der niedrigeren UV-Bestrahlungsenergie (H = 217 MJ m^{-2}) verbraucht. Dieses Ergebnis bestätigt auch die höhere Intensität der detektierten photo-oxidativ induzierten, oberflächennahen Degradationsprodukten in der FT-IR/ ATR-Spektroskopie gegenüber PE-HD 1, u. a. Carbonyl-Index CI und Hydroxyl-Index HI in **Abbildung 4.4.4**. Die OIT-Werte und die Wärmestromkurven zeigten einen deutlichen Unterschied zwischen den Polymerschmelzen von PE-HD 1 und PE-HD 2 gegenüber oxidativem Angriff, der auf die unterschiedlichen Stabilisatorgehalte zurückzuführen ist.

4.4.3 Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK)

Im Folgenden werden mögliche morphologische Änderungen an PE-HD durch die künstliche UV-Bestrahlung untersucht. So etwa liefert der erste Heizgang in der DDK Rückschluss auf die „Vorgeschichte“ des Polymers, hier infolge der UV-Exposition Vernetzung und/oder Kettenspaltung. Im zweiten Heizgang ist diese thermische „Vorgeschichte“ ausgelöscht und es kann die Rekristallisationsfähigkeit von PE-HD charakterisiert werden.
In **Abbildung 4.4.6** sind die erste und zweite Aufschmelzkurve beider PE-HD-Materialien nach einer UV-Bestrahlungsenergie von H = 460 MJ m^{-2} sowie an der nicht UV-bestrahlten Referenz (R, 0 MJ m^{-2}) dargestellt. Kristallinitätsgrad X_c und Peaktemperatur der Schmelze $T_{p,m}$ sind in **Tabelle 4.4.1** zusammengefasst.
Die erste und zweite Aufschmelzkurve der Referenz (R) von PE-HD 1 und nach einer UV-Bestrahlungsenergie H von 460 MJ m^{-2} sind nahezu unverändert hinsichtlich Peakform, Peaktemperatur und Kristallinitätsgrad. Die Kennwerte des ersten und zweiten Aufschmelzens von PE-HD 1 in **Tabelle 4.4.1** unterscheiden sich nicht signifikant. Die höhere Stabilität von

PE-HD 1 gegenüber oxidativem Angriff (siehe OIT-Wert in **Abbildung 4.4.5** im vorherigem **Kapitel 4.4.2**) zeigt sich am künstlich UV-bestrahlten Material in einer nahezu unveränderten Morphologie (erster Heizgang) und identischem Rekristallisationsverhalten (zweiter Heizgang) im Vergleich zur Referenz. Dies ist in Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen, wie den nur gering ausgebildeten oberflächennahen funktionellen Gruppen aus den FT-IR/ ATR-Untersuchungen (siehe auch HI und CI in **Abbildung 4.4.4** in **Kapitel 4.4.1**).

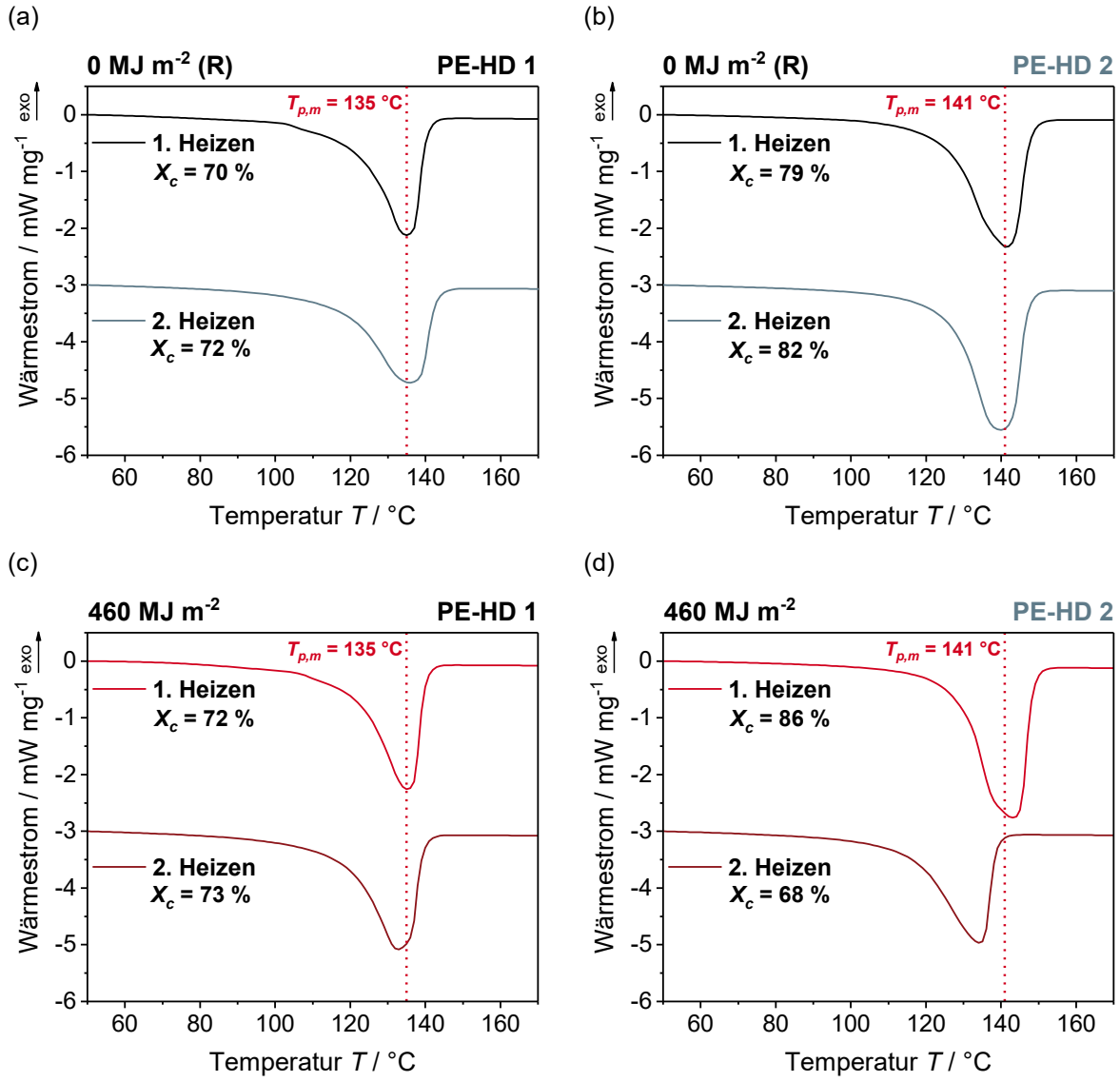


Abbildung 4.4.6: Erster und zweiter Heizgang der Referenz (R, 0 MJ m^{-2}) von PE-HD 1 (**a**) und von PE-HD 2 (**b**) sowie nach der UV-Bestrahlungsenergie H von 460 MJ m^{-2} an PE-HD 1 (**c**) und an PE-HD 2 (**d**); Heiz-/ Kühlrate β = $\pm$ 10 K min^{-1}, die Kurven wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit vertikal verschoben.

Demgegenüber weist die erste Aufschmelzkurve vom UV-bestrahlten PE-HD 2 eine tiefe, schmale Peakform, eine leicht höher liegende Peaktemperatur und einen deutlich höheren Kristallinitätsgrad (X_c = 86 %) im Vergleich zur Referenz (X_c = 79 %) auf. Diese Zunahme des

Kristallinitätsgrads ist charakteristisch für eine photo-oxidativ induzierte Chemi-Kristallisation infolge von vorherigem Kettenbruch in den amorphen Bereichen (β-Kettenspaltung, Bildung von End-Carbonyl-Gruppen oder Aldehyden) (Rabek, 1996e). Diese durch die UV-Bestrahlung induzierten kurzkettigen Fragmente haben eine erhöhte Beweglichkeit und ermöglichen eine zusätzliche Kristallisation (Rabek, 1996e). Dies führt zu größeren Kristalliten und Lamellen-verdickung, die bei einer höheren Temperatur (hier erkennbar an der höheren Peaktemperatur der Schmelze) zu schmelzen beginnen. Ein Anstieg des Kristallinitätsgrads nach UV-Exposition an Polyethylen wurde bereits häufig berichtet (Jabarin und Lofgren, 1994, Hoekstra und Breen, 1997, Hoekstra *et al*., 1997, Mendes *et al*., 2003).

Tabelle 4.4.1: Kristallinitätsgrad X_c und Peaktemperatur $T_{p,m}$ im ersten und zweiten Heizgang von PE-HD 1 und PE-HD 2 an der Referenz (R, 0 MJ m^{-2}) und nach einer UV-Bestrahlungsenergie H von 460 MJ m^{-2}; Heiz-/ Kühlrate β = $\pm$ 10 K min^{-1}.

	H / MJ m^{-2}	X_c / %		$T_{p,m}$ / °C	
		1. Heizen	**2. Heizen**	**1. Heizen**	**2. Heizen**
PE-HD 1	**0 (R)**	70 $\pm$ 1	72 $\pm$ 1	135 $\pm$ 1	134 $\pm$ 2
	460	72 $\pm$ 1	73 $\pm$ 1	135 $\pm$ 1	133 $\pm$ 1
PE-HD 2	**0 (R)**	79 $\pm$ 1	82 $\pm$ 3	141 $\pm$ 1	139 $\pm$ 1
	460	86 $\pm$ 2	68 $\pm$ 1	143 $\pm$ 1	134 $\pm$ 1

Alle Fehlerwerte entsprechen der Standardabweichung von Dreifachmessungen der Proben, n = 3.

Die zweite Aufschmelzkurve, also nach Rekristallisation in der DDK nach dem ersten Aufschmelzen, am UV-exponierten PE-HD 2 weist eine flachere Peakform und eine deutlich reduzierte Peaktemperatur ($T_{p,m}$ = 134 °C) auf. Der Kristallinitätsgrad (X_c = 68 %) ist gegen-über dem ersten Heizgang signifikant geringer. Dieses Schmelzverhalten deutet auf eine Vernetzungsreaktion auch durch radikalische Vernetzung oder Rekombination der ungesättigten α, β-Carbonyl-Gruppen hin (Ketone, Aldehyde). Im ersten Heizgang zeigt sich die Chemi-Kristallisation in Form einer leicht erhöhten Gesamtkristallinität der bestrahlten Probe gegenüber dem Ausgangszustand (Referenz). Gebildete Vernetzungen zeigen sich hingegen erst im zweiten Heizgang, wo nach dem Aufschmelzen im ersten Heizgang die dadurch verringerte Beweglichkeit die Rekristallisation signifikant behindert und somit im nachfolgendem zweiten Heizgang zu einer deutlich geringeren Kristallinität (Schmelz-enthalpie) führt.

4.4.4 Dynamisch mechanische Analyse (DMA)

Die photo-oxidativ-induzierten Strukturänderungen an PE-HD wurden in der DMA untersucht. Es wurde der Schermodus gewählt, da durch diesen Probenhalter Messungen bis in die Polymerschmelze hinein möglich waren (siehe **Kapitel 3.1.4**). In **Abbildung 4.4.7 a** ist der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' der nicht UV-bestrahlten Referenz (R, 0 MJ m^{-2}) von PE-HD 1 und PE-HD 2 über der Temperatur T von 80 °C bis 200 °C dargestellt, d.h. vom Bereich der α-Relaxationsprozesse bis in die Polymerschmelze. Der höhere Kristallinitätsgrad und die dadurch höhere Steifigkeit von PE-HD 2 äußert sich in höheren Werten des Speichermoduls im Vergleich zu PE-HD 1 (im Bereich von 80 °C bis ca. 120 °C). Die folgende deutliche Abnahme der Moduln G' und G'' um etwa drei Größenordnungen deutet auf den Schmelzbeginn der Kristallite hin. Im Fall von PE-HD 1 tritt das Schmelzen bei einer Temperatur von 132 °C auf und bei PE-HD 2 bei einer etwas höheren Temperatur von 138 °C. Die hier ermittelten Schmelztemperaturen von PE-HD 1 und PE-HD 2 sind in guter Übereinstimmung mit den bestimmten Peaktemperaturen der Schmelze aus der DDK in **Kapitel 4.4.3** (siehe **Tabelle 4.4.1**).

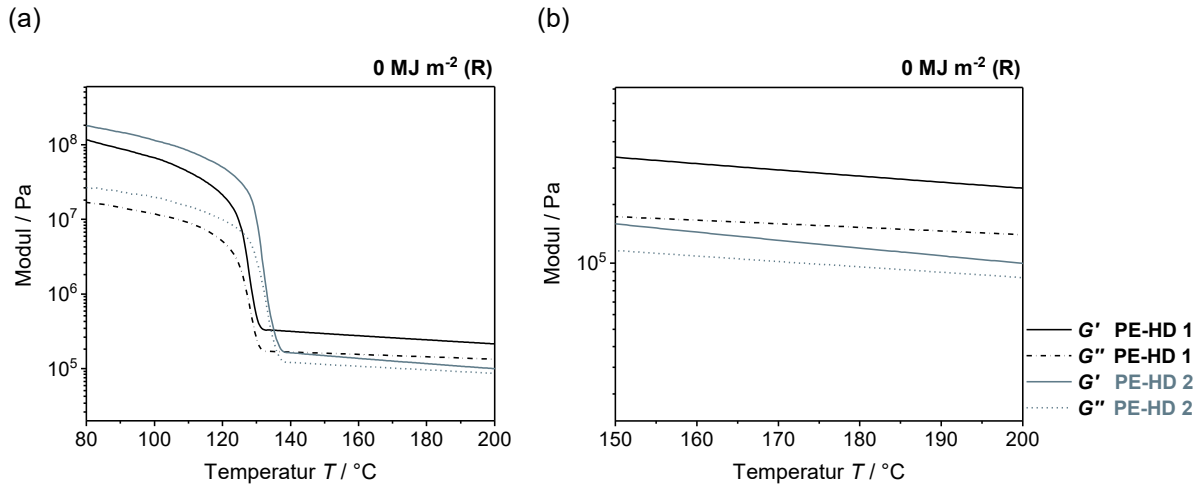


Abbildung 4.4.7: Speichermodul G' und Verlustmodul G'' über der Temperatur T von PE-HD 1 und PE-HD 2 an der Referenz (R, 0 MJ m^{-2}) (**a**) sowie in der Polymerschmelze der Referenzen (**b**); Heizrate β = 3 K min^{-1}, Frequenz f = 10 Hz.

In **Abbildung 4.4.7 b** ist der temperaturabhängige Verlauf von G' und G'' beider Referenzen von PE-HD 1 und PE-HD 2 in der Polymerschmelze aufgetragen (150 °C bis 200 °C). Beide Moduln, G' und G'', sind mit steigender Temperatur nahezu stabil und entsprechen dem Plateau durch den gummiartigen Zustand (Sperling, 2005b). Sowohl PE-HD 1 also auch PE-HD 2 weisen ein elastisches Verhalten in ihrer Schmelze auf, da der Speichermodul G' einen höheren Wert annimmt als der Verlustmodul G''. Ferner kann die Höhe von G' der Anzahl der Vernetzungen und Verschlaufungen zugeschrieben werden (Menard, 2008, Kömmling *et al.*, 2018).

Die gute Reproduzierbarkeit der Moduln G' und G'' in der Polymerschmelze für PE-HD 1 sind exemplarisch in **Abbildung A.1.15** im Anhang dargestellt.

Die temperaturabhängigen Verläufe der Speichermoduln G' und Verlustmoduln G'' (Polymerschmelze) nach künstlicher UV-Bestrahlung von PE-HD 1 und PE-HD 2 sind in **Abbildung 4.4.8** gegenüberstellt. Mit zunehmender UV-Bestrahlungsenergie weist PE-HD 1 eine systematische Reduktion der Moduln G' und G'' mit steigender Temperatur auf (siehe **Abbildung 4.4.8 a**). Diese Verringerung der beiden Moduln kann auf eine überwiegend UV-induzierte Kettenspaltung an PE-HD 1 (C-C-Bruch der Hauptkette) zurückgeführt werden. Die kontinuierliche Abnahme des Speichermoduls mit steigender Temperatur deutet auch nicht auf eine vorherrschende Vernetzungsreaktion hin. Daraus kann geschlossen werden, dass die noch im PE-HD 1 verfügbaren Stabilisatoren (besser stabilisiert) die oxidative Kettenreaktion des Alkyl- und/oder Alkoxyrests unterbindet, wie bereits mit der geringen Ausbildung der Hydroxyl-/ Hydroperoxid-Gruppe (OH/ OOH) und der Carbonyl-Gruppe (C=O) in (siehe **Abbildung 4.4.4** in **Kapitel 4.4.1**) identifiziert. Auch der OIT-Wert von ca. 64 min und die nahezu unveränderte erste bzw. zweite Schmelzkurve am UV-bestrahlten PE-HD 1 in der DDK unterstützen diese Aussage (siehe **Abbildung 4.4.6** in **Kapitel 4.4.3**). Der Stabilisator unterband die fortschreitende photo-oxidative Reaktion und die durch die UV-Strahlung induzierten kürzeren Kettenfragmente führten zur Absenkung des Speichermoduls G'.

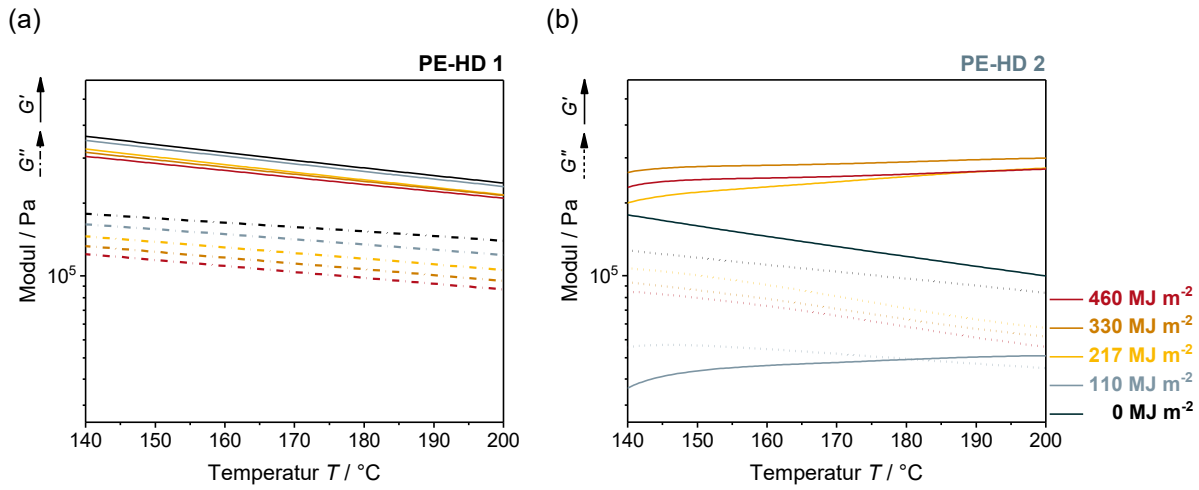


Abbildung 4.4.8: Speichermodul G' und Verlustmodul G'' über der Temperatur T (Polymerschmelze) nach UV-Bestrahlungsenergien H von 0 MJ m^{-2}, 110 MJ m^{-2}, 217 MJ m^{-2}, 330 MJ m^{-2} und 460 MJ m^{-2} von PE-HD 1 (**a**) und PE-HD 2 (**b**); Heizrate β = 3 K min^{-1}, Frequenz f = 10 Hz.

Im Gegensatz zum PE-HD 1 weisen die Speichermoduln G' am UV-exponierten PE-HD 2 (217 MJ m^{-2}, 330 MJ m^{-2} und 460 MJ m^{-2}) in **Abbildung 4.4.8 b** einen eher ansteigenden Verlauf bei Temperaturerhöhung, während die Verlustmoduln G'' (progressiv) abnehmen. Die dargestellten Modulverläufe der photo-oxidierten Polymerschmelze ($G' \uparrow$ und $G'' \downarrow$) können als Vernetzung interpretiert werden. Dies steht in Einklang mit der klassischen Theorie der

Kautschukelastizität (Menard, 2008, Rehage, 1974). Die zuvor photo-oxidativ entstandenen α, β-ungesättigten Carbonyle (Aldehyde und Ketone, siehe **Kapitel 4.4.1**) können sich untereinander unter Aufspaltung der C=C Doppelbindung zu gesättigten Carbonylen verbinden (Rabek, 1996c) (siehe **Abbildung 4.4.9**).

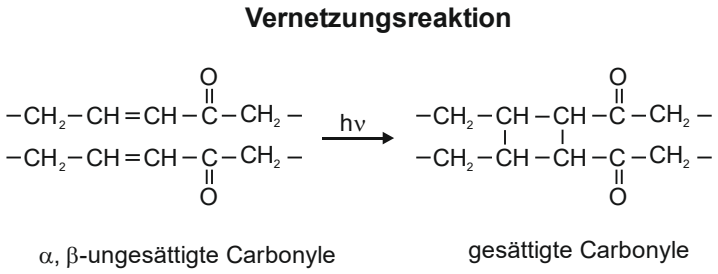


Abbildung 4.4.9: Vernetzungsreaktion der α, β-ungesättigten Carbonyle nach (Rabek, 1996c).

Bei dieser Vernetzungsreaktion entstehen neue intermolekulare Verbindungen, die zur stetigen Erhöhung des Molekulargewichts und zur Bildung eines drei-dimensionalen Netzwerks führen (Rabek, 1996c). Diese Vernetzung am UV-bestrahlten PE-HD 2 zeigt sich an dem mit steigender Temperatur zunehmenden Speichermodul G' in **Abbildung 4.4.8 b**. Dieses Ergebnis unterstützt die Annahme, die zuvor beobachtete Abnahme des Kristallinitätsgrads am photo-oxidiertem PE-HD 2, sei durch die verminderte Rekristallisationsfähigkeit im zweiten Heizgang in der DDK zurückzuführen (siehe **Abbildung 4.4.6** in **Kapitel 4.4.3**).

4.4.5 Dichte

An den photo-oxidierten Polymeren wurde die Dichte bestimmt. In **Abbildung 4.4.10** sind die auf die nicht-UV-bestrahlten Proben normierten Dichten ρ^* von PE-HD 1 und PE-HD 2 über der UV-Bestrahlungsenergie H gegenübergestellt. Die Dichtewerte sind in **Tabelle A.2.5** im Anhang zusammengefasst. PE-HD 1 weist mit zunehmender UV-Bestrahlungsenergie einen geringen graduellen Dichteanstieg auf. Diese Erhöhung der Dichte mit fortschreitender UV-Exposition ist dem Verlauf des Hydroxyl-Index HI und Carbonyl-Index CI in **Abbildung 4.4.4** in **Kapitel 4.4.1** ähnlich. Demgegenüber ist an PE-HD 2 ein deutlicher Anstieg der Dichte bereits nach der niedrigsten UV-Bestrahlungsenergie von H = 110 MJ m^{-2} zu verzeichnen. Mit fortschreitender UV-Exposition findet keine starke Änderung mehr statt (siehe Plateau).
Die UV-induzierte Zunahme der Dichte von PE-HD 1 und PE-HD 2 kann durch die höhere Dichte des in die Polymerkette eingebauten Sauerstoffs (O) gegenüber des abstrahierten Wasserstoffs (H) erklärt werden (Gillen *et al.*, 1999, Gulmine *et al.*, 2003). Der Einbau von Sauerstoff infolge der Oxidation von PE-HD wurde zuvor in den FT-IR/ ATR-Untersuchungen aufgezeigt, siehe im Hydroxyl-Index HI und Carbonyl-Index CI in **Abbildung 4.4.4** im **Kapitel 4.4.1**). Der

deutliche Anstieg der Dichte von PE-HD 2 gegenüber PE-HD 1 ist in Übereinstimmung mit den höheren Werten von HI und CI.

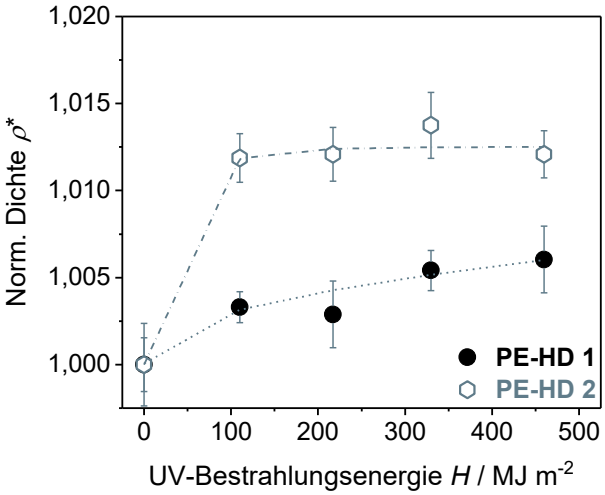


Abbildung 4.4.10: Normierte Dichte ρ^* über der UV-Bestrahlungsenergie H von PE-HD 1 und PE-HD 2.

Neben dem Einbau von Sauerstoff kann die signifikante Erhöhung der Dichte von PE-HD 2 auch an eine UV-induzierten Chemi-Kristallisation zurückgeführt werden, wie in der DDK durch den Anstieg des Kristallinitätsgrads und der Peaktemperatur in der ersten Aufschmelzkurve aufgezeigt (siehe **Abbildung 4.4.6** in **Kapitel 4.4.3**). Hierbei sei angemerkt, dass eine vollständig kristalline Einheitszelle von PE-HD eine Dichte ρ von 1 g cm^{-3} (Kitamaru und Mandelkern, 1970) und ein vollständig amorphes Polyethylen nur 0,85 g cm^{-3} aufweist (Vasile und Pascu, 2005). Die deutlich höheren Dichtewerte von PE-HD 2 lassen sich also auch durch die Zunahme der kristallinen Bereiche (höhere Dichte) infolge der UV-induzierten Chemi-Kristallisation erklären. Obwohl allgemein anerkannt ist, dass die Photo-Oxidation, aufgrund der diffusionsbegrenzenden Oxidation (DLO), vorzugsweise an der Oberfläche auftritt, wurde eine Dichtezunahme des gesamten Probekörpers aus PE-HD ermittelt. Ein Anstieg der Dichte von Polyethylen durch die Oxidation wurde auch in anderen Studien bereits beobachtet (Hoekstra *et al*., 1997, 1997, Gulmine *et al*., 2003, Kömmling *et al*., 2018).

4.4.6 Instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) und Bruchflächenanalyse

Im folgenden Abschnitt werden die Änderungen der mechanischen Eigenschaften nach der künstlichen UV-Bestrahlung von PE-HD im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) bewertet. Die charakteristischen Bruchwerte wurden auf ihre initiale Referenz (R, 0 MJ m^{-2}) normiert. Diese normierten Werte werden mit einem Stern (*) markiert (Daten aus **Abbildung A.1.8** und **Tabelle A.2.6** im Anhang). In **Abbildung 4.4.11** sind exemplarisch

Bruchflächen und Kraft F-Durchbiegungs s-Diagramme aus dem instrumentierten Versuch nach verschiedenen UV-Bestrahlungsenergien H für PE-HD 1 und PE-HD 2 dargestellt.

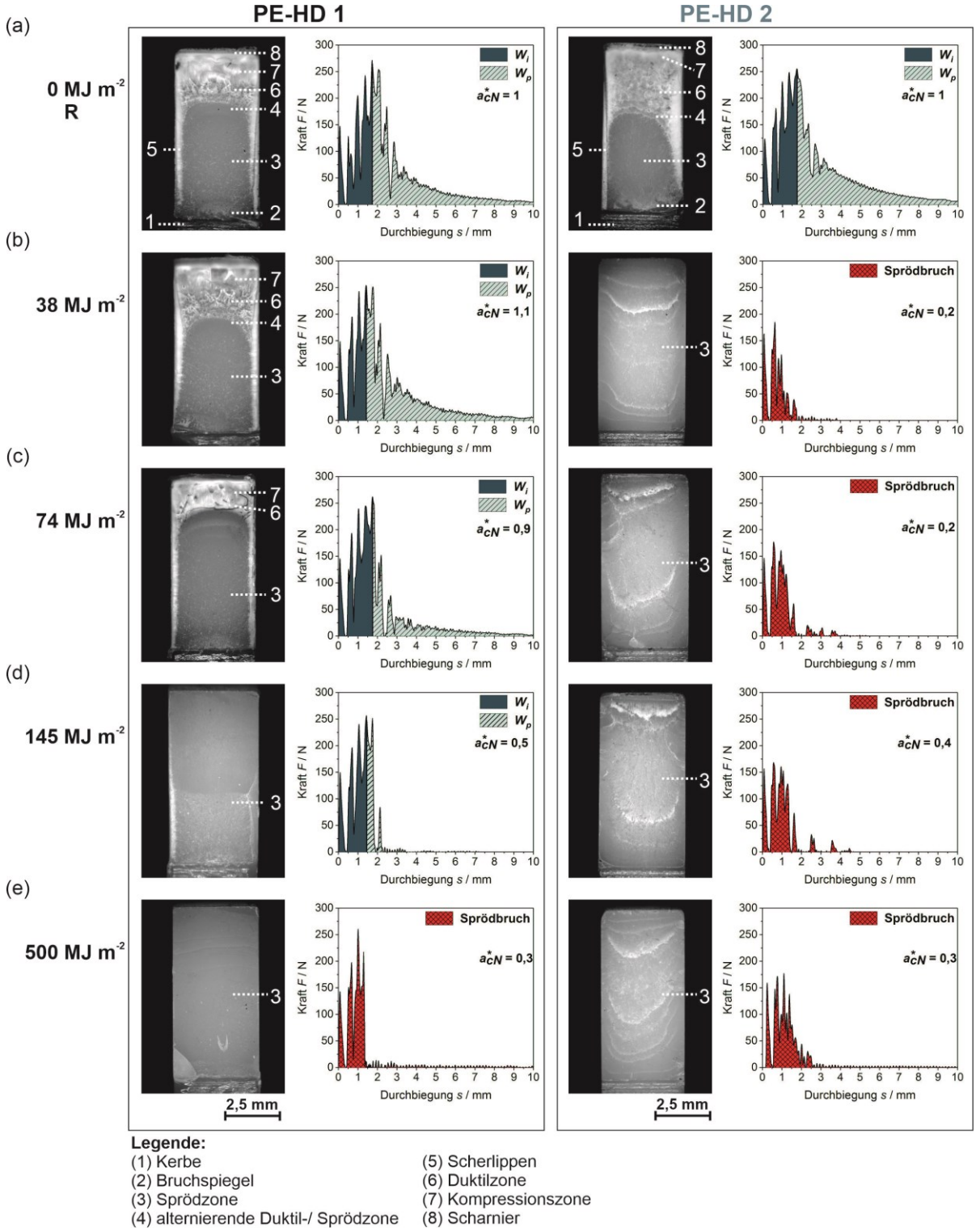


Abbildung 4.4.11: Exemplarische Bruchflächen und Kraft F-Durchbiegung s-Diagramme nach verschiedenen UV-Bestrahlungsenergien H an PE-HD 1 (**links**) und PE-HD 2 (**rechts**); Prüftemperatur T = -30 °C.

In den Darstellungen sind erneut die identifizierten Bruchflächenzonen (1 bis 8) sowie die Rissinitiierungsenergie W_i und die Rissfortschrittsenergie W_p hervorgehoben (siehe **Kapitel 3.1.3**). Die Bruchfläche und das Kraft-Durchbiegungs-Diagramm von PE-HD 1 sind nach einer UV-Bestrahlungsenergie von 38 MJ m^{-2} im Vergleich zur nicht bestrahlten Referenz nahezu unverändert. Beide PE-HD 1-Proben weisen einen normierten Charpy-Kerbschlagzähigkeitswert von a_{cN}^{*} = 1,1 auf. Deutliche Änderungen auf der Bruchfläche sind ab H = 74 MJ m^{-2} zu beobachten. Der Anteil der Sprödzone (3) nimmt zu. Die Beiträge der Duktil- (6) und der Kompressionszone (7) werden kleiner. Wie aus den F-s-Diagrammen ersichtlich, bleiben die Rissinitiierungsenergie W_i und das Kraftmaximum F_m annähernd unverändert, während die Rissfortschrittsenergie W_p deutlich abnimmt (siehe **Abbildung 4.4.11 c**, links). Eine gänzlich spröde Bruchfläche (Sprödzone (3)) liegt bei H = 145 MJ m^{-2} vor, mit einem a_{cN}^{*}-Wert von 0,5 (**Abbildung 4.4.11 d**, links). Ab UV-Bestrahlungsenergien H > 145 MJ m^{-2} ist keine Unterscheidung zwischen den beiden Bruchenergien W_i und W_p in den F-s-Diagrammen mehr möglich. Der entsprechende Bereich unter dem F-s-Diagramm ist rot hervorgehoben (siehe **Abbildung 4.4.11 e**, links). Hier tritt ein sprödes Materialversagen auf. Der Kerbschlagzähigkeitswert von a_{cN}^{*} = 0,3 ist mehr als halbiert.

Im Gegensatz dazu werden für PE-HD 2 glatte und gänzlich spröde Bruchflächen (Sprödzone (3)) bereits von der niedrigsten (H = 38 MJ m^{-2}) bis hin zur höchsten betrachteten UV-Bestrahlungsenergie (H = 500 MJ m^{-2}) beobachtet (siehe **Abbildung 4.4.11 b** bis **Abbildung 4.4.11 e**, jeweils rechts). An allen Bruchflächen des UV-bestrahlten PE-HD 2 zeigt sich eine weitere Besonderheit. Die Linien auf der Bruchfläche, die den Verlauf des Bruchs anzeigen (hier Risslinien genannt), liegen hier nicht mehr konvex sondern konkav zur Kerbe (1) vor. Diese Richtungsänderung der Risslinien auf der Bruchfläche am UV-bestrahlten PE-HD 2 deutet drauf hin, dass der Riss anormal zur Kerbe hinwuchs und nicht, wie beabsichtigt, von der Kerbe aus ausging. Der Riss entstand an der Stelle des Hammerschlags und folgte der Schlagrichtung. Dieser anormale Verlauf der Risslinien auf der Bruchfläche an PE-HD 2 wurde bereits im **Kapitel 4.3** nach zweimaliger Sorption und Desorption mit Biodiesel beobachtet. Dort war dies auf die Oxidation des Biodiesels und des PE-HD 2 (Co-Oxidation) zurückzuführen.

Am UV-exponierten PE-HD 2 ist in den in den F-s-Diagrammen eine Differenzierung zwischen der Bruchenergien W_i und W_p bereits nach der niedrigsten UV-Bestrahlungsenergie nicht mehr möglich. Alle Kerbschlagzähigkeitswerte vom UV-bestrahlten PE-HD 2 sind a_{cN}^{*} < 0,5 und es tritt ein sprödes Materialversagen auf. Der entsprechende Bereich unter den Kraft-Durchbiegungs-Diagrammen ist rot hervorgehoben (Sprödbruch). Auffällig ist in den F-s-Diagrammen des UV-bestrahlten PE-HD 2 auch, dass die Kraft bis zum Kraftmaximum F_m nicht kontinuierlich ansteigt (Rissinitiierungsenergie W_i). Dies deutet auch auf ein anormales Wachstum des Risses hin.

In **Abbildung 4.4.12 a** ist der Verlauf der normierten Maximalkraft F_m^* über der UV-Bestrahlungsenergie H von PE-HD 1 und PE-HD 2 aufgetragen. Der Wert der Maximalkraft wurde aus den Kraft-Durchbiegungs-Diagrammen ermittelt. Die rote Randfarbe der Symbole kennzeichnet den auftretenden Sprödbruch.

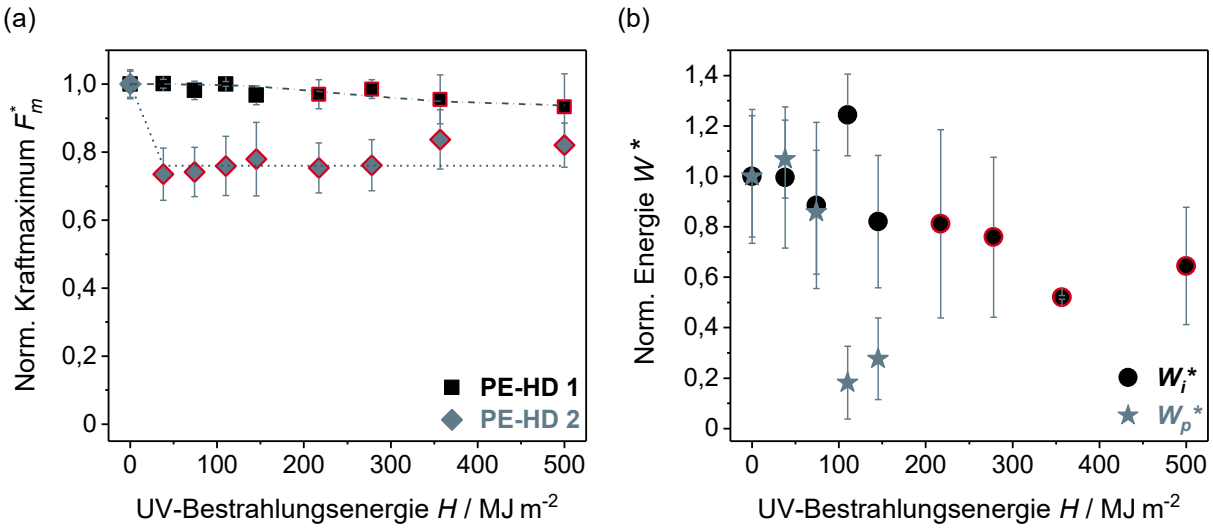


Abbildung 4.4.12: Normiertes Kraftmaximum F_m^* über der UV-Bestrahlungsenergie H von PE-HD 1 und PE-HD 2 (**a**) sowie normierte Bruchenergieanteile von PE-HD 1 (**b**); Prüftemperatur T = -30 °C, rote Randfarbe an den Symbolen markieren den Sprödbruch.

Das normierte Kraftmaximum F_m^* von PE-HD 1, d.h. die notwendige Kraft für den Übergang von der Rissinitiierung zum Rissfortschritt, ist bis zu einer UV-Bestrahlungsenergie von H = 145 MJ m^{-2} nahezu konstant. Bei weiterer UV-Exposition verringert sich das Kraftmaximum geringfügig (F_m^* = 0,9), wobei die Streuung der Werte leicht zunimmt. Demgegenüber sinkt das normierte Kraftmaximum von PE-HD 2 (F_m^* zwischen 0,7 und 0,8) bereits nach der niedrigsten betrachteten UV-Bestrahlungsenergie von H = 38 MJ m^{-2} und bleibt bei weiterer Exposition auf diesem Niveau (**Abbildung 4.4.12 a**).

Aufgrund der Tatsache, dass PE-HD 2 bereits nach der niedrigsten UV-Bestrahlungsenergie ein Sprödbruch aufwies, konnte keine Unterscheidung zwischen den Bruchenergieanteilen, W_i und W_p, getroffen werden (siehe **Abbildung 4.4.11**, rechts). In **Abbildung 4.4.12 b** sind daher nur die ermittelten Bruchenergien von PE-HD 1 dargestellt. Die Rissinitiierungsenergie W_i^* bleibt im Fehlerbereich bis H = 145 MJ m^{-2} nahezu konstant (siehe auch F-s-Diagrammen in **Abbildung 4.4.11**, links). Dies kann dahingehend interpretiert werden, dass die Rissinitiierung kaum von der Photo-Oxidation beeinflusst wird. Die Rissfortschrittsenergie W_p sinkt jedoch ab UV-Exposition von 74 MJ m^{-2}. Nach der UV-Bestrahlungsenergie von 145 MJ m^{-2} wird auch von PE-HD 1 eine Versprödung beobachtet, d.h. a_{cN}^* < 0,5 und auf der Bruchfläche dominiert

der Anteil der Sprödzone (3). Bei den höheren UV-Expositionen (ab H = 217 MJ m^{-2}) ist keine Unterscheidung zwischen den Bruchenergien in den F-s-Diagrammen mehr möglich.
Anhand der dargestellten Auswertung der Bruchflächen und der Kennwerte aus den Kraft-Durchbiegungs-Diagrammen (W_i, W_p, F_m) können drei Indikatoren für den Fortschritt der Photo-Oxidation von PE-HD 1 und PE-HD 2 identifiziert werden:

- Der zunehmende Anteil der Sprödzone (3) auf der Bruchfläche.
- Die kontinuierliche Abnahme der Rissfortschrittsenergie W_p in den F-s-Diagrammen.
- Die verringerte normierte Charpy-Kerbschlagzähigkeit (Gesamtbruchenergie) von mindestens $a_{cN}^* < 0{,}5$ als Indikator für ein sprödes Materialversagen.

Basierend auf diesen identifizierten Indikatoren tritt der Duktil-Spröd-Übergang von PE-HD 1 und PE-HD 2 somit bei normierten Charpy-Kerbschlagzähigkeiten von $a_{cN}^* \leq 0{,}5$ auf. In **Abbildung 4.4.13** ist die normierte Charpy-Kerbschlagzähigkeit a_{cN}^* über der UV-Bestrahlungsenergie H dargestellt.

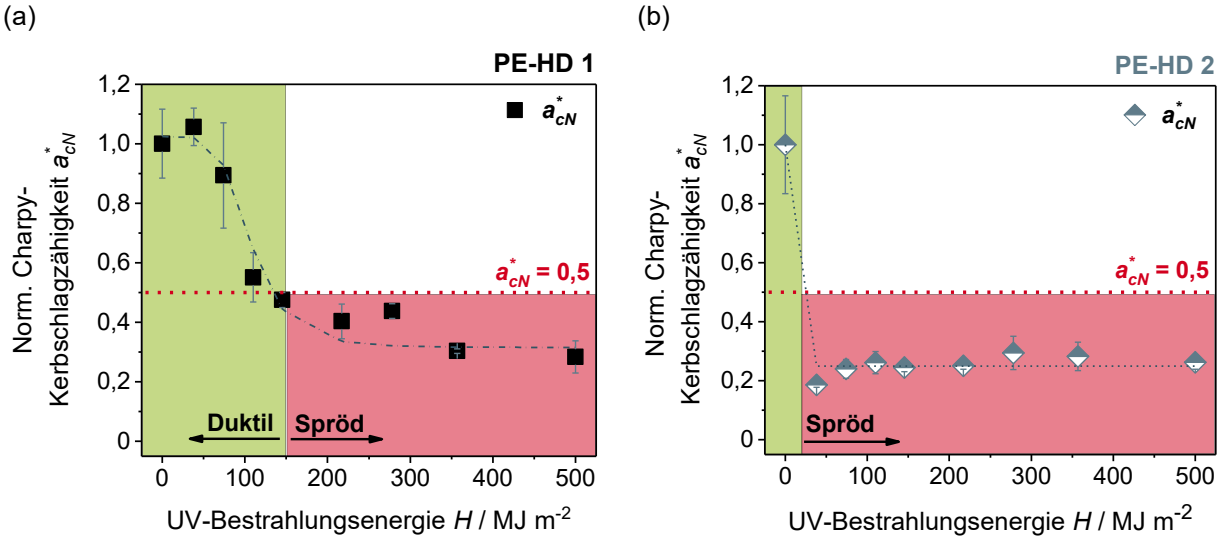


Abbildung 4.4.13: Normierte Charpy-Kerbschlagzähigkeit a_{cN}^* über der UV-Bestrahlungsenergie H von PE-HD 1 (**a**) und PE-HD 2 (**b**); Prüftemperatur T = -30 °C, rot markierter Bereich und Linie markieren den Duktil-Spröd Übergang bei $a_{cN}^* \leq 0{,}5$.

Der Übergang vom duktilem zum spröden Materialversagen (Duktil-Spröd-Übergang) mit $a_{cN}^* \leq 0{,}5$ von PE-HD 1 liegt ab $H >$ 145 MJ m^{-2}. Bei PE-HD 2 tritt das spröde Materialversagen bereits nach der niedrigsten UV-Bestrahlungsenergie von 38 MJ m^{-2} auf. Der Duktil-Spröd-Übergang von PE-HD 2 liegt somit zwischen 0 MJ m^{-2} < H < 38 MJ m^{-2}.
Bei Probekörpern aus PE-HD 2, die vergleichsweise über einen Zeitraum von ca. zwei Jahren im Ofen bei einer Temperatur T = 60 °C gelagert wurden (rein thermo-oxidative Beanspruchung), beträgt der Kerbschlagzähigkeitswert a_{cN}^* = 1,3 (siehe **Abbildung A.1.11**). Dies lässt erneut den Schluss zu, dass die deutliche Abnahme von a_{cN}^* an PE-HD 1 und PE-HD 2

auf die photo-oxidative Schädigung durch die künstliche UV-Bestrahlung zurückgeführt werden kann.

Hinsichtlich der zuvor aufgezeigten Werte von HI und CI (**Kapitel 4.4.1**) und den hier bestimmten Charpy-Kerbschlagzähigkeitswerten zeigt sich eine ungleiche Empfindlichkeit gegenüber der UV-Bestrahlungsenergie. Die Entwicklung des Carbonyl-Index korreliert nicht immer mit dem mechanischen Materialversagen (Fayolle *et al*., 2000, Rouillon *et al*., 2016).

Die geringe Stabilität von PE-HD 2 gegenüber oxidativem Angriff, wie auch anhand des OIT-Werts bestimmt (**Kapitel 4.4.2**), zeigte sich auch in der abrupten Abnahme des a_{cN}^{*}-Werts bereits nach der niedrigsten UV-Bestrahlungsenergie. Die UV-induzierte Versprödung, aufgrund der diffusionsbegrenzten Oxidation (DLO) vorzugsweise an den Außenbereichen der Probekörper, äußerte sich jedoch deutlich in den bestimmten Bulkeigenschaften im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch (Charpy).

4.4.7 Teilzusammenfassung IV

Die Ergebnisse der künstlichen UV-Langzeitexposition wiesen auf die voneinander abweichende Stabilisierung sowie unterschiedlicher oberflächennaher, photo-oxidativer Schädigungen von PE-HD 1 und PE-HD 2 hin.

(i) Die breiten und überlagerten Absorptionsbanden von Hydroxyl (OH)- und Hydroperoxid (OOH)-Gruppen in der FT-IR/ ATR-Spektroskopie konnten oberflächennaher Oxidationsprodukten zugeordnet werden, die für den Beginn der radikalischen Auto-Oxidation indikativ sind. Der Hydroxyl-Index HI wies auf eine ausgeprägtere photo-oxidative Schädigung von PE-HD 2 gegenüber PE-HD 1 hin. Auch der Carbonyl-Index CI lieferte nach der längsten UV-Exposition an PE-HD 2 um Faktor drei höhere Werte im Vergleich zu PE-HD 1. Die wesentlich stärkere photo-oxidative Schädigung von PE-HD 2 zeigte sich auch in den niedrigen OIT-Werten. Während PE-HD 1 auch nach einer UV-Bestrahlungsenergie von 460 MJ m^{-2} noch einen OIT-Wert von knapp einer Stunde aufwies, hatte PE-HD 2 nach der kürzeren Expositionszeit (H = 217 MJ m^{-2}) keine Oxidations-Induktionszeit mehr, so dass davon ausgegangen werden kann, dass der vorhandene Stabilisator vollständig aufgebraucht war.

Die identifizierten Carbonyl-Absorptionsbanden an beiden PE-HD-Typen waren: Ester, Aldehyd, Carbonsäure und Keton. Die Aldehyd-Bande war am stärksten ausgeprägt, doch auch das Vorhandensein von Ketonen deutete auf eine vorherrschende β-Kettenspaltung. Diese ungesättigten α, β-Carbonyl-Gruppen (Ketone, Aldehyde) reagierten, unter der Bildung von u. a. Carbonsäure, Ester und Lactone, photo-chemisch weiter.

(ii) Die vorherrschenden photo-oxidativ induzierten makromolekularen Änderungen von PE-HD 1 konnten einem Kettenbruch in den amorphen Bereichen zugeschrieben werden (siehe **Abbildung 4.4.14**). Die Schmelzkurven im ersten und zweiten Heizgang (DDK) waren am UV-exponiertem PE-HD 1 im Vergleich zur Referenz nahezu identisch. Die systematische

Reduktion der Moduln, G' und G'', mit fortschreitender UV-Exposition der Schmelze in der DMA wiesen weiter auf einen dominierenden Kettenbruch hin. Der geringfüge Dichteanstieg mit fortschreitender künstlicher UV-Bestrahlung war auf den Einbau von Sauerstoff in die aliphatische Kohlenwasserstoffkette infolge der Oxidation zurückzuführen, da kein Anstieg des Kristallinitätsgrads in der DDK festgestellt wurde.
Demgegenüber führte die künstliche UV-Bestrahlung von PE-HD 2 zu einer ausgeprägten Chemi-Kristallisation infolge von vorausgegangenen Kettenbrüchen (siehe **Abbildung 4.4.14**). Diese kürzeren Kettenfragmente hatten eine erhöhte Beweglichkeit und ermöglichten eine zusätzliche Kristallisation. Die charakteristische Erhöhung des Kristallinitätsgrads und die ansteigende Peaktemperatur wurde im ersten Heizgang in der DDK nachgewiesen. Der signifikante Dichteanstieg nach der UV-Exposition von PE-HD 2 war auf die Chemi-Kristallisation sowie den durch die Photo-Oxidation eingebauten Sauerstoff zurückzuführen. Die deutlich verringerte Kristallinität im zweiten Heizgang der DDK infolge einer deutlich behinderten Rekristallisation nach dem ersten Aufschmelzen des UV-bestrahltem PE-HD 2 deutete auf eine radikalische Vernetzungsreaktion hin. Dies wurde auch in den DMA-Untersuchungen der Polymerschmelze als steigender Speichermodul festgestellt.

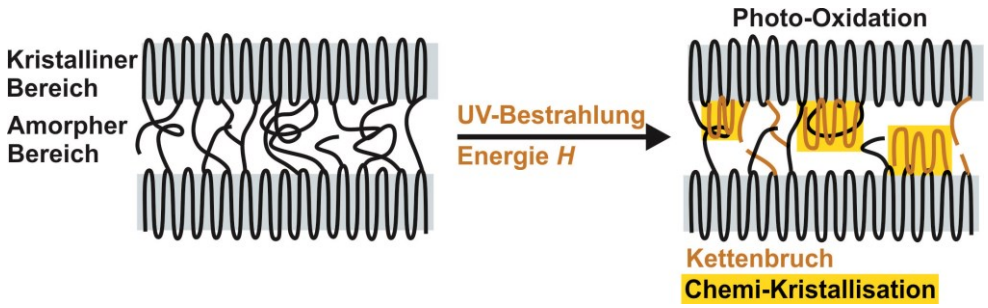


Abbildung 4.4.14: Schematische Darstellung der photo-oxidativen Schädigung in den amorphen Bereichen von Polyethylen hoher Dichte.

(iii) Im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) zeigte sich erneut die unterschiedliche Stabilisierung und die dadurch unterschiedliche photo-oxidative Schädigung von PE-HD 1 und PE-HD 2 in den Charpy-Kerbschlagzähigkeitswerten, Kraft-Durchbiegungs-Diagrammen und Bruchflächen. Hier wurden folgende Indikatoren identifiziert, die den Fortschritt der Photo-Oxidation an PE-HD 1 und PE-HD 2 beschreiben:

- Die verringerte normierte Charpy-Kerbschlagzähigkeit (Gesamtbruchenergie) von mindestens a_{cN}^{*} < 0,5 als Indikator für ein sprödes Materialversagen.
- Eine deutliche Verringerung des Energiebeitrags der Rissfortschrittsenergie während die Rissinitiierungsenergie und das Kraftmaximum nahezu konstant blieben.
- Die Reduktion der duktilen Bereiche und die Zunahme der Sprödzone an der Bruchfläche.

- Die Umkehrung der Risslinien an der Bruchfläche (PE-HD 2).

Als ein sprödes Materialversagen am PE-HD vorlag, war keine Unterscheidung der Bruchenergieanteile in den Kraft-Durchbiegungs-Diagrammen möglich, die Bruchfläche war spröd und die normierte Charpy-Kerbschlagzähigkeit betrug $a_{cN}^{*} \leq 0{,}5$. Der Übergang vom duktilen zum spröden Materialverhalten wurde an PE-HD 1 bei einer UV-Bestrahlungsenergie H > 145 MJ m^{-2} bestimmt. Demgegenüber trat an PE-HD 2 ein vollständig sprödes Versagen bereits nach der niedrigsten betrachteten UV-Exposition von 38 MJ m^{-2} auf, wodurch angenommen werden konnte, dass der Stabilisator bereits hier verbraucht war. Erneut wurde bei PE-HD 2 die Umkehrung des Risslinien an der Bruchfläche bei photo-oxidativer Schädigung beobachtet (wie zuvor in **Kapitel 4.3** in Gegenwart von oxidierendem Biodiesel, Co-Oxidation). Der Riss entstand an der Einschlagseite des Pendelhammers und nicht, wie beabsichtig, von der Kerbe aus. Dies war ein weiteres charakteristisches Merkmal der UV-induzierten Versprödung an PE-HD 2. In der nachfolgenden **Tabelle 4.4.2** sind Unterschiede der photo-oxidativen Schädigung zwischen PE-HD 1 und PE-HD 2, auf Basis der Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungsmethoden zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 4.4.2: Gegenüberstellung der photo-oxidativen Schädigung an PE-HD 1 und PE-HD 2.

FT-IR/ ATR:	– Hydroxyl-Index HI: PE-HD 1 < PE-HD 2, – Carbonyl-Index CI: PE-HD 1 < PE-HD 2
OIT:	– PE-HD 1 > PE-HD 2
DSC/ DMA:	– PE-HD 1: Kettenbruch, – PE-HD 2: Kettenbruch, Chemi-Kristallisation, radikalische Vernetzung
Dichteanstieg:	– PE-HD 1 < PE-HD 2
Kerbschlagbiegeversuch (Charpy):	– Duktil-Spröd-Übergang: PE-HD 1 (> 145 MJ m^{-2}) > PE-HD 2 (< 38 MJ m^{-2})

4.5 Vollständige Immersion in Biodiesel oder Diesel von photo-oxidiertem PE-HD

Dieses Folgeszenario zum zuvor untersuchten Langzeitszenario (photo-oxidative Degradation) betrachtet einen leeren Gefahrgutbehälter aus Polyethylen hoher Dichte, der zuerst im Freien gelagert wird und anschließend mit Biodiesel oder Diesel gefüllt wird. Im **Kapitel 4.1** wurde bereits ein sich unterscheidendes Sorptionsverhalten von beiden PE-HD-Referenzen mit Biodiesel bzw. Diesel festgestellt. Dies war auf die unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung der Kraftstoffe (Polarität) und dem unterschiedlichem Kristallinitätsgrad von PE-HD 1 und PE-HD 2 zurückzuführen. Auch im vorherigen **Kapitel 4.4** wurde die deutlich unterschiedliche oberflächennahe photo-oxidative Schädigung durch die abweichende Stabilisierung von PE-HD 1 und PE-HD 2 aufgezeigt.

Ändert sich die Aufnahme von Biodiesel und Diesel an zuvor photo-oxidiertem PE-HD? Wie beeinflusst die Kraftstoffaufnahme des UV-exponierten PE-HD-Materials die mechanischen Eigenschaften im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch (Charpy)? Dazu wurden Platten und gekerbte Probekörper aus PE-HD zuerst einer künstlichen UV-Bestrahlung unterzogen und anschließend mit Biodiesel oder Diesel gesättigt (siehe **Kapitel 3.3.5**). An den gesättigten Probekörpern mit Biodiesel bzw. Diesel wurde der instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) durchgeführt. Es wurden die Bruchflächen untersucht und die Kraft-Durchbiegungs-Diagramme ausgewertet.

4.5.1 Sorptionskinetik

Die gravimetrisch bestimmten Aufnahmen von Biodiesel (BD) und Diesel (D) in beiden PE-HD-Materialien an Sorptionsscheiben, die zuvor einer UV-Bestrahlungsenergie H von 460 MJ m^{-2} ausgesetzt waren, sind in **Abbildung 4.5.1** gegenübergestellt. Vergleichend sind die nicht UV-bestrahlten Referenzen (BD, D) aus der **Abbildung 4.1.1** in **Kapitel 4.1.1** aufgetragen.

Am photo-oxidierten PE-HD 1 ist die Geschwindigkeit der Biodieselaufnahme etwas geringer im Vergleich zur Referenz, wobei die Gleichgewichtskonzentrationen c_∞ von Biodiesel nahezu identisch sind. Der Diffusionskoeffizient und die Sättigungskonzentration von Diesel im UV-bestrahlten PE-HD 1 sind geringfügig reduziert (siehe auch **Tabelle 4.5.1**).

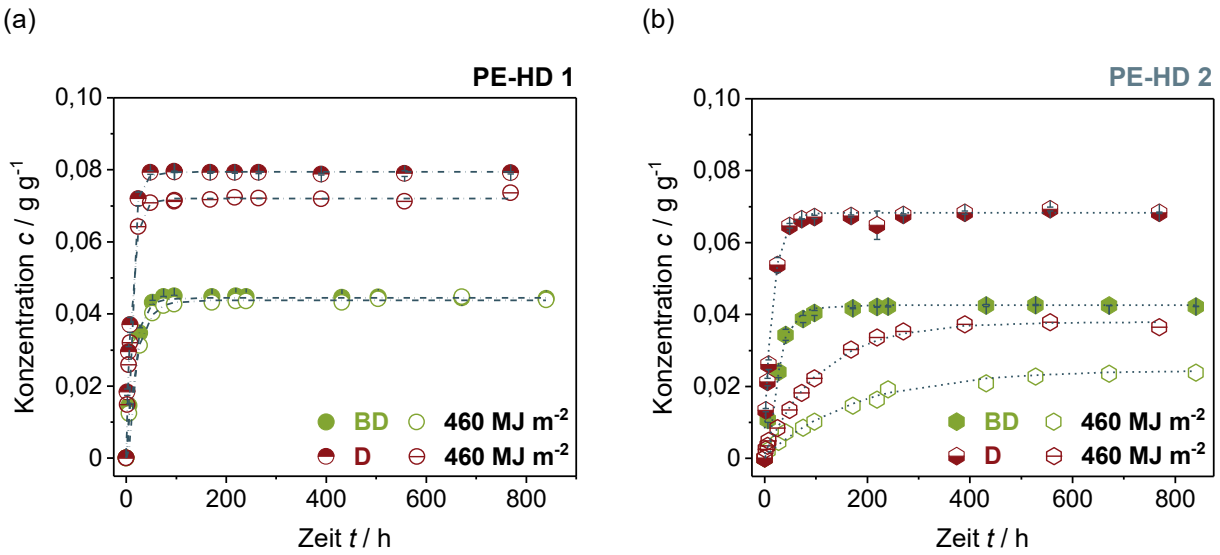


Abbildung 4.5.1: Aufnahme von Biodiesel (BD) oder Diesel (D) an der Referenz (R, 0 MJ m^{-2}) und nach einer UV-Bestrahlungsenergie H von 460 MJ m^{-2} von PE-HD 1 (**a**) und PE-HD 2 (**b**); Sorptionsscheibe (S, Dicke h = 1 mm), Sorptionstemperatur T = 60 °C.

Entgegen dem zuvor beobachteten Sorptionsverhalten am UV-bestrahlten PE-HD 1, ist an dem UV-vorgeschädigten PE-HD 2 die Geschwindigkeit der Biodiesel- und Dieselaufnahme deutlich geringer im Vergleich zur Referenz (siehe **Abbildung 4.5.1 b**). Der Diffusionskoeffizient von Biodiesel und Diesel im photo-oxidierten PE-HD 2 ist auf etwa ein Zehntel reduziert. Zudem ist auffällig, dass die Gleichgewichtskonzentrationen c_∞ von Biodiesel und Diesel gegenüber der nicht bestrahlten Referenz halbiert sind (**Tabelle 4.5.1**).

Tabelle 4.5.1: Gleichgewichtskonzentrationen c_∞ und Diffusionskoeffizienten D von Biodiesel (BD) und Diesel (D) in PE-HD an Referenz (R, 0 MJ m^{-2}) und nach einer UV-Bestrahlungsenergie H von 460 MJ m^{-2}; Sorptionsscheibe (Dicke h = 1 mm).

	H / MJ m^{-2}	PE-HD 1		PE-HD 2	
		BD	D	BD	D
c_∞ / g g^{-1}	0 (R)	0,0443	0,0792	0,0424	0,0680
	460	0,0439	0,0737	0,0255	0,0365
D / cm² s^{-1}	0 (R)	2,25·10^{-8}	3,30·10^{-8}	1,52·10^{-8}	2,25·10^{-8}
	460	1,64·10^{-8}	2,29·10^{-8}	0,12·10^{-8}	0,26·10^{-8}

Für den folgenden Vergleich der Kennwerte von c_∞ und D an PE-HD 1 und PE-HD 2 wurden diese auf ihre Ausgangswerte (Referenz) normiert. Die normierten Werte werden mit einem Stern (*) markiert. Diese normierten kinetischen Parameter, c_∞^* und D^*, über der Bestrahlungsenergie H von PE-HD 1 und PE-HD 2 sind in **Abbildung 4.5.2** dargestellt. Die bestimmten Werte sind in **Tabelle A.2.7** und **Tabelle A.2.8** im Anhang zusammengefasst.

Wie bereits an der Kraftstoffaufnahmekurve in **Abbildung 4.5.1** beobachtet, sind die normierten Gleichgewichtskonzentrationen für Biodiesel $c^*_{\infty,BD}$ von dem photo-oxidiertem PE-HD 1 nahezu unverändert gegenüber der Referenz. Demgegenüber nehmen die Diesel-sättigungskonzentrationen $c^*_{\infty,D}$ mit fortschreitender UV-Exposition H progressiv ab. Die normierten Diffusionskoeffizienten D^* von PE-HD 1 zeigen eine stetige Abnahme in beiden Kraftstoffen, Biodiesel und Diesel (siehe **Abbildung 4.5.2 b**). Dabei sei hier angemerkt, dass aufgrund der begrenzten räumlichen Kapazität im UV-Testgerät und damit der limitierten Probenanzahl nur eine Sorptionsscheibe pro UV-Bestrahlungsenergie für die Kraftstoff-sorptionsexperimente zur Verfügung stand.

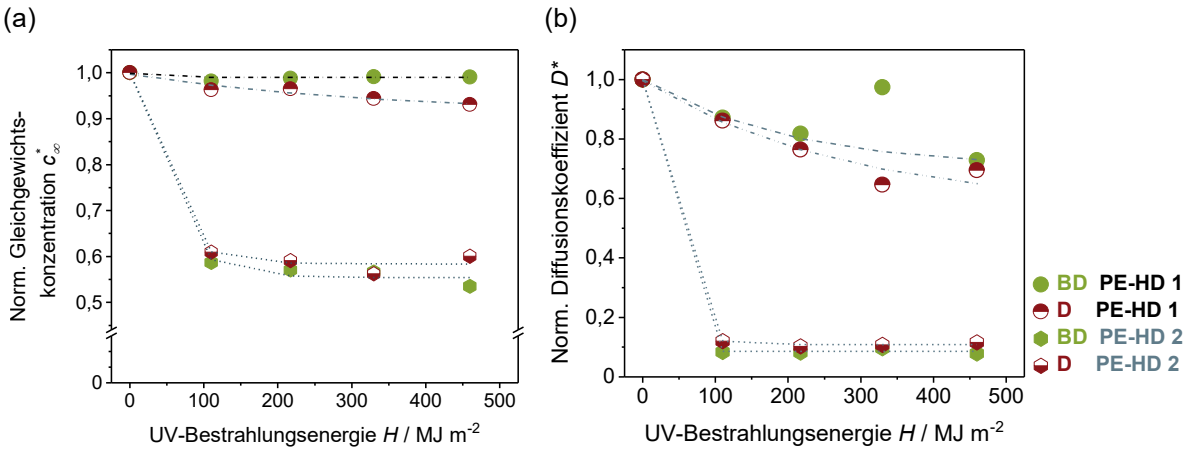


Abbildung 4.5.2: Normierte Gleichgewichtskonzentrationen c^*_∞ in Biodiesel (BD) und Diesel (D) von PE-HD 1 und PE-HD 2 (**a**) sowie normierte Diffusionskoeffizienten D^* von PE-HD 1 und PE-HD 2 (**b**) nach UV-Bestrahlungsenergien H bis 460 MJ m^{-2} an den Sorptionsscheiben (Dicke h = 1 mm); Sorptionstemperatur T = 60 °C.

Beim PE-HD 2 sind hingegen beide normierten Sorptionsparameter, c^*_∞ und D^* in Biodiesel und Diesel bereits nach der niedrigsten betrachteten UV-Bestrahlungsenergie von H = 110 MJ m^{-2} stark reduziert (siehe **Abbildung 4.5.2**). Auch nach weiterer UV-Exposition bleiben c^*_∞ und D^* unabhängig vom Kraftstoff auf ihrem jeweiligen niedrigen Wert.

Die unterschiedliche Stabilisierung von PE-HD 1 und PE-HD 2 und dadurch die photo-oxidative Schädigung ist erneut an den hier dargestellten Kennwerten von c^*_∞ und D^* erkennbar. Wie im vorherigem **Kapitel 4.4** aufgezeigt, ändert sich durch die künstliche UV-Bestrahlung die molekulare und die makromolekulare Struktur von PE-HD. Diese Änderungen treten vorzugsweise oberflächennah auf, infolge der diffusionsbegrenzenden Oxidation (DLO). Durch die Photo-Oxidation wurde Sauerstoff in die zuvor unpolare Kohlenwasserstoffkette von PE-HD eingebaut (molekulare Änderung von Polyethylen hoher Dichte). Dies wurde beispielsweise in dem ansteigenden Carbonyl-Index CI und Hydroxyl-Index HI von PE-HD 1 und PE-HD 2 aufgezeigt (siehe **Abbildung 4.4.4** in **Kapitel 4.4.1**). Dieser polare, in den

amorphen Bereichen, eingebaute Sauerstoff reduzierte die Aufnahme des unpolaren Diesels und polaren Biodiesels und wirkte somit als Barriereschicht, wodurch sich der die Diffusionskoeffizient D von Biodiesel und Diesel in PE-HD verminderte.

Die UV-Exposition induzierte bei PE-HD 1 Kettenspaltung und Vernetzung der oberflächennahen amorphen Bereiche bei nahezu unverändertem Kristallinitätsgrad (siehe **Kapitel 4.4.3**). Da der Kraftstoff nur von den amorphen Bereichen aufgenommen wird, können beispielsweise die leicht reduzierten Kraftstoffsättigungskonzentrationen bei PE-HD 1 auch auf die UV-modifizierten amorphen Bereichen zurückgeführt werden.

Bei PE-HD 2 hingegen führte die künstliche UV-Bestrahlung nicht nur zu Kettenbruch und partieller Vernetzung, sondern auch zu intensiver Chemi-Kristallisation und durch letzteres auch zur Reduzierung der amorphen Bereiche (siehe **Kapitel 4.4.3**). Aufgrund der signifikanten Erhöhung des Kristallinitätsgrads (bedingt durch die Chemi-Kristallisation) können die stark reduzierten Gleichgewichtskonzentrationen und Diffusionskoeffizienten (BD und D) erklärt werden, da nur die amorphen Bereiche den Kraftstoff aufnehmen können. Die erneut beobachtbare signifikante Verringerung der Sorptionskennwerte, c_∞ und D, an PE-HD 2 bereits nach der niedrigsten UV-Bestrahlungsenergie H (110 MJ m^{-2}) war ebenso beispielhaft für die schwächere Stabilisierung, wie die deutliche Erhöhung der Dichte (siehe **Abbildung 4.4.10** in **Kapitel 4.4.5**).

Da im nachfolgenden **Kapitel 4.4.5** die mechanischen Eigenschaften an photo-oxidierten und anschließend mit Biodiesel oder Diesel gesättigten PE-HD im Kerbschlagbiegeversuch untersucht werden, soll hier zuerst untersucht werden, ob sich die Sättigungskonzentration an den dickeren Charpy-Probekörpern von den wesentlich dünneren Sorptionsscheiben unterscheiden. In **Abbildung 4.5.3** sind die normierten Gleichgewichtskonzentrationen c_∞^* (BD bzw. D) über der UV-Bestrahlungsenergie H an gekerbten PE-HD-Probekörpern (C, Dicke h = 4 mm) und vergleichend an den Sorptionsscheiben (S) dargestellt. Die ermittelten Werte an den gekerbten Probekörpern (C) sind in **Tabelle A.2.9** aufgelistet.

Die gekerbten PE-HD-Probekörpern (C) weisen einen ähnlichen Trend bezüglich der verminderten Kraftstoffaufnahme mit fortschreitender UV-Bestrahlung auf, wie zuvor bei den Sorptionsscheiben beobachtet (siehe **Abbildung 4.5.3**). Erneut bleibt die Biodieselsättigungskonzentration $c_{\infty,BD}^*$ von gekerbten Charpy-Probekörpern (C) aus PE-HD 1 mit fortschreitender UV-Exposition nahezu konstant (siehe **Abbildung 4.5.3 a**). Demgegenüber sinken die Dieselgleichgewichtskonzentrationen $c_{\infty,D}^*$ systematisch mit zunehmender UV-Exposition (PE-HD 1, C). Auffällig ist hier jedoch, dass die PE-HD 1-Probekörper (C) bei ähnlicher UV-Bestrahlungsenergie geringere Sättigungskonzentrationen für Diesel aufweisen gegenüber den Sorptionsscheiben (S).

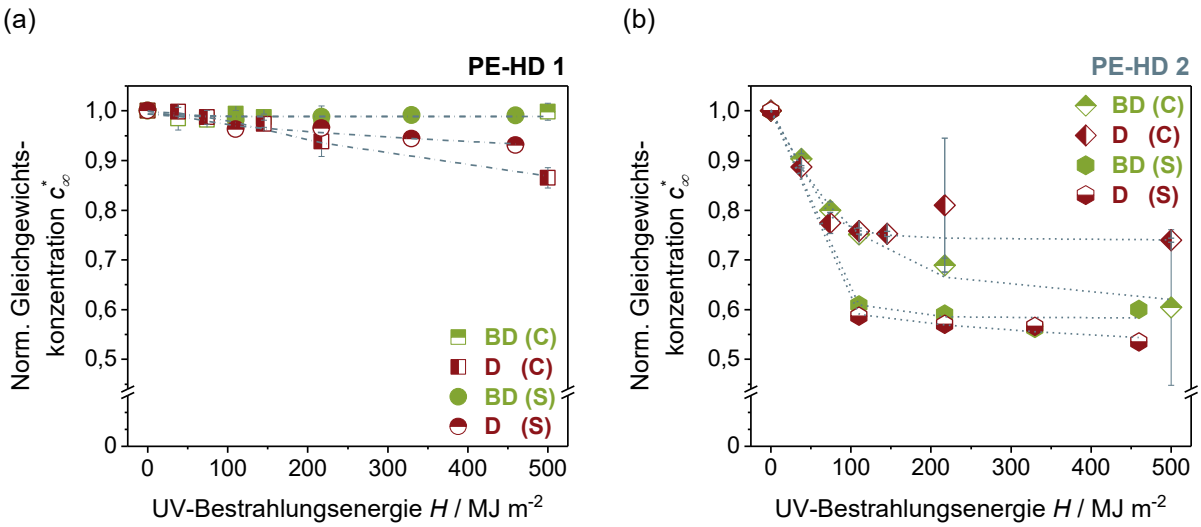


Abbildung 4.5.3: Normierte Gleichgewichtskonzentration c^*_∞ in Biodiesel (BD) oder Diesel (D) über der UV-Bestrahlungsenergie H bis 500 MJ m^{-2} an Charpy-Probekörpern (C, Dicke h = 4 mm) und Sorptionsscheiben (S, Dicke h = 1 mm) von PE-HD 1 (**a**) und PE-HD 2 (**b**); Sorptionstemperatur T = 60 °C.

Bei den PE-HD 2-Probekörper (C) nehmen die Kraftstoffgleichgewichtskonzentrationen $c^*_{\infty,BD}$ und $c^*_{\infty,D}$ mit fortschreitender UV-Bestrahlungsenergie eher exponentiell ab (siehe **Abbildung 4.5.3 b**). Die Streuung der Sättigungskonzentrationen, BD und D, kann auf die Heterogenität der photo-oxidativen Degradation als auch auf die limitierte Anzahl der Probekörper zurückgeführt werden. Dennoch zeigte sich erneut deutlich die abnehmende Kraftstoffsättigungskonzentrationen bei steigender UV-Exposition. Die photo-oxidierten Sorptionsscheiben (S) nahmen weniger Kraftstoff auf gegenüber den Charpy-Proben (C). Ein Grund dafür ist die unterschiedliche Geometrie von C und S. An den Sorptionsscheiben (S) war das Verhältnis von photo-oxidierter Oberfläche zu Volumen erheblich größer als an den Charpy-Probekörpern (C). Da die photo-oxidative Schädigung, aufgrund von DLO, vorzugsweise nahe der Probenoberfläche auftritt, wirkte sich diese bei den dünnen Sorptionsscheiben (Dicke h = 1 mm) stärker auf die Gesamtprobe als bei den Charpy-Probekörpern (h = 4 mm).

4.5.2 Instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) und Bruchflächenanalyse

Im folgenden Abschnitt werden die Änderungen der mechanischen Eigenschaften nach der künstlichen UV-Bestrahlung und anschließender Kraftstoffsättigung (daher als UV + BD bzw. UV + D benannt) von PE-HD 1 und PE-HD 2 im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) untersucht. Die Charpy-Kerbschlagzähigkeiten wurden auf ihre Referenz (R, nicht UV-bestrahlt und nicht gesättigt mit Kraftstoff) normiert. Diese normierten Werte werden mit einem Stern (*) markiert (Daten aus **Tabelle 4.1.6**). Die bestimmten Zähigkeitswerte nach reiner UV-Exposition (UV) aus dem **Kapitel 4.4.6** sind hier vergleichend dargestellt.

Beim photo-oxidierten PE-HD 1 führt die nachträgliche Sättigung mit Biodiesel (UV+BD) bzw. Diesel (UV+D) zu höheren normierten Charpy-Kerbschlagzähigkeiten a_{cN}^* im Vergleich zur Prüfung nach reiner UV-Bestrahlung (UV) (siehe **Abbildung 4.5.4 a**). Die höhere Sättigungskonzentration bzw. Löslichkeit von Diesel und damit stärker weichmachende Wirkung im zuvor UV-vorgeschädigten PE-HD 1 (UV+D) ergibt höhere a_{cN}^*-Werte im Vergleich zur Sättigung mit Biodiesel (UV+BD). Mit fortschreitender Bestrahlungsenergie H nehmen die Kerbschlagzähigkeitswerte einen eher linear abnehmenden Verlauf an (UV+D an PE-HD 1). Nach der höchsten UV-Exposition von H = 500 MJ m^{-2} ist der Wert (für UV+D) mit a_{cN}^* = 0,6 doppelt so hoch wie nach reiner UV-Bestrahlung mit a_{cN}^* = 0,3 (UV). Demgegenüber sind die Kerbschlagzähigkeiten am photo-oxidierten mit Biodiesel gesättigten PE-HD 1 (UV+BD) horizontal zu höheren Werten verschoben im Vergleich zu reiner Photo-Oxidation (UV). Ab einer UV-Bestrahlungsenergie von 74 MJ m^{-2} sinken die Charpy-Kerbschlagzähigkeiten, bei H = 500 MJ m^{-2} sind die Werte von UV+BD und UV identisch (siehe **Abbildung 4.5.4 a**).

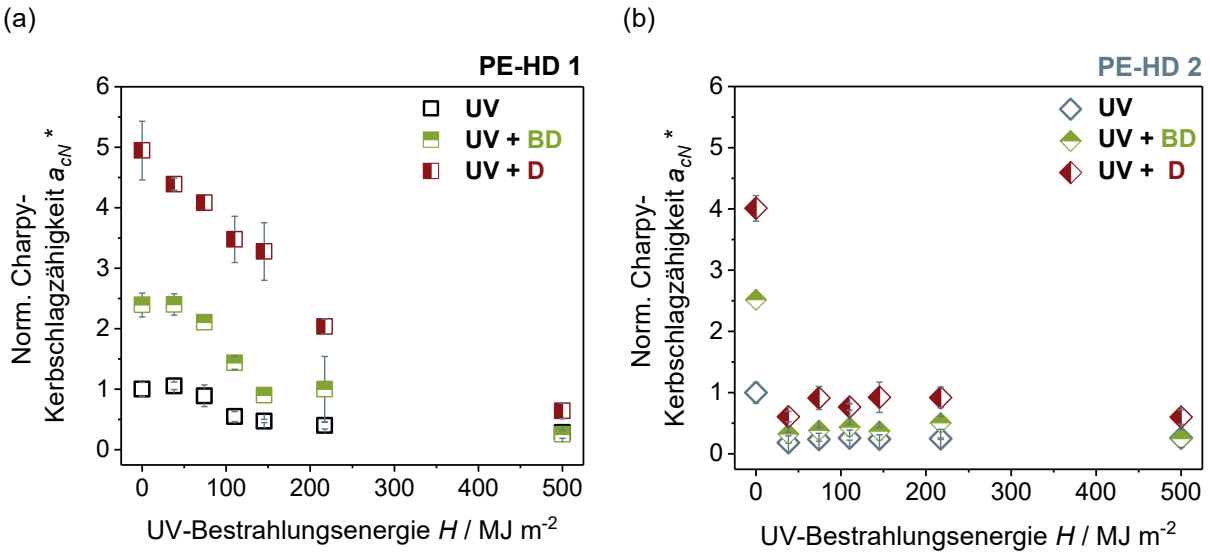


Abbildung 4.5.4: Normierte Charpy-Kerbschlagzähigkeit a_{cN}^* über der UV-Bestrahlungsenergie H für reine UV-Strahlung (UV) sowie mit anschließender Sättigung mit Biodiesel (UV+BD) oder mit Diesel (UV+D) von PE-HD 1 (**a**) und PE-HD 2 (**b**); Sorptionstemperatur T = 60 °C, Prüftemperatur T = -30 °C.

Beim photo-oxidierten und gesättigten PE-HD 2 mit Biodiesel bzw. Diesel sind die Kerbschlagzähigkeiten bereits nach der niedrigsten betrachteten UV-Exposition deutlich reduziert (H = 38 MJ m^{-2}), auf a_{cN}^* = 0,3 für Biodiesel und auf a_{cN}^* = 0,6 für Diesel (siehe **Abbildung 4.5.4 b**). Diese deutliche Abnahme der Werte von PE-HD 2 ist vergleichbar mit dem Verlauf der reinen photo-oxidativen Schädigung (UV). Die Charpy-Kerbschlagzähigkeitswerte (UV+BD bzw. UV+D von PE-HD 2) bleiben auch mit fortschreitender Bestrahlungsenergie H nahezu unverändert, wobei die a_{cN}^*-Werte stets unter 1 liegen. Wie bereits zuvor bei PE-HD 1 beobachtet, werden auch beim photo-oxidierten PE-HD 2 höhere Kerbschlagzähig-

keitswerte nach der Sättigung mit Diesel (UV+D) erreicht, die auf die höhere Löslichkeit von Diesel in PE-HD 2 und damit mehr weichmachende Wirkung im Vergleich zu Biodiesel (UV+BD) beruht.

Bruchflächenanalyse

Exemplarische Bruchflächen und Kraft F-Durchbiegungs s-Diagramme nach der künstlichen UV-Bestrahlung von PE-HD 1 und PE-HD 2 und anschließender Sättigung mit Biodiesel (UV+BD) oder Diesel (UV+D) sind in **Abbildung 4.5.5** und **Abbildung 4.5.6** dargestellt. In den Darstellungen sind erneut die deutlich veränderten Bruchflächenzonen (1 bis 8) sowie die Rissinitiierungsenergie W_i und die Rissfortschrittsenergie W_p hervorgehoben (siehe **Kapitel 3.1.3**).

Die Bruchflächen von PE-HD 1, die zuerst UV-exponiert und anschließend mit Biodiesel gesättigt wurden (UV+BD), zeigen bis zu einer UV-Bestrahlungsenergie H von 74 MJ m^{-2} eine ausgeprägte Duktil- (6) und Kompressionszone (7) (siehe **Abbildung 4.5.5 a** bis **Abbildung 4.5.5 c**). Ein vollständiger Sprödbruch, dessen Bruchfläche lediglich eine Sprödzone (3) enthält, tritt bei der UV-Bestrahlungsenergie H von 217 MJ m^{-2} auf (siehe **Abbildung A.1.16**, **links** im Anhang). Wie zuvor in den F-s-Diagrammen beim UV-bestrahlten PE-HD 1 beobachtet (siehe **Kapitel 4.4.6**), bleibt die Rissinitiierungsenergie W_i auch nach der Biodieselsorption bei niedrigen UV-Dosen nahezu unverändert. Ab H = 74 MJ m^{-2} nimmt jedoch die Rissfortschrittsenergie W_p ab, weshalb ab hier auch dia_{cN}^*e -Werte (Gesamtenergie) deutlich reduziert sind. Bei der UV-Bestrahlungsenergie H von 217 MJ m^{-2} ist auch hier keine Unterscheidung zwischen den Rissenergien mehr möglich und PE-HD 1 versagt spröd. Bei der höchsten UV-Exposition von 500 MJ m^{-2} beträgt die Kerbschlagzähigkeit nur noch a_{cN}^* = 0,3 (siehe **Abbildung 4.5.5 e**, links).

Die Bruchflächen von photo-oxidiertem PE-HD 1 mit nachträglicher Dieselsättigung (UV+D) weisen eine deutlich ausgebildete Duktil- (6) und Kompressionszone (7) sowie Scherlippen (5) auf. Die Sprödzone (3) ist nur minimal vorhanden (siehe **Abbildung 4.5.5**, rechts). Bis zu einer UV-Bestrahlungsenergie von H = 74 MJ m^{-2} reichte die Hammerenergie von 4 J nicht aus, um die gekerbten Probekörper aus PE-HD 1 vollständig zu brechen. Die vollständige Aufnahme der Kraft-Zeit-Diagramme war hier messtechnisch an den mit Diesel (D) gesättigtem PE-HD-Probekörpern nicht möglich, weshalb die F-s-Diagramme hier abgeschnitten sind. Weil die Energie des 4 J Pendelhammers zu gering war und die Proben nicht vollständig gebrochen sind, ist anzunehmen, dass die Kerbschlagzähigkeiten höher sind als die hier bestimmten a_{cN}^*-Werte (siehe **Abbildung 4.5.5 a** bis **Abbildung 4.5.5 c**, rechts).

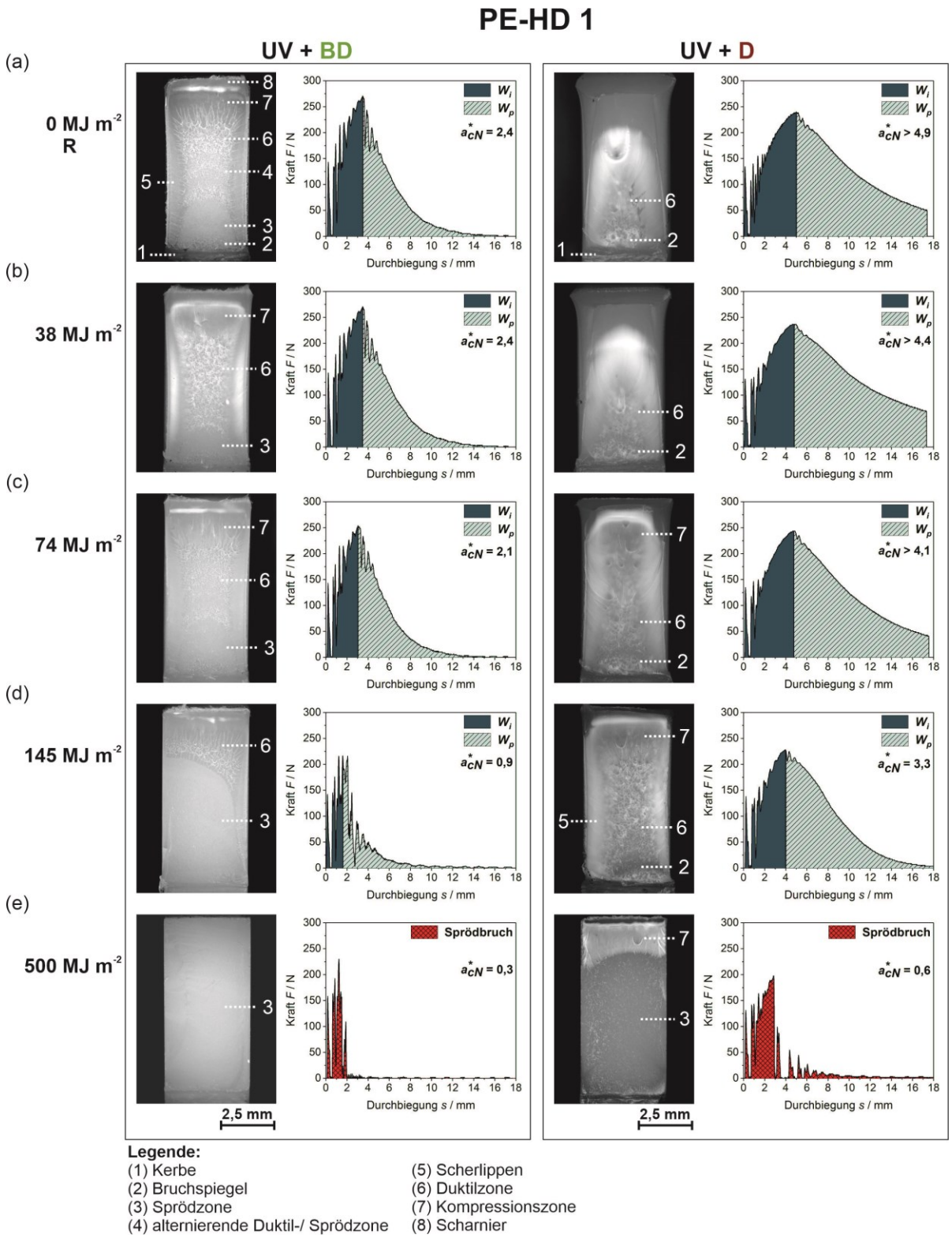


Abbildung 4.5.5: Exemplarische Bruchflächen und Kraft F-Durchbiegung s-Diagramme von PE-HD 1 nach vorheriger UV-Bestrahlung und anschließender Sättigung mit Biodiesel (UV+BD, **links**) oder mit Diesel (UV+D, **rechts**); Sorptionstemperatur T = 60 °C Prüftemperatur T = -30 °C.

Ab einer UV-Expositionsenergie H von 110 MJm^{-2} reduzieren sich die Rissfortschrittsenergien W_p und die a^*_{cN}-Werte nehmen ab. Bei einer UV-Bestrahlungsenergie von 217 MJ m^{-2}

ist eine Unterscheidung zwischen den Bruchenergien, W_i und W_p, in den F-s-Diagrammen noch mehr möglich (siehe **Abbildung A.1.16**, **rechts** im Anhang). Nach der höchsten UV-Bestrahlungsenergie liegt ein reiner Sprödbruch vor (siehe **Abbildung 4.5.5 e**, rechts).

Die zuvor dargestellten Ergebnisse der PE-HD-Kraftstoff-Wechselwirkungen am zuvor UV-vorgeschädigten PE-HD 1 deuten auf eine ausgeprägte weichmachende Wirkung der Kraftstoffe (BD und D) hin, die von den amorphen Bereichen aufgenommen wurden. Durch die Kraftstoffsättigung verschiebt sich der Duktil-Spröd-Übergang zu höheren UV-Bestrahlungsenergien H. Hier ist anzumerken, dass für den Zwischenwert von 330 MJ m^{-2}, bedingt durch die begrenzte Probenanzahl, keine Messung durchgeführt werden konnte. Der Duktil-Spröd-Übergang vom photo-oxidierten PE-HD 1 mit nachträglicher Biodieselsorption (UV+BD) liegt somit zwischen H von 145 MJ m^{-2} und 217 MJ m^{-2} sowie bei anschließender Dieselsorption (UV+D) zwischen 217 MJ m^{-2} und 500 MJ m^{-2}.

Im Gegensatz dazu wird am photo-oxidierten und gesättigten PE-HD 2 mit Biodiesel (UV+BD) erneut ein Sprödbruch bereits nach der niedrigsten betrachteten UV-Bestrahlungsenergie von 38 MJ m^{-2} identifiziert. Alle Bruchflächen und Kraft-Durchbiegungs-Diagramme von PE-HD 2 in **Abbildung 4.5.6**, links nach Sättigung mit Biodiesel (UV+BD) zeigen ein charakteristisch sprödes Materialversagen. Auf der Bruchfläche dominiert die Sprödzone (3). Auch ist bereits nach der niedrigsten UV-Exposition (H = 38 MJ m^{-2}) keine Unterscheidung der Bruchenergien (W_i und W_p) mehr möglich.

Am photo-oxidierten und nachträglich mit Diesel gesättigten PE-HD 2 ist ebenfalls nach der niedrigsten UV-Bestrahlungsenergie (H = 38 MJ m^{-2}) keine Differenzierung der Energieanteile W_i und W_p mehr möglich (siehe **Abbildung 4.5.6**, rechts). Die höhere Löslichkeit von Diesel im photo-oxidierten PE-HD 2 (UV+D) führt zwar zu höheren a_{cN}^*-Werten, trotzdem liegt aufgrund der starken UV-Schädigung ein sprödes Materialversagen vor. Auffällig ist, dass die Bruchflächen hell-weiße Bereiche in der Probenmitte der Charpy-Bruchfläche aufweisen, die eher einer Duktilzone (6) zugeordnet werden könnten. Die Randbereiche sind eher glatt und charakteristisch für die Sprödzone (3). Diese eher spröden Randbereiche deuten auf eine intensive photo-oxidativ-induzierte Versprödung von PE-HD 2 hin. Infolge der diffusionsbegrenzten Oxidation (DLO) sind diese oberflächennahen Randbereiche stärker geschädigt als die Prüfkörpermitte. Der von den amorphen Bereichen aufgenommene Diesel führte, vorzugsweise im Inneren der PE-HD 2-Probe, zur Ausbildung der Duktilzone (6) und damit zur Erhöhung der a_{cN}^*-Werte.

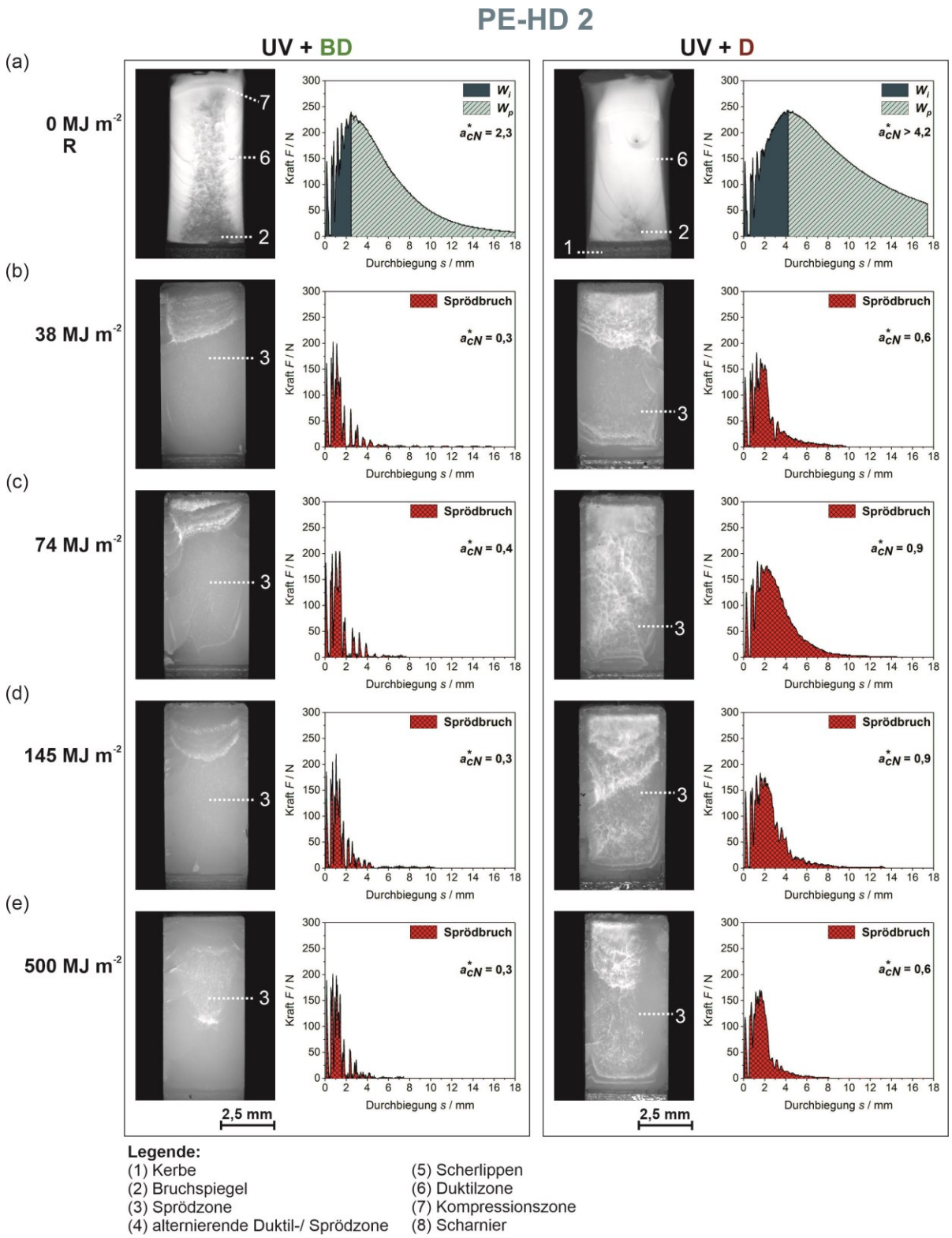


Abbildung 4.5.6: Exemplarische Bruchflächen und Kraft F-Durchbiegung s-Diagramme von PE-HD 2 nach vorheriger UV-Bestrahlung und anschließender Sättigung mit Biodiesel (UV+BD, **links**) oder mit Diesel (UV+D, **rechts**); Sorptionstemperatur T = 60 °C, Prüftemperatur T = -30 °C.

Anhand der Auswertung des instrumentierten Kerbschlagbiegeversuchs und der Bruchflächen ist erkennbar, dass der Duktil-Spröd-Übergang von zuvor UV-bestrahlten und anschließend mit Biodiesel oder Diesel gesättigtem PE-HD 2 (UV+BD und UV+D) bereits vor einer UV-

Exposition von H = 38 MJ m^{-2} auftrat (siehe **Abbildung 4.5.6**). Wie zuvor auch auf den Bruchflächen nach reiner UV-Exposition an PE-HD 2 beobachtet (siehe **Abbildung 4.4.11 b** in **Kapitel 4.4.6**), war auch hier das Risswachstum (Risslinien) trotz Sättigung mit den weichmachenden Kraftstoffen Biodiesel bzw. Diesel an den photo-oxidierten Prüfkörpern anormal. Der Riss wurde am Auftreffpunkt des Pendelhammers initiiert und ging nicht, wie beabsichtigt, von der Kerbe aus. Dies lässt die Interpretation zu, dass das Risswachstum von PE-HD 2 durch die UV-induzierte Versprödung der äußeren Randbereiche bestimmt wird. Auch die anschließende Kraftstoffsorption vorzugsweise im Inneren konnte, aufgrund der starken UV-Schädigung an den Außenbereichen, das spröde Materialversagen nicht verhindern. Diese, insbesondere bei PE-HD 2 deutlich ausgeprägten, photo-oxidativ geschädigten Randbereiche (Kettenbruch, partieller Vernetzung und intensiver Chemi-Kristallisation, siehe **Kapitel 4.4**) unterbanden gleichzeitig die Kraftstoff-induzierte Volumenzunahme (Quellung) des Prüfkörpers. Die niedrige Stabilität gegenüber oxidativem Angriff von PE-HD 2 (OIT-Wert) äußerte sich erneut in den deutlich reduzierten Sorptionskennwerten, c_∞ und D und im spröden Materialversagen im Kerbschlagbiegeversuch (Charpy).

4.5.3 Teilzusammenfassung V

Die Ergebnisse der vollständigen Immersion an zuvor UV-bestrahltem PE-HD mit Biodiesel oder Diesel wiesen erneut auf die voneinander abweichende Stabilisierung von PE-HD 1 und PE-HD 2 und die dadurch entstehenden Unterschiede im Sorptionsverhalten sowie den mechanischen Eigenschaften im Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) hin.

(i) An beiden zuvor photo-oxidierten PE-HD-Materialien wurden an den Sorptionsscheiben niedrigere Gleichgewichtskonzentrationen und Diffusionskoeffizienten von Biodiesel und Diesel festgestellt als an den unbestrahlten Referenzen. Dies konnte auf die, durch die künstliche UV-Bestrahlung, modifizierten amorphen Bereiche zurückgeführt werden (siehe **Abbildung 4.5.7**). Der oberflächennahe Einbau von Sauerstoff erhöhte die Polarität der aliphatischen Kohlenwasserstoffkette und könnte als Kraftstoffsorptionsbarriere gewirkt haben, was zusätzlich die reduzierten Diffusionsgeschwindigkeit erklärte.

Bei PE-HD 1 führte die UV-Exposition hauptsächlich zu Kettenspaltung. Mit fortschreitender Bestrahlungsenergie reduzierten sich die Dieselgleichgewichtskonzentrationen und die Diffusionskoeffizienten (BD und D) progressiv; die Sättigungskonzentration von Biodiesel war jedoch nahezu unverändert. Die deutlich reduzierten Gleichgewichtskonzentrationen und Diffusionskoeffizienten für Biodiesel und Diesel in photo-oxidierten PE-HD 2 waren auf den durch die UV-Bestrahlung induzierten Kettenbruch, die partielle Vernetzung und die Chemi-Kristallisation zurückzuführen. Beide Kennwerte, c_∞ und D, für BD und D waren bereits nach der niedrigsten UV-Bestrahlungsenergie signifikant reduziert und blieben bei weiterer

Exposition auf ihrem niedrigen Niveau. Diese abrupte Reduktion der Sorptionskennwerte bestätigte erneut die niedrige Stabilität gegenüber oxidativem Angriff an PE-HD 2.

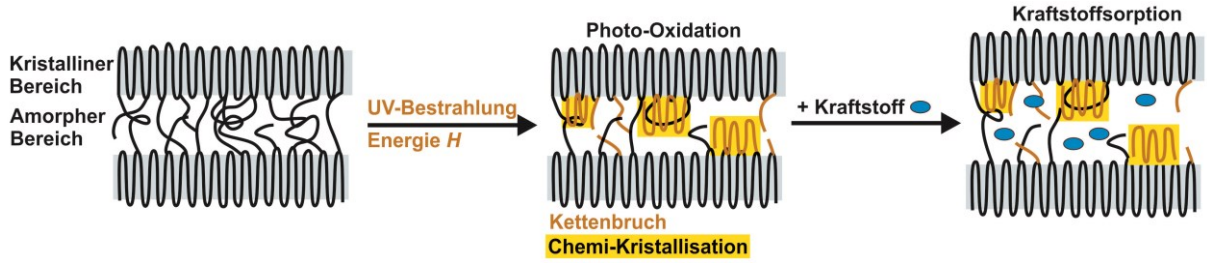


Abbildung 4.5.7: Schematische Darstellung der Photo-Oxidation durch die künstliche UV-Bestrahlung und der anschließenden Kraftstoffsorption bei PE-HD.

(ii) Die Kraftstoffsättigungskonzentrationen (für BD und D) waren an den zuvor UV-vorgeschädigten Charpy-Probekörpern (C) von beiden PE-HD-Materialien vermindert, jedoch geringer im Vergleich zu den photo-oxidierten Sorptionsscheiben (S). Ein Grund dafür war die unterschiedliche Geometrie. Die Sorptionsscheiben (S) hatten ein deutlich größeres Verhältnis von photo-oxidierter Oberfläche zu Volumen als die Charpy-Probekörper (C). Da die photo-oxidative Schädigung, aufgrund von DLO, vorzugsweise nahe der Probenoberfläche auftrat, hatte diese bei den dünnen Sorptionsscheiben einen größeren Effekt auf die Gesamtprobe ausgeübt als bei den dickeren Charpy-Probekörpern.

Die weichmachende Wirkung durch Sättigung des zuvor UV-bestrahlten PE-HD mit Biodiesel bzw. Diesel führte zu höheren normierten Charpy-Kerbschlagzähigkeitswerten gegenüber reiner UV-Exposition. Die höhere Beständigkeit von PE-HD 1 gegenüber photo-oxidativer Schädigung äußerte sich auch in einer beobachtbaren Verschiebung des Duktil-Spröd-Übergangs zu höheren Bestrahlungsenergien. Die höhere Löslichkeit von Diesel im photo-oxidierten PE-HD 1 führte zu einer ausgeprägteren Weichmachung gegenüber Biodiesel. Neben dem Anstieg der a_{cN}^{*}-Werte wurden duktile Bereiche auf den Bruchflächen identifiziert. Dabei war es bei der nachträglichen Sorption mit Biodiesel bei H = 217 MJ m^{-2} und mit Diesel bei 500 MJ m^{-2} nicht mehr möglich zwischen den Bruchenergien, Rissinitiierung und Rissfortschritt, zu unterscheiden. Das Material brach spröd. Dies wurde im **Kapitel 4.4.6** als ein Kriterium für sprödes Versagen identifiziert.

Trotz des aufgenommenen Kraftstoffs (BD und D) am zuvor UV-bestrahlten PE-HD 2 war das Material bereits nach der niedrigsten Exposition von H = 38 MJ m^{-2} so geschädigt, dass es spröd brach. Die erhaltenen a_{cN}^{*}-Werte waren zwar nach der Kraftstoffaufnahme höher als bei reiner UV-Bestrahlung, aber die Kriterien für einen duktilen Bruch waren nach Auswertung der Bruchflächen und der Kraft-Durchbiegungs-Diagramme nicht erfüllt. Das photo-oxidierte und anschließend mit Biodiesel bzw. Diesel gesättigte PE-HD 2 brach im Kerbschlagbiegeversuch stets spröd.

Am photo-oxidierten und mit Diesel gesättigten PE-HD 2 wiesen die Bruchflächen auf den Außenbereichen des Prüfkörpers glatte, spröde Zonen auf und an den Innenbereichen duktile Zonen. An den Bruchflächen war deutlich die oberflächennahe UV-induzierte Versprödung erkennbar. Im Inneren der Probe lagen eher duktile Bereiche vor, die auf ungeschädigtes Material hindeuteten, das den Kraftstoff aufnahm. Die charakteristische Umkehrung der Risslinien auf der Bruchfläche von PE-HD 2 trat, anders als erwartet, auch nach photo-oxidativer Vorschädigung und nachträglicher Sättigung mit beiden Kraftstoffen auf (BD und D).
Die UV-induzierte Versprödung an den Außenflächen der Charpy-Probekörper bestimmte das Versagen mechanische. Die weichmachende Wirkung der Kraftstoffe in den photo-oxidierten Prüfkörpern konnte die oberflächennahe UV-induzierte Versprödung nur bis zu einem bestimmten Schädigungsgrad aufheben bzw. kompensieren. Nur durch die kombinierte Auswertung der Bruchflächen und der Kraft-Durchbiegungs-Diagramme konnte, durch die scheinbare Erhöhung der Kerbschlagzähigkeitswerte durch die Sättigung mit den Kraftstoffen an den UV-bestrahlten Probekörpern, das mechanische Verhalten von PE-HD im Kerbschlagbiegeversuch charakterisiert und der Duktil-Spröd-Übergang bestimmt werden.

4.6 Anhaftung von Bakterien an photo-oxidierten Oberflächen von PE-HD

Das letzte Szenario repräsentiert einen Gefahrgutbehälter aus PE-HD, der über einen langen Zeitraum im Freien steht, d.h. auf dem UV-Strahlung einwirkt (photo-oxidative Vorschädigung), und der von Mikroorganismen besiedelt wird. Ein allgemein bekanntes und auch schwerwiegendes Problem bei der Lagerung von fossilen und biogenen Kraftstoffen sind mikrobielle Kontaminationen in kraftstoffführenden Systemen, wie etwa in Großtanklagern, in Tankbehältern von Flugzeugen oder Kraftwagen (Gaylarde *et al*., 1999, Passman, 2013, Martin-Sanchez *et al*., 2016).

Da der erste Schritt der Biofilm-Bildung die initiale Anhaftung ist, sollte hier untersucht werden, ob die Bakterien photo-oxidativ vorgeschädigte Oberflächen von PE-HD 1 bzw. PE-HD 2 für die initiale Anhaftung bevorzugen. Weisen *Bacillus subtilis* und *Pseudomonas aeruginosa* eine Präferenz für die Oberfläche eines der untersuchten PE-HD-Typen auf? Wie verändert sich das Anhaftungsverhalten auf UV-bestrahlten PE-HD-Oberflächen? Dazu wurden zuerst PE-HD-Proben (Dicke h= 4 mm) in einem UV-Testgerät künstlich UV-bestrahlt. Hierbei handelte es sich um die gekerbten Probekörper aus dem vorherigem **Kapitel 4.5**. Nach unterschiedlichen UV-Bestrahlungsenergien wurde die initialen Besiedelungsversuche mit *B. subtilis* und *P. aeruginosa* (siehe **Kapitel 3.3.6**), die aus einer Dieselkontamination eines Kraftstofftanks isoliert wurden, durchgeführt (Martin-Sanchez *et al*., 2016). Die Unterschiede der Anhaftung der Bakterien an PE-HD sollten zunächst direkt mittels Fluoreszenzmikroskopie untersucht werden, d.h. über Anfärbung der anhaftenden Bakterien an der Probenoberfläche mit einem fluoreszierenden Farbstoff. Aufgrund der Eigenfluoreszenz (intrinsisch) des photo-oxidativ vorgeschädigten PE-HD-Materials konnten die Bakterien nicht eindeutig identifiziert werden. Mittels der alternativen Methode der koloniebildenden Einheiten (engl. Colony Forming Units, Abk. CFU) war es gelungen die Anhaftung der Bakterien zu ermitteln. Dies umfasst das Ablösen der angehafteten Bakterien von der Probenoberfläche, Überführen auf ein Nährmedium und nachfolgendem Auszählen der wachsenden Kolonien.

4.6.1 Fluoreszenzmikroskopie

Die untersuchten Probekörper aus PE-HD 1 und PE-HD 2 erschienen bei sichtbarer Strahlung opak und nicht transparent. Dies beruht auf der Teilkristallinität von PE-HD sowie der verwendeten Probendicke von h = 4 mm (Sperling, 2005a). Die optische Durchlichtmikroskopie, die bei transparenten Materialien (z. B. Glasobjektträger) oder dünnen Polymerfolien angewandt werden kann, war somit keine geeignete Methode, um anhaftende Bakterien an den PE-HD-Oberflächen zu bestimmen. In dem folgenden ersten Ansatz zur Ermittlung des initialen Anhaftungsverhalten an vorgeschädigten photo-oxidierten, d.h. künstlich UV-bestrahlten,

Oberflächen wurden die Bakterien mit dem blau-fluoreszierenden Nukleinsäurefarbstoff DAPI (4‘,6-Diamidino-2-Phenylindol, eine fluoreszierende chemische Verbindung; Fluorophor) angefärbt. DAPI ist ein membran-gängiger Farbstoff und kann, mit wenigen Ausnahmen, in allen einzelligen Mikroorganismen penetrieren. In der Zelle interkalierte DAPI mit der DNA (bzw. RNA), woraufhin der DAPI/ DNA-Komplex anschließend über Fluoreszenzmikroskopie visualisiert werden konnte. Die beispielhaften Aufnahmen in **Abbildung 4.6.1** zeigen die initiale Anhaftung von *B. subtilis* nach einer Besiedelungszeit t_B von 10 min und von *P. aeruginosa* nach einer reduzierten Besiedelungszeit von 5 min an beiden PE-HD-Oberflächen vor und nach UV-Bestrahlung.

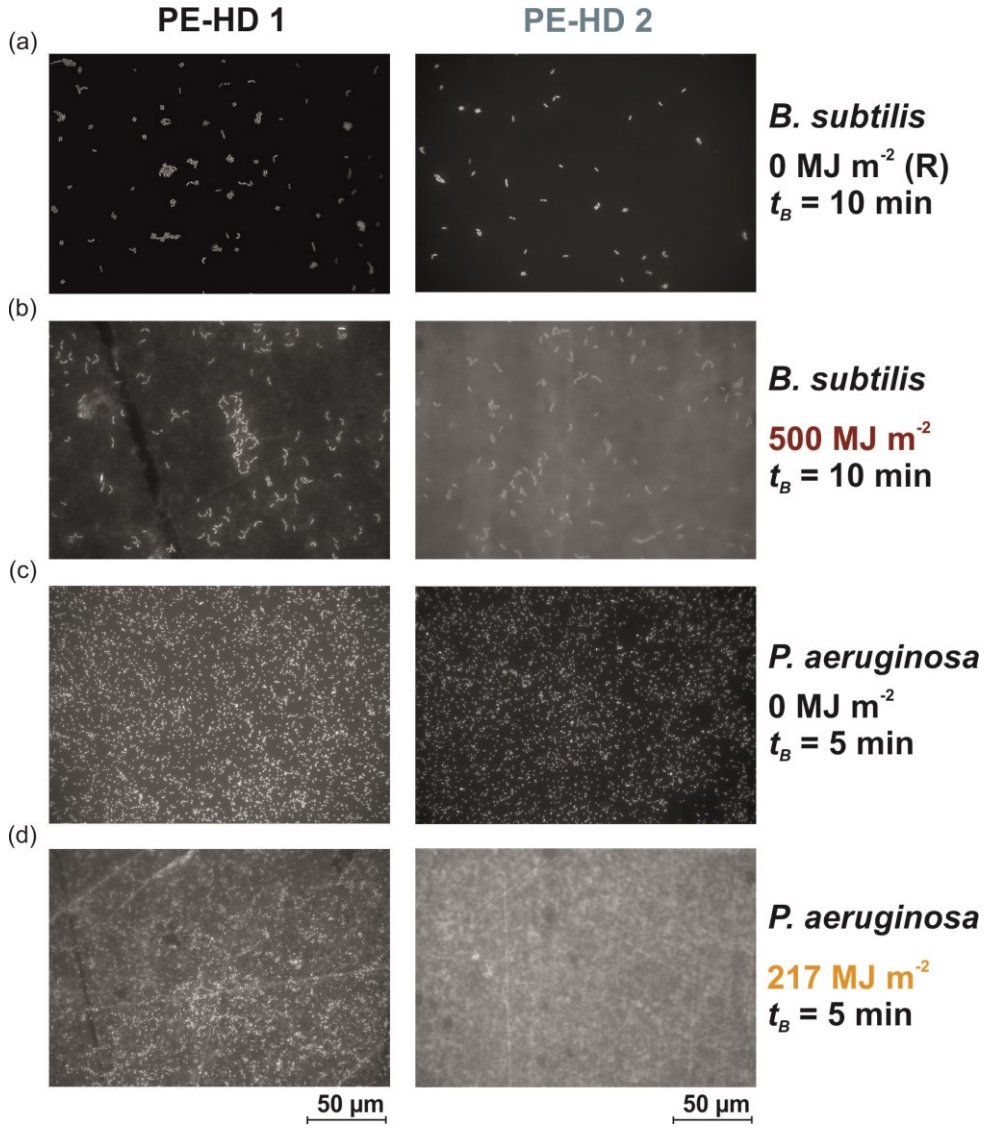


Abbildung 4.6.1: Initiale Anhaftung von *B. subtilis* nach einer Besiedelungszeit t_B von 10 min an nicht UV-bestrahlter Oberfläche (R, 0 MJ m^{-2}) (**a**) und nach einer UV-Bestrahlungsenergie H von 500 MJ m^{-2} (**b**) und initiale Anhaftung von *P. aeruginosa* nach einer Besiedelungszeit t_B von 5 min an nicht UV-bestrahlter Oberfläche (R, 0 MJ m^{-2}) (**c**) und nach einer UV-Bestrahlungsenergie H von 217 MJ m^{-2} (**d**) an PE-HD 1 (**links**) und PE-HD 2 (**rechts**).

Der stäbchenförmige, hell-fluoreszierende *B. subtilis* haftet sowohl an den nicht UV-bestrahlten (0 MJ m^{-2}, R, **Abbildung 4.6.1 a**) als auch an den UV-exponierten Oberflächen (H = 500 MJ m^{-2}, **Abbildung 4.6.1 b**). Kleine Zellansammlungen aus mindestens zwei Bakterien sind homogen auf der Oberfläche verteilt. Auf den UV-bestrahlten Oberflächen sind jedoch auch helle Bereiche heterogener Größe erkennbar, die auf die Eigenfluoreszenz des photo-oxidierten PE-HD zurückzuführen sind. In den nachfolgenden Lumineszenz-Emissions-untersuchungen wird dies weiter untersucht. Die hellen Bereiche, d.h. die Eigenfluoreszenz, sind am photo-oxidierten PE-HD 2 ausgeprägter als am PE-HD 1, weshalb der Kontrast zu den hell-fluoreszierenden Bakterien vermindert ist.

Exemplarische Aufnahmen anhaftender stäbchenförmiger Zellen von *P. aeruginosa* an den PE-HD-Oberflächen (0 MJ m^{-2} und 217 MJ m^{-2}) bei einer reduzierten Besiedelungszeit t_B von 5 min sind in **Abbildung 4.6.1 c** und **Abbildung 4.6.1 d** dargestellt. Deutlich ist die kleinere Zellgröße von *P. aeruginosa* gegenüber *B. subtilis* erkennbar. Die nicht UV-bestrahlte Oberfläche von PE-HD 1 und PE-HD 2 ist homogen mit Zellen von *P. aeruginosa* bedeckt. Bei der reduzierten Besiedelungszeit t_B von 5 min sind jedoch deutlich mehr Zellen von *P. aeruginosa* an den Oberflächen anhaftend als von zu *B. subtilis* (**Abbildung 4.6.1 a**). Dies deutet stark darauf hin, dass unter den getesteten Bedingungen *P. aeruginosa* eine höhere Affinität zum Substrat aufweist.

Die anhaftenden Zellen von *P. aeruginosa* sind an der UV-exponierten PE-HD 1-Oberfläche (H = 217 MJ m^{-2}) in **Abbildung 4.6.1 c** noch erkennbar. Die Visualisierung der Bakterien war bei der photo-oxidierten Oberfläche von PE-HD 2 jedoch nicht mehr möglich (siehe **Abbildung 4.6.1 d**). Das Fluoreszenzbild erscheint hier hell-weiß. Die auf der UV-bestrahlten Oberfläche von PE-HD 2 anhaftenden Zellen von *P. aeruginosa* sind von dieser nicht zu unterscheiden. Die Auswertung der anhaftenden *P. aeruginosa* an den vorgeschädigten, photo-oxidierten PE-HD 2-Oberflächen war daher über die Fluoreszenzmikroskopie nicht möglich.

Lumineszenz Emissionsmikroskopie

Um diesen beobachteten zunehmend reduzierten Kontrast zwischen den Bakterien und der UV-bestrahlten Oberfläche zu untersuchten wurden Lumineszenz-Emissionsspektren an den Oberflächen beider PE-HD-Typen nach UV-Bestrahlungsenergien H von 217 MJ m^{-2} und 500 MJ m^{-2} aufgenommen. Lumineszenz ist der Oberbegriff für Fluoreszenz und Phosphoreszenz, wobei sich beide in ihrem Emissionszeitraum unterscheiden (Liedtke und Popp, 2006). Bei der Fluoreszenz ist das Zeitintervall zwischen der Absorption und der Emission mit weniger als eine Millionstel Sekunde sehr kurz (Liedtke und Popp, 2006). Die Phosphoreszenz ist deutlich verzögert und die Emission kann erst nach Millisekunden oder gar Tagen auftreten (Liedtke und Popp, 2006). Die folgenden Ergebnisse der Lumineszenz-Emissionsuntersuchungen an den

PE-HD-Oberflächen beinhalten sowohl die Fluoreszenz als auch die Phosphoreszenz. Die Untersuchungen wurden bei einer Anregungswellenlänge von Λ = 405 nm durchgeführt. Das Absorptionsmaximum des DAPI-Fluoreszenzfarbstoffs liegt bei einer Anregungswellenlänge von Λ = 358 nm und das Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von λ = 461 nm. Vergleichend sind in **Abbildung 4.6.2** die Lumineszenz-Emissionsspektren an den nicht UV-bestrahlten Referenz-Oberflächen (R, 0 MJ m^{-2}) dargestellt.

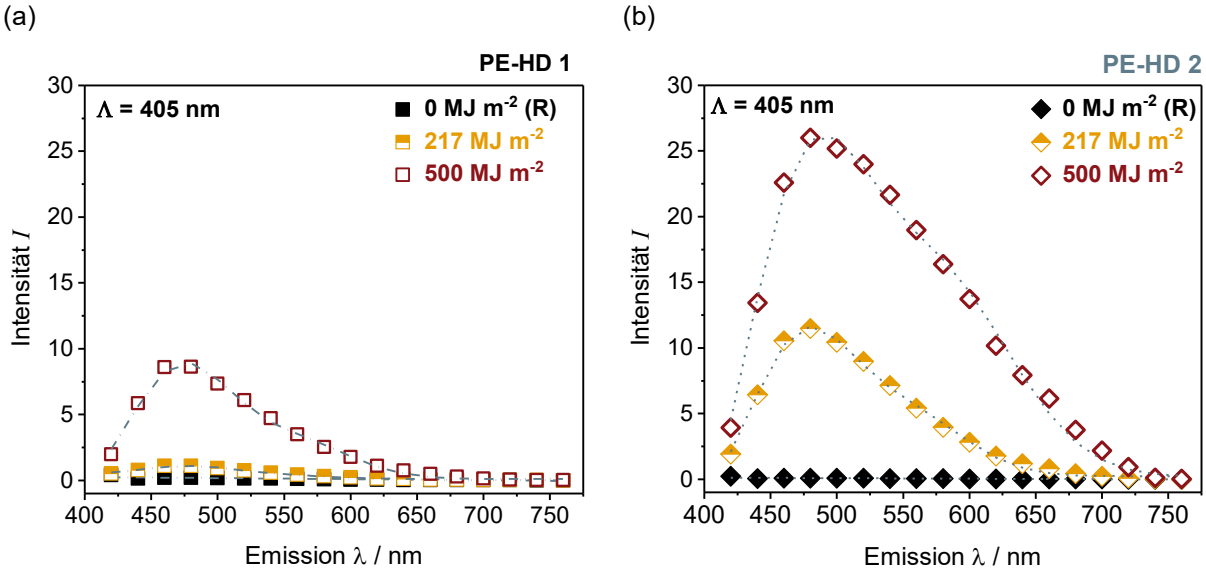


Abbildung 4.6.2: Lumineszenz-Emissionsspektren einer nicht UV-bestrahlten Oberfläche (R, 0 MJ m^{-2}) und nach UV-Bestrahlungsenergien H von 217 MJ m^{-2} und 500 MJ m^{-2} von PE-HD 1 (**a**) und PE-HD 2 (**b**); Anregungswellenlänge Λ = 405 nm.

Die unbestrahlten Oberflächen von PE-HD 1 und PE-HD 2 (R, 0 MJ m^{-2}) weisen eine nur schwache Lumineszenz-Emission mit einer maximalen Intensität von $I_{max} \ll 1$ auf. Da Polyethylen hoher Dichte (hauptsächlich) aus gesättigten Kohlenwasserstoffketten besteht, die nicht lumineszieren (Charlesby und Partridge und 1965, Rabek, 1995), erklärt dies die nur geringe detektierte Intensität von beiden nicht UV-bestrahlten PE-HD-Materialien sowie die gute Visualisierung der fluoreszierenden Bakterien auf den Oberflächen in **Abbildung 4.6.1 a** und **Abbildung 4.6.1 c**.

Demgegenüber zeigen die photo-oxidierten Oberflächen, insbesondere von PE-HD 2, eine deutliche Zunahme der Lumineszenz-Emission über einen weiten Wellenlängenbereich mit einem Intensitätsmaximum I_{max} (**Abbildung 4.6.2**). PE-HD 1 weist nach der UV-Exposition von 217 MJ m^{-2} nur eine geringe Lumineszenz-Emission auf (I_{max} ~ 1). Nach H = 500 MJ m^{-2} ist das Intensitätsmaximum auf I_{max} ~ 9 erhöht. Dieses Maximum liegt bei einer Wellenlänge von 475 nm, wobei der Emissionsbereich der Lumineszenz einen weiten Wellenlängenbereich von 410 nm bis 625 nm abdeckt (siehe **Abbildung 4.6.2 a**).

Für PE-HD 2 beträgt die maximale Intensität der Lumineszenz-Emission an der niedriger UV-bestrahlten Oberfläche (H = 217 MJ m^{-2}) bereits I_{max} ~ 11,5 und bei H = 500 MJ m^{-2} sogar I_{max} ~ 26. Neben der signifikant erhöhten Intensität liegt hier auch die Lumineszenz-Emission insgesamt über einen breiteren Wellenlängenbereich bis 700 nm vor (**Abbildung 4.6.2 b**).
Die auftretenden Intensitätsmaxima I_{max} beider vorgeschädigten, photo-oxidierten PE-HD-Oberflächen lagen im Emissionsbereich des DAPI-Fluoreszenzfarbstoffs (λ = 461 nm). Diese auftretende Eigenfluoreszenz, hier erkennbar an den zuvor UV-bestrahlten Oberflächen von PE-HD 1 und PE-HD 2, wird auch als intrinsische Lumineszenz bezeichnet und beruht etwa auf dem Vorhandensein chromophorer Gruppen von Enonen und/oder Dienonen, d.h. ungesättigter Carbonyl-Gruppen, die bei der Photo-Oxidation entstehen. (Allen *et al*., 1977, Rabek, 1995, Rabek, 1996a). Enone sind Ketone, die neben der C=O-Doppelbindung noch eine C=C-Doppelbindung enthalten. Dienone sind konjugierte Systeme. Die höhere Emissionsintensität an den zuvor UV-bestrahlten PE-HD 2-Oberflächen gegenüber PE-HD 1 ist auf die Ausbildung von mehr oberflächennahen ungesättigten Carbonyl-Gruppen, d.h. mehr Chromophore und damit höhere Eigenfluoreszenz, zurückzuführen (siehe auch **Kapitel 4.4.1**).
Die Intensität dieser Eigenfluoreszenz steigt mit zunehmender UV-Bestrahlungsenergie an den Oberflächen, weshalb die mit DAPI angefärbten Bakterien mit fortschreitender photo-oxidativer Schädigung nicht mehr eindeutig unter dem Fluoreszenzmikroskop visualisiert werden können. Auch die Verwendung eines alternativen Fluoreszenzfarbstoffs, der in einem anderen Wellenlängenbereich fluoresziert, ist keine Option. Die breite auftretende Eigenfluoreszenz der photo-oxidierten PE-HD-Oberflächen liegt auch im Emissionsbereich von anderen Fluoreszenzfarbstoffen, die im grünen (λ von 560 nm bis 490 nm) und roten Wellenlängenbereich (λ von 700 nm bis 630 nm) emittieren.

4.6.2 Koloniebildende Einheiten

Da das initiale Anhaftungsverhalten von *B. subtilis* und *P. aeruginosa* an den photo-oxidierten Oberflächen von PE-HD 1 und PE-HD 2, aufgrund der Eigenfluoreszenz, nur bedingt mit der Fluoreszenzmikroskopie bestimmt werden konnte, wurde ein weiteres Verfahren basierend auf koloniebildenden Einheiten etabliert. Hierfür wurden die initial anhaftenden Bakterien unmittelbar nach der Besiedelungszeit über eine Ultraschallbehandlung von den PE-HD-Oberflächen abgelöst und anschließend in geeigneten Verdünnungsreihen auf TSA-Platten (Trypton-Soja-Agar-Platten, festes Nährmedium zum Kultivieren von Bakterien) ausgestrichen. Eine einzelne Zelle bildete hierbei eine gut sichtbare und zählbare Kolonie aus (siehe **Kapitel 3.3.6**).
Die optische Dichte (Abk. OD) der Zellen wurde zum Ansetzen der Verdünnungsreihen benötigt und wird standardmäßig bei einer Wellenlänge von 600 nm bestimmt (OD_{600}). Die optische Dichte beruht auf dem Prinzip, das Partikel, in dem Fall Zellen, einfallendes Licht

ablenken bzw. streuen. Größere Partikel streuen mehr Licht als kleinere. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass eine optische Dichte von 0,1 bei Mikroorganismen mit unterschiedlicher Zellgröße eine andere Zellzahl bedeutet. Beide hier verwendeten Bakterien unterschieden sich deutlich in ihrer Zellgröße (siehe auch **Abbildung 4.6.1**). Um vergleichbare Ergebnisse der anhaftenden Zellzahlen von *B. subtilis* und *P. aeruginosa* an PE-HD 1 und PE-HD 2 zu erhalten, wurde die Zellzahl beider Bakterien in der Flüssigkultur mit einer OD_{600} von 0,1 über eine Neubauer-Zählkammer bestimmt (siehe **Abbildung A.1.3** im Anhang). Die Zellsuspensionen von *B. subtilis* enthielten durchschnittlich 9,05 $\cdot 10^6$ Zellen ml^{-1} und die von *P. aeruginosa* 1,61 $\cdot$ 10^8 Zellen ml^{-1}. Anhand dieser bestimmten Daten aus den Zellsuspensionen wurde der prozentuale Anteil der anhaftenden Bakterien an den PE-HD-Oberflächen in **Abbildung 4.6.3** bestimmt. Der angegebene p-Wert, auch Signifikanzwert oder Überschreitungswahrscheinlichkeit genannt, ist ein Evidenzmaß für die Feststellung der Signifikanz in Hypothesentests.

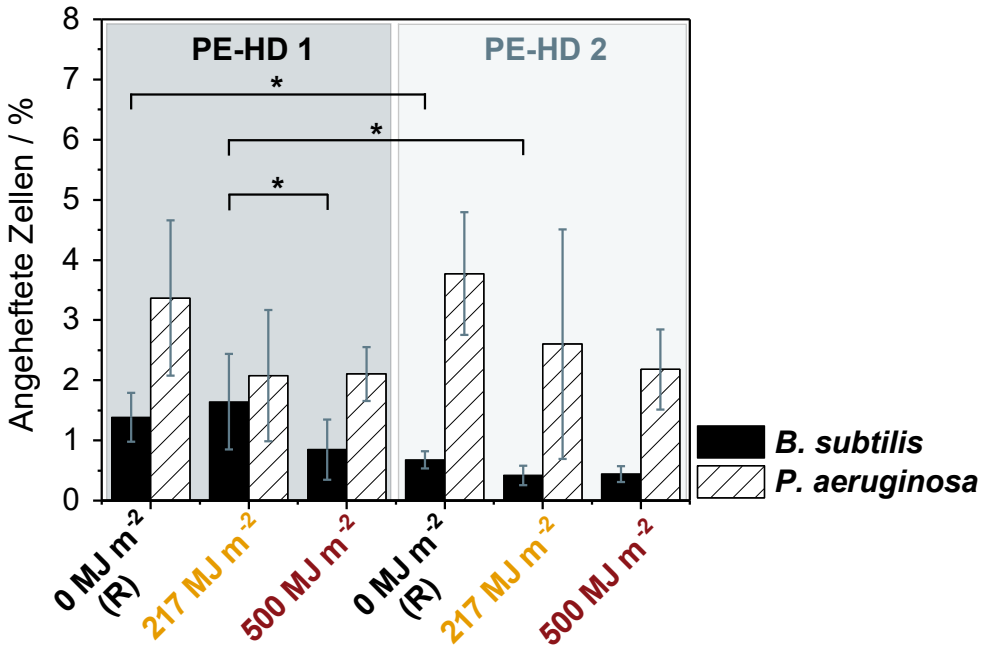


Abbildung 4.6.3: Initial anhaftende Zellen von *B. subtilis* und *P. aeruginosa* in % nach einer Besiedelungszeit t_B von 5 min an nicht UV-bestrahlter Oberfläche (R, 0 MJ m^{-2}) und nach UV-Bestrahlungsenergien H von 217 MJ m^{-2} und 500 MJ m^{-2} von PE-HD 1 und PE-HD 2; Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung von n = 9 (Replikaten), Signifikanzen sind mit einem Stern gekennzeichnet und der p-Wert < 0,005.

B. subtilis zeigt eine deutliche Präferenz an der Oberfläche von PE-HD 1 anzuhaften. Dies trifft sowohl für die unbestrahlte Oberfläche zu (1,39 $\pm$ 0,41 %) als auch für die Oberfläche nach einer UV-Bestrahlungsenergie von H = 217 MJ m^{-2} (1,64 $\pm$ 0,79 %) zu. An der mit 500 MJ m^{-2} vorgeschädigten PE-HD 1-Oberfläche nimmt die Anhaftung von *B. subtilis* jedoch signifikant

ab und beträgt nur noch 0,85 ± 0,50% der Zellen. Bei PE-HD 2 kann ebenfalls eine Reduzierung der Anhaftung von *B. subtilis* beobachtet werden, hier sinkt die prozentuelle Zellzahl mit fortschreitender UV-Bestrahlungsenergie kontinuierlich.

Die signifikante Präferenz von *B. subtilis* an der unbestrahlten PE-HD 1-Oberfläche anzuhaften kann durch die unterschiedliche Stabilisierung zwischen PE-HD 1 und PE-HD 2 erklärt werden. Die deutlich höhere Oxidations-Induktionszeit (OIT) von PE-HD 1 wies darauf hin, dass es, im Gegensatz zum schwächer oxidationsstabilisierten PE-HD 2, weniger anfällig für oxidative Angriffe war. Ein gebräuchlicher und effektiver UV-Stabilisator in Polyethylen hoher Dichte ist HALS (engl. hindered amine light stabilizer), der die Bildung von freien Radikalen unterbinden soll (Gijsman, 2017). Infolge der geringen Stabilisierung von PE-HD 2 könnte diese Oberfläche schon bei der Probenherstellung thermo-oxidativ leicht geschädigt worden sein, wie etwa beim Aufschmelzen der Granulate bei 180 °C in der Plattenpresse oder auch bei der anschließenden Wärmebehandlung bei 100 °C (Tempern, siehe **Kapitel 3.2.2**). Typische Degradationsprodukte der Thermo-Oxidation sind Carbonyl- und Hydroxyl-Gruppen. Diese könnten bereits in geringen Mengen auf der Oberfläche von PE-HD 2 gebildet sein, jedoch wegen ihrer niedrigen Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze der FT-IR/ ATR-Spektroskopie liegen. Diese möglichen thermo-oxidativen Degradationsprodukte, vorzugsweise an der PE-HD 2-Oberfläche, könnten die initiale Anhaftung des größeren *B. subtilis* (Größe von 1 x 2 µm bis 3 µm) stärker beeinflussen als *P. aeruginosa* (0,5 x 0,7 µm bis 1,2 µm; Daten hier nicht dargestellt). Denkbar wäre auch, dass die Stabilisatoren an sich einen anziehenden Effekt auf *B. subtilis* ausüben. Beide Gründe könnten die geringe Anzahl der initial anhaftenden Zellen von *B. subtilis* auf der nicht UV-bestrahlten Oberfläche von PE-HD 2 (0 MJ m^{-2}, R) erklären.

Im Hinblick auf die Ergebnisse von *P. aeruginosa* zeigt sich stets eine deutlich höhere prozentuale Zellanhaftung an den Oberflächen von PE-HD 1 und PE-HD 2 im Vergleich zu *B. subtilis*. Dies scheint auch unabhängig von dem photo-oxidativen Schädigungsgrad zu sein. Die höchste initiale Anhaftung von *P. aeruginosa* mit 3,77 ± 1,02 % liegt auf der unbestrahlten Oberfläche von PE-HD 2 vor. Damit heftet *P. aeruginosa* 5,5-fach besser an der PE-HD 2-Oberfläche an als *B. subtilis* mit 0,68 ± 0,14%.

Auch bei den fluoreszenzmikroskopischen Aufnahmen konnte bei *P. aeruginosa*, im Vergleich zu *B. subtilis*, eine höhere Zellzahl auf den Oberflächen von PE-HD 1 und PE-HD 2 beobachtet werden und das obwohl die Besiedelungszeit für *B. subtilis* doppelt so hoch war. Dies lässt vermuten, dass *P. aeruginosa* eine bessere Anhaftungsfähigkeit als *B. subtilis* besitzt. Eine weitere mögliche Erklärung könnte sein, dass die PE-HD-Oberfläche an sich ein attraktives Substrat für *P. aeruginosa* ist.

Bei einer ähnlichen Studie von Harimawan *et al.*, wurde die Anhaftungsfähigkeit von *P. aeruginosa* und *B. subtilis* in einem TGY-Medium (engl. Tryptone Glucose Yeast, dt.

Trypton-Glukose-Hefe; flüssiges Nährmedium) an Stahl untersucht (Harimawan *et al*., 2011). Beide Medien, sowohl TGY-Medium als auch das in dieser Arbeit angewandte TSB-Medium (engl. Tryptic Soy Broth, dt. tryptische Soja-Brühe; flüssiges Nährmedium), sind reichhaltige Medien mit ausreichend Glukose, die eine wichtige Kohlenstoff- und Energiequelle für Bakterien darstellt. Da beide Medien, TGY und TSB, in ihrer mittleren Zusammensetzung vergleichbar sind, können die bestimmten Zelloberflächenladungen aus der Studie von (Harimawan *et al*., 2011) auf diese Arbeit übertragen werden. Die Zelloberflächenladung (ξ-Potential) war bei *B. subtilis* (-18,1 $\pm$ 0,7 mV) etwas negativer als die von *P. aeruginosa* (-12,4 $\pm$ 0,8 mV), jedoch hatte der Stahl das deutlich negativste ξ-Potential mit -337 $\pm$ 4 mV (Harimawan *et al*., 2011). In ihrer Studie beobachteten sie, dass *P. aeruginosa* eine bessere initiale Anhaftung an Stahl als *B. subtilis* aufwies, was möglicherweise mit der geringeren Zelloberflächenladung von *P. aeruginosa* erklärt werden kann (Harimawan *et al*., 2011). Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass die nur geringe Differenz der Bakterienzelloberflächenladung (-5,7 mV) auf einer Oberfläche mit einem deutlich niederen ξ-Potential (-337 mV) einen so großen Effekt ausübt (Harimawan *et al*., 2011). Eher wahrscheinlich ist, dass *P. aeruginosa* im Allgemeinen eine bessere Anhaftungsfähigkeit besitzt als *B. subtilis*. Die möglichen Gründe hierfür sind vielfältig und könnten beispielsweise durch Unterschiede der Zelloberflächenanhänge, wie Pili und Flagellen oder andere Adhäsionsmoleküle erklärt werden, die bei beiden Bakterien verschieden sind. Das wahrscheinlich bessere initiale Anhaftungsverhalten von *P. aeruginosa* ist auch an den stets höheren anhaftenden prozentualen Zellen erkennbar, unabhängig vom photo-oxidativen Schädigungsgrad der Oberflächen von PE-HD 1 und PE-HD 2 (siehe **Abbildung 4.6.3**).

Die dargestellten Ergebnisse der prozentual anhaftenden Bakterien in **Abbildung 4.6.3** zeigen neben den stets höheren Werten von *P. aeruginosa* auch die tendenzielle Abnahme der *P. aeruginosa*-Zellen mit fortschreitender UV-Bestrahlungsenergie an beiden PE-HD-Oberflächen. Im Falle von PE-HD 1 reduziert sich die Anzahl der anhaftenden Zellen bei der höchsten UV-Bestrahlungsenergie *H* von 500 MJ m^{-2} um den Faktor 1,5 (3,37 $\pm$ 1,3 % bei 0 MJ m^{-2} auf 2,1 $\pm$ 0,5 % bei 500 MJ m^{-2}). An der Oberfläche von PE-HD 2 nehmen die anhaftenden *P. aeruginosa*-Zellen um den Faktor 1,7 ab (3.77 $\pm$ 1,02 % bei 0 MJ m^{-2} auf 2,18 $\pm$ 0,7 % bei 500 MJ m^{-2}).

Ein vergleichbarer Trend ist auch bei *B. subtilis* zu beobachten, jedoch ist dieser nicht so ausgeprägt wie bei *P. aeruginosa* (siehe **Abbildung 4.6.3**). Diese mögliche abnehmende Tendenz zur initialen Anhaftung beider Bakterien mit fortschreitender UV-Exposition an PE-HD 1 und PE-HD 2, könnte auf die photo-oxidativ erzeugten Hydroxyl- (OH), Hydroperoxid- (OOH) und Carbonyl-Gruppen (CO) an den Oberflächen zurückzuführen sein (siehe auch **Abbildung 4.4.1** und **Abbildung 4.4.4** in **Kapitel 4.4**). Einige Studien zeigten bereits eine reduzierte Bindung von Proteinen und Zellen an modifizierten Substratoberflächen, die einen höheren exponierten OH-Gruppen-Anteil besaßen (Weinhart *et al*., 2011, Guo *et al*., 2015).

Dieses reduzierte Anhaftungsverhalten wurde sowohl bei grampositiven als auch bei gramnegativen Bakterien beobachtet, einschließlich *B. subtilis* und *P. aeruginosa*. Diese eher abnehmende initiale Anhaftung von *B. subtilis* und *P. aeruginosa* mit fortschreitendem Einbau von OH-Gruppen kann in dieser Arbeit bestätigt werden, hier durch die gezielte künstliche UV-Bestrahlung der Oberflächen von PE-HD 1 und PE-HD 2 sowie dem aufgezeigten ansteigenden Hydroxyl/ Hydroperoxid Index *HI*.

4.6.3 Teilzusammenfassung VI

Die Ergebnisse der initialen Anhaftung der Bakterien, *B. subtilis* und *P. aeruginosa*, die aus einer realen Dieselkontamination isoliert wurden, wiesen eine unterschiedliche Neigung ihrer initialen Anhaftung an den zuvor künstlich UV-bestrahlten Oberflächen von PE-HD 1 und PE-HD 2 auf.

(i) Die fluoreszenzmikroskopischen Aufnahmen zeigten eine homogene Anhaftung von *B. subtilis* und *P. aeruginosa* an den unbestrahlten Oberflächen beider PE-HD-Typen. Schon nach der Hälfte der Besiedelungszeit waren bedeutend mehr Zellen von *P. aeruginosa* an den Oberflächen anhaftend als es für *B. subtilis* der Fall war. Die Visualisierung der angehafteten Bakterien über die Fluoreszenzmikroskopie war mit fortschreitender photo-oxidativer Schädigung und der dadurch zunehmenden intrinsischen Lumineszenz der Oberflächen nur noch eingeschränkt möglich. Die Zellen von *B. subtilis* waren nach der höchsten Bestrahlungsenergie H von 500 MJ m^{-2} an den beiden PE-HD-Oberflächen noch identifizierbar. Die wesentlich kleinen Zellen von *P. aeruginosa* waren jedoch bereits nach H = 217 MJ m^{-2} auf der Oberfläche von PE-HD 2 nicht mehr erkennbar. An beiden UV-bestrahlten PE-HD-Oberflächen wurde eine deutlich ausgebildete intrinsische Lumineszenz festgestellt, die auf die oberflächennahen, photo-oxidativ gebildeten ungesättigten Carbonyl-Gruppen zurückgeführt wurden. Mit fortschreitender UV-Exposition der PE-HD-Proben nahm die Intensität und die Breite der intrinsische Lumineszenz-Emission zu. Das Intensitätsmaximum der Lumineszenz-Emission lag im Wellenlängenbereich λ_{em} zwischen 450 nm und 500 nm und somit in der Emissionswellenlänge des Fluoreszenzfarbstoffs (DAPI) mit 461 nm. Dadurch erklärte sich der reduzierte Kontrast zwischen den mit DAPI eingefärbten Bakterien und den photo-oxidierten Oberflächen. An den UV-bestrahlten PE-HD 2-Oberflächen war die Intensität der intrinsischen Lumineszenz wesentlich höher als an PE-HD 1. Dies wurde erneut auf die geringe Stabilität von PE-HD 2 gegenüber Oxidation zurückgeführt.

(ii) Die alternative Auswertemethode basierend auf den koloniebildenden Einheiten zeigte nur bei *B. subtilis* Signifikanzen auf. *B. subtilis* wies eine deutliche Präferenz an den nicht UV-bestrahlten Oberflächen von PE-HD 1 anzuhaften anstatt an PE-HD 2. Eine Ursache dafür könnten die eingebrachten Hydroxyl-Gruppen von PE-HD 2 sein, etwa aufgrund der niedrigeren Stabilisierung bei der Probenherstellung (Thermo-Oxidation). Eine weitere nach-

weisbare Neigung der initialen Zellanhaftung von *B. subtilis* lag nach einer UV-Bestrahlungsenergie H von 217 MJ m^{-2} an der Oberfläche von PE-HD 1 vor. *B. subtilis* wies eine signifikante Präferenz auf an der UV-vorgeschädigten PE-HD 1-Oberfläche nach 217 MJ m^{-2} statt nach 500 MJ m^{-2} anzuhaften.

Im Falle für *P. aeruginosa* wurden, im Vergleich zu *B. subtilis*, stets höhere prozentuale Zellanhaftung an den Oberflächen von PE-HD beobachtet. Eine mögliche Erklärung wäre, dass *P. aeruginosa* im Allgemeinen eine bessere Anhaftungsfähigkeit besitzt. Dies könnte bei *P. aeruginosa* an speziesbedingte unterschiedliche Zelloberflächenanhänge liegen, wie Pili und Flagellen oder andere Adhäsionsmoleküle. Die höhere Zellanhaftung von *P. aeruginosa* wurde auch in den fluoreszenzmikroskopischen Aufnahmen an den unbestrahlten Oberflächen von PE-HD 1 und PE-HD 2 beobachtet.

Die prozentuale Zellanhaftung von *B. subtilis* und *P. aeruginosa* sank jedoch tendenziell mit fortschreitender UV-Bestrahlungsenergie. Ein möglicher Grund hierfür könnte die photo-oxidative Schädigung der PE-HD-Oberflächen sein. Diese Oxidationsprodukte, beispielsweise Hydroxyl- und Carbonyl-Gruppen, könnten die initiale Anhaftung des größeren *B. subtilis* mehr beeinflussen als den kleinen *P. aeruginosa*. Auch könnten die Stabilisatoren selbst einen anziehenden Effekt auf das initiale Anhaftungsverhalten von *B. subtilis* ausüben.

5 Zusammenfassung

Vor dem Hintergrund des vermehrten Einsatzes biogener Kraftstoffe, wie Biodiesel, wurden anhand potenzieller Lebensdauerszenarien die Einflüsse dieses Füllgutes – im Vergleich zu konventionellem Dieselkraftstoff – auf Behältermaterialien aus Polyethylen hoher Dichte (PE-HD) in sechs experimentellen Versuchsreihen detailliert untersucht. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf das Phänomen der Biodiesel-induzierten Co-Oxidation sowie die Besiedelung durch Mikroorganismen gelegt.

Dafür wurden zwei PE-HD-Materialien ausgewählt, die für die Anwendung für Gefahrgutbehälter zugelassen sind, sich jedoch in ihren Eigenschaften signifikant unterscheiden. Die Versuchsreihen umfassten:

(i) Die vollständige Immersion in Biodiesel bzw. Diesel – hier wurden die Kraftstoffaufnahme durch Diffusion sowie die unmittelbar beobachtbaren Materialveränderungen des PE-HD infolge Weichmachung untersucht;

(ii) Die partielle Immersion in Biodiesel bzw. Diesel – bei Lagerungsdauern bis über zwei Jahre und gleichzeitigem Luftzutritt an der Grenzfläche zum flüssigen Kraftstoff wurde die oxidative Schädigung des PE-HD betrachtet, insbesondere die beschleunigte Co-Oxidation durch Biodiesel;

(iii) Zyklen von Sorption/ Desorption von Biodiesel bzw. Diesel – hier wurde wiederum die Co-Oxidation von PE-HD durch Biodiesel adressiert, wobei die gleichzeitige Einwirkung von Kraftstoff und Luft durch Vorsättigung und Lagerung unter Luftatmosphäre in aufeinanderfolgenden Zyklen realisiert wurden;

(iv) Photo-Oxidation von PE-HD durch definierte künstliche UV-Bestrahlung – Änderungen des Materialverhaltens wurden erfasst, insbesondere die Kerbschlagzähigkeit;

(v) Die vollständige Immersion durch Photo-Oxidation vorgeschädigter PE-HD-Proben in Biodiesel bzw. Diesel – hier wurden vor allem die Veränderungen im Sorptionsverhalten gegenüber Biodiesel bzw. Diesel sowie die entsprechende Weichmachung untersucht, wie sie sich in der Kerbschlagzähigkeit zeigt;

(vi) Vergleichende Untersuchung der Anhaftung von Bakterien an nicht UV-bestrahlten und photo-oxidierten PE-HD-Oberflächen – die Anhaftung als erster Schritt einer mikrobiellen Besiedelung wurde anhand zweier Bakterienstämme aus einer realen Dieselkontamination detailliert untersucht.

Im ersten Teil der Arbeit (**Kapitel 4.1**) wurde zunächst die Kraftstoffaufnahme von Biodiesel (BD) und Diesel (D) hinsichtlich Sättigungskonzentration und Sorptionskinetik beider PE-HD-Materialien quantitativ erfasst. Zur Beschleunigung der Versuche wurden hier, wie auch in allen nachfolgenden Versuchsreihen, Sorption und Desorption bei einer leicht erhöhten Temperatur von 60 °C durchgeführt. Durch die Wahl einer geeigneten Probekörpergeometrie

konnten auch Diffusionskoeffizienten auf Grundlage der „plane sheet“-Randbedingungen bestimmt werden. Der unpolare Dieselkraftstoff erreicht hierbei im Vergleich zum polareren Biodiesel (Rapsmethylester RME) etwa doppelt so hohe Gleichgewichtskonzentrationen und zeigt bei den nachfolgenden Untersuchungen der Weichmachung und Quellung auch entsprechend stärkere Wirkung. Diese konnte anhand von dynamisch-mechanischen Messungen der charakteristischen Relaxationsprozesse im PE-HD sowie anhand von Zugversuchen nachgewiesen und quantifiziert werden.

Bei den Zugversuchen zeigte sich ein interessantes Phänomen. Die Transparenz der plastisch deformierten Bereiche an den mit Kraftstoff gesättigten Proben – unabhängig ob dieser Zustand vor oder nach dem Zugversuch erreicht wurde. Die nicht mit Kraftstoff gesättigten Referenz-Proben zeigten demgegenüber im verstreckten Zustand die erwartete intensive Weißfärbung. Die Transparenz konnte, u. a. durch Einbeziehung von Röntgenrefraktion und Röntgen-Weitwinkelbeugung (siehe Erdmann *et al.*, 2019), auf die Abwesenheit innerer Grenzflächen zu Luft bzw. „Luft-gefüllter“ Hohlräume (Kavitäten) zurückgeführt werden. Neben Zugversuchen wurde die Kraftstoff-induzierte Weichmachung auch im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) identifiziert und anhand der veränderten Rissinitiierungs- und Rissfortschrittsenergien sowie anhand der analysierten Bruchflächen charakterisiert.

Die im zweiten Teil (**Kapitel 4.2**) erstmals unter praxisnahen Randbedingungen nachgewiesene, durch Anwesenheit von Biodiesel induzierte Co-Oxidation von PE-HD wurde von Richaud ***et al.*** (Richaud *et al.*, 2013, Richaud *et al.*, 2015) postuliert und auf der Grundlage lokaler Chemilumineszenzmessungen gezeigt. In der entsprechenden Versuchsreihe dieser Arbeit wurden Zugprüfkörper über längere Zeit bei leicht erhöhter Temperatur von 60 °C so gelagert, dass diese nur bis zur halben Länge vom Kraftstoff bedeckt waren. Die obere Hälfte war somit nicht von Flüssigkeit bedeckt und an der entsprechenden Grenzfläche trafen PE-HD-Probe, Kraftstoff (im PE-HD sorbiert und als flüssige Phase) und Luftsauerstoff zusammen. Da Biodiesel als Fettsäuremethylester aufgrund ungesättigter Alkylreste der Fettsäuren im Gegensatz zu konventionellem Diesel bereits bei Raumtemperatur eine starke Neigung zur Oxidation zeigt, wird durch die entsprechende oxidative Kettenreaktion der oxidative Abbau des Polyethylens deutlich beschleunigt.

Daher zeigten sich bei dem weniger oxidationsstabilisierten PE-HD 2 genau an dieser Grenzfläche nach etwa 150 Tagen sowohl im Zugversuch als auch in FT-IR/ ATR-Spektren erste Anzeichen eines oxidativen Abbaus, der nach ca. 750 Tagen zu einem weitgehenden Verlust der Bruchdehnung führte. Gleichzeitig waren auch an den Bruchflächen deutliche Zeichen von Abbaureaktionen zu finden. Bei entsprechenden Versuchen in konventionellem Dieselkraftstoff waren außer der bereits bekannten Weichmachung keine signifikanten Veränderungen im Zugversuch nachweisbar, was den Kausalzusammenhang mit Biodiesel eindeutig herstellt. Die gleichen Versuche an PE-HD 1 zeigten aufgrund der besseren

Stabilisierung im Zeitraum von 750 Tagen (> 2 Jahre) in beiden Kraftstoffen diese Anzeichen von oxidativem Abbau nicht. Im Sinne der betrachteten Lebensdauerszenarien entspricht der Versuchsaufbau einem teilgefüllten PE-HD-Behälter.

Im dritten Teil der Arbeit (**Kapitel 4.3**) wurde die Konstellation, in der PE-HD-Probekörper, Biodiesel und Luftsauerstoff zusammentreffen durch mehrere aufeinanderfolgende Sorptions-/ Desorptionszyklen realisiert, was mehreren Befüllungs- und Entleerungsvorgängen eines realen Behälters nahekommt. Die Materialveränderungen wurden mittels instrumentiertem Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) verfolgt und bestätigen die Ergebnisse der partiellen Immersion mit anschließendem Zugversuch. Zunächst zeigt sich in allen Fällen die weichmachende Wirkung des aufgenommenen Kraftstoffs. Zu einem deutlichen oxidativen Abbau kommt es jedoch nur bei PE-HD 2 in Biodiesel. In Diesel zeigt sich dieser wiederum nicht.

Durch die beiden Versuchsreihen, die die Biodiesel-induzierte Co-Oxidation des PE-HD-basierten Behälterwerkstoffes nachweisen konnten, ist weiterhin klar gezeigt worden, dass hier im Vergleich zu konventionellen fossilen Dieselkraftstoff durchaus ein erhöhtes Schädigungspotential besteht, das jedoch durch entsprechend optimierte Oxidationsstabilisierung des Werkstoffes beherrschbar ist (siehe **Abbildung 5.1**).

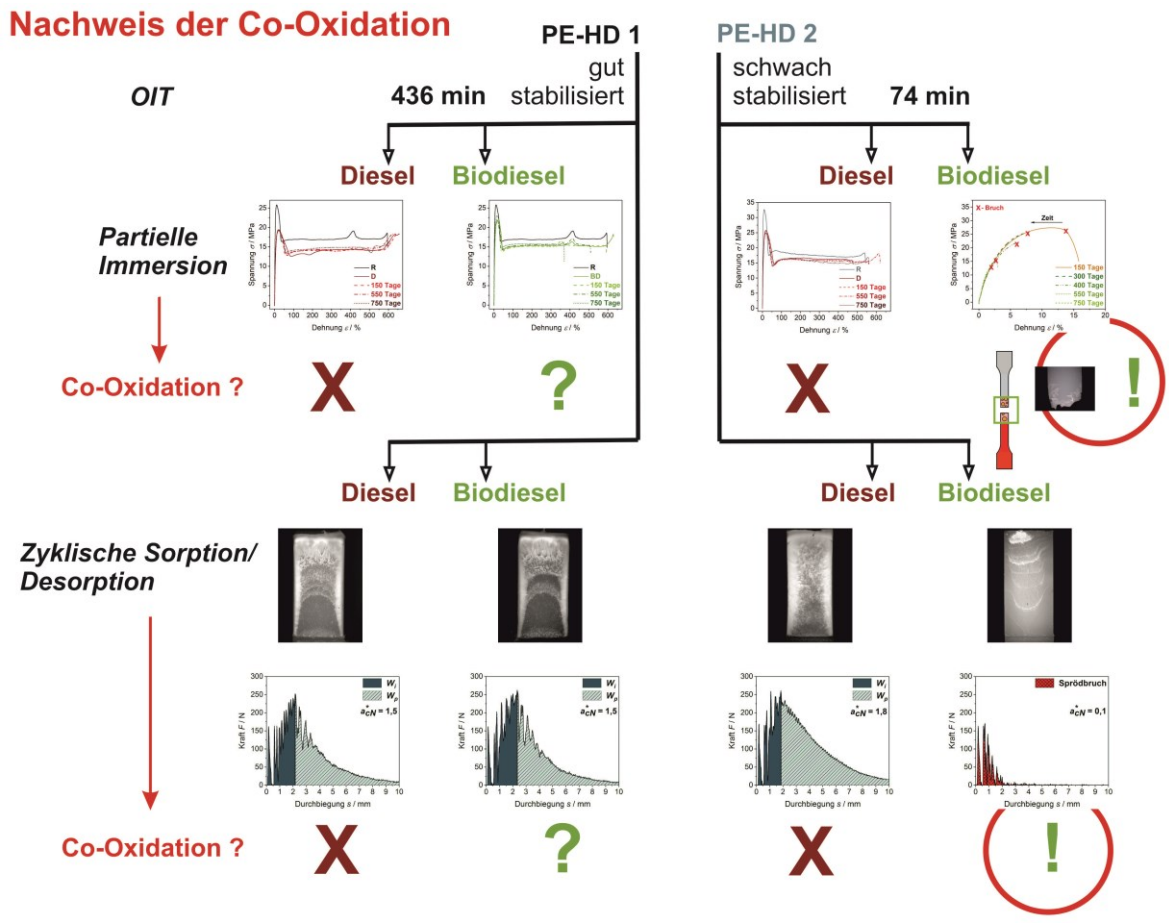


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Biodiesel-induzierten Co-Oxidation an PE-HD.

Teil vier der vorliegenden Arbeit (**Kapitel 4.4**) umfasst die photo-oxidative Degradation der PE-HD-Materialien durch UV-Strahlung und ist mit einer entsprechenden Beanspruchung eines Behälters durch Sonneneinstrahlung vergleichbar. Unmittelbar wurde der Einfluss der definierten UV-Bestrahlungsenergie auf die PE-HD-Proben mittels FT-IR/ ATR-Spektroskopie verfolgt, also durch Hydroxyl- HI und Carbonyl-Index CI. Weiterhin kamen die Bestimmung von Oxidations-Induktionszeit (OIT) und Dichte sowie Kristallinität und Schmelzverhalten aus kalorimetrischen Messungen zur Anwendung. Mittels zusätzlicher dynamisch-mechanischer Analyse konnte neben Abbaureaktionen und Chemi-Kristallisation auch eine UV-induzierte Vernetzung nachgewiesen werden. Als unmittelbar praxisrelevante Materialeigenschaft wurde wiederum die Kerbschlagzähigkeit betrachtet. Interessant ist hier, dass bei zunehmender Photo-Oxidation eine Umkehr der Rissausbreitung zu beobachten war. Bei starker Versprödung, wie sie bei dem schlechter oxidationsstabilisierten PE-HD 2 nach UV-Exposition auftritt, wird der Riss offenbar an der Auftreffstelle des Hammers initiiert und wächst in Schlagrichtung, worauf entgegengesetzte Risslinien (konvex zum Hammer, nicht zum Kerb) auf der Bruchfläche sowie die gänzlich fehlende Rissfortschrittsenergie hinwiesen. Weiterhin konnte durch Analyse aller instrumentierten Kerbschlagbiegeversuche der Übergang von vorwiegend duktilem zu sprödem Bruchverhalten bei Abnahme der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes lokalisiert werden. Die beiden untersuchten PE-HD-Typen zeigten deutliche Unterschiede bei den durch UV-Bestrahlung induzierten Veränderungen der Kerbschlagzähigkeit. Während das besser stabilisierte PE-HD 1 eher eine kontinuierliche Abnahme von Kraftmaximum, Rissinitiierungsenergie sowie resultierender Kerbschlagzähigkeit a_{cN} zeigte, trat bei PE-HD 2 bereits nach der geringsten Bestrahlungsenergie ein starker Abfall auf. Der Wert von a_{cN} blieb danach auf dem niedrigen Niveau konstant.

In Teil fünf der Arbeit (**Kapitel 4.5**) wurden Proben, die im vorangegangenen Teil durch UV-Bestrahlung photo-oxidativ vorgeschädigt wurden, einer vollständigen Immersion in Biodiesel oder Diesel unterzogen. Hierbei wurden zunächst Änderungen im Sorptionsverhalten identifiziert, im weiteren Verlauf wurde die kraftstoffinduzierte Weichmachung unterschiedlich UV-exponierter Prüfkörper anhand instrumentierter Kerbschlagbiegeversuche untersucht. Im Sinne der Lebensdauerszenarien kommt dies einer Befüllung eines UV-bestrahlten Gefahrstoffbehälters nahe.

In PE-HD 1, dass nach UV-Bestrahlung kaum Auswirkungen eines photo-oxidativen Abbaus zeigte (**Kapitel 4.4**), waren die Diffusionsgeschwindigkeiten beider Kraftstoffe nur geringfügig kleiner als an den unbestrahlten Proben (**Kapitel 4.1**). Während jedoch die Sättigung mit Biodiesel auf gleichem Niveau blieb, wurde für konventionellen Dieselkraftstoff eine etwas geringere Gleichgewichtskonzentration beobachtet, was auf eine erhöhte Polarität der Polymermatrix infolge der Bildung von Carbonyl- und Hydroxylfunktionalitäten zurückzuführen

ist. Letztere wurde in **Kapitel 4.4** durch die FT-IR/ ATR-Spektroskopie gezeigt. Die ebenfalls bereits in **Kapitel 4.4** nachgewiesenen, sehr deutlichen Materialveränderungen von PE-HD 2 infolge Photo-Oxidation führten hingegen zu drastisch verringerten Sättigungskonzentrationen beider Kraftstoffe sowie deutlich verlangsamten Diffusionsgeschwindigkeiten. Hier dominiert somit der Einfluss von Chemi-Kristallisation und Vernetzung.

Bei den Kerbschlagzähigkeiten von PE-HD 1 war bei geringerer UV-induzierter Vorschädigung die Weichmachung durch die nachträgliche Sättigung mit Biodiesel oder Diesel noch deutlich erkennbar. Die Kerbschlagzähigkeit a_{cN} stieg noch auf ein Mehrfaches des Wertes der vorgeschädigten, aber nicht mit Kraftstoff gesättigten Probe an. In den Kraft-Durchbiegungs-Kurven sowie den Bruchenergiebeiträgen waren entsprechende Veränderungen deutlich erkennbar - wiederum für Diesel stärker als für Biodiesel. Je stärker die Vorschädigung, desto geringer war jedoch der Einfluss der nachträglichen Kraftstoffsättigung. Dies gilt gleichermaßen für PE-HD 2, das bei geringerer UV-Bestrahlungsenergie eine bereits sehr starke photo-oxidative Vorschädigung zeigte, die nachträglich in weitaus geringerem Maße durch die Kraftstoffsättigung beeinflusst werden konnte.

Im letzten Teil der Arbeit (**Kapitel 4.6**) wurde schließlich die Besiedelung durch Mikroorganismen untersucht. Hier wurden die beiden unbestrahlten PE-HD-Materialien sowie nach UV-Bestrahlungsenergie H mit 217 MJ m^{-2} bzw. 500 MJ m^{-2} betrachtet. Als Mikroorganismen wurden zwei Bakterienstämme ausgewählt, die typischerweise in Diesellagertanks vorkommen und auch dort isoliert worden sind. Die Bakterien waren *Bacillus subtilis* und *Pseudomonas aeruginosa*. In Bezug auf die praktische Nutzung und die Lebensdauerszenarien ist die mikrobielle Besiedelung und Bildung eines stabilen Biofilms an der Behälterwandung für eine potenzielle Degradation von Füllgut oder Behälterwerkstoff durch Mikroorganismen bedeutsam. Im Rahmen der Arbeit wurde gezielt die initiale Anhaftung als essenziellem ersten Schritt für Besiedelung und Biofilmbildung adressiert. Ein Problem bei der Auszählung anhaftender Mikroorganismen, die hierzu üblicherweise mit einem Fluoreszenzfarbstoff eingefärbt werden, war die mit zunehmender UV-Vorschädigung dominierende Eigenfluoreszenz der PE-HD-Oberflächen, insbesondere bei dem schwächer oxidationsstabilisierten PE-HD 2 (siehe **Abbildung 5.2**). Hier konnte nur durch Anpassung und Einsatz der alternativen Technik der „koloniebildenden Einheiten“ Abhilfe geschaffen werden. Hier werden die anhaftenden Mikroorganismen nicht direkt mikroskopisch erfasst, sondern erneut von der Oberfläche abgelöst und auf Platten mit Nährmedium überführt, wo abgelöste Zellen bzw. koloniebildenden Einheiten weiterwachsen und sich dann leicht quantitativ erfassen lassen.

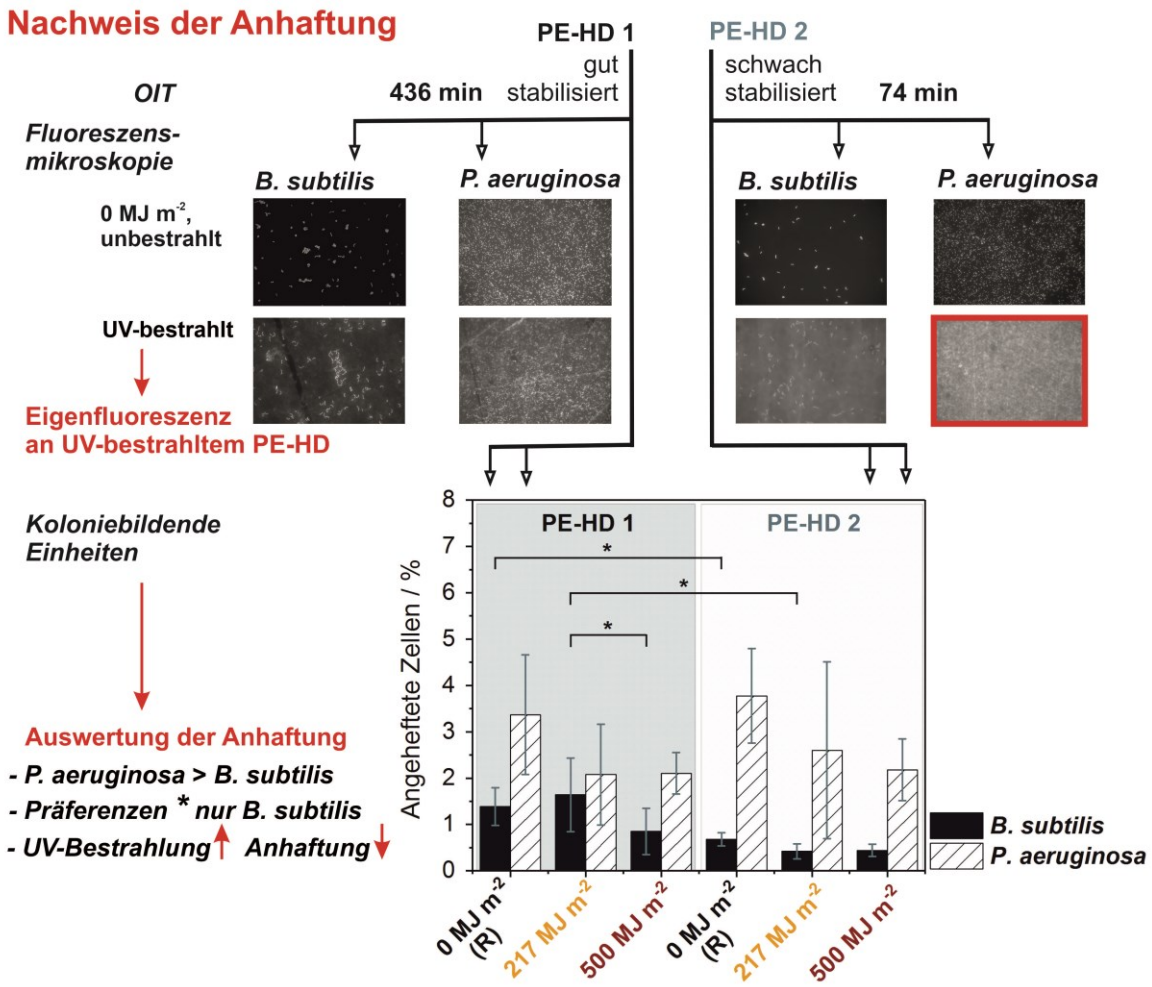


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Anhaftung von Bakterien an PE-HD.

In allen Fällen wies *P. aeruginosa* eine höhere prozentuale Zellanhaftung auf den Oberflächen der PE-HD-Proben auf als *B. subtilis*. Dies ist wahrscheinlich auf speziesbedingte Unterschiede der Fortsätze an der Zelloberfläche, wie Pili oder Flagellen, zurückzuführen und bewirkt generell eine bessere Anhaftungsfähigkeit von *P. aeruginosa*. Für beide PE-HD-Typen wurde auch eine Abnahme der Anhaftung beider Mikroorganismen mit zunehmender UV-Schädigung beobachtet. *B. subtilis* zeigte bei allen UV-Vorschädigungsstufen eine Präferenz für PE-HD 1 gegenüber PE-HD 2, was an der jeweils geringeren Ausbildung von Carbonyl- und Hydroxyl-Gruppen infolge der UV-Bestrahlung, ggf. aber auch direkt am höheren Stabilisatorgehalt von PE-HD 1 liegen könnte.

Literaturverzeichnis

ALLEN, N. S., HOMER, J. & MCKELLAR, J. F. 1977. Origin and role of the luminescent species in the photo-oxidation of commercial polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science,* **21** (8), 2261-2267. https://doi.org/10.1002/app.1977.070210823

ALLEN, N. S. 1986. Recent advances in the photo-oxidation and stabilization of polymers. Chemical Society Reviews, **3**, 373-404. https://doi.org/10.1039/CS9861500373

ANDRADY, A. L. 2007. Ultraviolet Radiation and Polymers. In: MARK, J. E. (ed.) *Physical Properties of Polymers Handbook.* Springer, New York. https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5_51

ARAÚJO, S. V., ROCHA, B. S., LUNA, F. M. T., ROLA JR, E. M., AZEVEDO, D. C. S. & CAVALCANTE JR, C. L. 2011. FTIR assessment of the oxidation process of castor oil FAME submitted to PetroOXY and Rancimat methods. *Fuel Processing Technology,* **92** (5), 1152-1155. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.12.026

ASTM D 256:2010. Prüfschlagfestigkeit von Kunst- und Isolierstoffen.

ATLAS. *https://www.atlas-mts.com/products/testingservices/natural-weathering/natural-weathering-testing-sites/north-american-sites/florida-benchmark-testing-sites* [Zugriff am 18.02.2019].

AUDOUIN, L., LANGLOIS, V., VERDU, J. & DE BRUIJN, J. C. M. 1994. Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects. *Journal of Materials Science,* **29**, 569-583. https://doi.org/10.1007/BF00445968

AZEREDO, J., AZEVEDO, N. F., BRIANDET, R., CERCA, N., COENYE, T., COSTA, A. R., DESVAUX, M., DI BONAVENTURA, G., HÉBRAUD, M., JAGLIC, Z., KAČÁNIOVÁ, M., KNØCHEL, S., LOURENÇO, A., MERGULHÃO, F., MEYER, R. L., NYCHAS, G., SIMÕES, M., TRESSE, O. & STERNBERG, C. 2017. Critical review on biofilm methods. *Critical Reviews in Microbiology,* **43** (3), 313-351. https://doi.org/10.1080/1040841X.2016.1208146

BACCAREDDA, M. & SCHIAVINATO, G. 1954. Refractive indices of polythenes with different degrees of branching. *Journal of Polymer Science*, **12** (1), 239-324. https://doi.org/10.1002/pol.1954.120120113

BAEHR, H. D., STEPHAN, K. 2008. *Wärme- und Stoffübertragung*. 6. Auflage, Springer, Berlin Heidelberg.

BALASUBRAMANIAN, V., NATARAJAN, K., HEMAMBIKA, B., RAMESH, N., SUMATHI, C. S., KOTTAIMUTHU, R. & RAJESH KANNAN, V. 2010. High-density polyethylene (HDPE)-degrading potential bacteria from marine ecosystem of Gulf of Mannar, India. *Letters in Applied Microbiology,* **51** (2), 205-211. https://doi.org/10.1111/j.1472-765X.2010.02883.x

BARTCZAK, Z. & GALESKI, A. 2010. Plasticity of Semicrystalline Polymers. *Macromolecular Symposia,* **294**, 67-90. https://doi.org/10.1002/masy.201050807

BÖHNING, M., NIEBERGALL, U., ADAM, A. & STARK, W. 2014a. Impact of biodiesel sorption on mechanical properties of polyethylene. *Polymer Testing,* **34**, 17-24. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.12.003

BÖHNING, M., NIEBERGALL, U., ADAM, A. & STARK, W. 2014b. Influence of biodiesel sorption on temperature-dependent impact properties of polyethylene. *Polymer Testing,* **40**, 133-142. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.09.001

BÖHNING, M., NIEBERGALL, U., ZANOTTO, M. & WACHTENDORF, V. 2016. Impact of biodiesel sorption on tensile properties of PE-HD for container applications. *Polymer Testing,* **50**, 315-324. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.01.025

BOLLAND, J. L. & GEE, G. 1946. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins. *Transactions of the Faraday Society,* **42**, 236-243. https://doi.org/10.1039/TF9464200236

BONNET, M., ROGAUSCH, K.-D. & PETERMANN, J. 1999. The endothermic “annealing peak” of poly(phenylene sulphide) and poly(ethylene terephthalate). *Colloid Polymer Science,* **277**, 513-518. https://doi.org/10.1007/s003960050418

BRYANT, W. M. D. 1947. Polythene fine structure. *Journal of Polymer Science*, **2** (6), 547-564. https://doi.org/10.1002/pol.1947.120020601

BUNDESAMT FÜR WIRTSCHAFT UND AUSFUHRKONTROLLE. Amtliche Mineralöldaten Dezember 2018. *https://www.bafa.de/SharedDocs/Downloads/DE/Energie/Mineraloel/moel_amtliche_daten_2018_dezember.html*
[Zugriff am 29.05.2019].

BUNN, C. W. 1939. The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. The “shape” of the <CH2 group. *Transactions of the Farady Society*, **35**, 482-491. https://doi.org/10.1039/TF9393500482

BUSSCHER, H. J. & VAN DER MEI, H. C. 2012. How do bacteria know they are on a surface and regulate their response to an adhering state? *PLoS pathogens,* **8** (1), e1002440-e1002440. https://doi.org/10.1371/journal.ppat.1002440

CARNIELLO, V., PETERSON, B. W., VAN DER MEI, H. C. & BUSSCHER, H. J. 2018. Physico-chemistry from initial bacterial adhesion to surface-programmed biofilm growth. *Advances in Colloid and Interface Science,* **261**, 1-14. https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.10.005

CELINA, M., GILLEN, K. T. & ASSINK, R. A. 2005. Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes. *Polymer Degradation and Stability,* **90** (3), 395-404. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.05.004

CELINA, M. C. 2013. Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction. *Polymer Degradation and Stability,* **98** (12), 2419-2429. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.024

CHARLESBY, A. & PARTRIDGE, R. H. 1965. The identification of luminescence centres in polyethylene and other polymers. *Proceedings of The Royal Society A,* **283** (1394), 312-328. https://doi.org/10.1098/rspa.1965.0023

CHARTOFF, R. P., MENCZEL, J. D. & DILLMAN, S. H. 2008. Dynamic Mechanical Analysis (DMA). *Thermal Analysis of Polymers.* John Wiley & Sons, Inc.

CHRISTENSEN, E. & MCCORMICK, R. L. 2014. Long-term storage stability of biodiesel and biodiesel blends. *Fuel Processing Technology,* **128**, 339-348. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.07.045

COGSWELL, F. N. 2003. *Polymer Melt Rheology: A Guide for Industrial Practice*, Woodhead Publishing.

COSTERTON, J. W., LEWANDOWSKI, Z., CALDWELL, D. E., KORBER, D. R. & LAPPIN-SCOTT, H. M. 1995. Microbial biofilms. *Annual Review of Microbiology,* **49**, 711-745. https://doi.org/10.1146/annurev.mi.49.100195.003431

CRANK, J. 1975. The Mathematics of Diffusion. 2 ed. Oxford: Oxford University Press.

CYPIONKA, H. 2010. *Grundlagen der Mikrobiologie*, Springer, Berlin Heidelberg.

DEMIRBAS, A. 2007. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, **50** (1), 14-34. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.09.001

DIN 50035:2012-09. Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien – Polymere Werkstoffe.

DIN EN 590:2014-04. Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Dieselkraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 590:2013 + AC:2014.

DIN EN 14103:2015-05. Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen – Fettsäure-Methylester (FAME) – Bestimmung des Ester-Gehaltes und des Gehaltes an Linolensäure-Methylester; Deutsche Fassung EN 14103:2011.

DIN EN 15195:2015-02. Flüssige Mineralölerzeugnisse – Bestimmung des Zündverzugs und der abgeleiteten Cetanzahl (ACZ) von Kraftstoffen aus Mitteldestillaten in einer Verbrennungskammer mit konstantem Volumen; Deutsche Fassung EN 15195:2014.

DIN EN 15779:2013-12. Mineralölerzeugnisse und Erzeugung aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen – Fettsäure-Methylester (FAME) für Dieselmotoren – Bestimmung von mehrfach ungesättigten (>=4 Doppelbindungen) Fettsäure-methylestern (PUFA) mittels Gaschromatographie; Deutsche Fassung EN 15779:2009 + A1:2013.

DIN EN 23015:1994-05. Mineralölerzeugnisse; Bestimmung des Cloudpoints (ISO 3015:1992); Deutsche Fassung EN 23015:1994.

DIN EN ISO 139:2011-10. Textilien – Normklimate für die Probenvorbereitung und Prüfung (ISO 139:2005 + Amd.1:2011); Deutsche Fassung EN ISO 139:2005 + A1:2011.

DIN EN ISO 179-1:2010-11. Kunststoffe – Bestimmung der Charpy-Schlageigenschaften – Teil 1: Nicht instrumentierte Schlagzähigkeitsprüfung (ISO 179-1:2010); Deutsche Fassung EN ISO 179-1:2010.

DIN EN ISO 179-2:2012-06. Kunststoffe – Bestimmung der Charpy-Schlageigenschaften – Teil 2: Instrumentierte Schlagzähigkeitsprüfung (ISO 179-2:1997 + Amd.1:2011); Deutsche Fassung EN ISO 179-2:1999 + A1:2012.

DIN EN ISO 179-2:2020-09. Kunststoffe – Bestimmung der Charpy-Schlageigenschaften – Teil 2: Instrumentierte Schlagzähigkeitsprüfung (ISO 179-2:2020); Deutsche Fassung EN ISO 179-2:2020.

DIN EN ISO 293:2005-10. Kunststoffe – Formgepresste Probekörper aus Thermoplasten (ISO 293:2004); Deutsche Fassung EN ISO 293:2005.

DIN EN ISO 527-1:2012-06. Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften – Teil 1: Allgemeine Grundsätze (ISO 527-1:20012); Deutsche Fassung EN ISO 527-1:2012.

DIN EN ISO 527-2:2012-06. Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften – Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen (ISO 527-2:2012); Deutsche Fassung EN ISO 527-2:2012.

DIN EN ISO 1133-1:2012-3. Kunststoffe – Bestimmung der Schmelze-Massefließrate (MFR) und der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) von Thermoplasten – Teil 1: Allgemeines Prüfverfahren (ISO 1133-1:2011); Deutsche Fassung EN ISO 1133-1:2011.

DIN EN ISO 1183-1:2013-04. Kunststoffe – Verfahren zur Bestimmung der Dichte von nicht verschäumten Kunststoffen – Teil 1: Eintauchverfahren, Verfahren mit Flüssigkeitspyknometer und Titrationsverfahren (ISO 1183-1:2012); Deutsche Fassung EN ISO 1183-1:2012.

DIN EN ISO 2818:1997-06. Herstellung vonProbeköpern durch mechanische Berarbeitung (ISO 818:1994); Deutsche Fassung EN ISO 2818:1996).

DIN EN ISO 3104:1999-12. Mineralölerzeugnisse – Durchsichtige und undurchsichtige Flüssigkeiten – Bestimmung der kinematischen Viskosität und Berechnung der dynamischen Viskosität (ISO 3104:1996 + AC:1999 Cor. 1:1997); Deutsche Fassung EN ISO 3104:1996 + AC:1999.

DIN EN ISO 3679:2015-06. Bestimmung des Flammpunktes mit dem Ja/Nein-Verfahren - Nach dem schnellen Gleichgewichtsverfahren mit geschlossenem Tiegel (ISO 3679:2015); Deutsche Fassung EN ISO 3679:2015.

DIN EN ISO 11357-3:2018-07. Kunststoffe – Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) – Teil 3: Bestimmung der Schmelz- und Kristallisationstemperatur und der Schmelz- und Kristallisationsenthalpie (ISO 11357-3:2018); Deutsche Fassung EN ISO 11357-3:2018.

DIN EN ISO 11357-6:2018-07. Kunststoffe – Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) – Teil 6: Bestimmung der Oxidations-Induktionszeit (isothermische OIT) und Oxidations-Induktionstemperatur (dynamische OIT) (ISO 11357-6:2018); Deutsche Fassung EN ISO 11357-6:2018).

DIN EN ISO 12185:1997-11. Rohöl und Mineralerzeugnisse - Bestimmung der Dichte - U-Rohr-Oszillationsverfahren (ISO 12185:1996); Deutsche Fassung EN ISO 12185:1996.

DIN EN ISO 4892-3:2016-10. Kunststoffe – Künstliches Bestrahlen oder Bewittern in Geräten – Teil 3: UV-Leuchtstofflampen (ISO 4892-3:2016); Deutsche Fassung EN ISO 4892-3:2016.

DOBBIN, C. 2017. 1 - An Industrial Chronology of Polyethylene. In: *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology.* https://doi.org/10.1002/9781119159797.ch1

DU PLESSIS, L. M., DE VILLIERS, J. B. M. & VAN DER WALT, W. H. 1985. Stability studies on methyl and ethyl fatty acid esters of sunflowerseed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society,* **62**, 748-752. https://doi.org/10.1007/BF03028746

EHRENSTEIN, G. W. 2011. *Polymer-Werkstoffe: Struktur - Eigenschaften - Anwendung*, Hanser. Vrlag, München

EHRENSTEIN, G. W. & PONGRATZ, S. 2007. Grundlagen der Alterung. In: *Beständigkeit von Kunststoffen.* Hanser Verlag, München.

EHRENSTEIN, G. W., RIEDEL, G. & TRAWIEL, P. 2003. *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*, Hanser Verlag, München.

ERDMANN, M., KUPSCH, A., MÜLLER, B. R., HENTSCHEL, M. P., NIEBERGALL, U., BÖHNING, M. & BRUNO, G. 2019. Diesel-induced transparency of plastically deformed high-density polyethylene. *Journal of Materials Science*, **54**, 11739-11755. https://doi.org/10.1007/s10853-019-03700-8

ERDMANN, M., KLEINBUB, S., WACHTENDORF, V., SCHUTTER, J. D., NIEBERGALL, U., BÖHNING, M. & KOERDT, A., 2020b. Photo-oxidation of PE-HD affecting polymer/fuel interaction and bacterial attachment. *npj Materials Degradation,* **4***, 18*. https://doi.org/10.1038/s41529-020-0122-1

FANG, H. L. & MCCORMICK, R. L. 2006. Spectroscopic Study of Biodiesel Degradation Pathways. SAE Technical Paper 2006-01-3300. https://doi.org/10.4271/2006-01-3300

FARIAS, R. M. C., CONCEIÇÃO, M. M., CANDEIA, R. A., SILVA, M. C. D., FERNANDES, V. J. & SOUZA, A. G. 2011. Evaluation of the thermal stability of biodiesel blends of castor oil and passion fruit. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,* **106** (3), 651-655. https://doi.org/10.1007/s10973-011-1566-x

FAYOLLE, B., AUDOUIN, L. & VERDU, J. 2000. Oxidation induced embrittlement in polypropylene — a tensile testing study. *Polymer Degradation and Stability,* **70** (3), 333-340. https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00108-7

FAYOLLE, B., COLIN, X., AUDOUIN, L. & VERDU, J. 2007. Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene. *Polymer Degradation and Stability,* **92** (2), 231-238. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.11.012

FAYOLLE, B., RICHAUD, E., COLIN, X. & VERDU, J. 2008. Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state. *Journal of Materials Science,* **43**, 6999-7012. https://doi.org/10.1007/s10853-008-3005-3

FISCHER, E. W. 1957. Notizen: Stufen- und spiralförmiges Kristallwachstum bei Hochpolymeren. *Zeitschrift für Naturforschung A,* **12** (9), 753-754. https://doi.org/10.1515/zna-1957-091

FLEMMING, H.-C., WINGENDER, J., SZEWZYK, U., STEINBERG, P., RICE, S. A. & KJELLEBERG, S. 2016. Biofilms: an emergent form of bacterial life. *Nature Reviews Microbiology,* **14**, 563-575. https://doi.org/10.1038/nrmicro.2016.94

FLEMMING, H.-C. & WUERTZ, S. 2019. Bacteria and archaea on Earth and their abundance in biofilms. *Nature Reviews Microbiology,* **17**, 247-260. https://doi.org/10.1038/s41579-019-0158-9

FLETCHER, M. & LOEB, G. I. 1979. Influence of substratum characteristics on the attachment of a marine pseudomonad to solid surfaces. *Applied and environmental microbiology,* **37** (1), 67-72.

FRANCK, A. 1988. *Kunststoff-Kompendium: Herstellung, Aufbau, Verarbeitung, Anwendung, Umweltverhalten und Eigenschaften der Thermoplaste, Polymerlegierungen, Elastomere und Duroplaste*, Vogel.

FREGOLENTE, P. B. L., FREGOLENTE, L. V. & WOLF MACIEL, M. R. 2012. Water Content in Biodiesel, Diesel, and Biodiesel–Diesel Blends. *Journal of Chemical & Engineering Data,* **57** (6), 1817-1821. https://doi.org/10.1021/je300279c

FRICK, A. & STERN, C. 2006. *DSC-Prüfung in der Anwendung*, Hanser.

FRITSCHE, O. 2016. *Mikrobiologie*, Springer, Berlin Heidelberg.

GARDETTE, M., PERTHUE, A., GARDETTE, J.-L., JANECSKA, T., FÖLDES, E., PUKÁNSZKY, B. & THERIAS, S. 2013. Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polymer Degradation and Stability,* **98** (11), 2383-2390. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.017

GARRETT, T. R., BHAKOO, M. & ZHANG, Z. 2008. Bacterial adhesion and biofilms on surfaces. *Progress in Natural Science,* **18** (9), 1049-1056. https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.04.001

GAYLARDE, C. C., BENTO, F. M. & KELLEY, J. 1999. Microbial contamination of stored hydrocarbon fuels and its control. *Revista de Microbiologia,* **30** (1), 01-10. https://doi.org/10.1590/S0001-37141999000100001

GEBURTIG, A., WACHTENDORF, V., SCHMIDT, A., GOEDECKE, T. 2018. Kombinierte Einwirkung von UV-Strahlung und Salpetersäure auf HDPE-Behälter bei der Freibewitterung. *Materials Testing*, **60** (3), 257-264. https://doi.org/10.3139/120.111148

GEDDE, U. W. & MATTOZZI, A. 2004. Polyethylene Morphology. *In:* ALBERTSSON, A.-C. (ed.) *Long Term Properties of Polyolefins.* Springer, Berlin Heidelberg.

GERPEN, J. V. & KNOTHE, G. 2010. 4 - Biodiesel Production. *In:* KNOTHE, G., KRAHL, J. & VAN GERPEN, J. (eds.) *The Biodiesel Handbook (Second Edition).* Academic Press and AOCS Press.

GIJSMAN, P. 2017. A review on the mechanism of action and applicability of Hindered Amine Stabilizers. *Polymer Degradation and Stability,* **145**, 2-10. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.05.012

GIJSMAN, P., MEIJERS, G. & VITARELLI, G. 1999. Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate. *Polymer Degradation and Stability,* **65** (3), 433-441. https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00033-6

GILLEN, K. T., CELINA, M. & CLOUGH, R. L. 1999. Density measurements as a condition monitoring approach for following the aging of nuclear power plant cable materials. *Radiation Physics and Chemistry,* **56** (4), 429-447. https://doi.org/10.1016/S0969-806X(99)00333-3

GOMES, F. P. C., WEST, W. T. J. & THOMPSON, M. R. 2017. Effects of annealing and swelling to initial plastic deformation of polyethylene probed by nonlinear ultrasonic guided waves. *Polymer,* **131**, 160-168. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.10.041

GOTTWALD, W. & WACHTER, G. 1997. *IR-Spektroskopie für Anwender*, Wiley-CH Weinheim.

GRABMAYER, K., WALLNER, G. M., BEIßMANN, S., BRAUN, U., STEFFEN, R., NITSCHE, D., RÖDER, B., BUCHBERGER, W. & LANG, R. W. 2014. Accelerated aging of polyethylene materials at high oxygen pressure characterized by photoluminescence spectroscopy and established aging characterization methods. *Polymer Degradation and Stability,* **109**, 40-49. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.021

GRELLMANN, W., SEIDLER, S. & HESSE, W. 1998. Prozedur zur Ermittlung des Rißwiderstandsverhaltens mit dem instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch. In: *Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen*, Springer, Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-58766-5_5

GRELLMANN, W. & SEIDLER, S. 2005. Mechanische Eigenschaften von Kunststoffen. In: *Kunststoffprüfung*, Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG.

GULMINE, J. V., JANISSEK, P. R., HEISE, H. M. & AKCELRUD, L. 2003. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. *Polymer Degradation and Stability,* **79** (3), 385-397. https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00338-5

GUO, J.-S., ZHANG, P., CHEN, Y.-P., SHEN, Y., HU, X., YAN, P., YANG, J.-X., FANG, F., LI, C., GAO, X. & WANG, G.-X. 2015. Microbial attachment and adsorption–desorption kinetic of tightly bound extracellular polymeric substances on model organic surfaces. *Chemical Engineering Journal,* **279**, 516-521. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.016

HARIMAWAN, A., RAJASEKAR, A. & TING, Y.-P. 2011. Bacteria attachment to surfaces – AFM force spectroscopy and physicochemical analyses. *Journal of Colloid and Interface Science,* **364** (1), 213-218. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.08.021

HENTSCHEL, M.P., HOSEMANN, R., LANGE., A, UTHER, B. & BRÜCKNER, R. 1987. Small-angle X-ray refraction in metal wires, glassfibers and hard elastic propylenes. Acta Crystallographica. Section A **43**, 506-513. https://doi.org/10.1107/S0108767387099100

HESSE, M., MEIER, H. & ZEEH, B. 2005. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart.

HOEKSTRA, H. D. & BREEN, J. 1997. Fracture behavior of exposed HDPE specimens with an embrittled layer due to UV-exposure. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie,* **252** (1), 69-88. https://doi.org/10.1002/apmc.1997.05252010

HOEKSTRA, H. D., SPOORMAKER, J. L. & BREEN, J. 1997. Mechanical and morphological properties of stabilized and non-stabilized HDPE films versus exposure time. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie,* **247** (1), 91-110. https://doi.org/10.1002/apmc.1997.05247010

HRISTOV, V. N., LACH, R. & GRELLMANN, W. 2004. Impact fracture behavior of modified polypropylene/wood fiber composites. *Polymer Testing,* **23** (5), 581-589. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2003.10.011

ILLERS, K.-H. 1969. Mechanisches Relaxationsverhalten und Struktur teilkristalliner Polymerer. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere,* **231**, 622-659. https://doi.org/10.1007/BF01500018

IMMERGUT, E. H. & MARK, H. F. 1965. 1 - Principles of Plasticization. In: *Plasticization and Plasticizer Processes.* American Chemical Society. 1, 1-26. https://doi.org/10.1021/ba-1965-0048.ch001

ISO 3146:200-06. Kunststoffe - Bestimmung des Schmelzverhaltens (Schmelztemperatur oder Schmelzbereich) von teilkristalllinen Polymeren im Kapillarrohr- und Polarisationsmikrokopverfahren (ISO 3146:2000).

JABARIN, S. A. & LOFGREN, E. A. 1994. Photooxidative effects on properties and structure of high-density polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science,* **53** (4), 411-423. https://doi.org/10.1002/app.1994.07053040

JAIN, S. & SHARMA, M. P. 2010. Stability of biodiesel and its blends: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews,* **14** (2), 667-678. https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.011

JIANG, Z., TANG, Y., RIEGER, J., ENDERLE, H.-F., LILGE, D., ROTH, S. V., GEHRKE, R., WU, Z., LI, Z. & MEN, Y. 2009. Structural evolution of tensile deformed high-density polyethylene at elevated temperatures: Scanning synchrotron small- and wide-angle X-ray scattering studies. *Polymer,* **50** (16), 4101-4111. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.06.063

KAPLAN, J. B. 2010. Biofilm dispersal: mechanisms, clinical implications, and potential therapeutic uses. *Journal of dental research,* **89** (3), 205-218. https://doi.org/10.1177/0022034509359403

KELLER, A. 1957. A note on single crystals in polymers: Evidence for a folded chain configuration. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics,* **2**, 1171-1175. https://doi.org/10.1080/14786435708242746

KHANNA, Y. P., TURI, E. A., TAYLOR, T. J., VICKROY, V. V. & ABBOTT, R. F. 1985. Dynamic mechanical relaxations in polyethylene. *Macromolecules,* **18**, 1302-1309. https://doi.org/10.1021/ma00148a045

KIRKBRIDE, F. W. & NORRISH, R. G. W. 1931. The photochemical properties of the carbonyl group. *Transactions of the Faraday Society,* **27**, 404-408. https://doi.org/10.1039/TF9312700404

KISS, A. A. 2014. *Process Intensification Technologies for Biodiesel Production*, Springer International Publishing.

KISSIN, Y. V. 2017. 2 - Catalysts for the Manufacture of Polyethylene. In: *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology.* https://doi.org/10.1002/9781119159797.ch2

KITAMARU, R. & MANDELKERN, L. 1970. Unit-cell dimensions of bulk- and solution-crystallized linear polyethylene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics,* **8** (12), 2079-2087. https://doi.org/10.1002/pol.1970.160081204

KITAO, K. 2001. Effect of entanglement on brittle-ductile transition in polyethylene. *Polymer Engineering & Science,* **41** (7), 1146-1155. https://doi.org/10.1002/pen.10816

KLEIN, R. 2011. Material Properties of Plastics. *Laser Welding of Plastics.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

KLINE, D. E., SAUER, J. A. & WOODWARD, A. E. 1956. Effect of branching on dynamic mechanical properties of polyethylene. *Journal of Polymer Science,* **22** (102), 455-462. https://doi.org/10.1002/pol.1956.1202210211

KNOTHE, G. 2007. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology,* **88** (7), 669-677. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.01.005

KNOTHE, G. 2010a. 1 - Introduction. In*:* KNOTHE, G., KRAHL, J. & VAN GERPEN, J. (eds.) *The Biodiesel Handbook (Second Edition).* Academic Press and AOCS Press.

KNOTHE, G. 2010b. 2 - History of Vegetable Oil-Based Diesel Fuels. In*:* KNOTHE, G., KRAHL, J. & VAN GERPEN, J. (eds.) *The Biodiesel Handbook (Second Edition).* Academic Press and AOCS Press.

KNOTHE, G. 2010c. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Progress in Energy and Combustion Science,* **36** (3), 364-373. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.004

KNUUTTILA, H., LEHTINEN, A. & NUMMILA-PAKARINEN, A. 2004. Advanced Polyethylene Technologies—Controlled Material Properties. In*:* ALBERTSSON, A.-C. (ed.) *Long Term Properties of Polyolefins.* Springer, Berlin, Heidelberg.

KÖMMLING, A., VON DER EHE, K., WOLFF, D. & JAUNICH, M. 2018. Effect of high-dose gamma irradiation on (U)HMWPE neutron shielding materials. *Radiation Physics and Chemistry,* **142**, 29-33. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.02.014

LACH, R. 1998. Korrelationen zwischen bruchmechanischen Werkstoffkenngrößen und molekularen Relaxationsprozessen amorpher Polymere. *Fortschritt-Berichte. VDI-Reihe 18: Mechanik/Bruchmechanik Nr. 223*, VDI-Verlag, Düsseldorf.

LIEDTKE, S. & POPP, J. 2006. Das Unsichtbare sichtbar machen. In: *Laser, Licht und Leben. Techniken in der Medizin*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

LIN, L. & ARGON, AS., 1994. Structure and plastic deformation of polyethylene. *Journal of Materials Science*, **29**, 294-323. https://doi.org/10.1007/BF01162485

MARTIN-SANCHEZ, P. M., GORBUSHINA, A. A. & TOEPEL, J. 2016. Quantification of microbial load in diesel storage tanks using culture- and qPCR-based approaches. *International Biodeterioration & Biodegradation*. **126**, 216-223. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.04.009

MARTIN-SANCHEZ, P. M., BECKER, R., GORBUSHINA, A. A. & TOEPEL, J. 2018. An improved test for the evaluation of hydrocarbon degradation capacities of diesel-contaminating microorganisms. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **129**, 89-94. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.01.009

MATHOT, V. B., MATHOT, V. B. F. & BENOIST, L. 1994. *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*, Hanser Publishers.

MENARD, K. M., NOAH 2017. 6 - Thermal Analysis of Polyethylene. In*: Handbook of Industrial Polyethylene and Technology.* https://doi.org/10.1002/9781119159797.ch6

MENARD, K. P. 2008. *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction,* Boca Raton, CRC Press.

MENCZEL, J. D., JUDOVITS, L., PRIME, R. B., BAIR, H. E., READING, M. & SWIER, S. 2008. Differential Scanning Calorimetry (DSC). *Thermal Analysis of Polymers.* John Wiley & Sons, Inc.

MENDES, L. C., RUFINO, E. S., DE PAULA, F. O. C. & TORRES JR, A. C. 2003. Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City. *Polymer Degradation and Stability,* **79** (3), 371-383. https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00337-3

MONROE, D. 2007. Looking for chinks in the armor of bacterial biofilms. *PLoS biology,* **5** (11), e307-e307. https://doi.org/10.1371/journal.pbio.0050307

MOORTHY, S. & WATNICK, P. I. 2004. Genetic evidence that the Vibrio cholerae monolayer is a distinct stage in biofilm development. *Molecular microbiology,* **52** (2), 573-587. https://doi.org/10.1111/j.1365-2958.2004.04000.x

MOYSES, S. C. & ZUKERMANN-SCHPECTOR, J. 2004. Annealing in Low Density Polyethylene at Several Temperatures. *Polymer Journal,* **36**, 679-683. https://doi.org/10.1295/polymj.36.679

NIEBERGALL, U. 2001. Forschungsbericht 238: Morphologie und Bruchverhalten von Polyethylen/Polypropylen-Mischungen. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

NIEBERGALL, U., BOHSE, J., SCHÜRMANN, B. L., SEIDLER, S. & GRELLMANN, W. 1999. Relationship of fracture behavior and morphology in polyolefin blends. *Polymer Engineering and Science,* **39** (6), 1109-1118. https://doi.org/10.1002/pen.11498

NIELSEN, L. E. 1960. Transitions in ethylene polymers. *Journal of Applied Polymer Science,* **42** (140), 357-366. https://doi.org/10.1002/pol.1960.1204214007

NIKOLAEV, Y. A. & PLAKUNOV, V. K. 2007. Biofilm—"City of microbes" or an analogue of multicellular organisms? *Microbiology,* **76**, 125-138. https://doi.org/10.1134/S0026261707020014

NOWAK, B., PAJĄK, J., DROZD-BRATKOWICZ, M. & RYMARZ, G. 2011. Microorganisms participating in the biodegradation of modified polyethylene films in different soils under laboratory conditions. *International Biodeterioration & Biodegradation,* **65** (6), 757-767. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2011.04.007

O'TOOLE, G., KAPLAN, H. B. & KOLTER, R. 2000. Biofilm Formation as Microbial Development. *Annual Review of Microbiology,* **54**, 49-79. https://doi.org/10.1146/annurev.micro.54.1.49

OJEDA, T., FREITAS, A., BIRCK, K., DALMOLIN, E., JACQUES, R., BENTO, F. & CAMARGO, F. 2011. Degradability of linear polyolefins under natural weathering. *Polymer Degradation and Stability,* **96** (4), 703-707. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.004

OLIVEIRA, M. B., VARANDA, F. R., MARRUCHO, I. M., QUEIMADA, A. J. & COUTINHO, J. A. P. 2008. Prediction of Water Solubility in Biodiesel with the CPA Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Research,* **47**, 4278-4285. https://doi.org/10.1021/ie800018x

PANNEKENS, M., KROLL, L., MÜLLER, H., MBOW, F. T. & MECKENSTOCK, R. U. 2019. Oil reservoirs, an exceptional habitat for microorganisms. *New Biotechnology,* **49**, 1-9. https://doi.org/10.1016/j.nbt.2018.11.006

PASSMAN, F. J. 2013. Microbial contamination and its control in fuels and fuel systems since 1980 – a review. *International Biodeterioration & Biodegradation,* **81**, 88-104. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.08.002

PAWLAK, A. 2007. Cavitation during tensile deformation of high-density polyethylene. *Polymer,* **48** (5), 1397-1409. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.12.054

PAWLAK, A. & GALESKI, A. 2010. Cavitation during tensile drawing of annealed high density polyethylene. *Polymer,* **51** (24), 5771-5779. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.10.003

PAWLAK, A. & GALESKI, A. 2011. Cavitation during tensile drawing of semicrystalline polymers. *Polimery*, **56**, 627-636. https://doi.org/10.14314/polimery.2011.627

PAWLAK, A., GALESKI, A., Rozanski, A. 2014. Cavitation during deformation of semicrystalline polymers. *Progress of Polymer Science*, **39** (5), 921-958. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.10.007

PEACOCK, A. 2000a. Introduction. In: *Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications.* 1 ed.: Taylor & Francis.

PEACOCK, A. 2000b. Production Processes. In: *Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications.* 1 ed.: Taylor & Francis.

PEACOCK, A. 2000c. Morphology and Crystallization. In: *Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications.* 1 ed.: Taylor & Francis.

PEACOCK, A. 2000d. The Chemistry of Polyethylene. In: *Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications.* 1 ed.: Taylor & Francis.

PEACOCK, A. 2000e. Properties of Polyethylene. In: *Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications.* 1 ed.: Taylor & Francis.

PETERLIN, A. 1971. Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene. *Journal of Materials Science,* **6**, 490-508. https://doi.org/10.1007/BF00550305

PETERLIN, A. 1975a. Plastic deformation of polymers with fibrous structure. *Colloid and Polymer Science,* **253**, 809-823. https://doi.org/10.1007/BF01452401

PETERLIN, A. 1975b. Structural model of mechanical properties and failure of crystalline polymer solids with fibrous structure. *International Journal of Fracture,* **11**, 761-780. https://doi.org/10.1007/BF00012895

PLASTICS EUROPE DEUTSCHLAND E.V. Plastics - the Facts 2017. https://www.plasticseurope.org/de/resources/publications/395-plastics-facts-2017 [Zugriff am 02.02.2020].

POLYMER SERVICE GMBH MERSEBURG. Instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch (IKBV). https://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Instrumentierter_Kerbschlagbiegeversuch [Zugriff am 03.06.2019].

POPLI, R., GLOTIN, M., MANDELKERN, L. & BENSON, R. S. 1984. Dynamic mechanical studies of α and β relaxations of polyethylenes. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition,* **22** (3), 407-448. https://doi.org/10.1002/pol.1984.180220306

PULLEN, J. & SAEED, K. 2012. An overview of biodiesel oxidation stability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* **16** (8), 5924-5950. https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.06.024

RABEK, J. F. 1995. *Polymer Photodegradation: Mechanisms and Experimental Methods*, Springer Netherlands.

RABEK, J. F. 1996a. Electronically Excited States in Polymers. In: *Photodegradation of Polymers: Physical Characteristics and Applications.* Springer, Berlin Heidelberg.

RABEK, J. F. 1996b. Kinetic Treatments of Degradation. In: *Photodegradation of Polymers: Physical Characteristics and Applications.* Springer, Berlin Heidelberg.

RABEK, J. F. 1996c. Photo-Oxidative Degradation. In: *Photodegradation of Polymers: Physical Characteristics and Applications.* Springer, Berlin Heidelberg.

RABEK, J. F. 1996d. Physical Factors Which Influence Photodegradation. In: *Photodegradation of Polymers: Physical Characteristics and Applications.* Springer, Berlin Heidelberg.

RABELLO, M. S. & WHITE, J. R. 1997. Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene — I. Chemi-crystallization. *Polymer,* **38** (26), 6379-6387. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00213-9

RAVI, S. & TAKAHASHI, K. 2002. Toughening mechanisms in annealed high density polyethylene under impact. *Polymer Engineering & Science,* **42** (11), 2146-2155. https://doi.org/10.1002/pen.11104

REANO, A. F., GUINAULT, A., RICHAUD, E. & FAYOLLE, B. 2018. Polyethylene loss of ductility during oxidation: Effect of initial molar mass distribution. *Polymer Degradation and Stability,* **149**, 78-84. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.01.021

REHAGE, G. 1974. Elastic properties of crosslinked polymers. *Pure and Applied Chemistry,* **39**, 161-178. https://doi.org/10.1016/B978-0-408-70654-4.50013-1

RENNER, L. D. & WEIBEL, D. B. 2011. Physicochemical regulation of biofilm formation. *MRS Bulletin,* **36**, 347-355. https://doi.org/10.1557/mrs.2011.65

RICHAUD, E., FLACONNÈCHE, B. & VERDU, J. 2012. Biodiesel permeability in polyethylene. *Polymer Testing,* **31** (8), 1070-1076. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.08.003

RICHAUD, E., FAYOLLE, B., VERDU, J. & RYCHLÝ, J. 2013. Co-oxidation kinetic model for the thermal oxidation of polyethylene-unsaturated substrate systems. *Polymer Degradation and Stability,* **98** (5), 1081-1088. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.01.008

RICHAUD, E., DJOUANI, F., FAYOLLE, B., VERDU, J. & FLACONNECHE, B. 2015. New Insights in Polymer-Biofuels Interaction. *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles,* **70** (2), 317-333. https://doi.org/10.2516/ogst/2013151

ROUILLON, C., BUSSIERE, P. O., DESNOUX, E., COLLIN, S., VIAL, C., THERIAS, S. & GARDETTE, J. L. 2016. Is carbonyl index a quantitative probe to monitor polypropylene photodegradation? *Polymer Degradation and Stability,* **128**, 200-208. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.12.011

ROY, P. K., TITUS, S., SUREKHA, P., TULSI, E., DESHMUKH, C. & RAJAGOPAL, C. 2008. Degradation of abiotically aged LDPE films containing pro-oxidant by bacterial consortium. *Polymer Degradation and Stability,* **93** (10), 1917-1922. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.07.016

ROZANSKI, A. & GALESKI, A. 2011. Controlling Cavitation of Semicrystalline Polymers during Tensile Drawing. *Macromolecules,* **44**, 7273-7287. https://doi.org/10.1021/ma201090z

ROZANSKI, A. & GALESKI, A. 2013. Plastic yielding of semicrystalline polymers affected by amorphous phase. *International Journal of Plasticity,* **41**, 14-29. https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2012.07.008

SAAD, A. K., GOMES, F. P. C. & THOMPSON, M. R. 2019. Plasticizing effect of oxidized biodiesel on polyethylene observed by nondestructive method. *Fuel,* **252**, 246-253. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.122

SAE J665_200610. Test Procedure to Measure the Fuel Permeability of Materials by the Cup Weight Loss Method.

SALTON, M. R. J. & KIM, K.-S. 1996. Structure. *In:* BARON, S. (ed.) *Medical Microbiology.* 4 ed. Galveston (TX): University of Texas Medical Branch at Galveston.

SALUJA, R. K., KUMAR, V. & SHAM, R. 2016. Stability of biodiesel – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* **62**, 866-881. https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.001

SAMBROOK, J. & RUSSELL, D. W. 2001. *Molecular Cloning: A Laboratory Manual*, Cold Spring Harbor Laboratory Press.

SCHWIBBERT, K., MENZEL, F., EPPERLEIN, N., BONSE, J. & KRÜGER, J. 2019. Bacterial Adhesion on Femtosecond Laser-Modified Polyethylene. *Materials*, **12** (19), 3107. https://doi.org/10.3390/ma12193107

SEGUELA, R. 2005. Critical review of the molecular topology of semicrystalline polymers: The origin and assessment of intercrystalline tie molecules and chain entanglements. *Journal of applied Polymer Science Part B: Polymer Physics,* **43** (14), 1729-1748. https://doi.org/10.1002/polb.20414

SHAHID, E. M., & JAMAL, Y. 2011. Production of biodiesel: A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, 4732-4745. https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.079

SN EN 728:1997. Kunststoff-Rohrleitungs- und Schutzrohrsysteme - Rohre und Formsücke aus Polyolefinen - Bestimmung der Oxidations-Induktionszeit.

SPERLING, L. H. 2005a. The Crystalline State. In: *Introduction to Physical Polymer Science.* Wiley, New York (4 th ed).

SPERLING, L. H. 2005b. Glass-Rubber Transition Behavior. In: *Introduction to Physical Polymer Science*, Wiley, New York (4 th ed).

STARK, N. M. & MATUANA, L. M. 2004. Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability,* **86** (1), 1-9. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.11.002

STEPHENS, E., ROSS, I. L., MUSSGNUG, J. H., WAGNER, L. D., BOROWITZKA, M. A., POSTEN, C., KRUSE, O. & HANKAMER, B. 2010. Future prospects of microalgal biofuel production systems. *Trends in Plant Science,* **15** (10), 554-564. https://doi.org/10.1016/j.tplants.2010.06.003

SWAN, P. R. 1962. Polyethylene unit cell variations with temperature. *Journal of Polymer Science,* **56** (164), 403-407. https://doi.org/10.1002/pol.1962.1205616410

TILL JR., P. H. 1957. The growth of single crystals of linear polyethylene. *Journal of Polymer Science,* **24** (106), 301-306. https://doi.org/10.1002/pol.1957.1202410616

THOMPSON, M.R., MU, B., EWASCHUK, Y., CAI, K.J. & VLACHOPOLOUS, J. 2013. Long term storage of biodiesel/petrol diesel blends in polyethylene fuel tanks. *Fuel*, **108**, 771-779. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.040

THOMSEN, C. & GUMLICH, H. E. 10 Optik In: *Ein Jahr für die Physik*. Wissenschaft und Technik, Berlin.

TUSON, H. H. & WEIBEL, D. B. 2013. Bacteria-surface interactions. *Soft Matter,* **9**, 4368-4380. https://doi.org/10.1039/C3SM27705D

UDDIN, M. N., TECHATO, K., RASUL, M. G., HASSAN, N. M. S. & MOFIJUR, M. 2019. Waste coffee oil: A promising source for biodiesel production. *Energy Procedia,* **160**, 677-682. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.02.221

UMWELTBUNDESAMT. Erneuerbare Energien - Vermiedene Treibhausgase. https://www.umweltbundesamt.de/daten/energie/erneuerbare-energien-vermiedene-treibhausgase [Zugriff am 29.05.2019].

VAN DUREN, I., VOINOV, A., ARODUDU, O. & FIRRISA, M. T. 2015. Where to produce rapeseed biodiesel and why? Mapping European rapeseed energy efficiency. *Renewable Energy,* **74**, 49-59. https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.07.016

VAN GERPEN, J. 2010. 3 - Basics of Diesel Engines and Diesel Fuels. In: KNOTHE, G., KRAHL, J. & VAN GERPEN, J. (eds.) *The Biodiesel Handbook (Second Edition).* Academic Press and AOCS Press.

VASILE, C. & PASCU, M. 2005. *Practical Guide to Polyethylene*, Rapra Technology.

VERBAND DER DEUTSCHEN BIOKRAFTSTOFFINDUSTRIE. Rohstoffe für Biodiesel: 2018 mehr Raps und Altspeisefette, deutlich weniger Palm. http://www.biokraftstoffverband.de/index.php/detail/items/rohstoffe-fuer-biodiesel-2018-mehr-raps-und-altspeisefette-deutlich-weniger-palm.html [Zugriff am 29.05.2019].

VERDU, J. 2012. *Oxidative Ageing of Polymers*, John Wiley & Sons, Inc. https://doi.org/10.1002/9781118562598

WATANABE, T., OHTAKE, Y., ASABE, H., MURAKAMI, N. & FURUKAWA, M. 2009. Biodegradability and degrading microbes of low-density polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science,* **111** (1), 551-559. https://doi.org/10.1002/app.29102

WEI, X.-F., KALLIO, K. J., BRUDER, S., BELLANDER, M., KAUSCH, H.-H., GEDDE, U. W. & HEDENQVIST, M. S. 2018. Diffusion-limited oxidation of polyamide: Three stages of fracture behavior. *Polymer Degradation and Stability,* **154**, 73-83. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.05.024

WEI, X.-F., DE VICO, L., LARROCHE, P., KALLIO, K. J., BRUDER, S., BELLANDER, M., GEDDE, U. W., HEDENQVIST, M. S. 2019. Ageing properties and polymer/fuel interactions of polyamide 12 exposed to (bio)diesel at high temperature. n*pj Materials Degradation*, 3, 1-11. https://doi.org/10.1038/s41529-018-0065-y

WEINHART, M., BECHERER, T., SCHNURBUSCH, N., SCHWIBBERT, K., KUNTE, H.-J. & HAAG, R. 2011. Linear and Hyperbranched Polyglycerol Derivatives as Excellent Bioinert Glass Coating Materials. *Advanced Engineering Materials,* **13** (12), B501-B510. https://doi.org/10.1002/adem.201180012

WELTSCHEV, M., WERNER, J., HAUFE, M. & HEYER, M. 2013. Compatibility of High-Density Polyethylene Grades with Biofuels. *Packaging Technology and Science*, **27** (3), 231-240. https://doi.org/10.1002/pts.2028

WHITMAN, W. B., COLEMAN, D. C. & WIEBE, W. J. 1998. Prokaryotes: the unseen majority. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America,* **95** (12), 6578-6583. https://doi.org/10.1073/pnas.95.12.6578

WUNDERLICH, B. 2005. *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. Springer, Berlin Heidelberg.

WUNDERLICH, B. & CORMIER, C. M. 1967. Heat of fusion of polyethylene. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics,* **5** (5), 987-988. https://doi.org/10.1002/pol.1967.160050514

WUNDERLICH, B. & CZORNYJ, G. 1977. A Study of Equilibrium Melting of Polyethylene. *Macromolecules,* **10**, 906-913. https://doi.org/10.1021/ma60059a006

WYPYCH, G. 2015a. 3 - Mechanism of UV Stabilization. *In:* WYPYCH, G. (ed.) *Handbook of UV Degradation and Stabilization (Second Edition).* ChemTec Publishing.

WYPYCH, G. 2015b. 5 – Stability of UV Stabilizers. *In:* WYPYCH, G. (ed.) *Handbook of UV Degradation and Stabilization (Second Edition).* ChemTec Publishing.

ZHAO, H., CAO, Y., ORNDORFF, W., CHENG, Y.-H. & PAN, W.-P. 2012. Thermal behaviors of soy biodiesel. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,* **109**, 1145-1150. https://doi.org/10.1007/s10973-012-2551-8

ZHOU, J., XIONG, Y., GONG, Y. & LIU, X. 2017. Analysis of the oxidative degradation of biodiesel blends using FTIR, UV–Vis, TGA and TD-DES methods. *Fuel,* **202**, 23-28. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.032

ZWEIFEL, H., MAIER, R. D. & SCHILLER, M. 2009. 1 - Antioxidants. *Plastics Additives Handbook.* 6 ed.: Hanser Gardner Publications.

Publikationen und Auszeichnungen

Diese Arbeit basiert teilweise auf bereits veröffentlichten Beiträgen in folgenden Fachzeitschriften:

Publikationen

ERDMANN, M. KLEINBUB, S., WACHTENDORF, V., SCHUTTER, J. D., NIEBERGALL, U., BÖHNING, M., KOERDT, A., 2020. Photo-oxidation of PE-HD affection polymer/fuel interaction and bacterial attachment. *npj materials degradation,* **4** (18). https://doi.org/10.1038/s41529-020-0122-1

ERDMANN, M. NIEBERGALL, U., WACHTENDORF, V. & BÖHNING, M. 2020. Evaluation of UV-induced embrittlement of PE-HD by Charpy impact test. 46069. *Journal of Applied Polymer Science*. 10.1002/app.49069. https://doi.org/10.1002/app.49069

ERDMANN, M., KUPSCH, A., MÜLLER, B. R., HENTSCHEL, M. P., NIEBERGALL, U., BÖHNING, M. & BRUNO, G. 2019. Diesel-induced transparency of plastically deformed high-density polyethylene. *Journal of Materials Science*, **54**, 11739-11755. https://doi.org/10.1007/s10853-019-03700-8

ERDMANN, M., BÖHNING, M. & NIEBERGALL, U. 2019. Physical and chemical effects of biodiesel storage on high-density polyethylene: Evidence of co-oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, **161**, 139-149. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.01.018

Auszeichnungen

Folgende Auszeichnungen wurden für Teile dieser Arbeit vergeben:

Paper des Monats des September 2019 (BAM): ERDMANN, M., BÖHNING, M. & NIEBERGALL, U. 2019a. Physical and chemical effects of biodiesel storage on high-density polyethylene: Evidence of co-oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, **161**, 139-149.

MoDeSt Grant Winner: PE-HD as a polymeric fuel storage tank material: Photooxidation, fuel sorption and long-term storage, *Modification, Degradation and Stabilisation of Polymers* (*MoDeSt)*, **2018**, Tokio, Japan.

Posterpreis: ERDMANN, M., NIEBERGALL, U. & BÖHNING, M. Long-term storage of high-density polyethylene in biodiesel and diesel fuels, *Polymer Degradation and Discussion Group (PDDG)*, **2017**, Taormina, Italien.

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
a_{cN}	kJ m^{-2}	Charpy-Kerbschlagzähigkeit
a_{cN}^{*}	1	Normierte Charpy-Kerbschlagzähigkeit
A_0	mm²	Anfangsquerschnittsfläche
b	mm	Breite
b_N	mm	Breite abzüglich Kerbtiefe von 2 mm
c_∞	g^{-1} g^{-1}	Gleichgewichtskonzentration
c_∞^{*}	1	Normierte Gleichgewichtskonzentration
$c_{\infty,BD}^{*}$	1	Normierte Gleichgewichtskonzentration von Biodiesel
$c_{\infty,D}^{*}$	1	Normierte Gleichgewichtskonzentration von Diesel
D	cm² s^{-1}	Diffusionskoeffizient
D_{BD}	cm² s^{-1}	Diffusionskoeffizient von Biodiesel
D_D	cm² s^{-1}	Diffusionskoeffizient von Diesel
D^{*}	1	Normierter Diffusionskoeffizient
E	MPa	E-Modul
f	Hz	Frequenz
F	N	Kraft
F_{max}	N	Kraftmaximum
F_{max}^{*}	1	Normiertes Kraftmaximum
g	m^{-1}	Geometriefaktor
G'	MPa	Speichermodul (Scherung)
G''	MPa	Verlustmodul (Scherung)
h	mm	Dicke
H	MJ m^{-2}	UV-Bestrahlungsenergie
H	MJ m^{-2}	UV-Bestrahlungsenergie
ΔH_f	J g^{-1}	Schmelzenthalpie des Probekörpers
$H_f^{100\%}$	J g^{-1}	Theoretischer Enthalpiewert von 100 % PE-HD
I	a. u.	Intensität
I_{max}	a. u.	Intensitätsmaximum
L	mm	Länge
L_0	mm	Messlänge
m_0	g	Ausgangsmasse
m_t	g	Masse zum Zeitpunkt t
M_t	g	Aufgenommene Masse zum Zeitpunkt t

M_∞	g	Aufgenommene Masse am Gleichgewicht
s	mm	Durchbiegung
t	ms	Zeit
t_B	min	Besiedelungszeit
t_{max}	ms	Zeit am Kraftmaximum
T	°C	Temperatur
$T_{i,m}$	°C	Peakanfangstemperatur
$T_{f,m}$	°C	Peakendtemperatur
$T_{p,m}^0$	°C	Peaktemperatur der Schmelze am Gleichgewicht
$T_{p,m}$	°C	Peaktemperatur der Schmelze
W_b	J	Gesamtschlagenergie
W_i	J	Rissinitiierungsenergie
W_p	J	Rissfortschrittsenergie
W^*	1	Normierte Energie
X_c^{DSC}	1	Kristallinitätsgrad
β	K m^{-1}	Heiz-/ Kühlrate
ε	%	Dehnung
ε_b	%	Bruchdehnung
ε_y	%	Streckdehnung
λ	nm	Wellenlänge
Λ	nm	Anregungswellenlänge
μ	1	Poissonzahl/ Querkontraktionszahl
υ	mm min^{-1}	Prüfgeschwindigkeit
$\tilde{\nu}$	cm^{-1}	Wellenzahl
ρ	g cm^{-3}	Dichte
σ	MPa	Zugspannung
σ_b	MPa	Bruchspannung
σ_y	MPa	Steckspannung
τ	MPa	Schubspannung

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
BD	Biodiesel
COP	Cross-Over-Point
CI	Carbonyl-Index
D	Diesel
DAPI	4‘,6-Diamidino-2-Phenylindol (blau-fluoreszierender Nukleinsäurefarbstoff)
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
DLO	Diffusion Limited Oxidation (dt. diffusionsbegrenzte Oxidation)
DMA	Dynamisch Mechanische Analyse
DDK	Dynamische Differenzkalorimetrie
DNA	Deoxyribonucleic Acid (dt. Desoxyribonukleinsäure)
DTGS KBr	Deuteriertes Triglycinsulfat Kaliumbromid
EPS	Extrazelluläre polymere Substanzen
FAME	Fatty Acid Methyl Esters (dt. Fettsäuremethylester)
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
HALS	Hindered Amine Light Stabilizer
HC	Hydrocarbons (dt. Kohlenwasserstoffe)
HI	Hydroxyl-Index
HVO	Hydrotreated Vegetable Oils (dt. hydriertes Pflanzenöl)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
PE-LLD	Polyethylene Linear Low Density (dt. lineares Polyethylen niederer Dichte)
MIC	Microbiologically Influenced Corrosion (dt. mikrobiell beeinflusste Korrosion)
MFR	Melt Mass-Flow Rate (dt. Schmelzindex)
OIT	Oxidation Induction Time (dt. Oxidations-Induktionszeit)
PE-HD	Polyethylene High Density (dt. Polyethylen hoher Dichte)
PE-LD	Polyethylene Low Density (dt. Polyethylen niedriger Dichte)
PBS	Phosphate-Buffered Saline (dt. Phosphatgepufferte Salzlösung)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RNA	Ribonucleic Acid (dt. Ribonukleinsäure)
SAE	Society of Automotive Engineers
TGY	Tryptone Glucose Yeast (dt. Trypton-Glukose-Hefe, flüssiges Nährmedium
TSA	Trypton-Soja-Agar (engl. Tryptic Soy Agar, festes Nährmedium)

TSB	Tryptic Soy Broth (dt. tryptische Soja-Brühe, flüssiges Nährmedium)
UV	ultraviolett

Anhang

A.1 Abbildungen

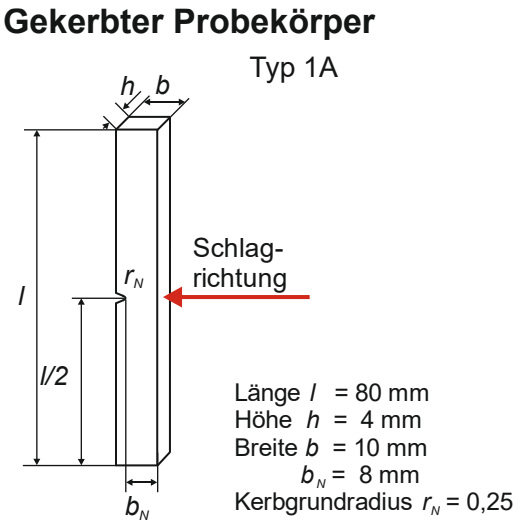


Abbildung A.1.1: Schematische Darstellung des gekerbten Probekörpers mit Radius des Kerbgrunds Art A für den Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) nach DIN EN ISO 179-1:2010-11.

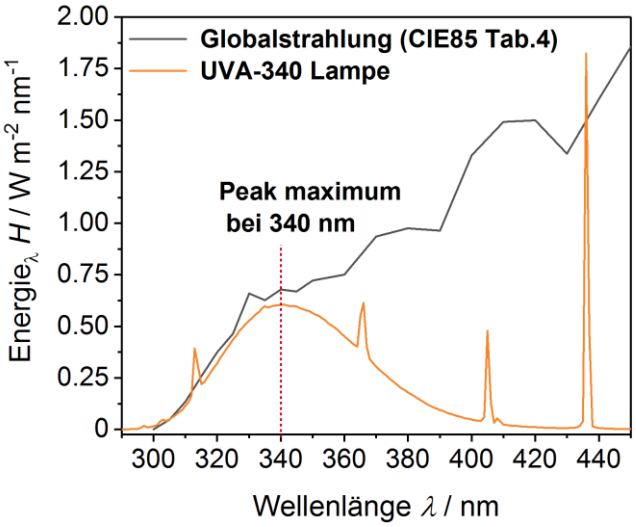


Abbildung A.1.2: Gegenüberstellung des Strahlungsspektrums UVA-340 Leuchtstofflampe und der Globalstrahlung.

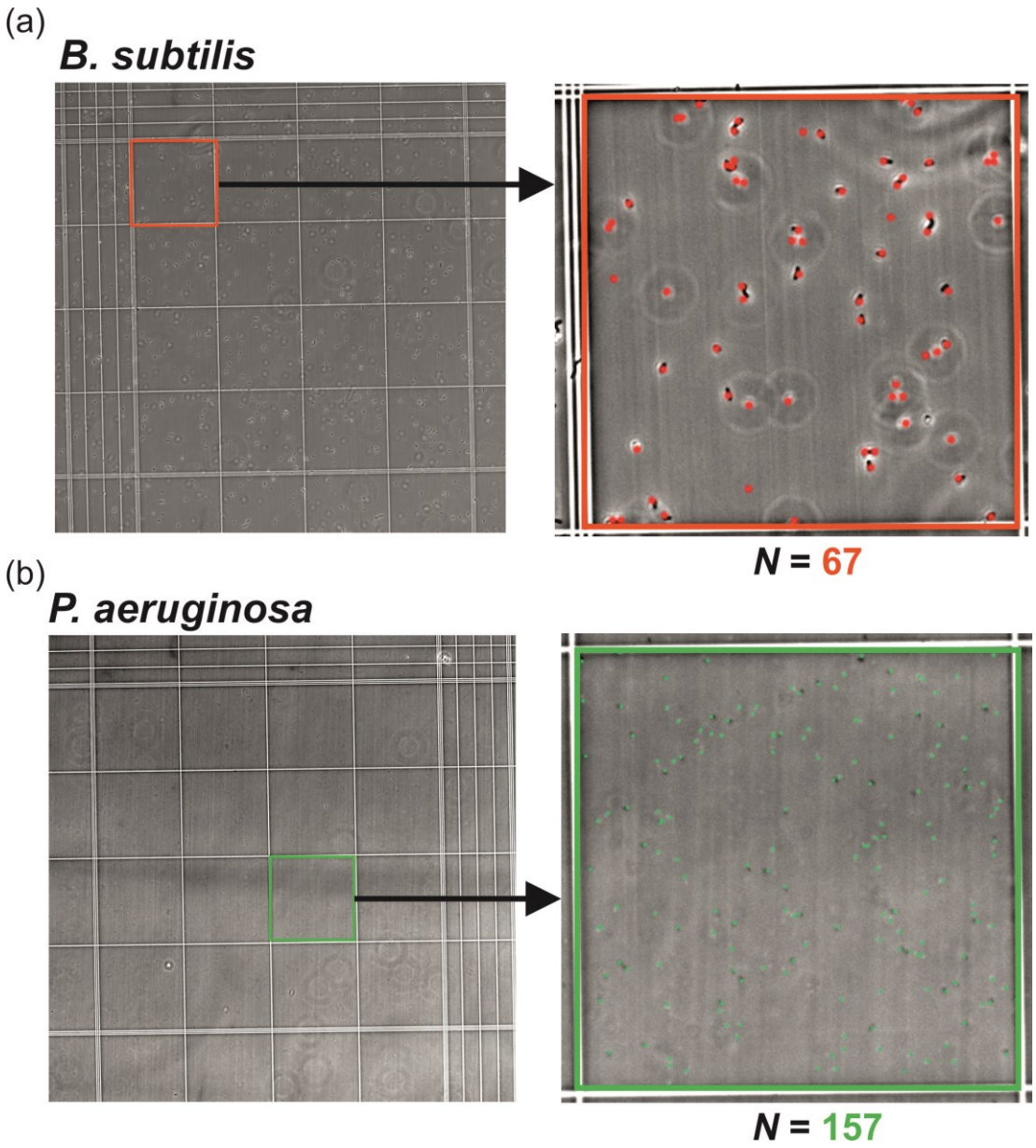


Abbildung A.1.3: Exemplarische Aufnahmen einer Neubauer-Zählkammer mit einer Flüssigkultur von *B. subtilis* bei einer optischen Dichte OD_{600} = 0,1 (**a**) und von *P. aeruginosa* bei einer optischen Dichte OD_{600} = 0,1 und einer weiteren Verdünnung von 1:5 (**b**); N entspricht der Anzahl der Zellen in einer Zelle (die Angaben sind exemplarische Werte).

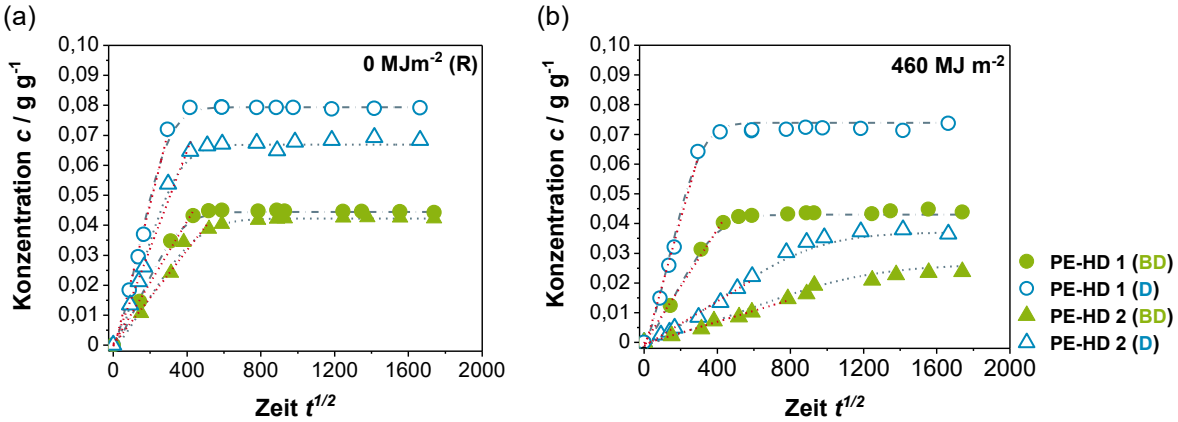


Abbildung A.1.4: Aufnahme von Biodiesel (BD) und Diesel (D) von Sorptionsscheiben (Dicke h = 1 mm) aus PE-HD 1 und PE-HD 2 für die nicht UV-bestrahlte Referenz (R, 0 MJ m^{-2}) (**a**) und nach einer UV-Bestrahlungsenergie H von 460 MJ m^{-2} (**b**); Sorptionstemperatur T = 60 °C.

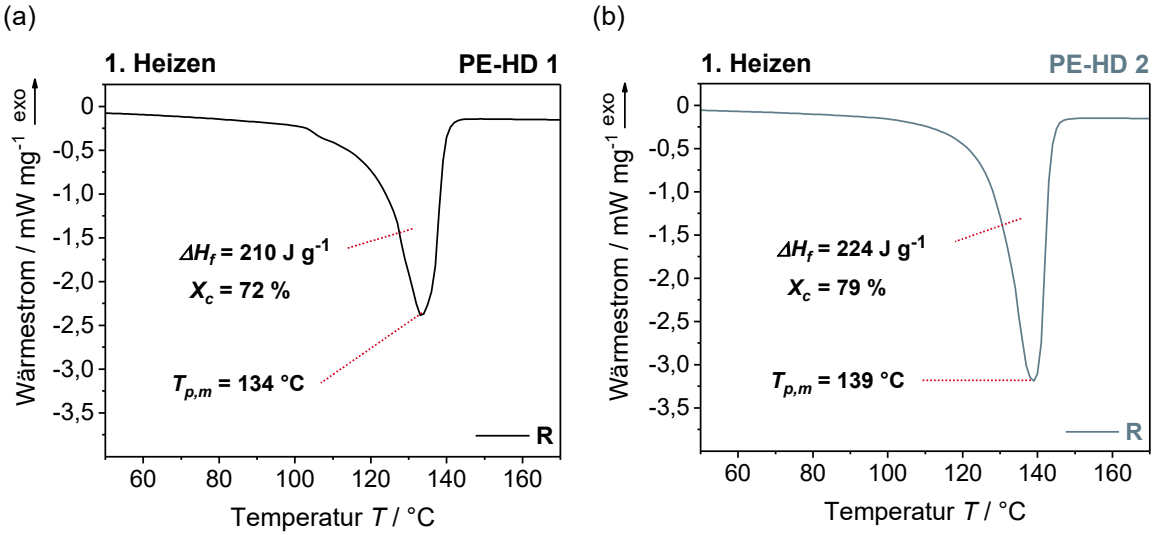


Abbildung A.1.5: Erster Heizgang in der DDK für die Referenz (R) von PE-HD 1 (**a**) und PE-HD 2 (**b**); Heiz-/ Kühlrate β = ± 10 K min^{-1}.

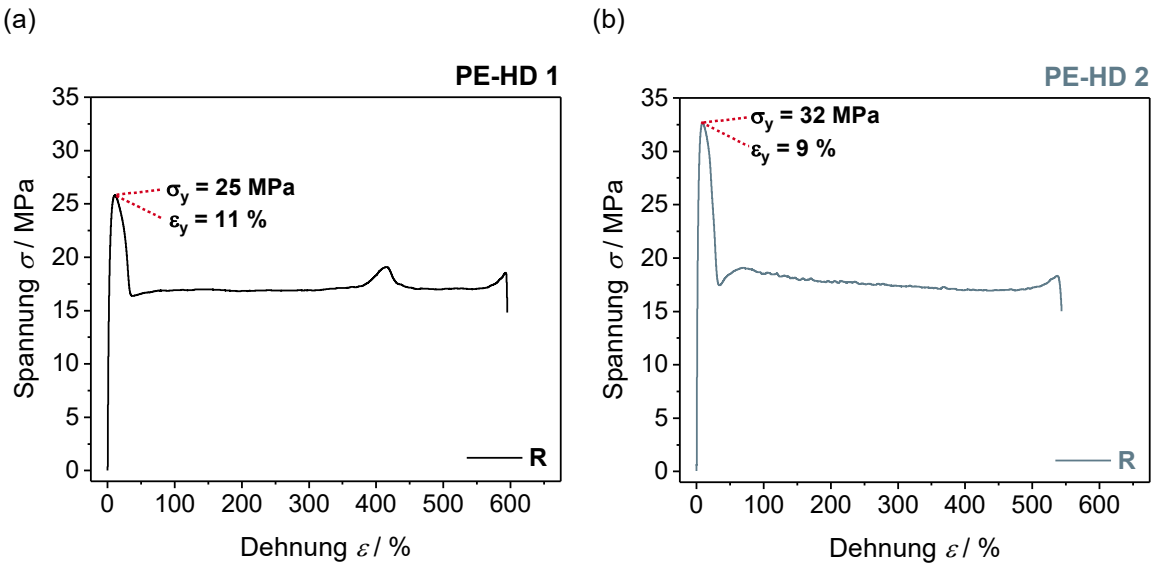


Abbildung A.1.6: Exemplarische Spannungs-Dehnungs-Kurven aus dem Zugversuch für die Referenz (R) von PE-HD 1 (**a**) und PE-HD 2 (**b**); Prüfgeschwindigkeit ν = 50 mm min^{-1}.

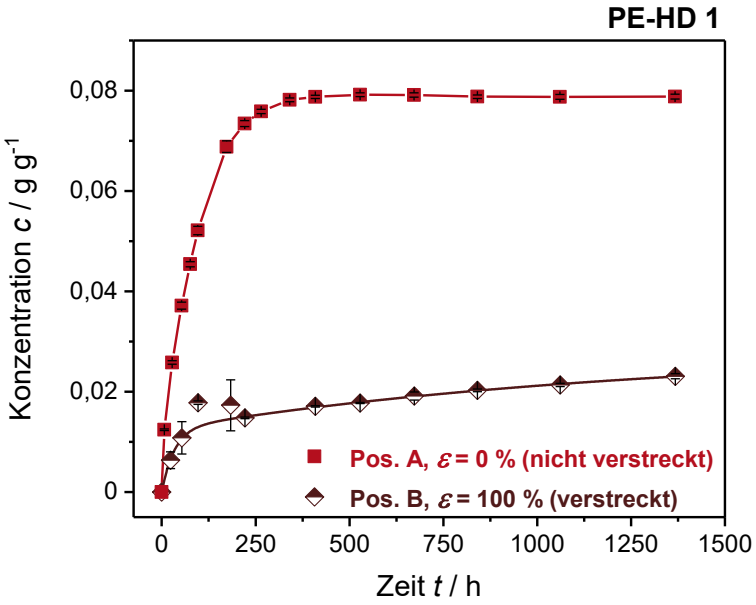


Abbildung A.1.7: Aufnahme von Diesel (D) an nicht verstreckter Pos. A, ε = 0 % und verstreckter Pos. B, ε = 100 % für die Referenz (R) aus PE-HD 1; Sorptionstemperatur T = 60 °C.

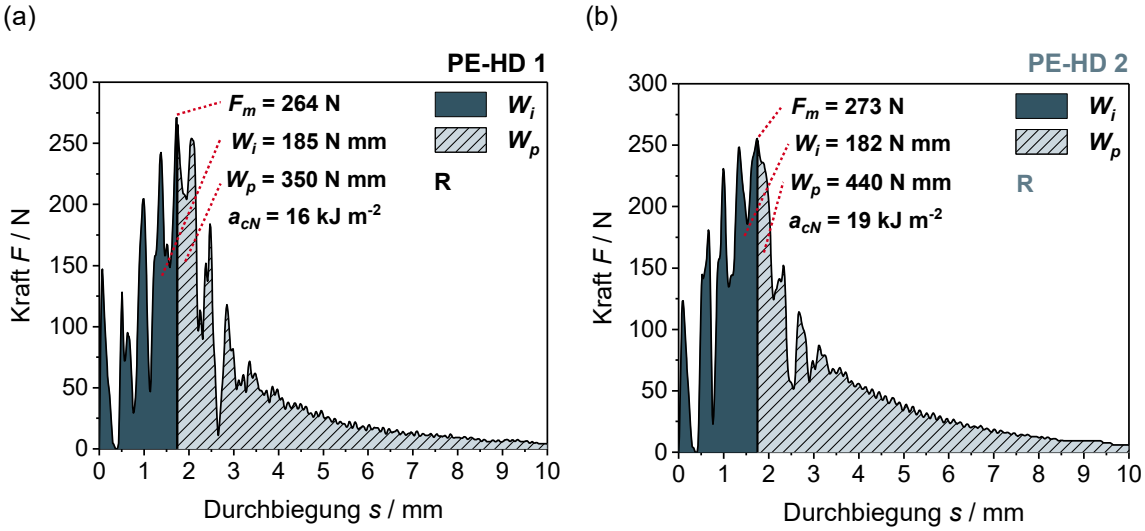


Abbildung A.1.8: Exemplarische Kraft F-Durchbiegungs s-Diagramme aus dem instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) an Referenz (R) von PE-HD 1 (**a**) und PE-HD 2 (**b**); Prüftemperatur T = -30 °C.

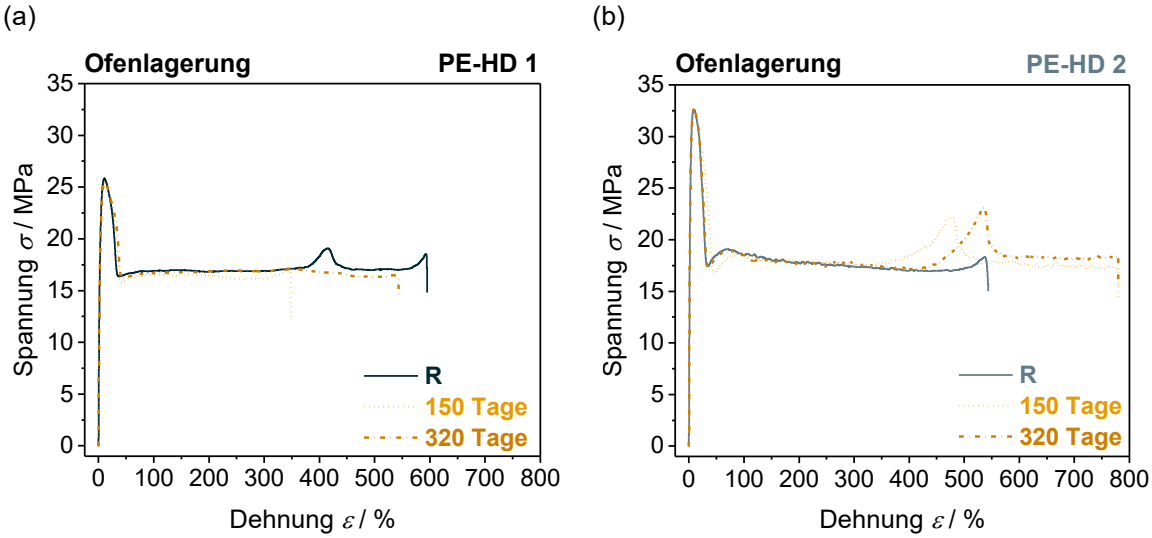


Abbildung A.1.9: Exemplarische Spannungs-Dehnungs-Kurven aus dem Zugversuch für die Referenz (R) sowie nach der Ofenlagerung bei T = 60 °C (rein thermo-oxidativ) von 150 Tagen und 320 Tagen für PE-HD 1 (**a**) und PE-HD 2 (**b**); Prüfgeschwindigkeit v = 50 mm min^{-1}.

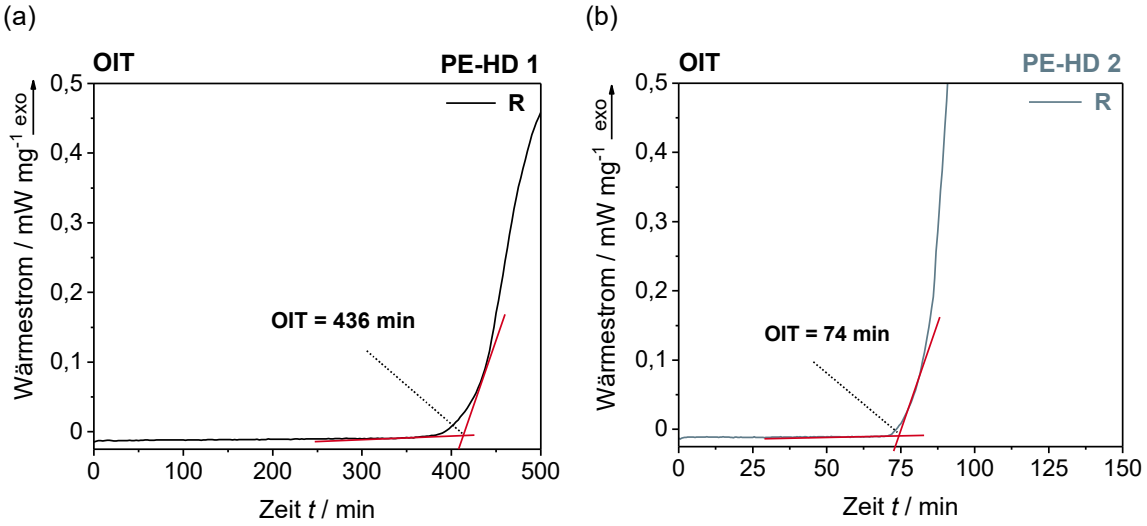


Abbildung A.1.10: Wärmestromkurven und isotherme Oxidations-Induktionszeit OIT der Polymerschmelze bei T = 180 °C an Referenz (R) von PE-HD 1 (**a**) und PE-HD 2 (**b**).

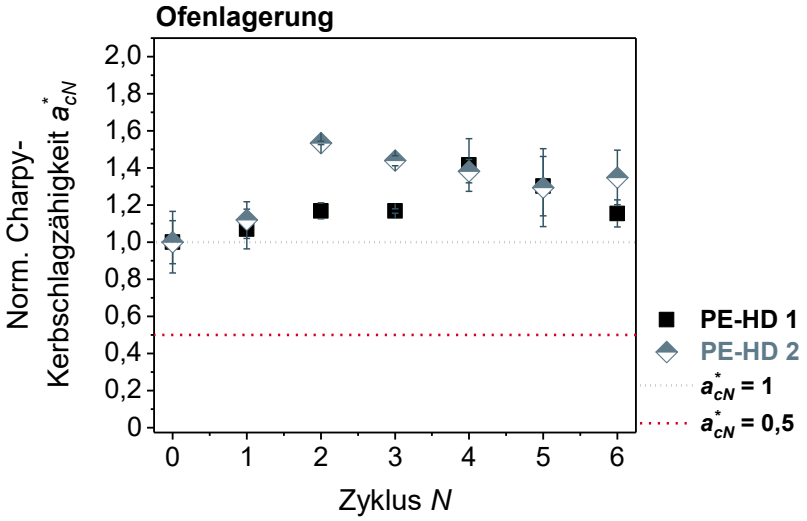


Abbildung A.1.11: Normierte Charpy-Kerbschlagzähigkeit a_{cN}^{*} über Zyklus N nach der Ofenlagerung bei T = 60 °C (rein thermo-oxidativ) von PE-HD 1 und PE-HD 2; Prüftemperatur T = -30 °C.

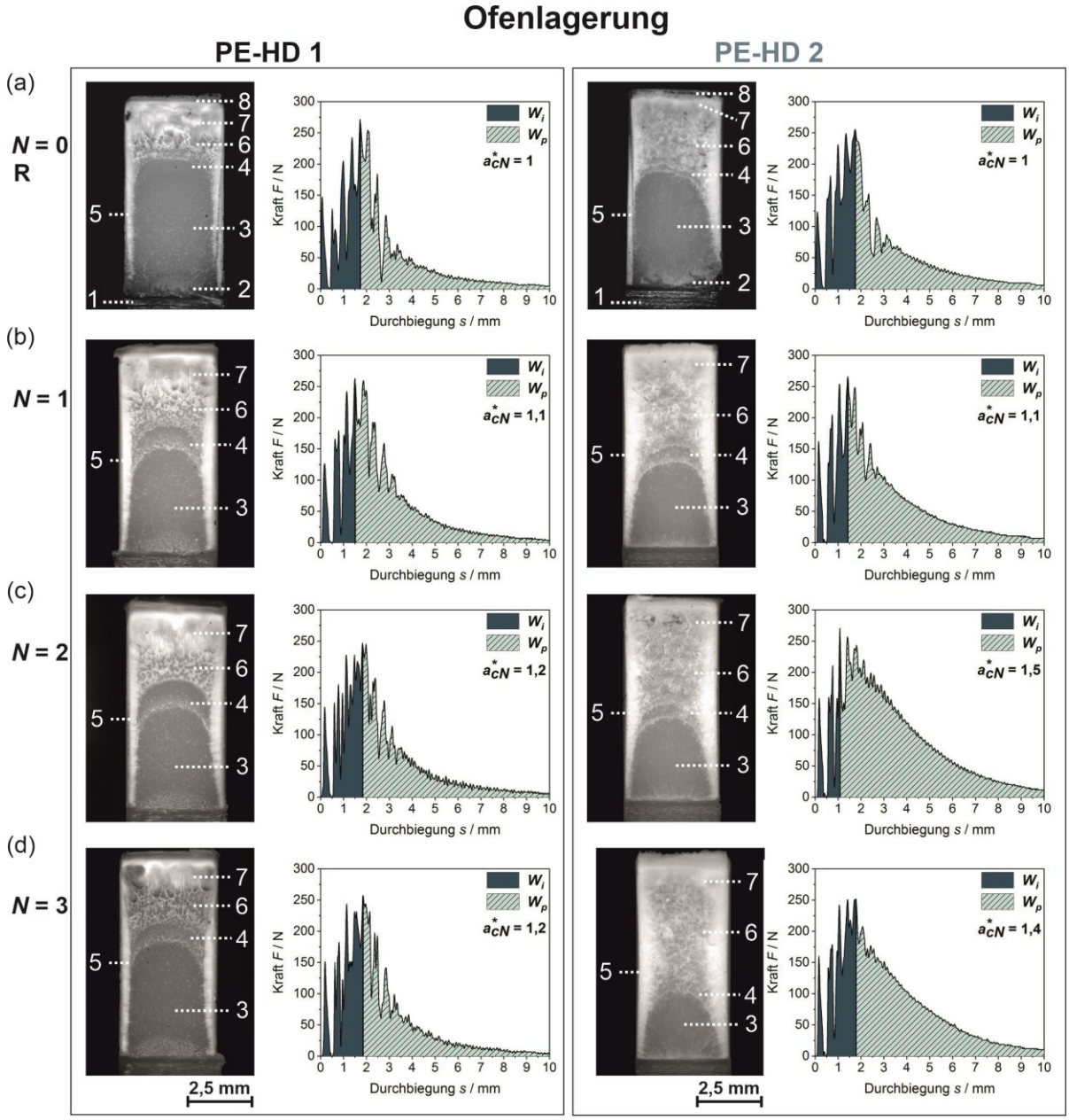


Abbildung A.1.12: Exemplarische Bruchflächen und Kraft F-Durchbiegung s-Diagramme von PE-HD 1 (**links**) und PE-HD 2 (**rechts**) nach verschiedenen Zeiten der Ofenlagerung bei T = 60 °C (rein thermo-oxidativ); Prüftemperatur T = -30 °C.

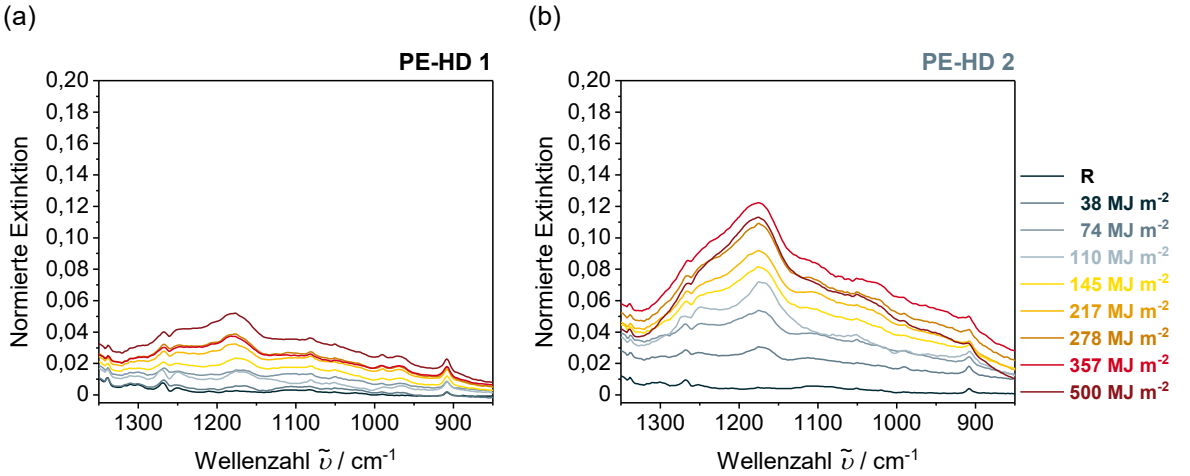


Abbildung A.1.13: Darstellung der Vinyl-Region an nicht UV-bestrahlter Referenz (R, 0 MJ m^{-2}) sowie nach UV-Bestrahlungsenergien H bis 500 MJ m^{-2} von PE-HD 1 (**a**) und PE-HD 2 (**b**); Normierung der Extinktionsspektren auf die Referenz-Absorptionsbande bei 2912 cm^{-1}.

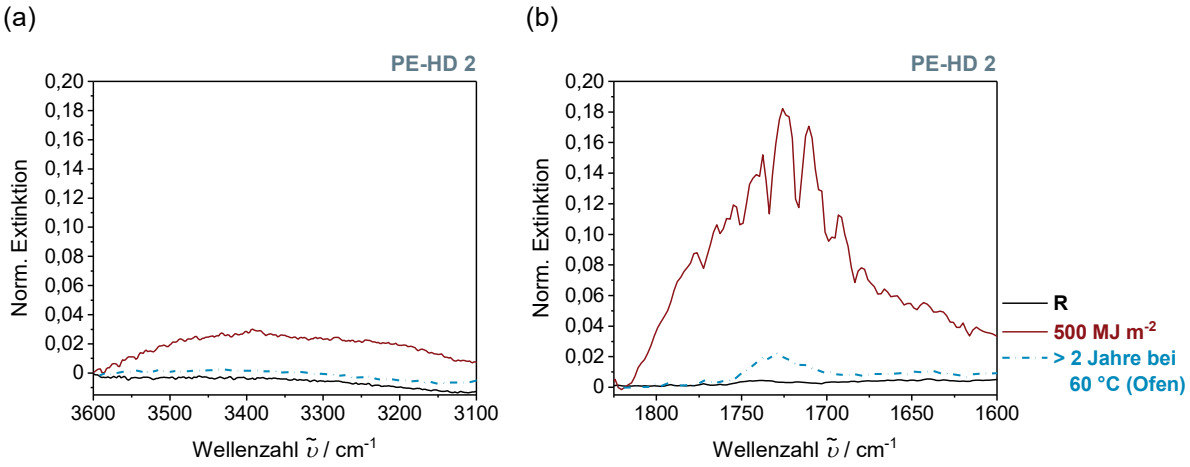


Abbildung A.1.14: Darstellung Absorptionsbande der Hydroxyl-Gruppe (**a**) und der Carbonyl-Gruppe (**b**) an der nicht UV-bestrahlen Referenz (R, 0 MJ m^{-2}), nach UV-Bestrahlungsenergie H von 500 MJ m^{-2} und nach > 2 Jahren im Ofen bei T = 60 °C von PE-HD 2; Normierung der Extinktionsspektren auf die Referenz-Absorptionsbande bei 2912 cm^{-1}.

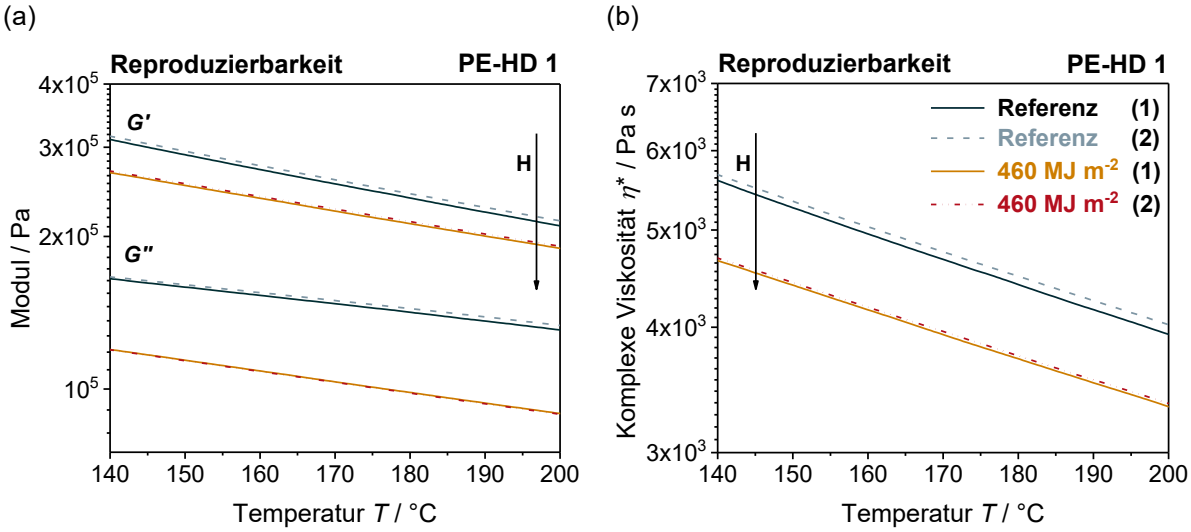


Abbildung A.1.15: Reproduzierbarkeit der Schmelzmessungen von PE-HD 1 an der nicht UV-bestrahlten Referenz (R, 0 MJ m^{-2}) und nach UV-Bestrahlungsenergie H von 460 MJ m^{-2} für den Speichermodul G' und den Verlustmodul G'' (**a**) sowie der komplexen Viskosität η^* (**b**); Heizrate β = 3 K min^{-1}, Frequenz f = 10 Hz.

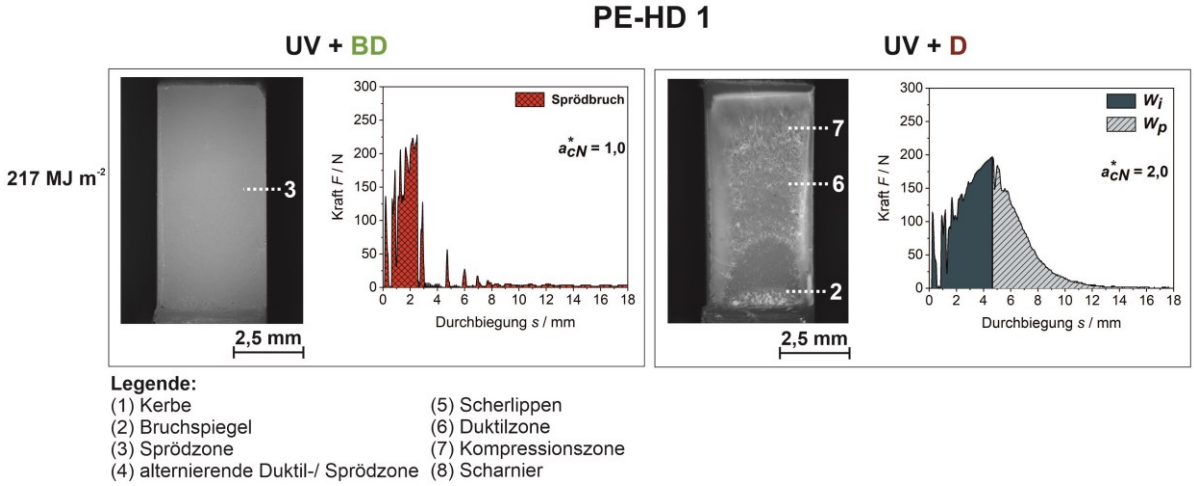


Abbildung A.1.16: Exemplarische Bruchflächen und Kraft F-Durchbiegung s-Diagramme von PE-HD 1 nach vorheriger UV-Bestrahlung H = 217 MJ m^{-2} und anschließender Sättigung mit Biodiesel (UV+BD, **links**) oder mit Diesel (UV+D, **rechts**); Sorptionstemperatur T = 60 °C Prüftemperatur T = -30 °C.

A.2 Tabellen

Tabelle A.2.1: Anzahl der Proben n für die Bestimmung der Konzentrations-Zeit-Kurven sowie der Gleichgewichtskonzentration c_∞ von Biodiesel und Diesel in PE-HD 1 und PE-HD 2 (Referenz, R).

	PE-HD 1	**PE-HD 2**
Sorptionsscheibe (h = 1 mm)	3	2
Zugprüfkörper (h = 4 mm)	4	3
Gekerbter Probekörper (h = 4 mm)	5	5

Tabelle A.2.2: Übersicht der angewandten Grenzen und Basislinien der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} für die Bestimmung des Carbonyl-Index CI und Hydroxyl-Index HI.

	Peakmaximum	**Grenzen und Basislinie**
Carbonyl-Bande (CO)	1715	1816 bis 1600
Hydroxyl-Bande (OH)	3400	3585 bis 3100
Referenz-Bande	2912	2977 bis 2865

Tabelle A.2.3: Übersicht der durchgeführten UV-Bestrahlungszeiten in Stunden h, Wochen W und Monaten M.

	UV-Bestrahlungsenergie H / MJ m^{-2}								
	38	**75**	**110**	**145**	**217**	**278**	**357**	**460**	**500**
Zeit t / h	320	631	925	1220	1826	2338	3002	3860	4200
Zeit t / W	1,9	3,8	5,5	7,3	10,9	13,9	17,9	23	25
Zeit t / M	0,44	0,86	1,27	1,67	2,5	3,2	4,11	5,28	5,75

Tabelle A.2.4: Gegenüberstellung der ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen c_∞ in g g^{-1} an Referenz (R) für PE-HD 1 und PE-HD 2 in Biodiesel (BD) und Diesel (D) an unterschiedlichen Probendicken; Sorptionstemperatur T = 60 °C.

	PE-HD 1		PE-HD 2	
	BD	D	BD	D
Sorptionsscheibe (Dicke h = 1 mm)	0,0443 ± 0,0003	0,0792 ± 0,0008	0,0424 ± 0,0001	0,0683 ± 0,0001
Zugprüfkörper (Dicke h = 4 mm)	0,0444 ± 0,0002	0,0788 ± 0,0005	0,0410 ± 0,0005	0,0660 ± 0,0004
Gekerbter Probekörper (Dicke h = 4 mm)	0,0417 ± 0,0004	0,0804 ± 0,0004	0,0393 ± 0,0002	0,0676 ± 0,0002

Berechnung des Mittelwerts und der Standardabweichung aus n = 6 gekerbten Probekörpern.

Tabelle A.2.5: Gegenüberstellung der bestimmten Dichtewerte ρ in g cm^{-3} an der nicht UV-bestrahlten Referenz (R, 0 MJ m^{-2}) und nach UV-Bestrahlungsenergien H bis 460 MJ m^{-2} an PE-HD 1 und PE-HD 2 (Dicke h = 1 mm).

H / MJ m^{-2}	PE-HD 1	PE-HD 2
0 (R)	0,9487 ± 0,0023	0,9602 ± 0,0015
110	0,9518 ± 0,0001	0,9716 ± 0,0013
217	0,9514 ± 0,0018	0,9718 ± 0,0015
330	0,9538 ± 0,0011	0,9734 ± 0,0018
460	0,9544 ± 0,0018	0,9718 ± 0,0013

Tabelle A.2.6: Kennwerte aus dem instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch (Charpy) an gekerbten Probekörpern von PE-HD 1 und PE-HD 2 an nicht gelagerter Referenz (R); Prüftemperatur T = -30 °C.

	PE-HD 1	PE-HD 2
a_{cN}	16 ± 2	19 ± 3
F_M / N	264 ± 10	273 ± 12
W_i / N mm	185 ± 49	182 ± 105
W_p / N mm	350 ± 84	440 ± 203

Tabelle A.2.7: Zusammenfassung der ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen c_∞ in g g^{-1} an der nicht UV-bestrahlten Referenz (R, 0 MJ m^{-2}) und nach UV-Bestrahlungsenergien H bis 460 MJ m^{-2} an Sorptionsscheiben (Dicke h = 1 mm) für PE-HD 1 und PE-HD 2 mit Biodiesel (BD) und Diesel (D); Sorptionstemperatur T = 60 °C.

***H* / MJ m^{-2}**	**PE-HD 1**		**PE-HD 2**	
	BD	**D**	**BD**	**D**
0 (R)	0,0443	0,0792	0,0424	0,0683
110	0,0435	0,0762	0,0258	0,0401
217	0,0438	0,0764	0,0250	0,0390
330	0,0439	0,0747	0,0238	0,0387
460	0,0439	0,0737	0,0255	0,0365

Tabelle A.2.8: Zusammenfassung der ermittelten Diffusionskoeffizienten D in cm² s^{-1} an der nicht UV-bestrahlten Referenz (R, 0 MJ m^{-2}) und nach UV-Bestrahlungsenergien H bis 460 MJ m^{-2} an Sorptionsscheiben (Dicke h = 1 mm) für PE-HD 1 und PE-HD 2 mit Biodiesel (BD) und Diesel (D); Sorptionstemperatur T = 60 °C.

***H* / MJ m^{-2}**	**PE-HD 1**		**PE-HD 2**	
	BD	**D**	**BD**	**D**
0 (R)	$2{,}25 \cdot 10^{-8}$	$3{,}30 \cdot 10^{-8}$	$1{,}52 \cdot 10^{-8}$	$2{,}25 \cdot 10^{-8}$
110	$1{,}96 \cdot 10^{-8}$	$2{,}84 \cdot 10^{-8}$	$0{,}128 \cdot 10^{-8}$	$0{,}270 \cdot 10^{-8}$
217	$1{,}84 \cdot 10^{-8}$	$2{,}52 \cdot 10^{-8}$	$0{,}124 \cdot 10^{-8}$	$0{,}230 \cdot 10^{-8}$
330	$2{,}19 \cdot 10^{-8}$	$2{,}13 \cdot 10^{-8}$	$0{,}147 \cdot 10^{-8}$	$0{,}242 \cdot 10^{-8}$
460	$1{,}64 \cdot 10^{-8}$	$2{,}29 \cdot 10^{-8}$	$0{,}120 \cdot 10^{-8}$	$0{,}260 \cdot 10^{-8}$

Tabelle A.2.9: Zusammenfassung der ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen c_∞ in g g^{-1} an der nicht UV-bestrahlten Referenz (R, 0 MJ m^{-2}) und nach UV-Bestrahlungsenergien H bis 500 MJ m^{-2} an gekerbten Probekörpern (Dicke h = 4 mm) für PE-HD 1 und PE-HD 2 mit Biodiesel (BD) und Diesel (D); Sorptionstemperatur T = 60 °C.

H / MJ m^{-2}	PE-HD 1		PE-HD 2	
	BD	D	BD	D
0 (R)	0,0417 ± 0,0004	0,0804 ± 0,0004	0,0393 ± 0,0002	0,0676 ± 0,0002
38	0,0411 ± 0,001	0,0802 ± 0,0007	0,0355 ± 0,0004	0,0600 ± 0,0002
75	0,0410 ± 0,0002	0,0793 ± 0,0011	0,0315 ± 0,0007	0,0524 ± 0,0014
145	0,0415 ± 0,0003	0,0784 ± 0,0001	0,0295 ± 0,0001	0,0512 ± 0,0004
217	0,0412 ± 0,0003	0,0783 ± 0,0006	0,0374 ± 0,0116	0,0509 ± 0,0003
278	0,0408 ± 0,0013	0,0754 ± 0,0024	0,0271 ± 0,0005	0,0548 ± 0,0091
357	---	---	---	---
500	0,0417 ± 0,0007	0,0696 ± 0,0016	0,0238 ± 0,0062	0,0500 ± 0,0003

Legende:
--- nicht durchgeführt