

Energieforschungsprogramm

Publizierbarer Endbericht

Programmsteuerung:

Klima- und Energiefonds

Programmabwicklung:

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

Endbericht

erstellt am

24/09/2025

**Projekttitle: Neuartige Materialien für den
effizienten Transport von grünem Wasserstoff
im österreichischen Gasnetz**

Projektnummer: FO999896694

Energieforschungsprogramm - 8. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Ausschreibung	8. Ausschreibung Energieforschungsprogramm
Projektstart	01/10/2022
Projektende	30/09/2025
Gesamtprojektdauer (in Monaten)	36 Monate
ProjektnehmerIn (Institution)	Montanuniversität Leoben (Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe)
AnsprechpartnerIn	Priv. Doz. DI Dr.mont. Florian Arbeiter
Postadresse	Otto-Glöckel-Str. 2, 8700 Leoben, Austria
Telefon	+43/(0)3842 402 2122
Fax	+43/(0)3842 402 2102
E-mail	Florian.Arbeiter@unileoben.ac.at
Website	www.Kunststofftechnik.at

H₂toPipe

Neuartige Materialien für den effizienten Transport von grünem Wasserstoff im österreichischen Gasnetz

AutorInnen:

DI Dr.mont. Florian Arbeiter, Montanuniversität Leoben

DI Dr.mont. Márton Bredács, Polymer Competence Center Leoben GmbH

Wenke Müller, M. Sc., DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH

Daniel Fechtig, PhD, AGRU Kunststofftechnik GmbH

Kurt Berger, AGRU Kunststofftechnik GmbH

Manfred Wimmer, AGRU Kunststofftechnik GmbH

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis	4
2	Einleitung	6
2.1	Aufgabenstellung	6
2.2	Schwerpunkte des Projektes	7
2.3	Einordnung in das Programm	8
2.4	Verwendete Methoden	8
2.4.1	Wasserstoff in Polyethylen Gasnetzen	8
2.4.2	Bruchmechanische Überprüfung der Lebensdauer von Polyethylen Werkstoffen	9
2.4.3	Messung der Permeation von Wasserstoff in Polyethylen Niederdruckanwendungen	9
2.4.4	Materialentwicklung für verringerte Wasserstoff Permeation	10
2.4.5	Multi-Variate-Data Analyse: Vorhersage der H ₂ -Permeabilität in Polyethylen	11
2.5	Aufbau des Projekts	12
2.5.1	Spezielle Herausforderungen im Projekt	12
2.5.2	Partnerstruktur und Aufgabenverteilung	12
3	Inhaltliche Darstellung	14
3.1	Einfluss von gasförmigem Wasserstoff auf die Lebensdauer von Polyethylen Gasrohre	14
3.1.1	Untersuchung von Rohren nach Langzeitexposition	14
3.2	Reduktion der Wasserstoff-Permeation in Polyethylen	18
3.2.1	Einfluss des Grundwerkstoffes und der Morphologie	18
3.2.2	Einfluss von Füllstoffen	20
3.3	Permeation-Vorhersagemodell auf Basis Infrarotspektroskopie	21
3.3.1	Verwendete Materialien	21
3.3.2	Analyse mittels FTIR	22
3.3.3	Modellableitung auf Basis MVDA	23
4	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	29
4.1	Einfluss von Wasserstoff auf die Lebensdauer von Polyethylen	29
4.2	Möglichkeiten zur Reduktion der Permeation	29
4.3	Vorhersagemodell der Permeation	29
5	Ausblick und Empfehlungen	31
5.1	Einfluss von Wasserstoff auf die Lebensdauer von Polyethylen	31
5.2	Möglichkeiten zur Reduktion der Permeation	31
5.3	Vorhersagemodell der Permeation	31
6	Literaturverzeichnis	33
7	Anhang	37
7.1	Abbildungsverzeichnis	37
8	Kontaktdaten	38

Energieforschungsprogramm - 8. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

8.1	Projektleiter	38
8.2	ProjektpartnerInnen.....	38

2 Einleitung

2.1 Aufgabenstellung

Eine zentrale Herausforderung zukünftiger und nachhaltiger Energieversorgung auf Basis erneuerbarer Systeme besteht darin, die geforderten Mengen an Energie am richtigen Ort und zur richtigen Zeit verfügbar zu machen. Während der aktuelle Trend hin zur privaten Photovoltaikanlage große Schritte in Richtung Energiewende bringt, sind dennoch wichtige Randbedingungen zu beachten. Sofern kein eigener Speicher verfügbar ist, wird überschüssiger Strom in das öffentliche Stromnetz eingespeist, wodurch dieses ohne entsprechende Abnehmer an die jeweiligen Netzkapazitäten stoßen kann [1]. Daher ist neben der Erzeugung auch die Abfederung eines Überangebots an Energie zu beachten, um die kritische Infrastruktur zu schützen. Eine Methode der Verwendung des überschüssigen Stroms zur Energiespeicherung ist der Einsatz von Pumpspeicherkraftwerken. Derartige Systeme sind jedoch nicht überall lokal verfügbar, weswegen andere Wege gefunden werden müssen um eine Überlastung des Netzes zu vermeiden und gleichzeitig die Energie speicher- und transportierbar zu machen. Eine Möglichkeit überschüssige Energie, die zum unmittelbaren Zeitpunkt der Erzeugung keinen Abnehmer finden, zu verwerten, stellt die (z.B. in unmittelbarer Nähe des jeweiligen Umspannwerks) Umwandlung in Wasserstoff (H_2) mittels Elektrolyse dar [2]. Zusätzlich wäre es durch die zentrale Produktion von H_2 auch möglich, einen Beitrag zur Loslösung von importiertem Erdgas und -öl zu leisten.

Die direkte Verwendung von H_2 als Energiequelle, ist aufgrund des hohen Wirkungsgrades als großer Benefit zu sehen. Der Nachteil der direkten Verwendung von H_2 ist die schwierige Lagerung, bzw. der Transport ohne Verluste. Während Speichersysteme wie Hochdruckspeicher, nano-poröse Werkstoffe oder reaktive Hybridkomposite in Zukunft eine große Rolle spielen werden [3], so sind diese jedoch noch weit von einer absehbaren und v.a. großflächigen Anwendung entfernt. Zusätzlich ist die Herstellung derartiger Systeme meist sehr Ressourcenintensiv, was in einer Gesamtbetrachtung berücksichtigt werden muss.

Eine alternative Speicher- bzw. Transportmöglichkeit von gasförmigen H_2 ist die Einspeisung in vorhandene Gasnetze, die zu einem großen Teil aus Kunststoff- (Deutschland 69% von 563.600km [4]) bzw. Polyethylen (PE)-Rohren bestehen. Aufgrund der breiten Verfügbarkeit, ist es dadurch möglich bereits jetzt mit der Erstellung und Einspeisung von grünem Wasserstoff zu beginnen, wodurch ein großer, unmittelbarer Beitrag zur Energiewende geleistet werden kann. Erfahrungen aus Deutschland und den USA zeigen, dass eine Einspeisung von 10% H_2 in das Gasnetz problemlos möglich ist [5,6]. Zusätzlich wird derzeit damit begonnen die Anteile von H_2 sukzessive auf zumindest 20% zu erhöhen [7].

Für eine großflächig angelegte Verwendung der bestehenden Gasnetze ergeben sich jedoch zwei große Fragestellungen, die für einen effizienten, ressourcenschonenden und sicheren Einsatz zu beantworten sind. Gibt es eine negative Auswirkung auf die verwendeten PE-Rohrmaterialien, wie dies für legierte Stähle der Fall ist [8]? Können derartige Systeme effizient betrieben werden, obwohl der Gasverlust von H_2 im Vergleich zu Methan um einen Faktor 4-5 [6,9] höher ist? Aus letzterem ergibt sich ebenfalls die

Frage wie die Permeabilität des verwendeten Rohrwerkstoffs, und damit einhergehende Einbußen hinsichtlich Effizienz und Wirkungsgrad, minimiert werden können.

Basierend auf diesen Fragestellungen, ergeben sich die Projektziele und Arbeitspakete von H₂toPipes (siehe Abbildung 1). Die Analyse der Auswirkung von transportiertem H₂ auf die Gesamtlebensdauer bestehender Rohrleitungssysteme (AP2) und die Entwicklung neuer polymerer Rohrmaterialien (AP4) mit minimierter Permeabilität (AP3) zur nachhaltigen Steigerung der Effizienz der Transportsysteme. Zusätzlich soll ein Modell entwickelt werden mit dessen Hilfe die Permeabilität von PE zielgenau vorhergesagt (AP5) werden kann um zukünftige Entwicklungen zu unterstützen (AP6).

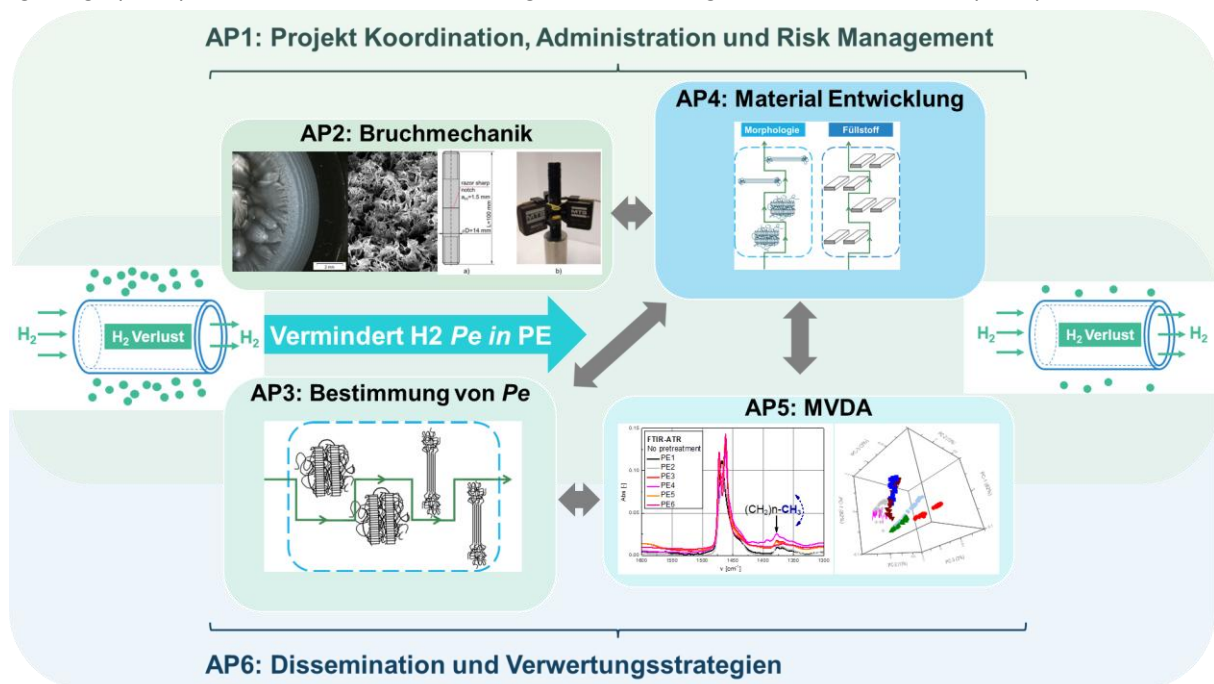


Abbildung 1: Interaktion der geplanten Arbeitsinhalte und Pakete zur Optimierung von PE-Materialien hinsichtlich Permeationseigenschaften und Lebensdauer

2.2 Schwerpunkte des Projektes

Die Projektziele wurden daher wie oben angegeben in zwei Hauptpunkte unterteilt. Die Analyse der Auswirkung von transportiertem H₂ auf die Gesamtlebensdauer von Polyethylen Rohren, sowie die Entwicklung neuer Materialien zur Minimierung der Permeabilität zur Steigerung der Effizienz zukünftiger Systeme.

Dazu wurden PE-Rohre, bzw. Material aus vorangegangenen Studien und Projekte (z.B. Hypos:H₂-Netz [10]) untersucht. Während es bereits Studien zur Auswirkung von H₂ auf Kurzzeiteigenschaften von Polyethylen gab, so waren noch kaum Aussagen hinsichtlich des potentiellen Einflusses auf die finale Lebensdauer bekannt.

Parallel zur Untersuchung der zu erwartende Lebensdauer von bereits exponierten Rohren, die als Referenz für neue Entwicklungen dienen sollten, wurden im Projekt Konzepte zur Minimierung der Permeabilität erarbeitet. Ziel dabei war es den Permeationskoeffizient von H₂ durch PE zu minimieren, ohne dabei die Materialien hinsichtlich ihrer zu erwartende Lebensdauer aufgrund der mechanischen Belastung (Innendruck) zu beeinträchtigen.

2.3 Einordnung in das Programm

In Hinblick auf die Sustainable Development Goals (SDG) der internationalen Staatengemeinschaft zielt das gegenwärtige Projekt wie in Abbildung 2 gezeigt, vor allem auf die Ziele **7, 9, 11 und 13** ab. Durch die Optimierung der Infrastruktur für grünen Wasserstoff konnten sowohl „clean energy (7)“, „industry, innovation and infrastructure (9)“, „sustainable cities and communities (11)“, als auch „climate action (13)“ unterstützt werden. Durch den vermehrten Einsatz von H₂, rückt ein Energieträger mit geringerem Treibhauseffekt (GWP) als zum Beispiel Methan, bzw. Erdgas in den Fokus, wodurch SDG7 und vor allem SDG13 bedient werden konnten. Die Untersuchung hinsichtlich Zuverlässigkeit der entwickelten Materialien ist vor allem für Städte (SDG11) von höchster Wichtigkeit. Durch die geplante Entlastung der Stromnetze durch die lokale Verwendung von Energie zur Produktion von grünem Wasserstoff kann auch kritische Infrastruktur geschützt werden, wodurch ein wichtiger Beitrag zu SDG9 geliefert wurde.



Abbildung 2: Bezug des Projekts auf die „Sustainable Development Goals“ der internationalen Staatengemeinschaft

2.4 Verwendete Methoden

2.4.1 Wasserstoff in Polyethylen Gasnetzen

State of the art ist es derzeit Wasserstoff in geringen Anteilen (ca. 10%) in vorhandene Erdgasnetze einzuspeisen [5]. Dadurch kann Wasserstoff verteilt und anteilig auch gespeichert werden (Power to X Konzepte [11]). Aufgrund der Vorteile der Verwendung von H₂ gegenüber klassischem Erdgas (geringerer GWP [12], Einsatz in der Stahl- und Chemieindustrie, ...), gibt es global Bestrebungen den Anteil von Wasserstoff sukzessive, bis zu einem reinen Betrieb mit H₂, zu erhöhen. Aufgrund der höheren Diffusion von H₂ im Vergleich zu Erdgas (Faktor 5) [8,9], ist auf längere Sicht jedoch ebenfalls eine Adaptierung der Leitungssysteme für mehr Gesamteffizienz notwendig.

2.4.2 Bruchmechanische Überprüfung der Lebensdauer von Polyethylen Werkstoffen

Bisherige Studien zeigen aktuell ein sehr positives Bild hinsichtlich der Verwendung von H₂ in PE-Rohren. Obwohl es derzeit erst wenige Studien zum Thema Einfluss von H₂ auf die mechanischen Eigenschaften von PE gibt [13–17], sind sich diese bis dato einig, dass H₂ keinen negativen Einfluss auf Polyethylen hat. Kritisch hervorzuheben ist jedoch, dass diese Studien primär Kurzzeiteigenschaften [18], und nicht die für den Einsatz von PE als Gasrohr notwendigen Langzeiteigenschaften, v.a. Widerstand gegenüber langsamen Risswachstum (SCG) untersuchen. Daher wurden die in den letzten Jahrzehnten in Leoben entwickelten Methoden zur Beurteilung der Langzeiteigenschaften, und v.a. Lebensdauer von PE [19–22] angewendet um potentielle Einflüsse von H₂ auf diese Eigenschaften zu charakterisieren. Bereits ausgelagerte Rohre aus deutschen Großprojekten (Hypox:H₂-Netz [10]) konnten dafür herangezogen werden. Die Daten dienen anschließend als Referenz, für den Vergleich mit neu entwickelten PE-Materialien, sowie als klare Datenlage für Netzbetreiber hinsichtlich des bisherigen und zukünftigen Einsatzes von H₂ in PE-Rohren.

2.4.3 Messung der Permeation von Wasserstoff in Polyethylen Niederdruckanwendungen

Zur vergleichenden Bewertung der Wasserstoffpermeation verschiedener PE-Materialien wurden Permeationsmessungen an Rohr- und Plattenprüfkörpern bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Prüfungen erfolgten nach dem Hausverfahren DBI GTI 109 („Prüfungen zu H₂ready zur Bestimmung von Permeationskoeffizienten“).

Rohrprüfkörper: Die Rohrenden wurden mittels Kappe und Vorschweißbund vorbereitet und über einen Blindflansch gasdicht verschlossen. Über Messanschlüsse im Blindflansch erfolgte die Beaufschlagung mit Wasserstoff (Qualität 5.0) bei vorgegebenem, konstant gehaltenem Prüfdruck. Durch das Einspannen in die Permeationsmesszelle (siehe Abbildung 3) wird um das Rohr ein gasdichter Bilanzraum gebildet, in dem das austretende Permeat im Referenzgas (Argon) aufgefangen wird.

Plattenprüfkörper: Die Platten wurden zwischen zwei Flanschen eingespannt, sodass eine Prüfkammer (Beaufschlagung mit Wasserstoff 5.0 bei definiertem Druck) und eine davon getrennte Permeatkammer entstanden.

Um einen stationären Permeationszustand zu erreichen, wurden die Prüfkörper vor der eigentlichen Messung über einen Zeitraum von min. 72 h (Platten) bzw. ca. 7-14 Tagen (Rohre) konditioniert.

In definierten Zeitabständen wurden den Permeatseiten Gasproben entnommen und gaschromatografisch analysiert. Aus dem zeitlichen Anstieg der im Bilanzraum erfassten Wasserstoffmenge (anhand von min. 4 Messpunkten) wurden die Permeationsraten bestimmt. Unter Berücksichtigung von Prüffläche, Wanddicke und Druckdifferenz wurden daraus die Permeationskoeffizienten abgeleitet.



Abbildung 3: Beispielhafte Prüfaufbauten für Permeationsmessungen; links: Prüfröhr in der Messzelle, rechts: Plattenprüfkörper

2.4.4 Materialentwicklung für verringerte Wasserstoff Permeation

Neben der Entwicklung einer zuverlässigen Lebensdaueranalyse für den Einsatz von H_2 in Polyethylen Gasnetzen, war die Entwicklung neuer Materialien für eine Optimierung der Effizienz Teil des gegenwärtigen Projekts. Durch den zukünftigen Einsatz von Kunststoffen mit optimierten Pe ist es möglich die Effizienz des Einsatzes von Wasserstoff im Gasnetz weiter zu erhöhen. Zur Beeinflussung der H_2 Pe in PE stehen dabei zwei Möglichkeiten (siehe Abbildung 4) zur Auswahl: Die Optimierung des Grundmaterials mittels Beeinflussung der Morphologie [23] und die Verwendung von Füllstoffen die die Diffusionswege (D) verlängern. Vor allem die direkte Beeinflussung von Pe mittels Morphologie [24] wurde für H_2 im Gegensatz zu anderen Gasen wie Sauerstoff, Kohlendioxid oder Helium [25,26] bis dato kaum untersucht.

Diese Ansätze wurden im gegenständlichen Projekt sowohl hinsichtlich genereller Wirksamkeit, sprich die Minimierung von Pe und damit einhergehenden geringerem Gasverlust im Gesamtsystem, zu erwartender Lebensdauer, sowie hinsichtlich ihres späteren Umsetzungspotentials untersucht.

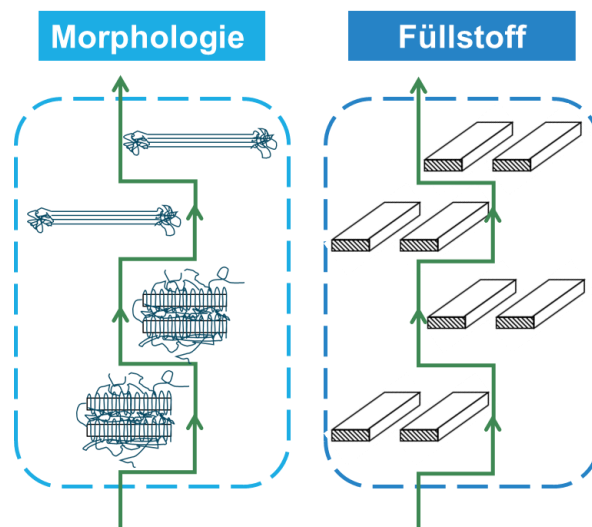


Abbildung 4: Möglichkeiten zur Beeinflussung von Pe mittels Materialmorphologie, oder dem Einsatz von Füllstoffen
Optimierte Morphologie

Aufgrund des teilkristallinen Charakters von Polyethylen gibt es innerhalb des Materials zwei sehr unterschiedliche Domänen - amorph und kristallin. Da Pe der kristallinen Bereiche des Materials (X_{cr}), aufgrund der geringeren Beweglichkeit der Molekülketten innerhalb der kristallinen Domänen um mehrere Größenordnungen geringer ist als jene des amorphen Bereichs (X_a) [27], ist es erstrebenswert sowohl die X_{cr} als auch die exakte Orientierung dieser im Material zu maximieren, bzw. zu optimieren. Eine Beeinflussung des generellen Kristallinitätsgrads, bzw. auch der Orientierung dieser Bereiche kann sowohl während der Synthese des Grundmaterials, als auch während der Verarbeitung stattfinden. Erste Untersuchungen hinsichtlich des Potentials dieser Methodik wurden in [18] durchgeführt. Dabei war zu sehen, wie sich Pe als Funktion des spezifischen Volumens ändert [28]. Aufgrund der Unterschiede in den X_{cr} ist Pe von linear aufgebautem PE hoher Dichte (HDPE) um den Faktor 10 geringer, als die von verzweigtem PE niedriger Dichte (LDPE). Durch die gezielte Erhöhung der X_{cr} , könnte Pe noch weiter gesenkt werden. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass der Kristallinitätsgrad, sowie die generelle Morphologie der kristallinen Domänen einen markanten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften haben kann. Während ein hoher Anteil der X_{cr} Eigenschaften wie Festigkeit und Steifigkeit erhöhen, hat es jedoch meist einen negativen Einfluss auf die Lebensdauer des Materials. Dies ist stets zu berücksichtigen und mittels geeigneter Methoden zu überprüfen.

2.4.4.1 Einsatz von Füllstoffen

Neben der Beeinflussung der Morphologie, kann Pe auch mittels Zugabe von Füllstoffen beeinflusst werden. Vor allem die Verwendung von Plättchenförmigen Füllstoffen, die quer zur Permeationsrichtung ausgerichtet sind (vgl. Abbildung 4) kann Pe eines Materials signifikant beeinflussen [29,30]. Dieses Phänomen, oft auch als „maze“ bzw. „tortous“ oder Irrgarten Effekt bezeichnet [31,32], wurde bereits vereinzelt für die Anwendung mit H_2 in Elastomeren [33], sowie Polyamiden [34] nachgewiesen. Eine Verwendung in PE-Materialien zur Reduktion von Pe sollte daher ebenfalls in Betracht gezogen werden. Wichtig für den Einsatz derartiger Füllstoffe stellt die gezielte Ausrichtung dar. Nur wenn diese normal zur Permeationsrichtung stehen, können diese ihre größte Wirksamkeit entfalten. Als Nachteil muss für eine derartige Material Modifikation jedoch der Fakt gesehen werden, dass die Verwendung von Füllstoffen meist ebenfalls zu einer Verringerung der zu erwartenden Lebensdauer führt. Daher ist es hier ebenfalls wichtig den Nachweis dazu zu erbringen.

2.4.5 Multi-Variate-Data Analyse: Vorhersage der H_2 -Permeabilität in Polyethylen

Basierend auf den Ergebnissen der Pe -Messungen der neu entwickelten Materialien sollten mittels Multi-Variate-Data Analyse (MVDA) Vorhersagemodelle erstellt werden, mit denen es möglich ist Pe zukünftiger Materialien vorherzusagen. Bei der Verarbeitung komplexer und umfangreicher Datensätze (z. B. spektroskopische Daten) bietet die MVDA, insbesondere für die Identifizierung verborgener Muster und Beziehungen zwischen experimentellen Daten und Materialeigenschaften mehrere Vorteile [35].

In der Regel wird die Hauptkomponentenanalyse (PCA) angewandt [36], um die Korrelation zwischen spektralen Informationen und bestimmten Materialeigenschaften (z. B. IR-Spektren - molekulare Orientierung) zu bewerten und um Daten zu klassifizieren (Vgl. Abbildung 5). Darüber hinaus ermöglicht die „partielle kleinste Quadrate“ (PLS)-Regression [37] mit der Kombination von PCA und einer festen Dimension (z. B. einer bestimmten Materialeigenschaft) die schnelle Vorhersage verschiedener materialspezifischer Werte wie der Dichte [38]. Daher können PCA- und PLS-Modelle zur Identifizierung

von Kennwerten eingesetzt werden, die für Veränderungen (z.B. der PE-Morphologie) empfindlich sind. Basierend auf diesen identifizierten PCA konnten Vorhersagemodelle hinsichtlich der *Pe*-Werte in PE erstellt werden.

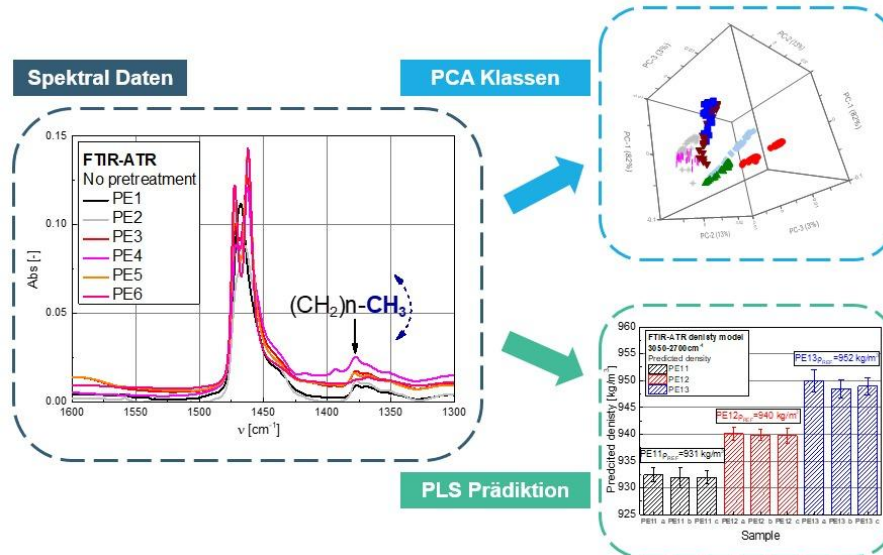


Abbildung 5: Funktionsweise der MVDA am Beispiel von Spektroskopie Daten in Polyethylen

2.5 Aufbau des Projekts

2.5.1 Spezielle Herausforderungen im Projekt

Eine der größten Herausforderungen bei der Beurteilung des Einflusses von H_2 auf die Lebensdauer von Polyethylen war bis dato stets die Verfügbarkeit geeigneter Proben in Kombination mit Messmethodiken die sensitiv genug sind Unterschiede zu detektieren. Meist sind zu Proben die bereits Jahre ausgelagert sind (z.B. in Erdgas mit Anteilen H_2) keine Nullproben mehr vorhanden, um eine geeignete Basis an Referenzdaten zu schaffen. Auf der anderen Seite wurden bei reinen H_2 Auslagerungen entweder noch keine signifikanten Auslagerungszeiten erreicht, oder die verwendeten Methoden sind nicht in der Lage Rückschlüsse auf die Lebensdauer, v.a. unter Berücksichtigung von SCG zu ziehen.

Im gegenständlichen wurde diese Herausforderungen durch die Möglichkeit auf bereits vorhandene Proben (Hypos: H_2 -Netz und PCCL VII-3.09) zurückgreifen zu können umgangen, wodurch unmittelbar mit der Beprobung begonnen werden konnte. Zusätzlich ist die gewählte Analysemethode mittels Cracked Round Bar (CRB)-Test sensitiv hinsichtlich Auswirkungen auf die Lebensdauer von PE. So konnten mit dieser Methode auch schon Batch-Variationen innerhalb einer gleichen PE-Type nachgewiesen werden. Die zweite große Herausforderung war es eine optimale Balance zwischen minimaler *Pe* und zu erwartender Lebensdauer der optimierten Rohrwerkstoffe zu finden, da die Verwendung von Materialien mit hohen X_{cr} , bzw. Füllstoffen zu einer Verringerung der Lebensdauer führen kann.

2.5.2 Partnerstruktur und Aufgabenverteilung

Die Partnerstruktur (Abbildung 6) wurde so gewählt, dass vom Rohmaterial (Borealis AG), über Forschungsinstitute für die Materialentwicklung und Analysen (Montanuniversität Leoben, Polymer

Energieforschungsprogramm - 8. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Competence Center Leoben GmbH und DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH), Hersteller von Gasdruckrohren (AGRU Kunststofftechnik GmbH und Pipelife Austria GmbH & Co KG) sowie Netzbetreiber (Österreichische Vereinigung für das Gas- und Wasserfach) alle notwendigen Bereiche abgedeckt sind.

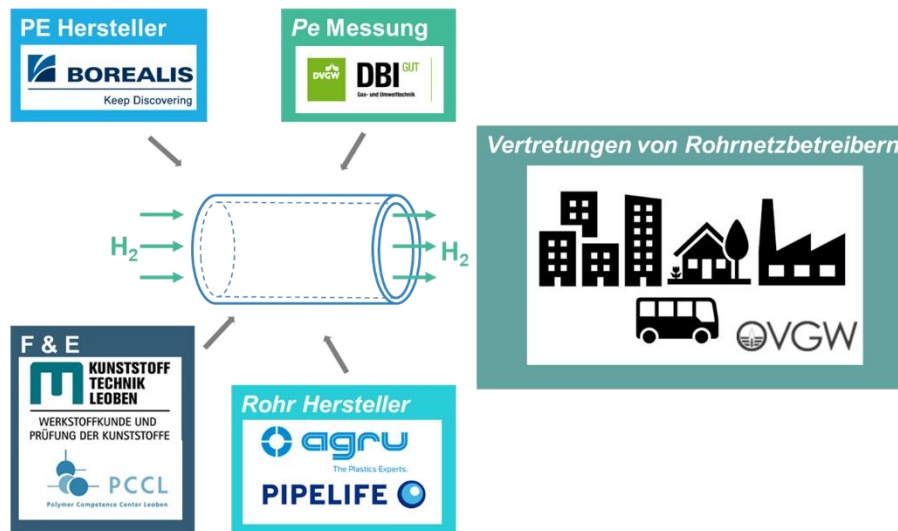


Abbildung 6: Darstellung der Zusammenarbeit und Interaktion der beteiligten Projektpartner

Durch die gewählten Partnerschaften, konnten im Projekt breite Aspekte zur Optimierung und Entwicklung neuartiger Materialien abgedeckt werden. Durch die Mitarbeit der Firma Borealis konnte auf ein breites Vorwissen hinsichtlich der Möglichkeiten zur chemischen Gestaltung des Grundmaterials zurückgegriffen werden. Die Implementierung von Füllstoffen, setzt voraus auch Spezialisten der Kunststoffverarbeitung (AGRU Kunststofftechnik GmbH und Pipelife Austria GmbH & Co KG) im Projektteam zu haben. Durch Vertretungen dieser Firmen auch innerhalb der Gremien der ÖVGW war ebenfalls eine gute Vernetzung, bzw. regelmäßiger Austausch der Partner untereinander gegeben. Parallel zu den Optimierungsschritten der neu entwickelten Materialien musste Pe so präzise wie möglich bestimmt werden. Durch die Mitarbeit eines führenden Spezialisten (DBI), konnten so die notwendigen Input-Parameter für weitere Optimierungsschritte bestimmt werden. MUL-WPK und PCCL sind weltweit anerkannte Spezialisten in der Charakterisierung von Kunststoffen. Die Spezialisierung im Bereich Langzeiteigenschaften ist dabei essentiell. Da die gewählten Ansätze eine Optimierung von Pe versprechen, jedoch zu einer Verringerung der Lebensdauer führen können, musste dieser Aspekt ebenfalls während der Entwicklung, für einen späteren Einsatz in realen Gasnetzen (ÖVGW) berücksichtigt werden.

Die Mitarbeit von DBI ermöglichte es auch auf vorhandenes Wissen aus groß angelegten Projekten in Deutschland zugreifen zu können (z.B. H_2 -Infra, Hypos: H_2 -Netz, Kompendium Wasserstoff, laufende Studien mit der PE100+ Assoziation uvm.).

3 Inhaltliche Darstellung

3.1 Einfluss von gasförmigem Wasserstoff auf die Lebensdauer von Polyethylen Gasrohre

3.1.1 Untersuchung von Rohren nach Langzeitexposition

Zur Beurteilung des Einflusses von gasförmigen H_2 auf die Langzeiteigenschaften, bzw. den Widerstand gegenüber langsamem Risswachstum wurden Polyethylen Rohre, die über lange Zeiträume exponiert wurden untersucht. Dazu wurden Proben aus Rohren nach dem Betrieb mit Wasserstoff entnommen und untersucht.

3.1.1.1 Verwendete Materialien und Rohre

Die untersuchten Rohrproben aus Polyethylen wurden über das DBI vom HYPOS-Projekt H₂-Netz bezogen. Wie in Abbildung 7 gezeigt, wurden in diesem Projekt im Chemiapark Bitterfeld-Wolfen verschieden Rohre verlegt und unter einem Innendruck von knapp 9 bar mit 100% Wasserstoff betrieben. Von dieser Teststrecke wurden Rohrstücke des Strangs Grabenverlegung DN110 PE 100-RC, SDR11 zur Verfügung gestellt. Konkret wurden eine Nullprobe (ohne Belastung), sowie ein Rohrstück nach 2 und 5 Jahren Dauerbetrieb entnommen und für weitere Untersuchungen an das Konsortium von H₂toPipe übermittelt.

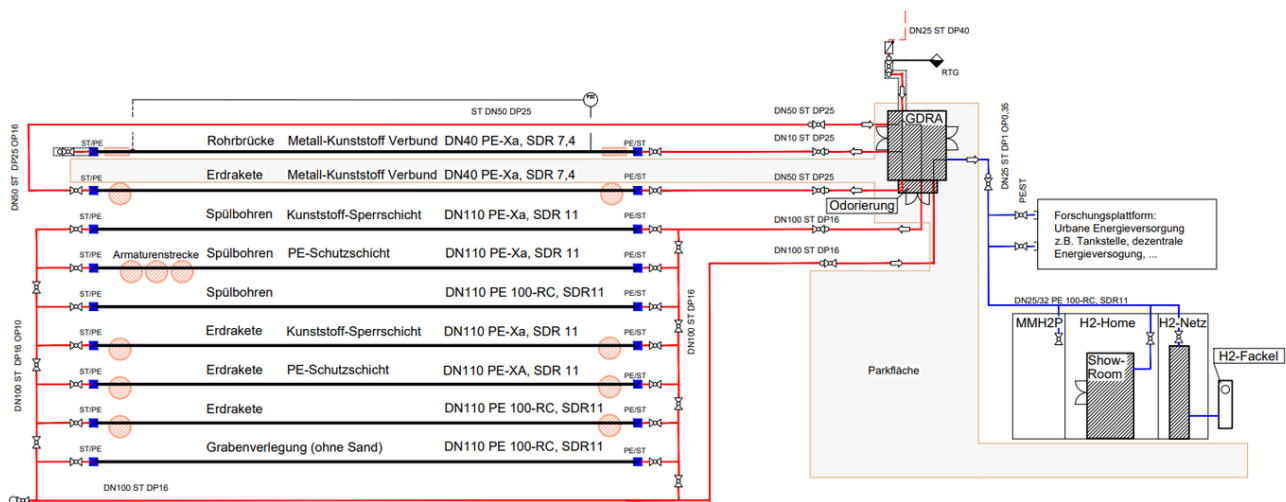


Abbildung 7: Bauplan der Wasserstoff-Testinfrastruktur des Projekts H₂-Netz © Mitnetz Gas

Zum Abgleich von Eigenschaftsänderungen die nicht auf die Medienexposition mit Wasserstoff, sondern auf den innen anliegenden Druck (Kriechvorgänge) zurück zu führen sein könnten, wurden im Projekt ebenfalls PE 100-RC Rohre unter Innendruck mittels deionisiertes Wasser gesetzt und vermessen. Die verwendete Rohrgeometrie war dabei DN 160, SDR11. Die gewählten Expositionskonditionen waren 23°C und 10 bar Innendruck. Proben wurden nach 0h (ohne Innendruck), 1376h (ca. 2 Monate) und 5853h (ca. 8 Monate) entnommen und untersucht.

3.1.1.2 Alterungsuntersuchung der H₂ exponierten Materialien

Die aus dem Chemiepark Bitterfeld-Wolfen entnommenen Rohre wurden in einem ersten Schritt hinsichtlich potentieller chemischer Alterungshinweise untersucht. Dazu wurde einerseits die Molmassenverteilung der Proben, Einflüsse im rheologischen Verhalten, als auch die Stabilisator Konzentration untersucht. Diese Analysen fanden am Ende der Expositionsdauer von 5 Jahren für alle Proben zeitgleich durchgeführt. Die Rohre die bei 23°C mit Innendruck durch Wasser belastet wurden, wurden keine chemischen Analysen durchgeführt, da eine Exposition mit Wasser bekanntermaßen innerhalb dieser Zeit zu keiner Materialänderung führt.

Molmassenverteilung und rheologisches Verhalten

Da die mechanischen Eigenschaften (sowohl Kurz- als auch Langzeit) von Polyethylen primär von der Molmassenverteilung (MWD) abhängen, wurden die Materialien hinsichtlich potentieller Änderungen dahingehend mittels Gel-Permeation-Chromatographie (GPC) untersucht. Die Tests wurden auf einem Polymer Char-Gerät mit einem Multidetektor durchgeführt. Die Messung erfolgte bei 160 °C und einer Durchflussrate von 1,0 ml/min. Für die rheologische Analyse wurde Platte-Platte-Rheologie mit einer Anton Paar MCR 702 Maschine durchgeführt. Die Messungen wurden bei T=225°C und Scherraten von 0.01 bis 500 1/s unter Inertgas-Atmosphäre (Stickstoff) durchgeführt. Ziel war es potentielle Unterschiede im Material durch Verschiebung des Cross-Over Points (Schnittpunkt von G' und G'') festzustellen.

Wie in Abbildung 8 zu sehen, konnten keine Unterschiede in den Kurven in Abhängigkeit der Expositionsdauer gegenüber gasförmigem Wasserstoff bei knapp 9bar Betriebsdruck festgestellt werden. Daraus kann abgeleitet werden, dass es innerhalb der 5 Jahre zu keinerlei chemischer Änderung des Materials durch den Kontakt mit gasförmigem Wasserstoff gekommen ist.

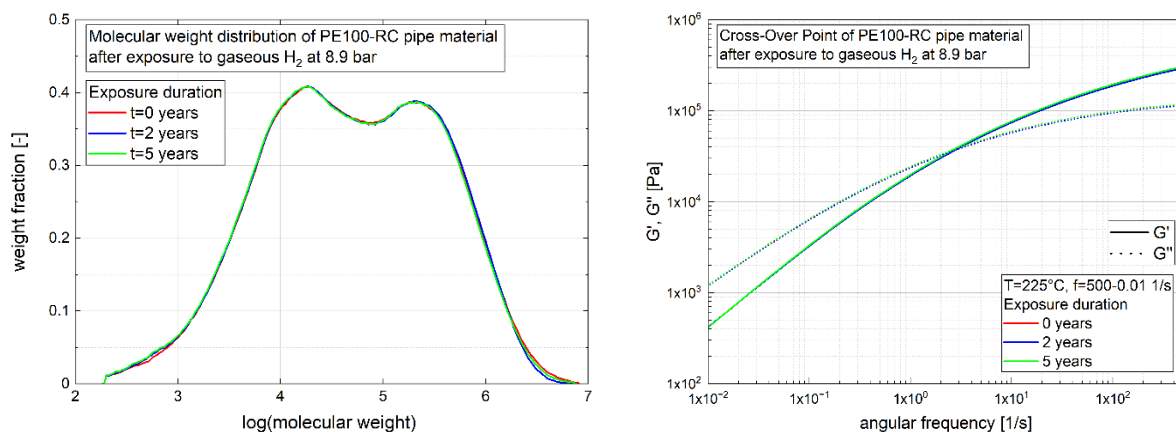


Abbildung 8: Molmassenverteilungen der untersuchten Materialien nach 0, 2 und 5 Jahren H₂ Exposition.

Stabilisator Konzentration

Zur weiteren Analyse möglicher beschleunigter Abbaureaktionen durch den Kontakt mit Wasserstoff wurden zusätzlich die Stabilisator-Konzentrationen in den exponierten Rohren untersucht. Dazu wurden die vorhandenen Stabilisatorkonzentrationen in den Rohren nach 0, 2 und 5 Jahren Kontakt mit H₂ mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) untersucht. Die Ergebnisse der HPLC Untersuchungen sind nachfolgend in Abbildung 9 dargestellt. Es wurden je Expositionsdauer zwei komplette Analysedurchläufe durchgeführt. Die vorhandene Stabilisatorkonzentrationen werden in ppm angegeben.

Konkret wurden zwei Stabilisatoren identifiziert. Der Verarbeitungsstabilisator Irgafos 168, dessen aktives Oxidationsprodukt Irgafos 168ox, sowie der Langzeitstabilisator Irganox 1010. Wie nachfolgend zu sehen ist, konnten bei den Untersuchungen kein Abfall der Stabilisatorenkonzentration festgestellt werden, was auf einen beschleunigten Verbrauch der Stabilisatoren durch den Kontakt mit Wasserstoff hinweisen würde.

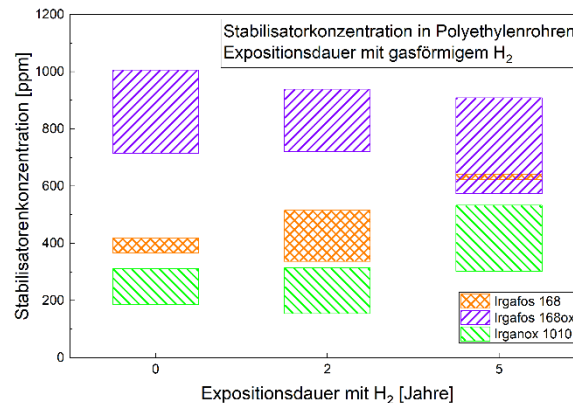


Abbildung 9: Ergebnisse der Stabilisatorkonzentrationsuntersuchung mittels HPLC nach 0, 2 und 5 Jahren Expositionszeit mit gasförmigem Wasserstoff

3.1.1.3 Bruchmechanische Untersuchung der Lebensdauer

Druckrohre aus PE, insbesondere aus den Werkstoffklassen PE80 und PE100, werden weltweit in Gas- und Wasserversorgungssystemen eingesetzt. Ihre Lebensdauer hängt maßgeblich von der Beständigkeit des Materials gegenüber langsamem Risswachstum (Slow Crack Growth, SCG), der durch lokale Spannungen, Kerben oder Materialunregelmäßigkeiten ausgelöst wird.

Da die tatsächliche Lebensdauer solcher Rohre im Feld mehrere Jahrzehnte beträgt, sind beschleunigte Prüfmethoden notwendig, um die Langzeitbeständigkeit im Labor zu bewerten. Klassische Verfahren wie der Full Notch Creep Test (FNCT) nach ISO 16770 oder der Pennsylvania Notched Pipe Test (PENT) nach ASTM F1473 erfassen das zeitabhängige Risswachstum unter konstanter Belastung und Temperatur. Diese Tests liefern wertvolle Vergleichsdaten, sind jedoch sehr zeitaufwendig (PE100-RC >10.000h Prüfdauer).

Zur effizienteren Charakterisierung wurden daher beschleunigte Prüfmethoden entwickelt, die unter erhöhter Spannung, Temperatur oder in speziellen Medien (z. B. Tensidlösungen) durchgeführt werden, um das Risswachstum zu beschleunigen. Ein aktueller und zunehmend angewandter Ansatz ist der zyklische Cracked Round Bar (CRB)-Versuch nach ISO 18489, der die Widerstandsfähigkeit von Polyethylen gegenüber langsamem Risswachstum unter zyklischer Belastung charakterisiert. Diese Methode erlaubt eine deutlich beschleunigte und praxisnahe Bewertung des Risswachstumsverhaltens, da die Prüfdauer von hochzähen Rohrmaterialien (z.B. PE100-RC) im Bereich von Stunden bis Tage liegt. Daher wurde dieser Test für die Untersuchung des potentiellen Einflusses von H₂ Exposition auf das langsame Risswachstum im gegenständlichen Projekt angewendet.

Einfluss von H₂ auf das SCG-Verhalten von PE100-RC

Aus den Rohren aus dem Chemiapark Bitterfeld-Wolfen wurden CRB-Prüfkörper mit einem Durchmesser von 9.6 mm aus den 10 mm dicken Rohrwänden entnommen. Der resultierende Durchmesser war damit

geringfügig kleiner als laut ISO 18489:2015 zugelassen (min. 10 mm). Diese Prüfkörper wurden anschließend gemäß den Vorgaben von ISO 18489:2015 bei 23°C, einem Lastverhältnis von 0.1 und einer Frequenz von 10 Hz geprüft. Die Analyse der Ergebnisse erfolgte aufgrund des abweichenden Durchmessers zur Standardgeometrie mittels Spannungsintensitätsfaktor (K), wie im Anhang von ISO 18489:2015 dargestellt. Zusätzlich zu den Anforderungen der Standardprüfung wurden zwei Kontakt-Extensometer zur Überwachung der Rissöffnung angebracht. Durch die Analyse der zyklischen Rissänderung, kann wie im Anhang von ISO 18489:2015 dargestellt die Versagenskurve in Zyklen bis zur Rissinitiiierung und Zyklen des Risswachstums unterteilt werden. Die Ergebnisse der zyklischen CRB-Versuche sind nachfolgend in Abbildung 10 dargestellt.

Im linken Graph wurden die Zyklen bis zur Initiierung eines wachsenden Risses (hohle Symbole) und die Dauer bis zum gesamten Versagen des Prüfkörpers (volle Symbole) als Funktion der aufgetragten Belastung dargestellt. Zu sehen sind Veränderungen sowohl in der Gesamtlebensdauer, als auch der Zeit bis zur Initiierung eines Risses. Zur genaueren Untersuchung, wurde im rechten Graphen die Initiierungs- und Wachstumsphasen genauer angesehen. Während ein klarer Einfluss auf die Dauer bis zur Initiierung erkennbar ist, v.a. für die Rohre mit 5 Jahre Expositionsdauer, ist kein Einfluss auf die Risswachstumsphase selbst erkennbar. Dies lässt darauf schließen, dass die Exposition gegenüber Wasserstoff keine bleibende Veränderung im Material, die einen Einfluss auf den Widerstand gegenüber Risswachstum hat, entsteht. Diese Erkenntnis ist im Einklang mit den Untersuchungen hinsichtlich bleibender chemischer Veränderungen im Material in Kapitel 3.1.1.2.

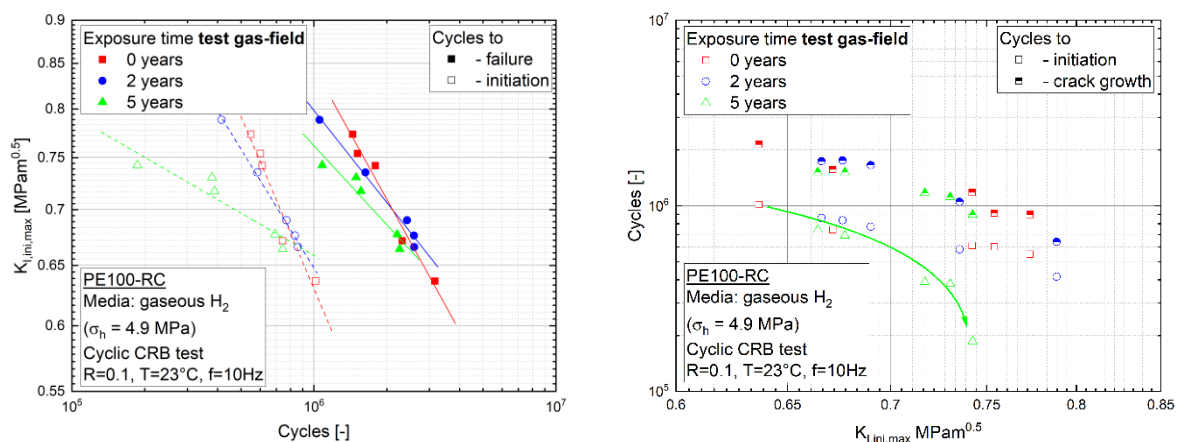


Abbildung 10: Ergebnisse der zyklischen CRB-Versuche an Proben aus den Rohren des Chemiepark Bitterfelds nach einer Exposition mit gasförmigem H₂ für t=0, 2 und 5 Jahre bei 8.89bar Innendruck.

Zur genaueren Analyse des Einflusses auf die Zeit bis zur Rissinitiiierung, die ebenfalls bei Untersuchungen von Byrne et. al. [39] für ältere Generationen von PE Rohrmaterialien festgestellt wurde, wurden Vergleichsmessungen mit einem für PE Rohre weitgehend inertem Medium durchgeführt. Dazu wurden Rohre aus PE 100-RC mit Wasser als Medium mit einem Innendruck von 10 bar beaufschlagt und bei 23°C für ca. 8 Monate ausgelagert. Analog zu den Untersuchungen mit H₂ wurden Proben ohne Druckbeaufschlagung, und nach ca. 2 und 8 Monaten entnommen und untersucht. Proben wurden abermals aus den Rohrwänden entnommen, jedoch diesmal mit einem normgerechten Durchmesser von 14 mm. Die restlichen Prüfparameter wurden gemäß ISO 18489, bzw. wie für die Prüfungen oben beschrieben durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der gleichen Auftragsung in Abbildung 11 dargestellt.

Ausgehend von den unbelasteten Proben zu den Proben mit 2 und 8 Monaten Innendruck zeigt sich eine gleiche Tendenz. Mit zunehmender Expositionsdauer verändern sich die Initiierungs- und Versagenskurven zunehmend. Bei der Auftragung der Initiierungs- und Wachstumsanteile zeigt sich abermals, dass die Wachstumsanteile gleichbleiben, während sich die Initiierungszyklen durch den Innendruck mit zunehmender Zeit verändern. Aufgrund der kürzeren Beaufschlagung mit Innendruck (max. 8 Monate im Vergleich zu max. 5 Jahre) ist der Trend noch weniger stark ausgeprägt, jedoch erkennbar. In Kombination mit den chemischen Analysen, die keine bleibende Veränderung im Material erkennen lassen, deutet dies darauf hin, dass die Veränderung der Zeit bis zur Rissinitiierung nicht auf den Kontakt mit Wasserstoff, sondern primär auf den anliegenden Innendruck zurückzuführen ist.

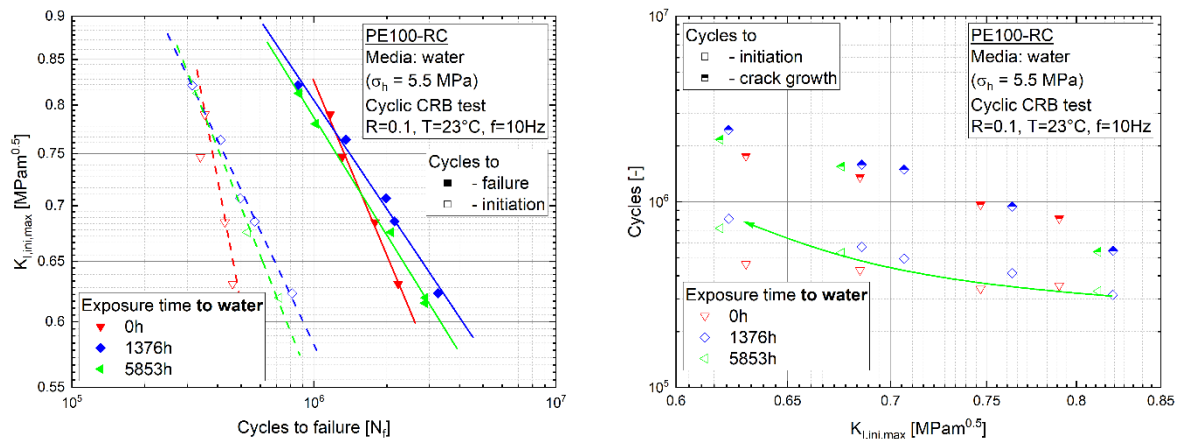


Abbildung 11: Ergebnisse der zyklischen CRB-Versuche an Proben aus den Rohren nach einer Exposition mit Wasser für $t=0, 1376$ und $5853h$ bei 10bar Innendruck.

3.2 Reduktion der Wasserstoff-Permeation in Polyethylen

3.2.1 Einfluss des Grundwerkstoffes und der Morphologie

Wie in Kapitel 0 beschrieben, war es ein Ziel des Projekts zu untersuchen, ob durch gezielte Beeinflussung der Kristallmorphologie des untersuchten Werkstoffes das Permeationsverhalten maßgeblich beeinflusst werden kann. Dazu wurden Proben mit möglichst unterschiedlicher Morphologie hergestellt, um die maximal möglichen Änderungen des Permeationsverhaltens abzustecken.

3.2.1.1 Verwendete Materialien

Im gegenständlichen Projekt wurde für die Auslotung des Potentials ein gängiges Gas-Druckrohrmaterial verwendet. Konkret wurde das Material ELTEX® SUPERSTRESS™ TUB125N6000 der Firma Ineos verwendet. Dabei handelt es sich um ein für Gasrohre zugelassenes Material der PE100-RC Klasse. Zur Überprüfung der maximal möglichen Änderung des Permeationsverhaltens war es das Ziel möglichst unterschiedliche Morphologiezustände im Material zu erreichen. Daher wurde das Material anstatt mittels klassischer Rohrextrusion mittels Spritzgussverfahren und variablen Verarbeitungsparametern zu kurzen Rohren der Geometrie DN40 verarbeitet. Die unterschiedlichen Verarbeitungsparameter, sowie die nachfolgend verwendete Nomenklatur der Morphologiezustände ist nachfolgend in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Spritzgussvariationen zur Beeinflussung der Morphologie

Nomenklatur	Parametervariation	Geplanter Effekt
S1	Originalparameter	-
S2	Originalparameter +1h bei 100°C getempert	Nachkristallisation
S3	Originalparameter +24h bei 100°C getempert	Hohe Nachkristallisation
S4	Hohe Scherrate	Hohe Orientierung
S5	Niedrige Scherrate	Geringe Orientierung
S6	Kurze Kühlzeit (15s)	Hohe Kristallinität
S7	Lange Kühlzeit (200s)	Niedrige Kristallinität

Abseits der Untersuchungen hinsichtlich Morphologieänderungen innerhalb einer Rohrmaterialklasse (PE100-RC) wurden zusätzlich Permeationsmessungen an älteren PE-Rohrklassen durchgeführt. Dazu wurden aus früheren Projekten vorhandene Materialien verwendet. Konkret handelt es sich dabei um Rohrstücke, die in den Jahren 1972 und 1981 eingebaut wurden. Aus diesen Rohren wurde Material entnommen, eingeschmolzen und zu Platten mit 105mm Durchmesser und 4mm Dicke verpresst. An diesen Platten wurden ebenfalls Permeationsmessungen mit gasförmigem Wasserstoff durchgeführt.

3.2.1.2 Permeationsmessungen an Rohren und Platten

Nachfolgend sind in Abbildung 12 die Ergebnisse der Permeationsuntersuchungen dargestellt. Wie im linken Bild zu sehen sind nur geringfügige Unterschiede durch die gewählten Verarbeitungsparameter erreichbar. Der größte Unterschied, zwischen S3 und S4, beträgt ca. +6%, bzw. -9% bezogen auf den Standardparametersatz S1. Im Gegensatz dazu sind die Unterschiede zwischen modernen PE-Klassen, gezeigt in der rechten Abbildung bedeutend größer. Zwischen modernen PE-Werkstoffen wie PE80, bzw. PE100-RC und älteren Generationen (Rohre vergraben in 1972 und 1981) beträgt der Unterschied im Extremfall (PE100-RC vs. PE1972) 250%. Bei der Darstellung aller Typen sieht man, dass die gemessenen Werte der Spritzgussvariationen S1-S7 sehr gut in den allgemeinen Trend passen, jedoch zu wenig Veränderung in der Dichte hervorgerufen zu haben scheinen. Darauf lässt sich ableiten, dass hier eventuell bereits bei der Herstellung des Grundmaterials besser eingegriffen werden könnte.

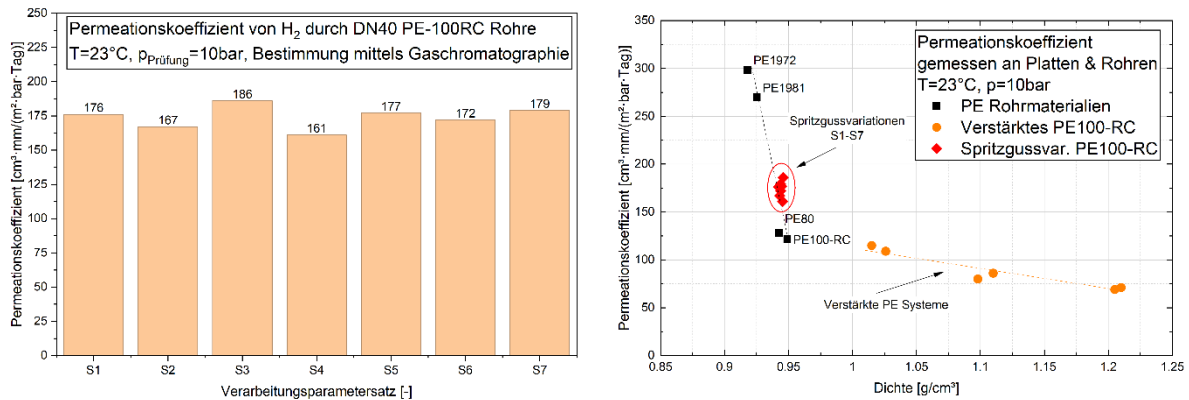


Abbildung 12: Abhängigkeit des Permeationskoeffizienten vom gewählten Parametersatz des Spritzgussverfahrens in PE100-RC, sowie in Abhängigkeit der PE-Rohrwerkstoffklasse.

3.2.2 Einfluss von Füllstoffen

Eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung der Permeation von Wasserstoff durch PE ist der Einsatz von Füll- bzw. Verstärkungsstoffen. Wie eingangs beschrieben kommt es vor allem bei Plättchenförmigen Füllstoffen zu positiven Veränderungen der Permeationseigenschaften.

3.2.2.1 Verwendete Materialien

Die nachfolgend gezeigten Materialien wurden hergestellt, indem das bereits bekannte Material ELTEX® SUPERSTRESS™ TUB125N6000 mit mineralischen Füllstoffen vermischt, compoundiert und extrudiert wurde. Konkret wurden nach einem Compoundierschritt, bei dem 10, 20, oder 30 Gewichtsprozent (wt%) mineralischer Füllstoff eingemischt wurden, die Materialien zu dünnen Platten (ca. 0.3mm) extrudiert um eine Orientierung der Füllstoffe zu erreichen. Im Anschluss wurden diese Platten zu dickeren Platten von 4 mm, bzw. 15 mm für die weiteren Untersuchungen verpresst.

3.2.2.2 Permeationsmessungen an Platten

Nachstehend sind die Ergebnisse der Permeationsuntersuchungen an den verstärkten Systemen in Abbildung 13 dargestellt. Im Gegensatz zu den leichten Veränderungen durch die Variation der Spritzgussparameter, konnte der Permeationskoeffizient durch den Einsatz mineralischer Füllstoffe (bis zu 30 wt%) signifikant um bis zu ca. 40% reduziert werden.

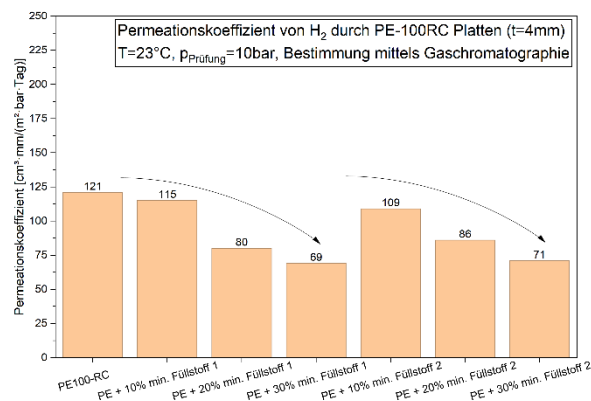


Abbildung 13: Permeationskoeffizient von H₂ durch PE100-RC Werkstoffsysteme mit mineralischen Füllstoffen.

3.2.2.3 Bruchmechanische Untersuchung der Lebensdauer

Die hergestellten Compounds, bestehend aus dem Matrixmaterial und unterschiedlichen Gewichtsprozenten mineralischen Füllstoffes (0, 10, 20 und 30 wt%) wurden im Anschluss ebenfalls mittels CRB-Versuchs hinsichtlich der Langzeiteigenschaften, bzw. des Widerstands gegenüber langsamem Risswachstum untersucht. Nachfolgend sind in Abbildung 14 die Ergebnisse für zwei untersuchte mineralische Füllstoffe dargestellt. Das rechts dargestellte System zeigt dabei jedoch, dass es bereits durch den Zusatz von 10 wt% Füllstoff bereits zu signifikanten Einbußen hinsichtlich der Langzeiteigenschaften kommt. Dies deutet darauf hin, dass es für dieses System bereits beim Einsatz von nur 10wt% zu signifikanten Einbußen bei der Lebensdauer der Rohre kommen würde. Im Gegensatz dazu, ist beim links dargestellten System zu sehen, dass es bei der Beimengung von 10wt% Füllstoff noch zu keiner Veränderung des Langzeitverhaltens kommt. Beim Einsatz von $\geq 20\text{wt}\%$ ist zu sehen, dass es zu Veränderungen im Langzeitverhalten kommt. Bei 20wt% kommt es im Bereich hoher Lasten zu einem Abfall der Langzeiteigenschaften. Bei niedrigeren Lasten erreicht dieses System jedoch immer noch dieselben Versagenszeiten wie das unverstärkte, bzw. 10wt% verstärkte System. Bei 30wt% mineralischen Füllstoffs ist jedoch auch bei diesem System, ähnlich zum rechts dargestellten System, in allen Belastungsbereichen eine Verringerung der Versagenszeiten zu sehen.

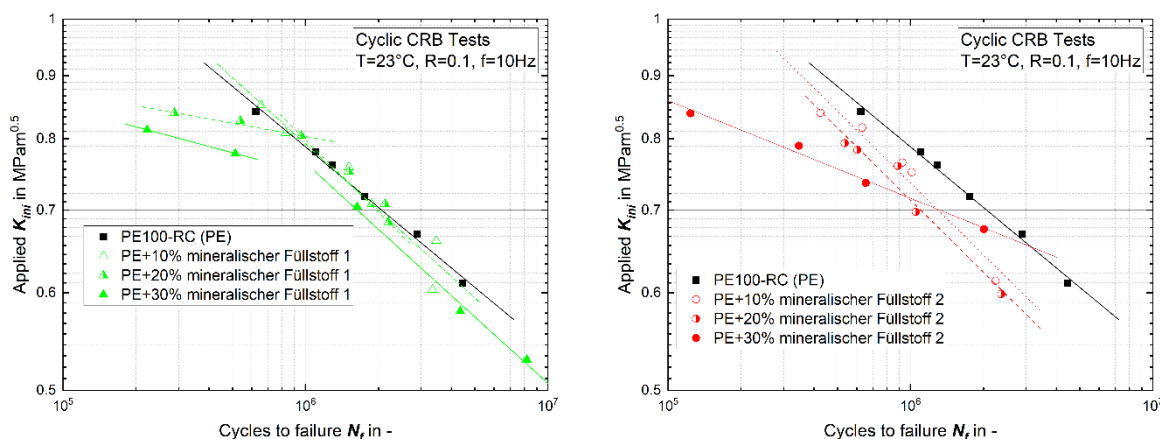


Abbildung 14: Ergebnisse der zyklischen CRB-Versuche an den Mineralstoff gefüllten Systemen zur Überprüfung des Widerstands gegenüber langsamem Risswachstum.

3.3 Permeation-Vorhersagemodell auf Basis Infrarotspektroskopie

3.3.1 Verwendete Materialien

Die Untersuchung unterschiedlicher Verarbeitungsbedingungen und Morphologien wurde an OD50-Rohren (50x4.6mm) durchgeführt, die von der Firma Agru hergestellt wurden. Alle diese spritzgegossenen Proben wurden mit IR-spektroskopischen Techniken analysiert und einer Durchlässigkeitsprüfung bei Raumtemperatur (20 °C) unterzogen. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Prüfkörper, sowie die durchgeführten Materialcharakterisierungsmethoden.

Tabelle 2: Übersicht der Untersuchungsparameter der Spritzgussvariationen für MVDA

Prüfkörper	Pe- Untersuchung, H ₂	IR-Spektroskopie		
		FTIR-ATR Punktmessung	FTIR-ATR Imaging	IR- Mikroskopie
S1	10	x	x	-
S2	10	x	x	-
S3	10	x	x	x
S4	10	x	x	-
S5	10	x	x	-
S6	10	x	x	-
S7	10	x	x	x

3.3.2 Analyse mittels FTIR

Wie in Tabelle 2 gezeigt, wurden alle Proben mit FTIR-ATR Punktmessungen und mit Bildgebung analysiert. Zunächst wurde erwartet, dass die S3- und S7-Rohre die größten Unterschiede in der Morphologie und molekularen Orientierung und damit einhergehend die größten Unterschiede in der H₂-Durchlässigkeit aufweisen. Daher wurden diese Proben mit IR-Mikroskopie im Transmissionsmodus analysiert.

Die FTIR-ATR-Spektroskopie wurde unter Verwendung eines Geräts des Typs Spectrum Two (Perkin Elmer, Inc., Waltham, MA, USA) im ATR-Modus durchgeführt, wobei vier Scans für jedes Spektrum mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ im Spektralbereich von 4000–750 cm⁻¹ akkumuliert wurden. Diese Messungen wurden an drei Positionen der Querschnittsproben (d.h. Außen (a), Mitte (m) und Innen (i)) durchgeführt.

Alle Proben wurden einer FTIR-ATR-Bildgebung unterzogen, wobei ein Gerät des PerkinElmer Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR-Spektrophotometers verwendet wurde, das mit einem PerkinElmer Spotlight 400 FT-IR-Bildgebungssystem (PerkinElmer, Inc., Waltham, MA, USA) gekoppelt war. Die Proben wurden in Epoxidharz eingebettet, wobei eine spezielle Halterung verwendet wurde, um sicherzustellen, dass die Querschnittsflächen parallel zum Ge ATR-Kristall positioniert sind. Ein Bereich von 100 µm × 200 µm der eingebetteten Proben bei einer Pixelgröße von 6,25 µm × 6,25 µm wurde mit 2 × 8 HgCdTe-Detektoren (als Array) gescannt, wobei 16 Spektren pro Pixel gemittelt wurden. Die Spektren wurden im Bereich von 4000–750 cm⁻¹ mit einer Auflösung von 16 cm⁻¹ aufgezeichnet. Die Scangeschwindigkeit des Interferometers betrug 2,2 cm pro Sekunde. Um die genaue spektrale Sammlung und die konstante senkrechte Position der Probe zum ATR-Kristall an den inneren und äußeren Kanten der Proben zu gewährleisten, wurden kleinere Querschnittssegmente in Harz eingebettet.

Ein FTIR-Mikroskop des Typs LUMOS (Bruker Optics Inc., USA) wurde im Transmissionsmodus verwendet, mit 64 Scans pro Messung und einem Sichtfeld von 50 × 50 µm für die Spektrumserfassung an 300 µm dicken Proben. Frühere Ergebnisse [40] bestätigten die Eignung dieser Probenstärke und

Messanordnung zur Erfassung hochwertiger Transmissionsspektraldaten. Um den Grad der intermolekularen Ordnung als Maß für die spektrale Kristallinität zu beurteilen, wurden die Absorptionbereichsverhältnisse zwischen 1879-1920 und 1283-1329 cm^{-1} gemäß [41] berechnet. Eine Übersicht über die Proben, Messmodi und Positionen für die IR-spektroskopische Analyse ist in FigF1 dargestellt.

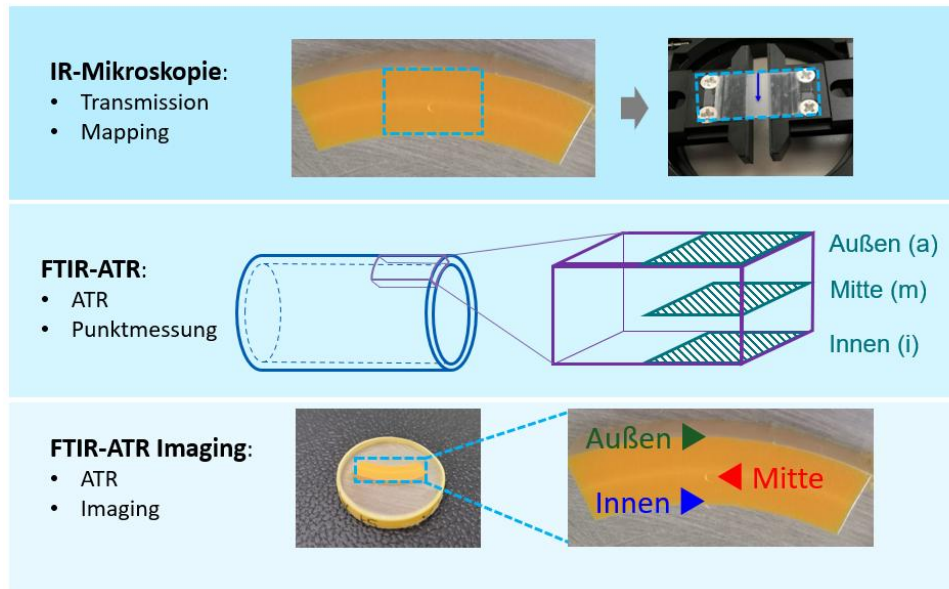


Abbildung 15: Schematische Darstellung der IR-Spektroskopie-Proben, die für drei verschiedene Testanordnungen verwendet wurden.

3.3.3 Modellableitung auf Basis MVDA

Seit der frühen Einführung der multivariaten Analyse im Jahr 1958 durch Anderson [35] hat sich die multivariate Datenanalyse (MVDA) zu einer häufig verwendeten Evaluationsmethode in verschiedenen Anwendungen entwickelt. Heutzutage wird MVDA als statistische Methode in nahezu allen Bereichen des Alltags angewendet, in denen große Datenmengen verarbeitet werden müssen. Besonders in verschiedenen Produktionen, die durch mehrere Publikationen gut vertreten sind, die MVDA-basierte Lösungen für unterschiedliche Herausforderungen in der Lebensmittel-, Getränke- und Pharmaindustrie anbieten [42,43]. Ein wesentliches Merkmal von MVDA ist die Möglichkeit, verborgene Muster zu erkennen und klarere Informationen und Schlussfolgerungen aus einem gegebenen Datensatz zu extrahieren. Das bedeutet auch, dass Materialeigenschaften aus experimentellen Daten bestimmt und vorhergesagt werden könnten, ohne die zugrunde liegende Struktur-Eigenschafts-Beziehung zu kennen. Solche indirekten experimentellen Daten-Eigenschafts-Beziehungen bieten sowohl praktische als auch theoretische Vorteile. Aus Anwendungssicht überwiegt die schnelle und einfache Bestimmung wichtiger Eigenschaften in der Regel das fundamentale Wissen über die Struktur-Eigenschafts-Beziehung. Aus theoretischer Sicht unterstützen die Ergebnisse der MVDA das Verständnis einer gegebenen Struktur-Eigenschafts-Beziehung auf indirekte Weise, da die resultierenden Gewichtungsfunktionen, Regressionskoeffizienten, Ausreißer-Identifikation und Klassifikation der experimentellen Daten

entscheidende Informationen zur Aufdeckung komplexer Struktur-Eigenschafts-Beziehungen liefern. Trotz der erheblichen Vorteile wird MVDA in der Polymerwissenschaft derzeit eher selten eingesetzt.

Im H2toPipes-Projekt konzentrierte sich die Hauptaktivität, die MVDA anwandte, auf die Analyse von Pe aus IR-Daten unter Anwendung der Hauptkomponentenanalyse (PCA) und, was noch wichtiger ist, von Partial Least Square (PLS)-Modellen zur Vorhersage von H2-Durchlässigkeitswerten. Insgesamt wurden drei verschiedene IR-Techniken verwendet, um Kalibrierungsdaten für das PLS-Modeling zu sammeln

IR-Mikroskopie: Molekulare Ordnung und spektrale Kristallinität

Zunächst wurde der Effekt der molekularen Orientierung und Morphologie als Maß für die molekulare Ordnung im semikristallinen PE mit IR-Transmissionsmessungen untersucht. Die Verwendung dünner Querschnitte ermöglicht die Aufzeichnung schwächerer Bandsignale mit ausreichender Auflösung, um die spektrale Kristallinität berechnen zu können. Proben mit dem stärksten Unterschied im X%-Wert und in den Verarbeitungsparametern (d. h. S3 und S7) wurden im Transmissionsmodus mittels FTIR-Mapping-Messungen über den gesamten Querschnitt untersucht. Zur Probenvorbereitung und Datenerfassung wurden zuvor veröffentlichte Parameter verwendet [40]. Um die Unterschiede im X%-Wert über den gesamten Querschnitt der Rohrwand zu bewerten, wurde die spektrale Kristallinität berechnet. In Abbildung 16 sind die Werte der spektralen Kristallinität in einem kontrastierenden Farbdigrammrichtige für S3 und S7 dargestellt. Zum einen reicht der X%-Wert von 80 bis 40 % und zeigt eine deutlich größere Variabilität in der kristallinen Struktur als die Ergebnisse der DSC-Analyse. Zum anderen weist S3 insgesamt einen höheren X%-Wert auf als S7, was die erhebliche Auswirkung verschiedener Verarbeitungsparameter verdeutlicht. Außerdem ist die erwartete Skin-Core-Struktur klar erkennbar. In der letzten Projektphase wird die Untersuchung der spektralen Kristallinitätsverteilung über die Rohrwand auch für die restlichen spritzgegossenen Proben fortgesetzt. Zusätzlich wird auch die Orientierungsverteilung durch IR-Spektroskopie berechnet, wobei die Methoden von Brüll und Schuster et al. [44] angewandt werden. Diese Werte und ihre Verteilung werden zur Erstellung einer Korrelation zwischen Morphologie, IR-Daten und Wasserstoffpermeationsraten herangezogen.

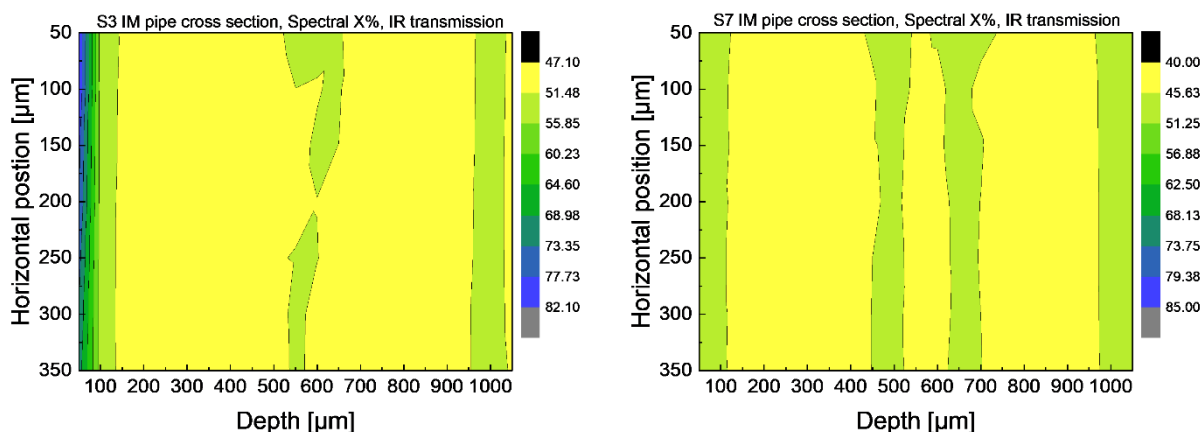


Abbildung 16: Spektrale Kristallinität von S3 und S7 über den Querschnitt der Rohrwand.

Beide Proben zeigten eine sehr ähnliche H2-Durchlässigkeit (Pe), S3 hat einen Pe-Wert von $0,73 \text{ cm}^3/\text{h}$, während S7 einen Wert von $0,77 \text{ cm}^3/\text{h}$ aufweist, trotz des nahezu doppelten Unterschieds in der

spektralen Kristallinität. Dieses Ergebnis hebt eindeutig hervor, dass die Morphologie und die intermolekulare Ordnung – gemessen als spektrale Kristallinität – nur einen geringen Einfluss auf die H₂-Durchlässigkeit haben. Darüber hinaus zeigten die wiederholten H₂-Durchlässigkeitstests für die Proben S1, S2 und S4 einen Standardmittelwertfehler von etwa 5-6%. Im Vergleich zu dieser inhärenten Abweichung der Permeationstests von 10-11% in der Variation der Pe-Werte für die sieben spritzgegossenen Proben ist offensichtlich, dass das MVDA-Modeling nur einen kleinen Teil der Variation in Pe beschreiben kann.

FTIR-ATR: Gesamtchemische Struktur und Effekte der Messpositionen

Kalibrations- und Vorhersage-Modelle für H₂ Permeation in PE

Die gesammelten FTIR-ATR-Daten an verschiedenen Positionen des Rohrquerschnitts wurden mit multivariater Datenanalyse unter Anwendung der Hauptkomponentenanalyse [36] ausgewertet. In Abbildung 17 zeigen die Score-Plots, dass Informationen zur Morphologie und kristallinen Struktur aus den FTIR-ATR-Spektren gewonnen werden können. Im Fall von S1 (Abbildung 17(a)) und allen sieben Proben kann eine Unterscheidung zwischen dem Bulk (d. h. dem mittleren Teil der Rohrwand) sowie der Innen- und Außenseite identifiziert werden. Diese Klassifizierung zwischen der mittleren Schicht und den äußeren Schichten des Rohrs stimmt gut mit den DSC-Ergebnissen überein, die den höchsten X%-Wert in der Mitte der Rohrwand zeigten.

Zusätzlich wurden die ersten Partial-Least-Squares (PLS)-Modelle zur Vorhersage der Wasserstoffpermeationsrate aus IR-Daten erstellt. In Abbildung 18(a) zeigt der Score-Plot des ersten und vierten Faktors, dass eine Funktion, die aus dem FTIR-ATR-Datensatz abgeleitet wurde und mit den Pe-Werten korreliert, bestimmt werden kann, trotz der erheblichen Unsicherheit dieses initialen PLS-Modells. Das Kalibrierungsmodell zur Vorhersage der Pe-Werte (siehe Abbildung 18(a)) ergab einen niedrigen R²-Wert von 0,82. Im Fall des Validierungsmodells wurde ein viel niedrigerer Korrelationskoeffizient festgestellt. Trotz der niedrigen R²-Werte deuten diese Ergebnisse darauf hin, dass die FTIR-ATR beträchtliche chemische und morphologische Informationen zur Vorhersage von Pe enthalten.

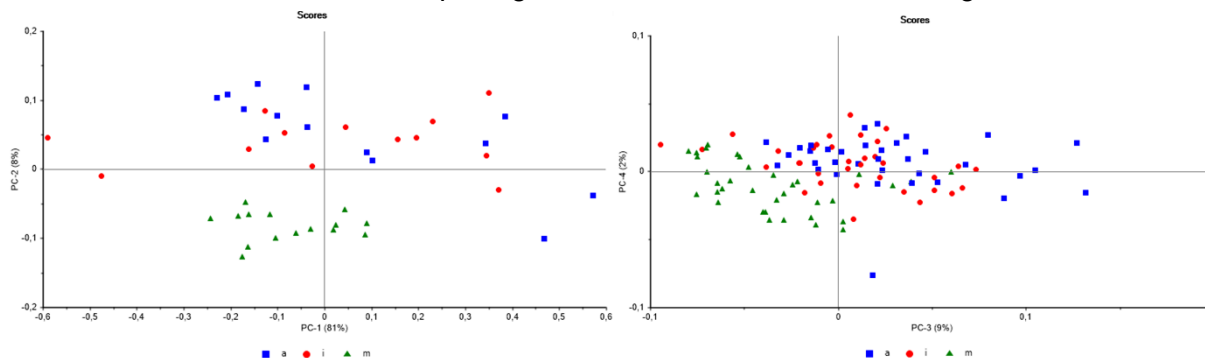


Abbildung 17: Score-Plots der Hauptkomponentenanalyse, berechnet aus den FTIR-ATR-Daten für S1 (a) und für alle sieben spritzgegossenen Rohrproben.

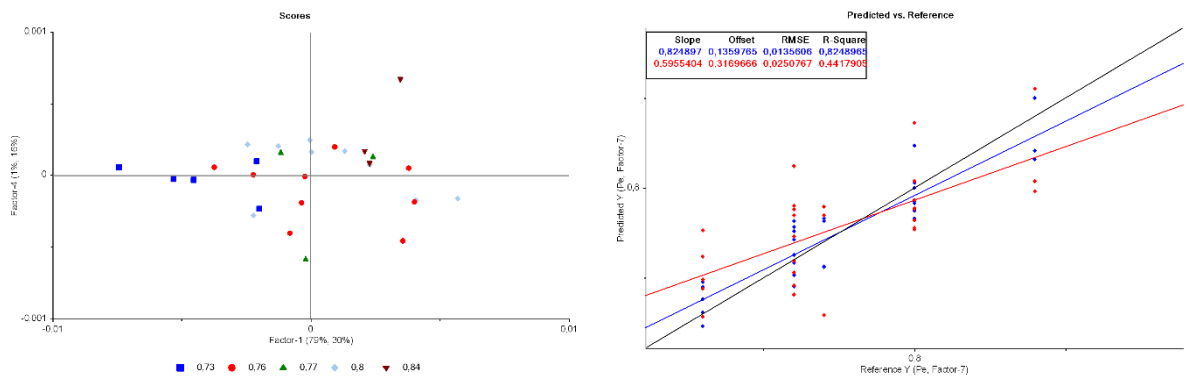


Abbildung 18: Score-Plots des PLS-Modells gruppiert nach Pe-Werten (a) und vorhergesagten vs. Referenz (b) Pe-Werten.

FTIR-ATR imaging: Vergleich verschiedener Messpositionen und optimiertes PLS-Modeling.

Da eine der häufigsten Einschränkungen von MVDA-Ansätzen, insbesondere für prädiktive Modelle, die geringe Anzahl an Messpunkten und Wiederholungstests ist, wurden FTIR-ATR-Bildungstests durchgeführt. Solche Tests können eine große Menge an Daten liefern und zudem einen bestimmten Bereich der Proben abdecken, was eine Tiefenprofilanalyse ermöglicht. Insgesamt wurden hier für jede Position 2304 Spektren gesammelt, wodurch möglich schwache und instabile Modelle aufgrund der geringen Datenmenge ausgeschlossen werden konnten.

Zunächst wurde der Effekt der spektralen Vorverarbeitung im gesamten Spektralbereich untersucht, was zur Notwendigkeit führte, die Daten in Absorptionsdaten zu transformieren (entsprechend dem Lambert-Beer-Gesetz) und anschließend Standardnormalvariaten (SNV) sowie die Savitzky-Golay-Derivierung (SG) zu verwenden. Diese Transformation verbesserte die allgemeinen Klassifikationsergebnisse deutlich, um zwischen den sieben spritzgegossenen Proben zu differenzieren, wie in Abbildung 19 dargestellt.

Energieforschungsprogramm - 8. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

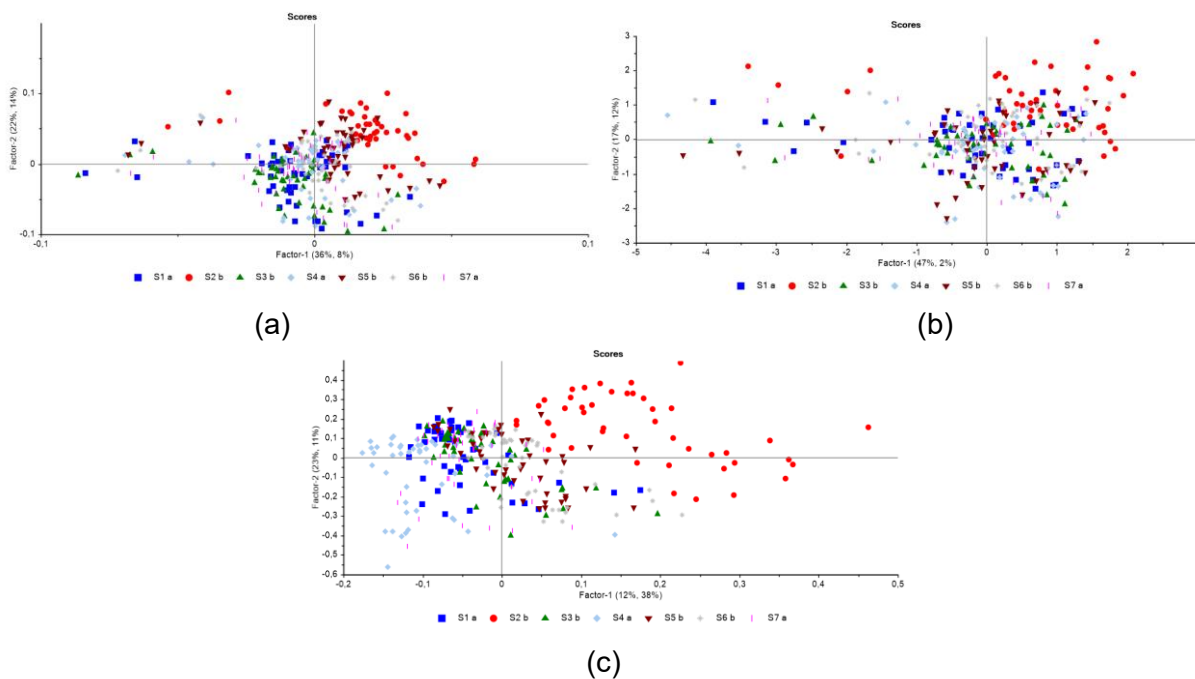


Abbildung 19: Score-Plots der PLS-Modelle für die Innenposition, unter Anwendung der Roh-Absorptionsspektren (a), der Absorptionsspektren mit Standardnormalvariaten (b) und der Absorptionsspektren nach SNV und Savitzky-Golay-Derivierung (c)

Um den möglichen Effekt verschiedener Messorte zu analysieren, wurden PLS-Modelle unter Verwendung des gesamten Spektralbereichs und der zuvor gezeigten spektralen Vorbearbeitungen erstellt. In Bezug auf die erklärte Varianz (d.h. die Modellstabilität) wurden in den Scoreplots (d.h. der Klassifikation zwischen den Proben) allgemein schwache Beziehungen ohne signifikante Effekte der unterschiedlichen Messpositionen festgestellt. In Abbildung 20 wird ein leicht höherer Korrelationskoeffizient für die Außenposition gefunden, trotz der insgesamt schwachen und nicht wirklich stabilen Modelle.

Angeichts der Tatsache, dass IR-Peaks, die PE-Ketten zugeordnet sind, die teilweise in der kristallinen Struktur fixiert und vollständig in der amorphen Phase lokalisiert sind, zwischen 1330-1400 cm^{-1} liegen, während Peaks im Bereich von 1400 bis 1500 cm^{-1} den CH_2 - und CH_3 -Vibrationen zugeordnet werden können (d.h. in Bezug auf die PE-Kettenstruktur und Länge), wurde ein nachfolgendes PLS-Modell in diesem Bereich ebenfalls erstellt. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 4.3 diskutiert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass zwar einige Korrelationen zwischen H_2 -Durchlässigkeit und IR-Daten gefunden werden können, jedoch sind für die Erstellung zuverlässiger Prognosemodelle weitere Verbesserungen notwendig, wie eine höhere Probenanzahl und ein breiterer Pe-Wertebereich, wie im vorangegangenen Kapitel in Abbildung 12 gezeigt.

Energieforschungsprogramm - 8. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

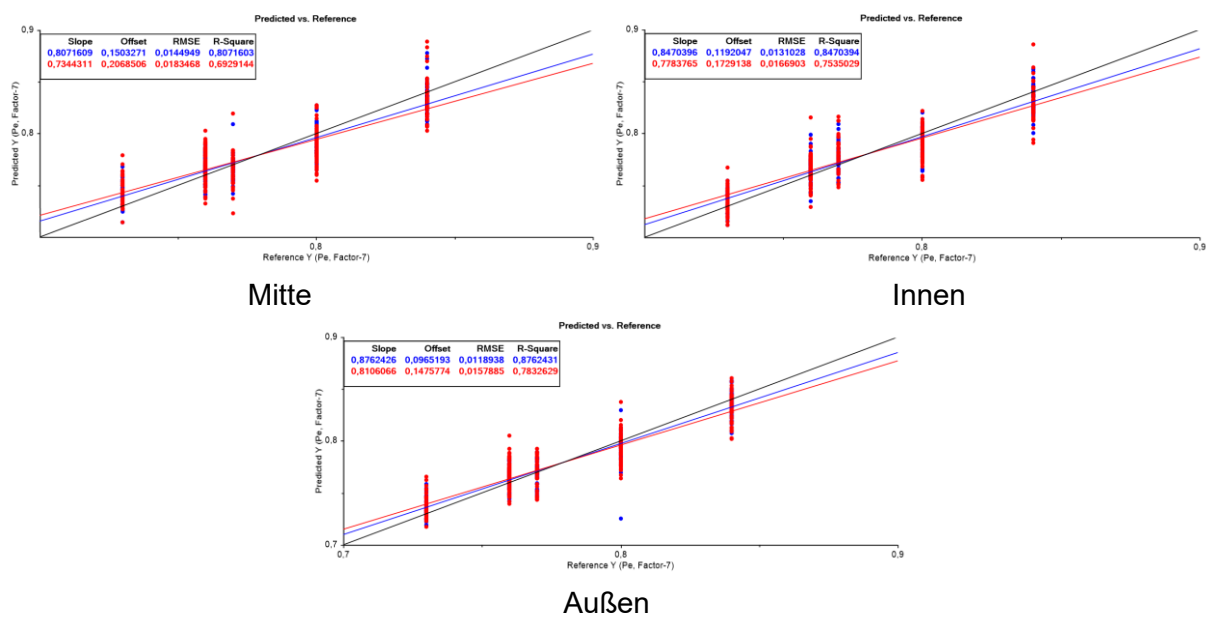


Abbildung 20: Vorhergesagte vs. Referenz-H₂-Durchlässigkeitswerte (Pe) Plots der PLS-Modelle für die drei untersuchten Positionen.

4 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

4.1 Einfluss von Wasserstoff auf die Lebensdauer von Polyethylen

Anhand der durchgeführten bruchmechanischen Versuche an Langzeit-exponierten Rohren konnte gezeigt werden, dass es durch den Kontakt mit Wasserstoff unter Anwendungsbedingungen (max. 10bar Innendruck) zu keinen chemischen Veränderungen, wie z.B. Alterung im Material gekommen ist. Selbst nach 5 Jahren Kontakt mit 100% reinem Wasserstoff bei 10bar wurde kein Einfluss auf den Widerstand gegenüber Risswachstum festgestellt. Der gefundene Einfluss auf die Rissinitiierungszeit konnte auch bei Proben die mit Wasser, anstatt Wasserstoff belastet waren festgestellt werden. Daher ist davon auszugehen, dass es sich dabei um viskose Kriechvorgänge, und keine Interaktion mit dem Wasserstoff handelt.

4.2 Möglichkeiten zur Reduktion der Permeation

Im gegenständlichen Projekt wurden mehrere Ansätze hinsichtlich der Variation der Permeationseigenschaften von gasförmigem H_2 durch PE verfolgt. In einem ersten Schritt wurde untersucht, ob durch reine Änderung der Morphologie eines aktuellen PE100-RC Werkstoffes die Permeation reduziert werden kann. Dazu wurden mittels Spritzgussverfahren und Nachbehandlung Probekörper hergestellt und hinsichtlich Permeationsverhalten untersucht. Dabei zeigte sich, dass diese Variation in der Morphologie nur eine geringe Auswirkung auf das finale Permeationsverhalten hat. Im Gegensatz dazu zeigte sich, dass der Unterschied im Permeationsverhalten verschiedener PE-Rohrwerkstoffgenerationen deutlich größer sind. Dazu wurden ausgegrabene Rohre aus den 1970er und 1980er untersucht. Dabei zeigte sich, dass diese älteren Werkstoffgenerationen deutlich geringere Dichten aufweisen, was sich markant auf die Permeation auswirkt. Es konnte eine annähernd lineare Abhängigkeit der Permeationseigenschaften von der Dichte des PE-Werkstoffes gefunden werden.

Der Einsatz von mineralischen Füllstoffen zeigte das Potential zur deutlichen Reduktion der Permeation von H_2 durch Polyethylen. Durch den Einsatz von bis zu 30wt% Füllstoff konnte die Permeation um ca. 40% reduziert werden. Es wurde jedoch festgestellt, dass der Einsatz von mineralischem Füllstoff meist zu einer Verringerung der erwartbaren Lebensdauer, bzw. dem Widerstand gegenüber langsamen Risswachstum führt. Ausgewählte untersuchte Rezepturen zeigten jedoch auch, dass es durchaus Potential für weitere Materialentwicklung gibt, da auch Rezepturen gefunden wurden die bei reduzierter Permeationsneigung keine negativen Auswirkungen auf die Langzeiteigenschaften zeigten.

4.3 Vorhersagemodell der Permeation

Im Rahmen des Projekts wurden umfassende Untersuchungen zur Wasserstoffdurchlässigkeit (P_e) und deren Zusammenhänge mit verschiedenen Polyethylenarten (PE) durchgeführt. Die Studien umfassten

drei Kernbereiche: Durchlässigkeitstests, Morphologie-Analysen mittels IR-Spektroskopie und Datenwissenschaft zur Modellierung der Durchlässigkeit.

Die spektrale Kristallinität und die intermolekulare Ordnung zeigten einen signifikanten Einfluss auf die Wasserstoffdurchlässigkeit. Insbesondere die Orientierung scheint den Pe zu definieren und ist für rund 5 % der Differenzen in Pe verantwortlich.

Zur Prognose der Wasserstoffdurchlässigkeit wurden PLS-Modelle eingesetzt, die eine gewisse Korrelation zwischen IR-Daten und Pe-Werten aufzeigten. Bei einem Vergleich von FTIR-Mapping und Bildgebung erwies sich die Bildgebung als überlegen, da sie mehr Spektraldaten generieren konnte. Eine Erweiterung dieser Modelle sowie die Erhebung weiterer Daten könnten die Vorhersage von Pe aus IR-Daten weiter verbessern.

5 Ausblick und Empfehlungen

5.1 Einfluss von Wasserstoff auf die Lebensdauer von Polyethylen

Die durchgeführten Lebensdaueranalysen beziehen sich auf ex-situ geprüfte Proben. Das heißt, dass die Proben nicht unter Wasserstoff-Atmosphäre (in-situ), sondern nach Ausbau und Entgasung (ex-situ) hinsichtlich bleibender Schädigung untersucht wurden. Um noch genauere Aussagen über mögliche überlagerte Effekte von Medium und Gas treffen zu können, werden derzeit Folgeuntersuchungen unter Wasserstoffatmosphäre mit der Firma Scioflex Hydrogen GmbH angestoßen.

5.2 Möglichkeiten zur Reduktion der Permeation

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Reduktion der Permeation von Wasserstoff durch PE durch eine gezielte Beeinflussung der reinen Morphologie bei gleichbleibendem Grundaufbau nur geringe Optimierungsmöglichkeiten bietet. Um die Permeation des Grundwerkstoffes zu beeinflussen, müssten größere Unterschiede in der Dichte erreicht werden (Vergleich ältere PE-Werkstoffe), was sich jedoch nachteilig auf die mechanischen Langzeiteigenschaften auswirken würde.

Basierend auf den Ergebnissen, wäre jedoch empfehlenswert weiter an partiell Füllstoffverstärkten Systemen zu forschen, da hier bereits Kombinationen gefunden wurden, die bei reduzierter Permeationsneigung die gleichen Langzeiteigenschaften aufweisen konnten. Daher ist geplant in diesem Bereich Folgeprojekte anzustoßen.

5.3 Vorhersagemodell der Permeation

Trotz der Anwendung verschiedener IR-spektroskopischer Techniken und Modellierungsansätze, einschließlich unterschiedlicher spektraler Behandlungsansätze und Bereiche, zeigte die höchste Korrelation zwischen den IR-Daten und den Pe-Werten nur einen Korrelationskoeffizienten (R^2) von 0,825 (siehe Abbildung 21). Dies deutet eindeutig darauf hin, dass die grundlegende Beziehung zwischen chemischen Informationen, die aus den IR-Daten abgeleitet werden, und Pe existiert. Die niedrigen erklärten Varianzen, die in Abbildung 21 gezeigt werden, können einerseits auf den sehr engen Pe-Bereich und die geringe Anzahl an Proben mit unterschiedlichen Pe-Werten zurückgeführt werden. Wenn sowohl die Anzahl der Proben als auch der Bereich der Pe-Werte erhöht wird, könnten PLS-Modelle genauere Pe-Vorhersagen liefern. Darüber hinaus könnte sich die zukünftige Arbeit auf komplexere Datenwissenschaften wie Support Vector Regression (SVR)- und Neural Network (NN)-Modelle konzentrieren, die die Beschreibung nicht-linearer Beziehungen ermöglichen und somit genauere Modelle bereitstellen.

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

PLS Prediction
FTIR-ATR mapping
R2=0.825; RMSE=0.0136

Y-axis: Predicted Pe [cm^3/h]
X-axis: Reference Pe [cm^3/h]



6 Literaturverzeichnis

- [1] Austrian Power Grid AG & Vorarlberger Übertragungsnetz GmbH. Netzentwicklungsplan 2021: Einreichversion - Stand August 2021. Wien; 2021.
- [2] Bhandari R, Trudewind CA, Zapp P. Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis – a review. *Journal of Cleaner Production* 2014;85:151–63. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.07.048>.
- [3] Niaz S, Manzoor T, Pandith AH. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015;50:457–69. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.011>.
- [4] Hüttenrauch J, Sperlich J, Pischko R. H2--ready und klimaneutral bis 2045: Kosten und Aufwand für die H2-Umrüstung der deutschen Gasnetze (Update 2024); 2024.
- [5] Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung(DVGW G 262): Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches; 2011.
- [6] Melaina MW, Antonia O, Penev M. Blending Hydrogen into Natural Gas Pipeline Networks: A Review of Key Issues. 5600th ed; 2013.
- [7] Lars Wagner. Erstmals 20 Prozent Wasserstoff im deutschen Gasnetz: Innovationsprojekt von E.ON, Avacon und DVGW startet mit Wasserstoffbeimischung.
- [8] Dwivedi SK, Vishwakarma M. Hydrogen embrittlement in different materials: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018;43(46):21603–16. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.201>.
- [9] Flaconneche B, Martin J, Klopffer MH. Transport Properties of Gases in Polymers: Experimental Methods. *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles* 2001;56(3):245–59. <https://doi.org/10.2516/OGST:2001022>.
- [10] Hypos East Germany. H2-Netz: ENTWICKLUNG INNOVATIVER INFRASTRUKTUREN ZUR VERSORGUNG VON VERBRAUCHERN IM WASSERSTOFFDORF; Available from: <https://www.hypos-eastgermany.de/die-projektvorhaben/hypos-projekte-zwanzig20/transport-und-speicherung/h2-netz/>.
- [11] Wulf C, Zapp P, Schreiber A. Review of Power-to-X Demonstration Projects in Europe. *Front. Energy Res.* 2020;8. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00191>.
- [12] Climate change 2007: The physical science basis ; contribution of Working Group 1 to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Cambridge, Mass.: Cambridge Univ. Pr; 2007.
- [13] Klopffer HM, Berne P, Castagnet S, Weber M, Hochstetter G, Espuch E. Polymer Pipes for Distributing Mixtures of Hydrogen and Natural Gas: Evolution of their Transport and Mechanical Properties after an Ageing under an Hydrogen Environment. In: 18TH World hydrogen energy conference 2010: WHEC 2010 proceedings / editors Detlef Stolten, Thomas Grube. Jülich: Forschungszentrum Jülich; 2010.
- [14] Castagnet S, Grandidier J-C, Comyn M, Benoît G. Effect of long-term hydrogen exposure on the mechanical properties of polymers used for pipes and tested in pressurized hydrogen. *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 2012;89:203–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2011.11.008>.

- [15] Castagnet S, Grandidier J-C, Comyn M, Benoît G. Mechanical Testing of Polymers in Pressurized Hydrogen: Tension, Creep and Ductile Fracture. *Exp Mech* 2012;52(3):229–39. <https://doi.org/10.1007/s11340-011-9484-1>.
- [16] Hermkens RJM, Colmer H, Ophoff HA. MODERN PE PIPE ENABLES THE TRANSPORT OF HYDROGEN. In: ; 2018.
- [17] Jansam S, Cloos P, van der Stock E. TESTING SPOOLABLE REINFORCED FLEXIBLE PIPES AND LINER MATERIAL FOR HIGH-PRESSURE HYDROGEN TRANSPORT. In: ; 2020.
- [18] Fujiwara H, Ono H, Ohyama K, Kasai M, Kaneko F, Nishimura S. Hydrogen permeation under high pressure conditions and the destruction of exposed polyethylene-property of polymeric materials for high-pressure hydrogen devices (2)-. *International Journal of Hydrogen Energy* 2021;46(21):11832–48. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.223>.
- [19] Frank A, Pinter G, Lang RW. Prediction of the remaining lifetime of polyethylene pipes after up to 30 years in use. *Polymer Testing* 2009;28(7):737–45. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2009.06.004>.
- [20] Hutař P, Ševčík M, Náhlík L, Pinter G, Frank A, Mitev I. A numerical methodology for lifetime estimation of HDPE pressure pipes. *Engineering Fracture Mechanics* 2011;78(17):3049–58. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2011.09.001>.
- [21] Arbeiter F, Pinter G, Lang RW, Frank A. Fracture Mechanics Methods to Assess the Lifetime of Thermoplastic Pipes. In: Grellmann W, Langer B, editors. *Deformation and Fracture Behaviour of Polymer Materials*. Cham: Springer International Publishing; 2017, p. 33–54.
- [22] Frank A, Arbeiter FJ, Berger IJ, Hutař P, Náhlík L, Pinter G. Fracture Mechanics Lifetime Prediction of Polyethylene Pipes. *J. Pipeline Syst. Eng. Pract.* 2019;10(1):4018030. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)PS.1949-1204.0000356](https://doi.org/10.1061/(ASCE)PS.1949-1204.0000356).
- [23] Kane MC. Permeability, Solubility, and Interaction of Hydrogen in Polymers: An Assessment of Materials for Hydrogen Transport. Savannah River Site; 2008.
- [24] Choudalakis G, Gotsis AD. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. *European Polymer Journal* 2009;45(4):967–84. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.01.027>.
- [25] Kofinas P, Cohen ER, Halasa F. A. Gas permeability of polyethylene/ poly(ethylene-propylene) semicrystalline diblock copolymers. *Polmyer* 1994;35(6):1229–35.
- [26] Mousavi SA, Gholizadeh M, Sedghi S, Pourafshari-Chenar M, Barmala M, Soltani A. Effects of preparation conditions on the morphology and gas permeation properties of polyethylene (PE) and ethylene vinyl acetate (EVA) films. *Chemical Engineering Research and Design* 2010;88(12):1593–8. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.03.013>.
- [27] Michaels SA, Bixler JH. Flow of Gases Through Polyethylene. *Journal of Polymer Science* 1961;L:413–39.
- [28] Yave W, Car A, Peinemann K-V, Shaikh MQ, Rätzke K, Faupel F. Gas permeability and free volume in poly(amide-b-ethylene oxide)/polyethylene glycol blend membranes. *Journal of Membrane Science* 2009;339(1-2):177–83. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.04.049>.
- [29] Wolf C, Angellier-Coussy H, Gontard N, Doghieri F, Guillard V. How the shape of fillers affects the barrier properties of polymer/non-porous particles nanocomposites: A review. *Journal of Membrane Science* 2018;556:393–418. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.085>.

- [30] Zid S, Zinet M, Espuche E. Modeling diffusion mass transport in multiphase polymer systems for gas barrier applications: A review. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2018;56(8):621–39. <https://doi.org/10.1002/polb.24574>.
- [31] Idris A, Muntean A, Mesic B. A review on predictive tortuosity models for composite films in gas barrier applications. *J Coat Technol Res* 2022. <https://doi.org/10.1007/s11998-021-00579-6>.
- [32] Cui Y, Kundalwal SI, Kumar S. Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites. *Carbon* 2016;98:313–33. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.11.018>.
- [33] Balasooriya W, Clute C, Schritteser B, Pinter G. A Review on Applicability, Limitations, and Improvements of Polymeric Materials in High-Pressure Hydrogen Gas Atmospheres. *Polymer Reviews* 2022;62(1):175–209. <https://doi.org/10.1080/15583724.2021.1897997>.
- [34] Sun Y, Lv H, Zhou W, Zhang C. Research on hydrogen permeability of polyamide 6 as the liner material for type IV hydrogen storage tank. *International Journal of Hydrogen Energy* 2020;45(46):24980–90. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.174>.
- [35] Anderson TW. An introduction to multivariate statistical analysis. 3rd ed. Hoboken, N.J., Great Britain: Wiley-Interscience; 2003.
- [36] Jackson JE. A user's guide to principal components. New York: Wiley; op. 1991.
- [37] Rännar S, Lindgren F, Geladi P, Wold S. A PLS kernel algorithm for data sets with many variables and fewer objects. Part 1: Theory and algorithm. *J. Chemometrics* 1994;8(2):111–25. <https://doi.org/10.1002/cem.1180080204>.
- [38] Bredács M, Barretta C, Castillon LF, Frank A, Oreski G, Pinter G et al. Prediction of polyethylene density from FTIR and Raman spectroscopy using multivariate data analysis. *Polymer Testing* 2021;104:107406. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107406>.
- [39] Byrne N, Ghanei S, Espinosa SM, Neave M. Influence of Hydrogen on Vintage Polyethylene Pipes: Slow Crack Growth Performance and Material Properties. *International Journal of Energy Research* 2023;2023:1–8. <https://doi.org/10.1155/2023/6056999>.
- [40] Bredács M, Kanatschnig E, Frank A, Oreski G, Pinter G, Gergely S. Identifying active and degraded phenolic antioxidants in aged PE with IR-microscopy. *Polymer Degradation and Stability* 2023;212:110345. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110345>.
- [41] Maria R, Rode K, Brüll R, Dorbath F, Baudrit B, Bastian M et al. Monitoring the influence of different weathering conditions on polyethylene pipes by IR-microscopy. *Polymer Degradation and Stability* 2011;96(10):1901–10. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.07.004>.
- [42] Ferreira AP, Tobyn M. Multivariate analysis in the pharmaceutical industry: enabling process understanding and improvement in the PAT and QbD era. *Pharm Dev Technol* 2015;20(5):513–27. <https://doi.org/10.3109/10837450.2014.898656>.
- [43] Maione C, Barbosa RM. Recent applications of multivariate data analysis methods in the authentication of rice and the most analyzed parameters: A review. *Crit Rev Food Sci Nutr* 2019;59(12):1868–79. <https://doi.org/10.1080/10408398.2018.1431763>.
- [44] Schuster T, Damodaran S, Rode K, Malz F, Brüll R, Gerets B et al. Quantification of highly oriented nucleating agent in PP-R by IR-microscopy, polarised light microscopy, differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Polymer* 2014;55(7):1724–36. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.02.031>.

Energieforschungsprogramm - 8. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

7 Anhang

7.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Interaktion der geplanten Arbeitsinhalte und Pakete zur Optimierung von PE-Materialien hinsichtlich Permeationseigenschaften und Lebensdauer	7
Abbildung 2: Bezug des Projekts auf die „Sustainable Development Goals“ der internationalen Staatengemeinschaft.....	8
Abbildung 3: Möglichkeiten zur Beeinflussung von Pe mittels Materialmorphologie, oder dem Einsatz von Füllstoffen Optimierte Morphologie	10
Abbildung 4: Funktionsweise der MVDA am Beispiel von Spektroskopie Daten in Polyethylen	12
Abbildung 5: Darstellung der Zusammenarbeit und Interaktion der beteiligten Projektpartner	13
Abbildung 6: Bauplan der Wasserstoff-Testinfrastruktur des Projekts H2-Netz © Mitnetz Gas	14
Abbildung 7: Molmassenverteilungen der untersuchten Materialien nach 0, 2 und 5 Jahren H ₂ Exposition.	15
Abbildung 8: Ergebnisse der Stabilisatorkonzentrationsuntersuchung mittels HPLC nach 0, 2 und 5 Jahren Expositionsdauer mit gasförmigem Wasserstoff	16
Abbildung 9: Ergebnisse der zyklischen CRB-Versuche an Proben aus den Rohren des Chemiepark Bitterfelds nach einer Exposition mit gasförmigem H ₂ für t=0,2 und 5 Jahre bei 8.89bar Innendruck.	17
Abbildung 10: Ergebnisse der zyklischen CRB-Versuche an Proben aus den Rohren nach einer Exposition mit Wasser für t=0,1376 und 5853h bei 10bar Innendruck.	18
Abbildung 11: Abhängigkeit des Permeationskoeffizienten vom gewählten Parametersatz des Spritzgussverfahrens in PE100-RC, sowie in Abhängigkeit der PE-Rohrwerkstoffklasse.	20
Abbildung 12: Permeationskoeffizient von H ₂ durch PE100-RC Werkstoffsysteme mit mineralischen Füllstoffen.....	20
Abbildung 13: Ergebnisse der zyklischen CRB-Versuche an den Mineralstoff gefüllten Systemen zur Überprüfung des Widerstands gegenüber langsamen Risswachstums.....	21

8 Kontaktdaten

8.1 Projektleiter

Montanuniversität Leoben, Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe

Priv. Doz. DI Dr.mont. Florian Arbeiter

Otto-Glöckel-Str. 2, 8700 Leoben, Austria

Florian.Arbeiter@unileoben.ac.at

www.Kunststofftechnik.at

8.2 ProjektpartnerInnen

agru Kunststofftechnik GmbH

Borealis AG

DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH

Österreichische Vereinigung für das Gas- und Wasserfach

Pipelife Austria GmbH & Co KG

Polymer Competence Center Leoben GmbH