

ISSN 0366-1296

Forschungsbericht 51

DER BUNDESANSTALT FÜR
MATERIALPRÜFUNG (BAM)

BERLIN

Auswirkung von chemischen und physikalisch-technologischen Einflußfaktoren auf das Beständigkeitsverhalten von Oberflächenbeschichtungen auf der Basis von Reaktionsbeschichtungsstoffen

von Dr. rer. nat. J. Sickfeld

Juni 1978

65 Seiten, 64 Bilder, 18 Tabellen

Herausgegeben von der
Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM)
Unter den Eichen 87, 1000 Berlin 45
Telefon (030) 8104-1
Telex 01-83 261 bamb d

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung	
praktische und gesetzesmäßige Gegebenheiten	
– Problematik – Ziel der Untersuchungen	1
2. Versuchsmaterialien	3
2.1. Übersicht über zugelassene handelsübliche Produkte	3
2.2. Applikationsverfahren	3
2.3. Auswahl der Versuchsmaterialien und Herstellung von Beschichtungen und freien Filmen	4
3. Untersuchungen zum Härungsverlauf	5
3.1. Temperaturabhängigkeit	5
3.2. Abhängigkeit vom Harz-Härter-Verhältnis	10
4. Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Quellung und Beständigkeit	22
4.1. Quellung in Einkomponenten-Quellmedien – Abhängigkeit von der Konstitution und dem Molekulargewicht des Mediums	22
4.2. Zusammenhang zwischen Quellung von Beschichtungen und freien Filmen	29
4.3. Temperaturabhängigkeit der Quellung	33
4.4. Anomales Quellverhalten	36
4.5. Quellung in Zweikomponenten-Quellmedien mit abgestufter Quellaktivität	44
4.6. Zusammenhang zwischen Quellung und Vernetzung	48
5. Untersuchung der Schutzwirkung ausgehärteter Beschichtungen in Abhängigkeit von der Schichtdicke, von der Schichtenanzahl und Untergrundvorbehandlung	52
6. Zusammenfassung der Ergebnisse – Schlußfolgerungen	60
 Literatur	

1. Einleitung

Reaktionsbeschichtungsstoffe auf der Basis von ungesättigten Polyesterharzen, von Polyurethanen, besonders aber auf der Basis von Epoxidharzen werden in großem Ausmaße für Oberflächenbeschichtungen von Lagerbehälter-Innenwänden (1) eingesetzt. Grund hierfür sind vorzugsweise zwei Gesichtspunkte:

1. Die Lagergüter oder ein Bestandteil von ihnen haben korrosive Eigenschaften, d. h. bei ihrer Einwirkung auf das ungeschützte Behältermaterial, in der Regel Stahlblech, kommt es zu schwerwiegenden Korrosionserscheinungen, z. B. Lochfraßkorrosion, die ein Undichtwerden des Behälters zur Folge haben können, wenn sie nicht rechtzeitig erkannt werden. Undichtwerden des Behälters führt zum Auslaufen des in aller Regel grundwassergefährdenden Lagerguts. Innenbeschichtungen stellen hier einen passiven Korrosionsschutz dar.
2. Auch wenn eine Lochfraßkorrosion nicht unbedingt zu befürchten ist, so können nicht festhaftende Flächenkorrosionsprodukte doch zu einer Verunreinigung des Lagerguts führen, die bei der Verwendung gewisser Lagergüter zu einem Sicherheitsrisiko werden können. In diesen Fällen sollen Innenbeschichtungen einen Schutz gegenüber Verunreinigung des Lagerguts darstellen.

Die Gefahr eines Undichtwerdens von Lagerbehältern als Folge von Lochfraßkorrosion ist besonders bei der Lagerung von Heizöl EL gegeben. Obwohl Heizöl EL selbst keine korrosiven Eigenschaften hat, tritt doch in Heizöllagerbehältern auf der Behältersohle Lochfraßkorrosion auf (2), weil sich in diesen Behältern unter der spezifisch leichteren Heizölphase eine wäßrige Phase aus einem chloridhaltigen Sumpf ansammelt, der aus Kondenswasser und weiteren in den Heizölen aufgrund von Herstellungs- bzw. Transportbedingungen enthaltenen Stoffen entsteht und erfahrungsgemäß nicht vermieden werden kann. Zur Vermeidung von Grundwasserverunreinigungen als Folge von Leckagen schreibt der Gesetzgeber in den Verordnungen über das Lagern wassergefährdender Flüssigkeiten (VLwF's der Länder) alternativ verschiedene Maßnahmen vor, und zwar entweder doppelwandige Behälter mit Leckanzeigesystem oder, bei einwandigen Behältern, das Vorhandensein einer Auffangwanne. Seit 1974 ist hierzu eine weitere Alternative hinzugekommen, die Innenbeschichtung mit Innenbeschichtungswerkstoffen, die nach TRbF 401 (3) oder TRbF 402 (4) geprüft, begutachtet und zugelassen wurden, wobei die angegebenen TRbF's auch das Verfahren der Applikation der Innenbeschichtungswerkstoffe vorschreiben und ein ausgefeiltes System der Überwachung vorgeben.

Wenn es sich auch, was die Einwirkung auf Epoxidharzbeschichtungen anbelangt, bei Heizöl EL und Dieselkraftstoff (abgesehen von der Sumpfphase) kaum um aggressive Quellmedien handelt, so hängt das Beständigkeitsverhalten der Beschichtungen doch ab von einer Reihe durch den Oberflächenzustand der zu beschichtenden Objekte sowie durch die Beschichtungstechnik gegebener Faktoren, worunter hier besonders diejenigen praktischen Gegebenheiten verstanden werden, welche die Struktur und die Vernetzung der Beschichtungen beeinflussen. Ungünstige oder ungeeignete Verarbeitungsbedingungen, z. B. zu niedrige Temperaturen oder nicht eingehaltene Mischungsverhältnisse von Harz-Härter können zur Folge haben, daß die chemischen Reaktionen bei der Härtung der Beschichtung noch lange nicht abgeschlossen sind, wenn die Beanspruchung der Beschichtung durch das Lagergut beginnt. Dies kann dann frühzeitiges Versagen der Beschichtung und/oder Verunreinigung des Lagerguts bewirken.

Andererseits können aber neue wirtschafts- und energiepolitische Gegebenheiten sich ganz entscheidend auch auf den Detailbereich der Beständigkeit von Innenbeschichtungen für Lagerbehälter auswirken. So hat das Bestreben, die Abhängigkeit der Bundesrepublik Deutschland von Mineralölimporten etwas zu verringern, dazu geführt, daß 1974 vom Volkswagenwerk eine Versuchsserie mit Otto-Kraftstoff, dem 15 % Methanol zugesetzt ist, gestartet wurde. Ein weiteres Argument für die Anwendung dieses "M 15" genannten Gemischs ist die Erhöhung der Oktanzahl durch den Methanolzusatz, die nach Inkrafttreten des neuen Benzin-Blei-Gesetzes seit 1975 von erheblicher Bedeutung ist. Während nun die Quellwirkung von reinen Kohlenwasserstoffen gegenüber EP-Harz-Beschichtungen, sofern der Aromatengehalt der KW-Stoffe nicht zu hoch ist, sehr gering ist, gilt dies nicht mehr für Methanol, das erfahrungsgemäß ein sehr aggressives Quellmedium darstellt. Es stellt sich hier also die Frage nach der echten Beständigkeit auch der optimal ausgehärteten Innenbeschichtung gegenüber Zweikomponenten-Mischungen, die noch unterstrichen wird durch die Instabilität der Mischungen bei Einwirkung geringer Wassermengen. Hierbei kommt es zu Entmischungen, d. h. zum Entstehen einer hochprozentigen aggressiven wäßrigen Methanolphase unter der Kohlenwasserstoff-Phase.

Während bei den bisher bekannt gewordenen Schadensfällen praktisch ausschließlich mangelhafte Untergrundvorbehandlung und unsachgemäße Ausführung der Beschichtungsarbeiten als Ursachen festgestellt werden konnten, ist bei Anwendung von EP-Harz-Beschichtungen für die Lagerung von M 15 auch mit dem Versagen vieler Beschichtungen als Folge mangelhafter Beständigkeit der Beschichtung bei bestimmten Gegebenheiten zu rechnen, und dies um so mehr, als die Kriterien zur Beständigkeitsbewertung von Beschichtungen nicht unstrittig sind. Es sind keine Beziehungen zwischen der Quellwirkung organischer Medien und der Beständigkeit der Beschichtungen bekannt. Beständigkeitsangaben in technischen Merkblättern beschränken sich in der Regel auf recht unklare Bewertungssymbole "+", "-", "o" nach recht willkürlich ausgewählten Einwirkungszeiten. Die vorliegenden Untersuchungen haben zum Ziel, aus den Beziehungen zwischen Quellung und Beständigkeit Zahlenwerte als Grenzwerte abzuleiten, um für die Aussagemöglichkeiten der Ergebnisse von Laborversuchen hinsichtlich der praktischen Bewährung von Reaktionsbeschichtungen und der Beurteilung von Schadensfällen eine gesichertere Beurteilungsbasis zu erhalten.

Da Prüfergebnisse in einer vernünftigen Zeit erhalten werden müssen, damit sie für die Praxis noch verwertbar sind, ist die Frage der Anwendbarkeit beschleunigender Prüfverfahren von Interesse. Hierzu bieten sich zwei Möglichkeiten an: Verschärfung der Aggressivität des Quellmediums durch Auswahl eines kürzerkettigen Homologen oder durch binäre Quellmedien aus einem polaren und einem unpolaren Bestandteil von variierter prozentualer Zusammensetzung und dadurch abgestufter Aggressivität (55). Temperaturerhöhung ist wegen der dadurch möglichen Nebenreaktionen (z. B. Nachhärtungsreaktion) weniger geeignet.

Weiterhin ist vom Standpunkt der Materialprüfung und -begutachtung im Interesse der Schadensverhütung die Frage von entscheidender Bedeutung, welche Auswirkungen bei gegebener Zusammensetzung des Beschichtungsstoffs Umwelteinflüsse oder verarbeitungstechnische Einflußfaktoren, z. B. Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Schichtdicke, Dichtheit der Beschichtung, auf das Langzeitverhalten der Beschichtungen ausüben. Anhand einer Anzahl typischer Reaktionsbeschichtungsstoffe bekannter Zusammensetzung soll durch umfangreiche Variation von Faktoren, die die Vernetzung der Beschichtung beeinflussen, die Auswirkung dieser Faktoren auf die Wechselwirkung zwischen den Polymeren und ausgewählten Quellmedien untersucht werden.

Abschließend soll der Einfluß von Beschichtungsaufbau und Defektporosität auf die Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungen untersucht werden, da es sich vielfach gezeigt hat, daß der Zusammenhang zwischen Schutzwirkung auf der einen Seite und der Schichtdicke der Beschichtung und ihrer Schichtenzahl noch nicht allgemeingültig erkannt wurde.

2. Versuchsmaterialien

2.1. Übersicht über zugelassene handelsübliche Produkte

Bei den Innenbeschichtungswerkstoffen sind nach dem Anwendungsbereich zu unterscheiden:

- a) Produkte für Innenbeschichtungen von Behältern zur Lagerung brennbarer Flüssigkeiten der Gruppe A, Gefahrklassen A I, A II und der Gruppe B, für deren Begutachtung und Zulassung die TRbF 401 gilt, und
- b) Produkte für Innenbeschichtungen von Behältern zur Lagerung brennbarer Flüssigkeiten der Gruppe A, Gefahrklasse A III, für deren Begutachtung und Zulassung die TRbF 402 gilt.

Weiterhin gibt es Beschichtungsstoffe, die für beide Anwendungsbereiche konzipiert sind. Produkte für die beiden verschiedenen Anwendungsbereiche können sich wesentlich in den Beständigkeitseigenschaften unterscheiden. Von der Zusammensetzung her sind Produkte für den Anwendungsbereich der TRbF 401 generell dadurch gekennzeichnet, daß bei ihnen zwecks Erfüllung der Anforderung der TRbF 401 zum Ableitwiderstand ein Teil ihrer Pigmentierung aus Graphit besteht.

Nach dem Stande von Ende 1976 sind folgende 22 Produkte begutachtet und zugelassen: 14 Produkte allein für den Anwendungsbereich der TRbF 402, 3 Produkte allein für den Anwendungsbereich der TRbF 401, 5 Produkte für beide Bereiche.

Neben dem Einsatzgebiet wird der Beschichtungsaufbau, sowohl was die chemische Zusammensetzung der Materialien als auch die Anzahl der Schichten anbelangt, aus der die Beschichtung besteht, durch das Applikationsverfahren mitbestimmt. Bis auf zwei Ausnahmen werden praktisch lösungsmittelfreie Beschichtungsstoffe auf der Basis flüssiger EP-Harze eingesetzt, wobei ihre Viskosität und Reaktivität das Applikationsverfahren bestimmt.

2.2. Applikationsverfahren

Es werden folgende Applikationsverfahren eingesetzt:

- a) Zweikomponenten-Heißspritzverfahren (HS), bei dem die Viskosität des Materials durch Temperaturerhöhung bis auf 80 °C erniedrigt und das Material auf diese Weise in einen verarbeitungsfähigen Zustand gebracht wird. Da bei diesen Temperaturen auch die Aushärtung sehr schnell vor sich geht, erfolgt die Mischung der vorgewärmten Komponenten erst in der Spritzpistole.
- b) Airless-Spritzverfahren, bei denen das Material unter sehr hohem Druck (bis 200 bar) in die Spritzpistole eingeleitet und aus dieser versprüht wird (hydraulische Zerstäubung).
- c) In geringem Maße konventionelle Hochdruck-Spritzverfahren.
- d) Manueller Auftrag mit Rolle oder Pinsel.

Da maschinelle Applikationsverfahren einen gleichmäßigeren Auftrag auch dickerer Schichten ermöglichen als manuelle Verfahren, werden sie vorwiegend eingesetzt für Einschicht-Beschichtungen aus praktisch lösungsmittelfreien EP-Harz-Beschichtungsstoffen. Manuell werden lösungsmittelfreie Beschichtungsstoffe generell in zwei Schichten aufgebracht, lösungsmittelhaltige Beschichtungsstoffe in drei und mehr Schichten.

Von den zugelassenen Beschichtungsstoffen sind neun für HS-Verfahren vorgesehen (41 %), 10 für Airless-Verfahren -45 %, die allerdings alternativ auch manuell verarbeitet werden können, hiervon vier im Einschichtverfahren, vier im Zweischichtverfahren und zwei im Mehrschichtverfahren. Die restlichen Beschichtungsstoffe werden manuell oder durch Hochdruckspritzen verarbeitet.

Als Bindemittel werden Epoxidharze unterschiedlicher Viskosität mit einem Epoxyäquivalent zwischen 170 und 210 eingesetzt. Für Airless- und besonders HS-Verfahren kommen flüssige EP-Harze mit etwas höheren Molekulargewichten und entsprechend höheren Viskositäten über 5 Pa · s infrage (z. B. Araldit GY 250, Epikote 828, Europox 730, Beckopox EP 114 u. dgl.), für manuelle im wesentlichen niedriger molekulare Typen (z. B. Epikote 815, Europox 780, Beckopox EP 130 u. dgl.), wobei die Viskosität durch Kombination mit niedriger molekularen Typen (z. B. Epikote 162, 160, Beckopox EP 123 u. dgl.), durch Zugabe reaktiver Verdünner oder geringer Mengen von Lösungsmitteln auf die erforderliche Verarbeitungsviskosität eingestellt werden kann.

Als Härter werden unterschiedlichste modifizierte aliphatische und aromatische sowie cycloaliphatische Polyamine mit H-Äquivalentgewichten zwischen etwa 50 und 120 eingesetzt, deren Viskositäten in weiten Grenzen zwischen etwa 0,1 und 5 Pa · s schwanken.

2.3. Auswahl der Versuchsmaterialien und Herstellung von Beschichtungen und freien Filmen

Für die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden vorwiegend vier handelsübliche, zugelassene Epoxidharzbeschichtungsstoffe verwendet, für die einige Kenn-
daten in der Tabelle 1 aufgeführt sind.

Dabei handelt es sich bei dem Beschichtungsmaterial 8 um ein niedrigerviskoses Produkt, das für HS-Verfahren, aber auch für manuelle Applikation (dann im Zweischichtsystem) vorgesehen ist, bei 12 um ein niedrigerviskoses Produkt für rein manuelle Verarbeitung im Zweischichtsystem, bei 10 um ein mittelviskoses Produkt für Airless-Verfahren, aber auch für manuelle Applikation, jeweils in zwei Schichten, bei Y um ein etwas höherviskoses Produkt für manuelle Verarbeitung. Alle Produkte haben den Anwendungsbereich der TRbF 402.

Für weitere Versuche wurden je nach Erfordernis weitere handelsübliche Produkte der oben beschriebenen Art eingesetzt. Außerdem wurden Versuche mit unpigmentierten EP-Harzen und mit Polyurethanharzen durchgeführt.

Es wurden Beschichtungen mit einheitlichen Schichtdicken unter Verwendung eines elektromotorischen Filmziehgerätes hergestellt, wobei als Schichtdicke in der Regel 500 µm ausgewählt wurde, da dies der praxisüblichen Schichtdicke bei Behälterinnenbeschichtungen entspricht. In den Fällen, in denen der Einfluß der Schichtdicke auf das Verhalten bei einer Beanspruchung untersucht werden sollte, wurde die Schichtdicke von etwa 100 µm aufwärts abgestuft variiert. Weiterhin wurden freie Filme ebenfalls unter Verwendung des elektromotorischen Filmziehgerätes in der Weise hergestellt, daß der Beschichtungsstoff auf Polyäthylen auf-

Bezeichnung (Schlüssel Nr.)	Bindemittel		Härter		Pigment-Bindemittel-Verhältnis ⁺
	Art	Epoxid-Äquivalentgewicht	Art	H-Äquivalentgew.	
8	Flüssigharze + reaktive Verdünner	180-200 bzw. 143-151	Mod. Polyamine	70 bzw. 112	1 : 1,15
12	Flüssigharz	185-190	aliphat. Amine + Polyaminoamide	92,5 bzw. 105	1 : 0,81
10	Flüssigharze + Spezialteer	184-194 bzw. 230-270	aromat. Polyaminhärter	49 bzw. 115	1 : 1,2
Y	Flüssigharze	180-190 bzw. 400-500	mod. Polyamine	70 bzw. 114	1 : 7

+) bezogen auf getrocknete Filme

*Tabelle 1
Kennwerte der benutzten Epoxidharz-Beschichtungsstoffe*

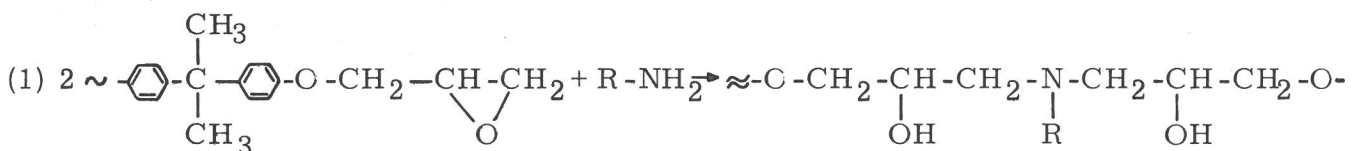
gezogen wurde. Da das Material nach der Trocknung in der Regel sehr schlecht auf diesem Untergrund haftete, konnte die Polyäthylenfolie meistens ohne Schwierigkeiten nach der Härtung der Beschichtung abgezogen werden.

Für die weiteren Versuche wurden, falls nicht der Einfluß der Härtungszeit untersucht werden sollte, völlig ausgehärtete Filme bzw. Beschichtungen eingesetzt. Die Aushärtung wurde teilweise durch Tempern bei 50 °C beschleunigt.

3. Untersuchungen zum Härtungsverlauf

3.1. Temperaturabhängigkeit

Bei der Härtung von Beschichtungsstoffen auf EP-Harz-Basis handelt es sich generell um eine chemische Reaktion zwischen Epoxygruppen der EP-Harz-Bindemittel (Stammkomponente, Harz) und Aminogruppen der Polyaminhärter unter Aufspaltung des hochgespannten Dreirings der Epoxygruppe:



Bei Teilnahme von mehrwertigen primären oder sekundären Aminen führt diese Polyadditionsreaktion unter Wärmeentwicklung zur Aushärtung des Beschichtungsstoffes unter Vernetzung des organischen Bindemittels.

Die Geschwindigkeitskonstanten für diese Reaktion wurden bei verschiedenen Temperaturen für eine größere Anzahl der vorliegenden handelsüblichen pigmentierten Versuchsmaterialien durch dynamische bzw. isotherme Differentialthermoanalyse ermittelt (Bild 1). Die kinetische Auswertung der Kurven ergab, daß in der Regel mit recht guter Annäherung die Voraussetzung des Vorliegens einer Reaktion 1. Ordnung erfüllt war. Einige Ergebnisse sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

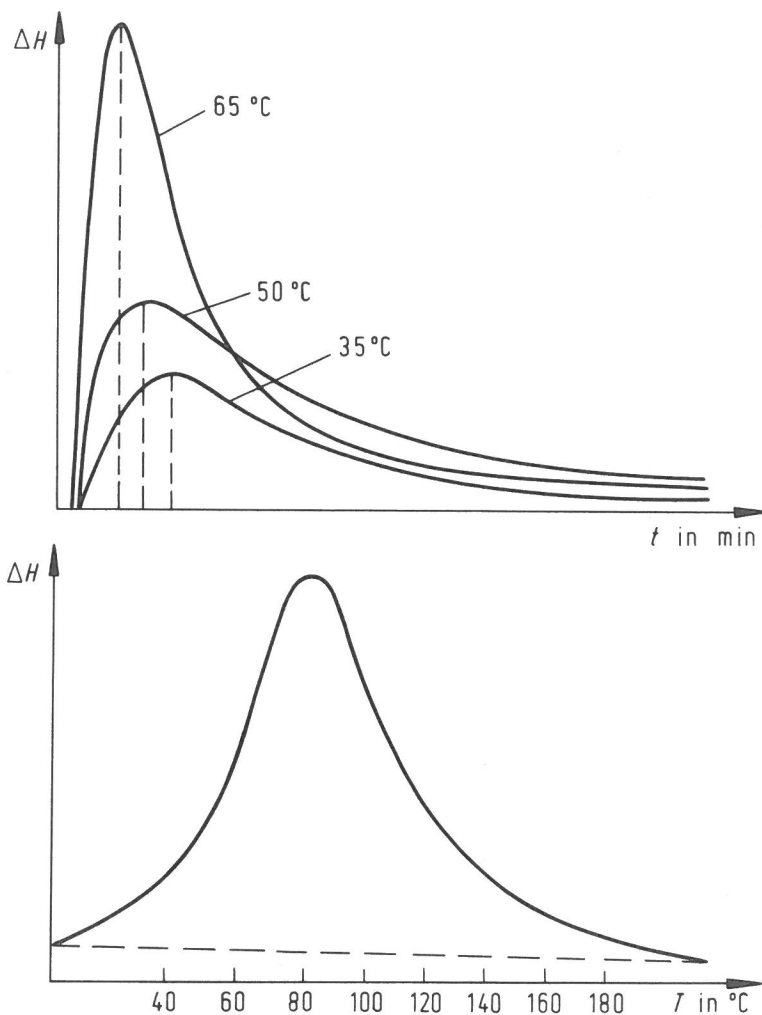


Bild 1
Thermoanalyse des Epoxidharzes 8
oben: Isotherme DTA bei verschiedenen Temperaturen
unten: Dynamische DTA

Während die Geschwindigkeitskonstanten bei den verschiedenen Temperaturen in einem weiten Bereich schwanken, bewegen sich die Aktivierungsenergien für die o. a. Reaktion bei den untersuchten Beschichtungsstoffen nur in einem Bereich zwischen 42 und 71 kJ/Mol. Dies stimmt gut überein mit Literaturangaben, nach denen die Aktivierungsenergien verschiedener Harz-Härter-Systeme in ihrer Größe unabhängig davon, ob es sich um monomere oder polymere Systeme handelt, in einem Bereich von $13 + 2$ kcal/Mol ($54,4 + 8$ kJ/Mol) liegen (5-10). Die Vernetzung hat also kaum einen Einfluß auf die Aktivierungsenergie, und die Ähnlichkeit der Werte mit der Aktivierungsenergie für die Eigendiffusion in Polymeren (11-12) hat zu der Vermutung geführt, daß die Reaktion diffusionskontrolliert ist (10).

Auf jeden Fall hat das Zusammenfallen der Werte für die Aktivierungsenergien in einem engen Bereich zur Folge, daß die Werte selbst für Zwecke der Identifizierung und Charakterisierung der verschiedenen Beschichtungsstoffe kaum geeignet sind.

Schlüssel Nr.	Verarbeitung	$k \cdot 10^3 [\text{sec}^{-1}]$ bei				E_a [kJ/Mol]
		7° C ⁺)	20 °C ⁺)	60 °C	80 °C	
2	HS	0,0084	0,022	0,28	0,73	50
3	HS	0,025	0,058	0,36	0,73	42
7	HS	0,0078	0,023	0,43	0,86	54
8	HS, manuell	0,0257	0,054	0,39	0,82	44
9	airless manuell	0,0014	0,0046	0,063	0,39	63
10	airless manuell	0,0132	0,0453	1,12	4,176	65
13	HS	0,0464	0,104	0,82	2,05	42
14	airless manuell	0,020	0,046	0,38	0,84	42
17	HS	0,005	0,023	0,60	2,22	71
18	HS	0,011	0,037	0,80	2,99	67
21	manuell	0,0044	0,0145	0,34	1,35	63
26	HS	0,011	0,0323	0,5	1,3	54

+) extrapoliert

Tabelle 2

Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien für die Härtungsreaktion bei handelsüblichen, pigmentierten EP-Harzen

Wichtiger für das tatsächliche Verhalten der Harze in der Praxis in Abhängigkeit von der Temperatur ist die Verfolgung des Härtungsverlaufs durch Messungen zur Beurteilung der Härte. Hierzu wurde zunächst als Verfahren die Beurteilung der Pendeldämpfung durch den Schwingungsversuch mit dem Pendelgerät nach König, DIN 53 157, ausgewählt, das sich zur Verfolgung des Trocknungs- bzw. Härtungsverlaufs von Anstrichen und Beschichtungen als sehr geeignet erwiesen hat (13). Die Kurven für den Härtungsverlauf einiger Beschichtungsstoffe mit normalem Harz-Härter-Verhältnis in Abhängigkeit von der Härtungszeit bei drei verschiedenen Temperaturen sind in den Bildern 2 und 3 enthalten. Als Meßtemperaturen wurden 7 °C, 15 °C und 23 °C aus folgenden Gründen ausgewählt: Die Temperatur von 23 °C ist die Temperatur des Normalklimas 23/50-2, DIN 50014 in dem beschichtungstechnologische Versuche, deren Ergebnisse von Temperatur und Luftfeuchtigkeit abhängen, üblicherweise durchgeführt werden. Beschichtungen müssen jedoch in der Praxis auch bei tieferen Temperaturen aushärten, wenn sie nicht nur für werksgelieferte Innenbeschichtungen, sondern auch für auf der Baustelle aufzubringende Beschichtungen einsetzbar sein sollen. Als

übliche minimale Temperatur der Innenwände unterirdischer Lagerbehälter wurde auf der Basis umfangreicher Erfahrungen in den TRbF 401 und 402 eine Temperatur von 7 °C festgelegt. 15 °C wurde als mittlere Temperatur für ungeheizte Werkshallen ausgewählt.

Da die Härte als mechanische Eigenschaft der Beschichtung selbst temperaturabhängig ist, wurden die Pendelversuche zur Beurteilung der Härte jeweils nach Temperierung bei 23 °C durchgeführt. Durch Vorversuche konnte geklärt werden, daß zum Temperatúrausgleich bei den bei 7 °C härtenden Beschichtungen eine Temperierung von 15 min ausreichend war.

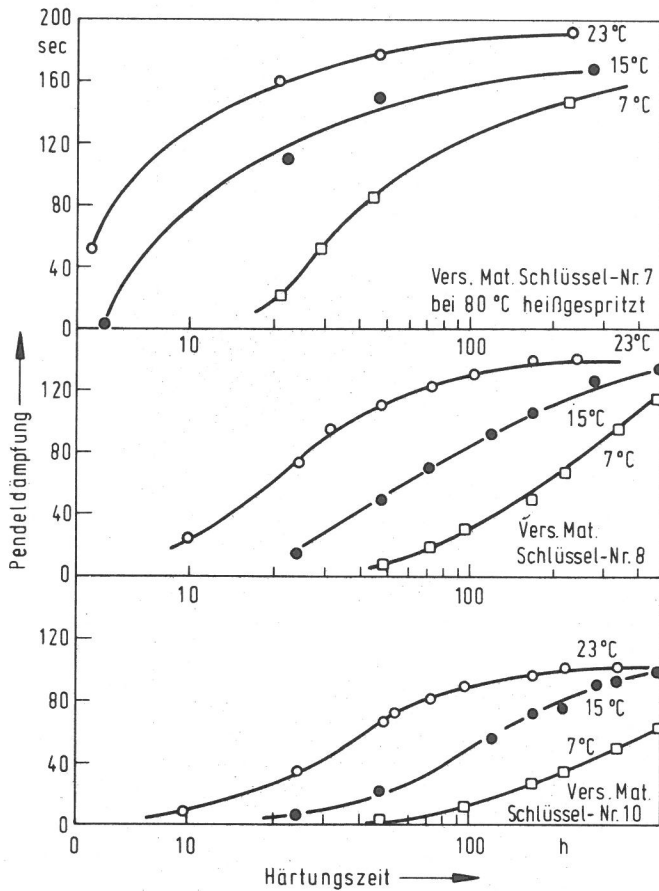


Bild 2
Härtungsverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur

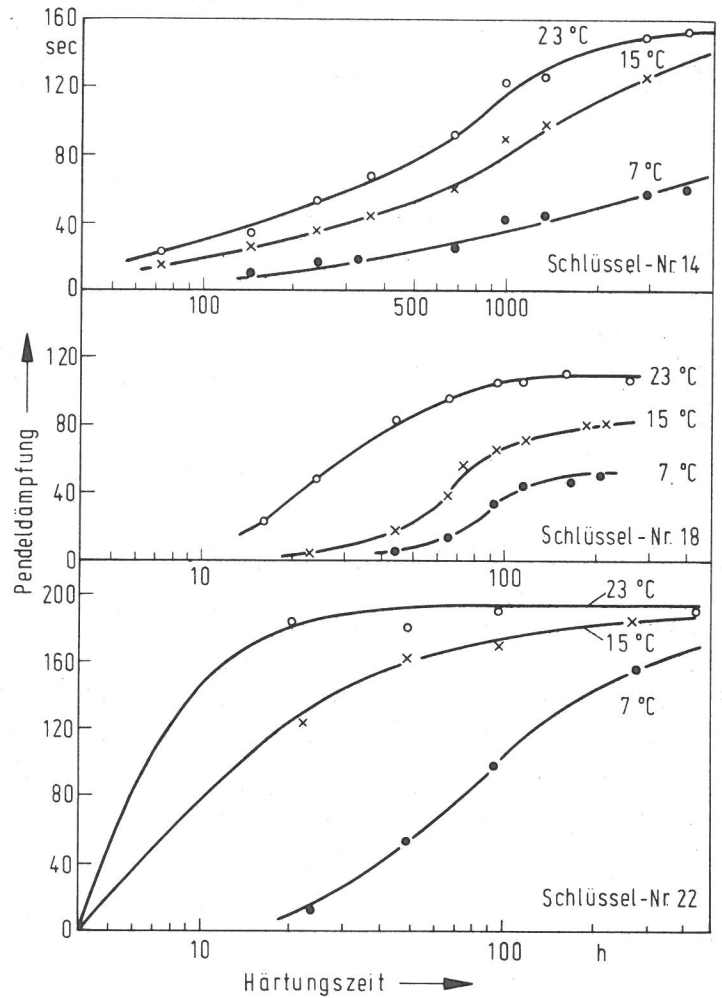


Bild 3
Härtungsverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur

Die graphischen Darstellungen des Härtungsverlaufs zeigen bei den untersuchten Beschichtungen ein recht unterschiedliches Verhalten. Bei einigen Beschichtungen (7, 22) geht die Härtung so schnell vor sich, daß für den Anfangsverlauf keine verlässlichen Zahlenwerte ermittelt werden konnten, bei Nr. 14 zieht sich die Härtung über eine anomal lange Zeit hin, so daß bei diesem Material vermutet werden muß, daß es nicht mehr einwandfrei war. Bei einigen Materialien führt die Härtung, unabhängig von der Härtungstemperatur, zum gleichen Endwert, der jedoch natürlich bei tieferen Temperaturen wesentlich später erreicht wird als bei höheren. Bei anderen Materialien, besonders bei 18, angedeutet aber auch bei 10, wird bei der niedrigeren Härtungstemperatur nur ein erheblich kleinerer Härteendwert erreicht als bei höheren Temperaturen, weil bei einer tieferen Reaktionstemperatur wegen der geringeren Beweglichkeit der Mole-

küle die Reaktion schon bei einem kleineren Umsetzungsgrad "einfriert". Für den praktischen Gebrauchswert der Beschichtung muß dies jedoch nicht unbedingt von Bedeutung sein. Entscheidend für den Gebrauchswert ist das Erreichen einer bestimmten Minimalvernetzung innerhalb einer vernünftigen Härtungszeit. Es wird im Abschnitt 4.5 gezeigt werden, daß die Härtungsreaktion auch unter der Einwirkung von Quellmedium fortschreitet, weil durch die Quellwirkung eine Remobilisierung des Netzwerkgefüges bewirkt wird.

Zur Auswertung der Härtungskurven werden in der Tabelle 3 die Zeiten zusammengestellt, die bei den verschiedenen Beschichtungen und Temperaturen bis zur Erreichung der halben Endhärte erforderlich waren.

Versuchsmaterial Schlüssel-Nr.	Zur Erreichung der halben Endhärte erforderliche Zeit (h) bei T			Quotient aus den Werten bei	
	23 °C	15 °C	7 °C	23 und 15 °C	15 und 7 °C
7	6,3	13	52	0,48	0,25
8	22	72	220	0,31	0,33
10	36	100	340	0,36	0,29
14	500	930	7500	0,54	0,12
18	27	76	ca. 200	0,36	0,38
22	6,4	13	90	0,49	0,14

Tabelle 3

Versuchsmaterial Schlüssel-Nr.	ausgewerteter Reaktionsbereich (h)	mittlere Geschwindigkeitskonstante k für die Änderung der "Pendelhärte" in sec^{-1} bei			scheinbare Aktivierungsenergie (kJ/Mol)
		23 °C	15 °C	7 °C	
8	10- 50	$0,98 \cdot 10^{-5}$	$0,27 \cdot 10^{-5}$	$0,11 \cdot 10^{-5}$	96
	30- 200				
	70- 600				
10	20- 100	$0,67 \cdot 10^{-5}$	$0,17 \cdot 10^{-5}$	$0,09 \cdot 10^{-5}$	88
	40- 300				
	100- 500				
14	150- 1500	$3,01 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	75
	150- 3000				
	150-10000				

Tabelle 4

Daraus folgt, daß bei einer Erniedrigung der Temperatur von 23 °C um 8 K auf 15 °C sich die Reaktionszeiten auf das Doppelte bis Dreifache verlängern, bei der weiteren Erniedrigung auf 7 °C weiter auf mindestens das Dreifache. Diese Zahlen stimmen gut überein mit der Regel von van't Hoff, nach der sich die Reaktionsgeschwindigkeit im allgemeinen bei einer Temperaturerhöhung um 10 K um das Zwei- bis Vierfache erhöht.

Versuchsweise wurden für einige Härtungskurven Geschwindigkeitskonstanten der Änderung der "Pendelhärte" in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Dies war besonders gut möglich für die Versuchsmaterialien 8 und 10, etwas schlechter für 14. Es war nicht möglich, für 7 und 22 wegen zu schneller Anfangsreaktion und bei 18 offenbar wegen der stark unterschiedlichen Endhärtewerte bei verschiedenen Temperaturen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 aufgeführt.

Wie ersichtlich, liegen die aus den mittleren Geschwindigkeitskonstanten aus einem Arrhenius-Plot ermittelten Werte für die scheinbare Aktivierungsenergie der Härteänderung mit Werten zwischen 75 und 96 kJ/Mol durchaus noch vergleichbar zu den aus den thermoanalytischen Versuchen erhaltenen Werten.

3.2. Abhängigkeit vom Harz-Härter-Verhältnis

Das theoretische stöchiometrische Verhältnis zwischen EP-Harz-Bindemittel und Aminhärter wird berechnet aus dem Epoxyäquivalentgewicht und dem H-Äquivalentgewicht bzw. der Aminzahl des Härters, wobei in den Rezepturen der Hersteller eine Toleranz von etwa 10 % üblich und auch hinsichtlich des Beständigkeitsverhaltens unschädlich ist. Größere Abweichungen sind jedoch als Mischungsfehler anzusehen, die sich auf die Beständigkeit der Beschichtung negativ auswirken können, da die Vernetzungsdichte verringert sein kann.

Bild 4 zeigt zunächst die Härte verschiedener Beschichtungen nach 7tägiger Härtung bei 23 °C, beurteilt durch Pendeldämpfung, DIN 53 157, in Abhängigkeit vom Harz-Härter-Mischungsverhältnis. Es ist zu erkennen, daß nach dieser Härtungs-

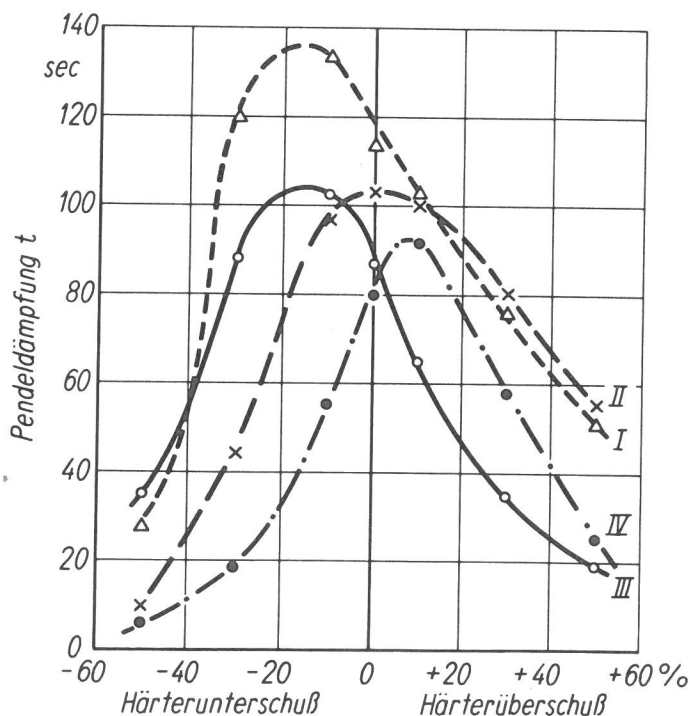


Bild 4
Härte von Epoxidharzbeschichtungen in Abhängigkeit vom Harz-Härter-Verhältnis nach 7tägiger Härtung bei 23 °C

zeit Mischungsfehler theoretisch durch Härtemessungen festzustellen sind, wenn man zunächst den Einfluß der Temperatur auf die chemische Härtingsreaktion (vgl. Abschnitt 3.1) sowie auf die mechanische Härte unberücksichtigt läßt (14) (15).

Der Härtingsverlauf in Abhängigkeit von der Reaktionszeit wurde für verschiedene Beschichtungsstoffe bei normaler Harz-Härter-Dosierung sowie bei 50%iger Härterüber- und -unterdosierung durch Messung der Pendeldämpfung, DIN 53 157, untersucht.

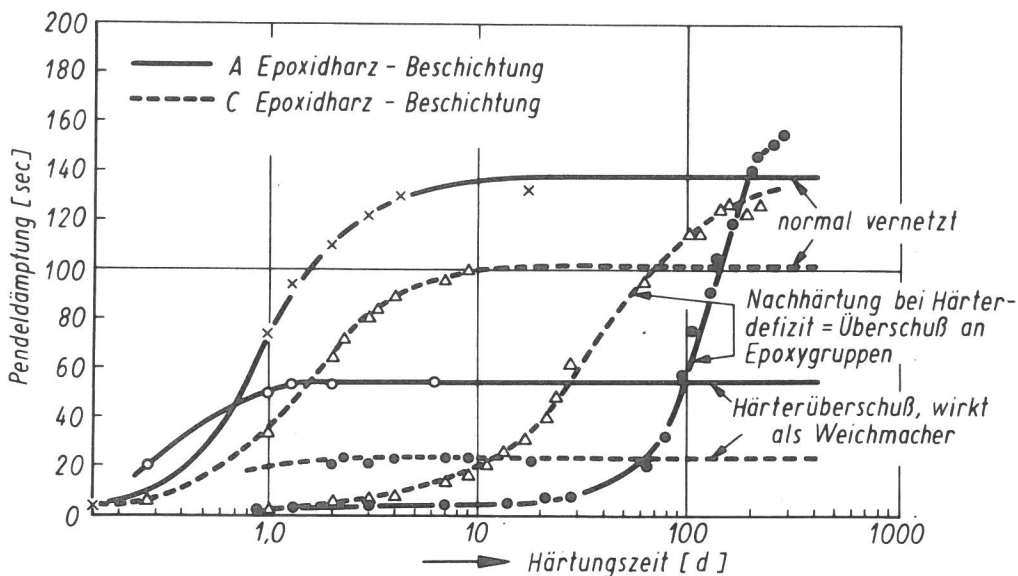


Bild 5
Härtingsverlauf bei 23 °C in Abhängigkeit vom Harz-Härter-Verhältnis

Es ergibt sich folgendes (Bild 5): Während bei EP-Harzansätzen mit Härterüberschuß bei der Härtingsreaktion offenbar alle sterisch erreichbaren Epoxygruppen verbraucht werden und die nicht verbrauchte Härtermenge im ausgehärteten Film als Weichmacher wirkt (die Härting ist bei 23 °C praktisch nach zwei Tagen vollkommen abgeschlossen, und die Beschichtungen bleiben in ihrer Härte weit hinter der normalvernetzter Filme zurück), werden bei EP-Harzansätzen mit Härterdefizit alle erreichbaren Aminogruppen des Härters umgesetzt: Im Harz verbleiben aber noch reaktionsfähige Epoxygruppen, die z. B. thermoanalytisch (vgl. S. 18) noch nachweisbar sind. Während am Anfang nach dem Verbrauch des Härters zunächst keine weitere Härtingsreaktion zu erfolgen scheint, der Film wegen der niedrigen Vernetzung daher sehr weich bleibt, zeigen die Härtingkurven im weiteren Verlauf jedoch, daß, abhängig von der Reaktivität des Beschichtungssystems, nach mehr oder weniger langer Zeit eine Nachhärtungsreaktion eintritt, beim Versuchsmaterial 10 merkbar nach etwa sieben Tagen, bei 8 erst nach mehr als 30 Tagen.

Bild 6 zeigt das gleiche Phänomen für das Versuchsmaterial 14 zusätzlich in Abhängigkeit von der Temperatur: Der Effekt ist bei 15 °C natürlich stärker verzögert, bei 7 °C nur noch schwach angedeutet. Bei praktischen Verhältnissen einer Objekttemperatur von etwa 7 °C ist also nicht zu befürchten, daß bei Härtemessungen die Erkennbarkeit von Härterunterdosierungen durch die Nachhärtungsreaktion gestört ist.

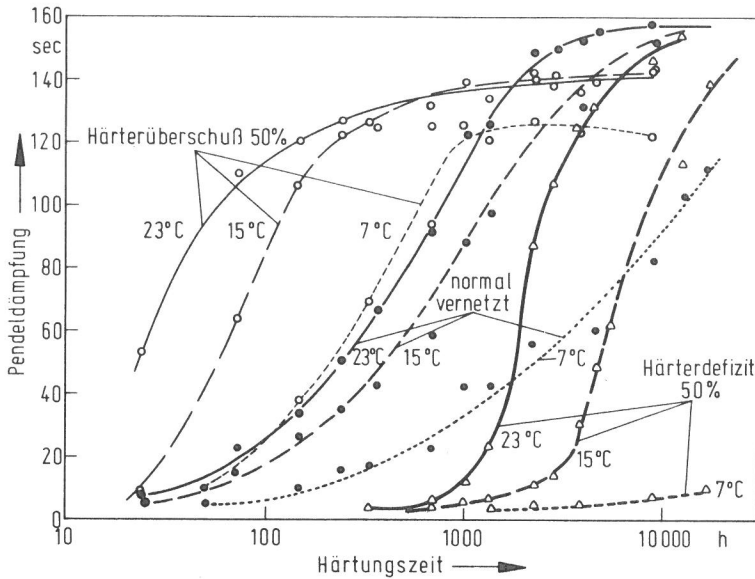


Bild 6
Härtungsverlauf bei EP-Harzbeschichtung 14 in
Abhängigkeit vom Harz-Härter-Verhältnis

In Bild 7 sind noch weitere Nachhärtungskurven aufgeführt, so daß man davon ausgehen kann, daß der Effekt generell auftritt. Der Abschluß der Reaktion erfordert einen Zeitraum von mehreren Wochen, und die erreichte Endhärtigkeit übertrifft diejenige der normalvernetzten EP-Harzbeschichtungen.

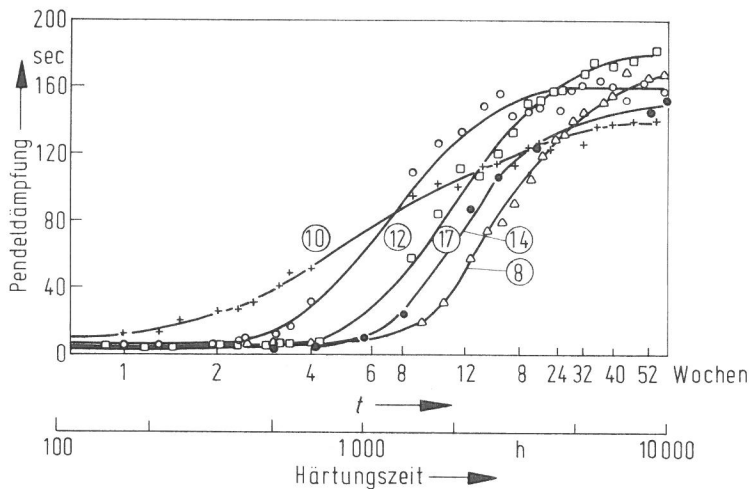


Bild 7
Nachhärtungsreaktion bei EP-Harzbeschichtungs-
stoffen mit 50 % Härterdefizit, Härtungstempe-
ratur 23 °C

Entsprechende Ergebnisse werden auch mit unpigmentierten EP-Harzbeschichtungen erhalten (Bild 8), mit der zusätzlichen Feststellung, daß die Nachhärtung der unpigmentierten Beschichtung bei 8 mehr als doppelt so schnell, bei 10 mehr als 20mal so schnell vor sich geht wie bei den entsprechenden pigmentierten Beschichtungen.

Eine detailliertere Untersuchung des Einflusses des Härterdefizits auf die Nachhärtungsreaktion (16) (Bild 9) zeigt, daß die Reaktion um so später einsetzt, je größer das Härterdefizit ist. Die erreichte Endhärtigkeit nimmt zu mit steigendem Härterdefizit (Tabelle 5).

Analoge Ergebnisse wurden auch mit einer Modellrezeptur (x) aus 70 Gew. % Epikote 828 (EP-Harz auf Basis von Diphenylolpropan) und 30 Gew. % Epikote 160 (Diglycidäther des Butandiols) bei Verwendung von Epikure 112 (N-Cyclohexylpropylendiamin) erhalten (Bild 10 und 11) (Tabelle 6). Deutlich ist zu erkennen, daß die Erhöhung der Härtungstemperatur nicht nur eine Beschleunigung der Härtungs- bzw. Nachhärtungsreaktion zur Folge hat, sondern daß die erreichten

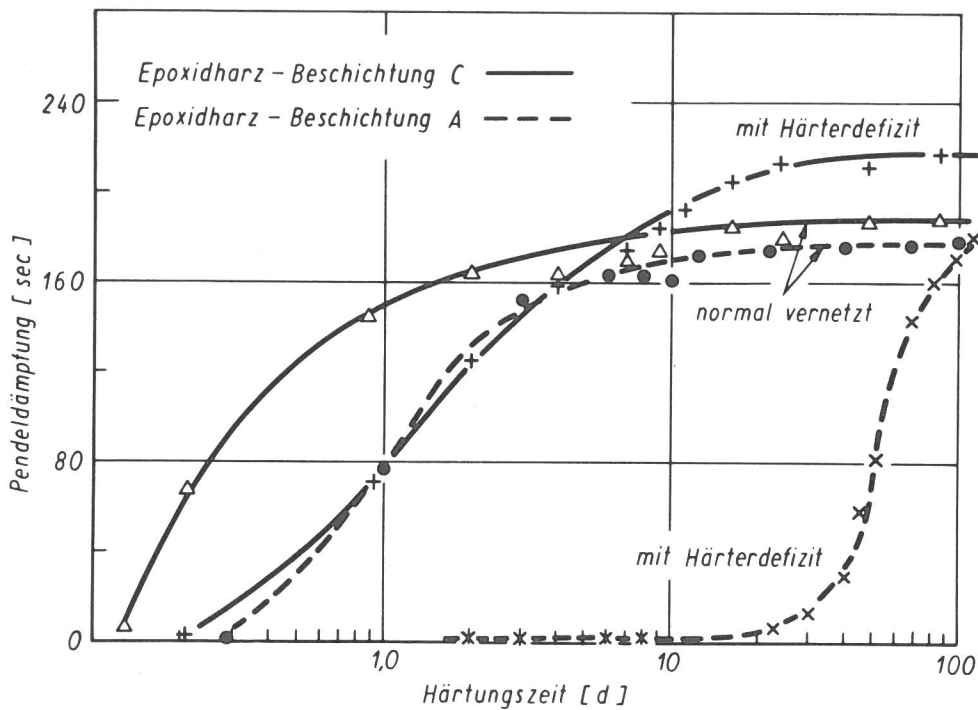


Bild 8
 Härtingsverlauf bei unpigmentierten EP-Harzbeschichtungen, $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$

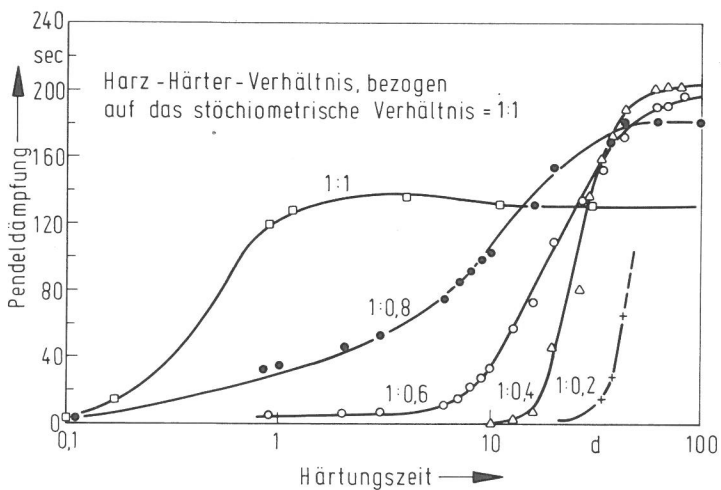


Bild 9
 Nachhärtingsverhalten bei unpigmentiertem EP-Harz 8 in Abhängigkeit vom Härterdefizit

Harz-Härter-Verhältnis ^{+))}	Zeit bis zum Erreichen der halben Endhärte (d)	Endhärte, Pendeldämpfung (sec)
1 : 1	0,48	140
1 : 0,8	8	180
1 : 0,6	19	195
1 : 0,4	26	202

+) stöchiometrisches Verhältnis = 1 : 1

Tabelle 5
 Nachhärtingsverhalten des unpigmentierten EP-Harzes 8 in Abhängigkeit vom Härterdefizit

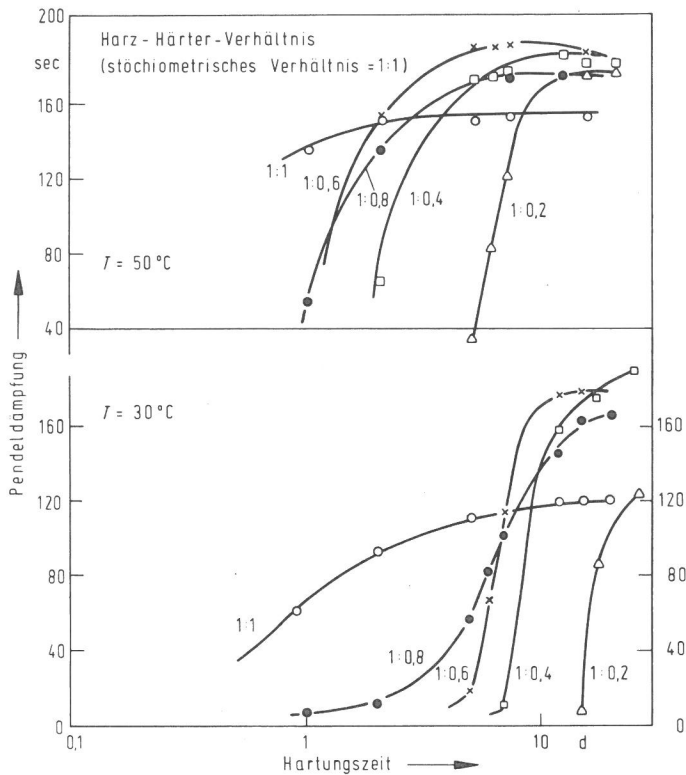


Bild 10
Nachhärtungsverhalten bei Modellmischung X in
Abhängigkeit vom Härterdefizit

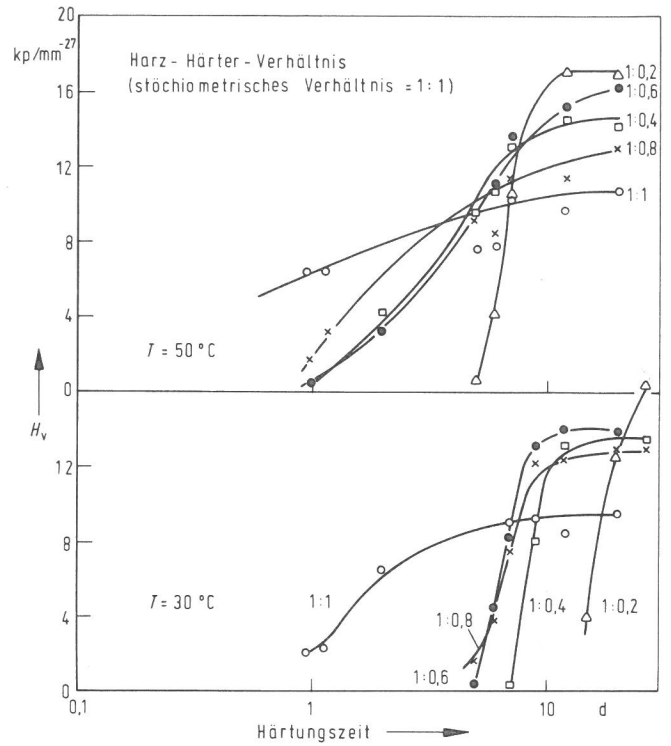


Bild 11
Nachhärtungsverhalten bei Modellmischung X in
Abhängigkeit vom Härterdefizit

Harz-Härter-Verhältnis	Temperatur (°C)	Zeit bis zum Erreichen der halben Endhärte (d)	Endhärte		Glastemperatur T_g
			Pendel-dämpf. (sec)	Vickers-härte V_K (kp·mm ⁻¹)	
1 : 1	30	0,9	120	9	45
	50	< 0,8	155	11	43
1 : 0,8	30	6	165	13	47
	50	1,2	175	13	47
1 : 0,6	30	6,5	180	14	52
	50	1,3	190	16	48
1 : 0,4	30	8,5	(190)	13,5	53
	50	2,2	190	14,5	50
1 : 0,2	30	-	-	(17)	59
	50	6,3	180	17	65

Tabelle 6
Nachhärtungsverhalten der Modellmischung X in Abhängigkeit vom Härterdefizit

Werte für die Endhärte bei der höheren Härtungstemperatur auch höher sind, wenn die Härtungstemperatur oberhalb der Glastemperatur des ausgehärteten Produktes liegt. Im übrigen fällt bei einem Vergleich der Glastemperaturen in Abhängigkeit vom Harz-Härter-Mischungsverhältnis auch auf, daß die Glastempe-

raturen mit zunehmendem Härterdefizit steigen, was mit den Härtewerten parallel geht.

Zur Klärung des Nachhärtungsphänomens, das im übrigen auch bei Quellungsversuchen an nicht ausgehärteten Beschichtungen (vgl. S. 45) beobachtet wurde, wurde eine Anzahl von Versuchen durchgeführt, die jedoch noch keine endgültige Klarheit schaffen konnten (16). Die Vermutung, daß die Reaktion durch Feuchtigkeitseinwirkung katalytisch beschleunigt würde, ließ sich nicht beweisen. Entsprechende Härtungsversuche bei 23 °C bei relativen Luftfeuchtigkeiten von 0 %, 50 % und 100 % (Bild 12) ergaben lediglich in einem Fall eine gewisse Beschleunigung unter Einwirkung der höchsten Luftfeuchtigkeit, in einem anderen Fall jedoch eine noch stärkere Verzögerung der Nachhärtungsreaktion, und in beiden Fällen liegen die erreichten Endhärtewerte deutlich unter denen bei niedrigeren Luftfeuchtigkeiten.

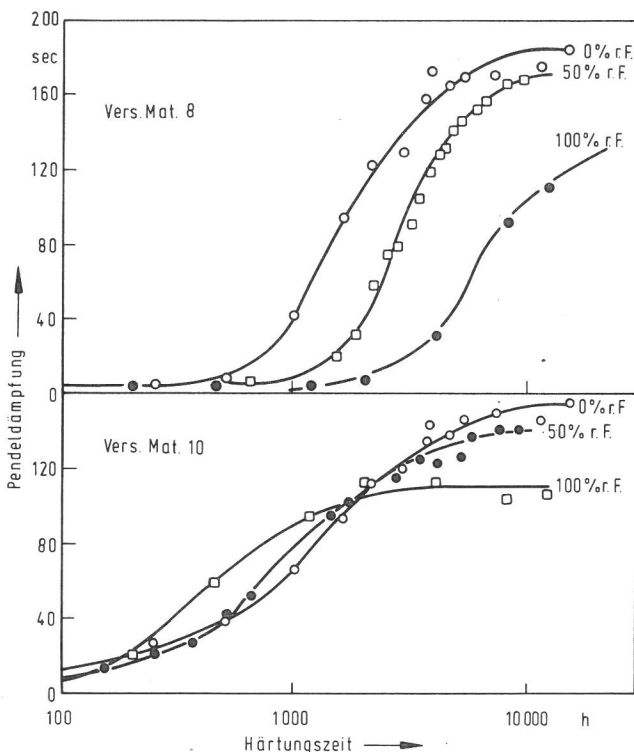


Bild 12
Beeinflussung der Nachhärtungsreaktion ($T=23^{\circ}\text{C}$)
durch die relative Luftfeuchtigkeit

Daß es sich bei der Nachhärtungsreaktion um eine chemische Reaktion unter Beteiligung der überschüssigen Epoxygruppen handelt, wurde durch IR-spektroskopische Verfolgung des Härtungsvorganges bei Modellmischung X bei 50 °C in Abhängigkeit vom Härterdefizit bewiesen. Es wurde festgestellt, daß das Verhältnis der Extinktion der Epoxidharzbande bei 10,93 μ (17) und der Extinktion der aromatischen Bande bei 6,23 μ (als innerer Standard zur Beseitigung der Schichtdickenabhängigkeit) beim normal vernetzenden Produkt nur in einer Stufe abnimmt, während bei den Mischungen mit Härterdefizit die erste Stufe kleiner ist und sich an diese Stufe nach Ablauf einer Reaktionszeit, die in etwa derjenigen für den Beginn der Nachhärtungsreaktion (vgl. Bild 10 oben) entspricht, eine zweite Stufe der Extinktionsabnahme anschließt (Bild 13). Das heißt im einzelnen, daß die Nachhärtungsreaktion bei 50 °C bei einem Harz-Härter-Verhältnis von 1 : 0,8 schon bei etwas weniger als 1tägiger Härtung durch Anstieg der Härtekurven meßbar wird (Bild 10), entsprechend beginnt nach etwa einem halben Tag die zweite Stufe des Extinktionsabfalls; bei einem Harz-Härter-Verhältnis von 1 : 0,6 wird der Härteanstieg meßbar nach etwa 1,1 tägiger Härtung, die zweite Stufe des

Extinktionsabfalls beginnt nach etwa 1 Tag; bei einem Harz-Härter-Verhältnis von 1 : 0,4 wird der Härteanstieg meßbar nach etwa 2 Tagen, die zweite Stufe des Extinktionsabfalls beginnt nach etwa 1,5 d (Bild 13).

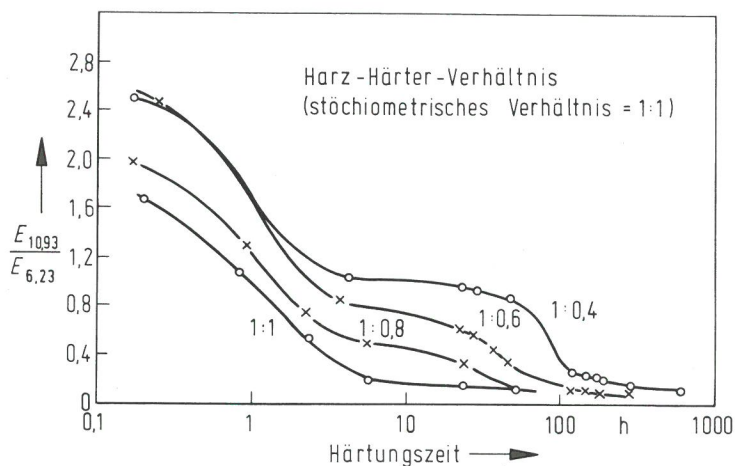


Bild 13
IR-spektroskopische Verfolgung des Härungsverlaufs von Modellmischung X bei 50 °C in Abhängigkeit vom Härterdefizit: Extinktionsänderung der Epoxybande

Für eine chemische Reaktion als Nachhärtungsreaktion spricht auch die in Bild 14 dargestellte Änderung der Extinktion der OH-Bande bei 2,95 μ in Abhängigkeit von der Härungszeit bei verschiedenen Härterdefiziten. Bei der normalen Harz-Härter-Konzentration 1 : 1 nimmt die OH-Gruppen-Konzentration in dem Bereich, in dem die Konzentration der Epoxygruppen abnimmt, sprunghaft zu, weil als Folge der Reaktion gemäß Gleichung (1) OH-Gruppen neu gebildet werden. Eine gewisse anfängliche Zunahme der OH-Gruppen-Konzentration ist auch noch bei den Harz-Härter-Verhältnissen 1 : 0,8 und 1 : 0,6 festzustellen. Dagegen beginnt bei der im Rahmen dieser Versuche untersuchten niedrigsten Harz-Härter-Konzentration von 1 : 0,4 die OH-Gruppenkonzentration bereits auf einem höheren Niveau und bleibt auf diesem Niveau praktisch unverändert bis zu einer Zeit von etwa 50 h, nach deren Ablauf die OH-Gruppenkonzentration sprunghaft zunimmt. Bei der Verfolgung der Epoxygruppenkonzentration (Bild 13) war nach dieser Zeit der zweite Sprung als Folge der Nachhärtungsreaktion festzustellen. Bei den Harz-Härter-Verhältnissen 1 : 0,6 und 1 : 0,8 ist ein zweiter Sprung in der OH-Gruppenzunahme angedeutet.

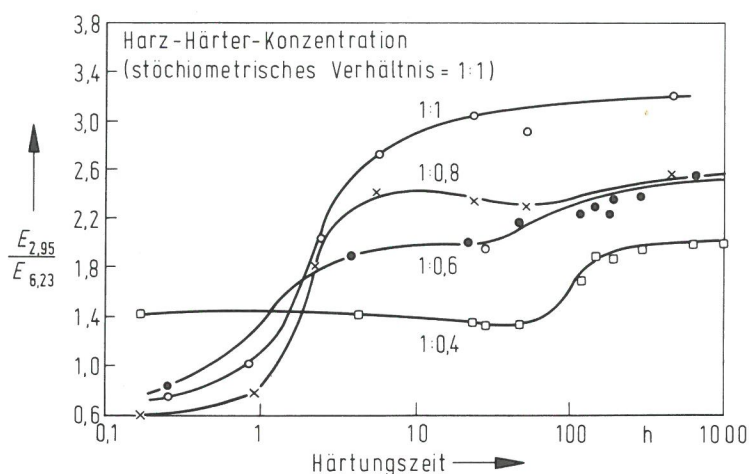
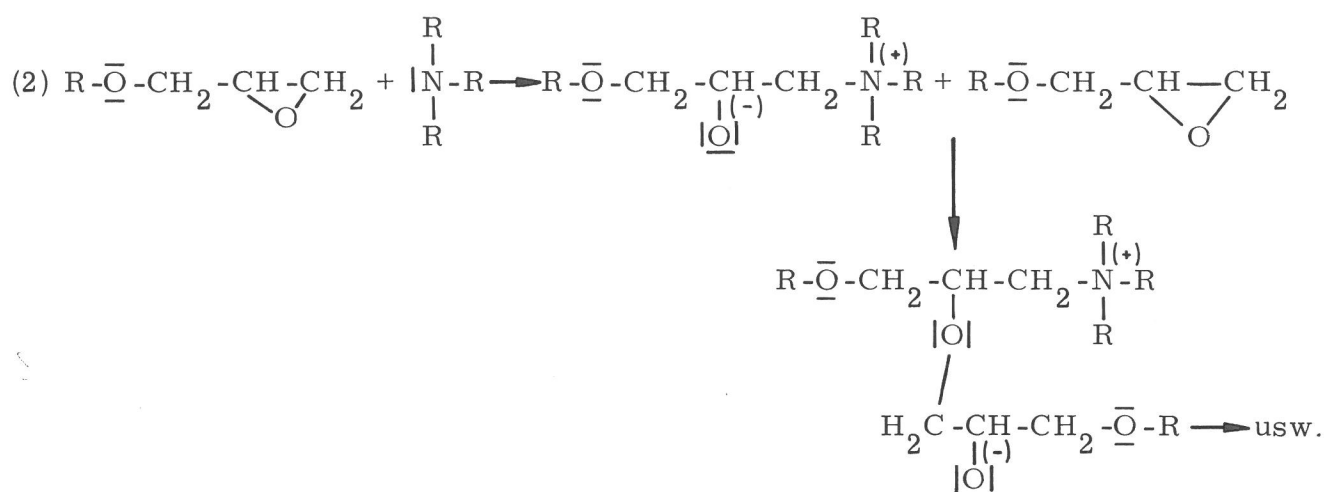


Bild 14
IR-spektroskopische Verfolgung des Härungsverlaufs von Modellmischung X bei 50 °C in Abhängigkeit vom Härterdefizit: Extinktionsänderung der OH-Bande

Auf der Basis dieser Ergebnisse wird ein anionischer Mechanismus für die Nachhärtungsreaktion diskutiert (16). Es ist bekannt, daß unter stark basischen Bedingungen eine anionische Polymerisation von Epoxidharzgruppen eingeleitet werden kann. Als Katalysatoren kommen vor allem tertiäre Amine in Betracht, die

bei jeder Aminhärtung im Reaktionsverlauf, besonders bei Unterdosierung des Härters, entstehen. Der Reaktionsverlauf wird wie folgt angegeben (18) :



Auch die anionische Polymerisation kommt bei nicht ausreichender Katalysatormenge zum Erliegen, wobei von einem Katalysatormolekül etwa sieben Polymerisationsschritte ausgelöst werden sollen (19). Bei der Abbruchreaktion verbleiben aus dieser Nachhärtingsreaktion über Ätherbrücken zuletzt Alkoholgruppen bzw. nach Absättigung OH-Gruppen, wodurch der Anstieg der OH-Gruppenkonzentration in der zweiten Stufe als Folge der Nachhärtingsreaktion verständlich werden könnte.

Zur Stützung dieser Hypothese für die Nachhärtingsreaktion kann die Tatsache angesehen werden, daß die Härtung des Harzes der Modellmischung X bei etwas erhöhter Temperatur allein auch mit einem tertiären Amin (z. B. N, N, N', N'-Tetramethyläthylendiamin) ohne aktive H-Gruppen gelang.

Die Nachhärtung über Ätherbrücken ergäbe eine relativ engmaschigere Vernetzung, was auch die größere Endhärte der Systeme erklären würde.

Im Vorgriff auf die Ergebnisse der Quellungsversuche in Abhängigkeit von der Vernetzung (vgl. Punkt 4.4 und 4.6) sei hier noch eine weitere Feststellung herangezogen, die für die Erhöhung der Vernetzung bei der Nachhärtingsreaktion spricht: Während untervernetzte EP-Harze in aggressiven Quellmedien ein angenähert normales Quellverhalten zeigen, ist das Quellverhalten optimal vernetzter Harze in aggressiven Medien gekennzeichnet durch "anomale" Quellung, die sich in besonders auffälliger Weise bei Dickenquellungsuntersuchungen mit Hilfe isothermer thermomechanischer Analyse (TMA) zeigt. Entsprechende Untersuchungen wurden auch mit ausgehärteten Beschichtungen aus der Modellmischung X mit unterschiedlichen Härterdefiziten durchgeführt. Die Ergebnisse (Bild 15) zeigen eindeutig anomales Verhalten in der Weise, daß die Dickenquellungskurven ein Maximum aufweisen, und deuten somit nicht auf Untervernetzung der mit Härterdefizit hergestellten Filme, sondern auf gute Vernetzung.

Die Deutung dieses Phänomens der anomalen Quellung wird in Abschnitt 4.4 gegeben. Die Höhe des Maximums dürfte z.T. auch von versuchstechnischen Umständen abhängen. Auffällig ist jedoch, daß das Maximum um so später auftritt, je größer das Härterdefizit war, d.h. daß die Quellbeständigkeit mit zunehmendem Härterdefizit der Beschichtungen im Endhärtezustand wächst. Die Zunahme der Quellbeständigkeit mit abnehmendem Härtergehalt im ausgehärteten Zustand ist nur durch die Annahme einer chemischen Vernetzungsreaktion bei der Nachhärting zu verstehen.

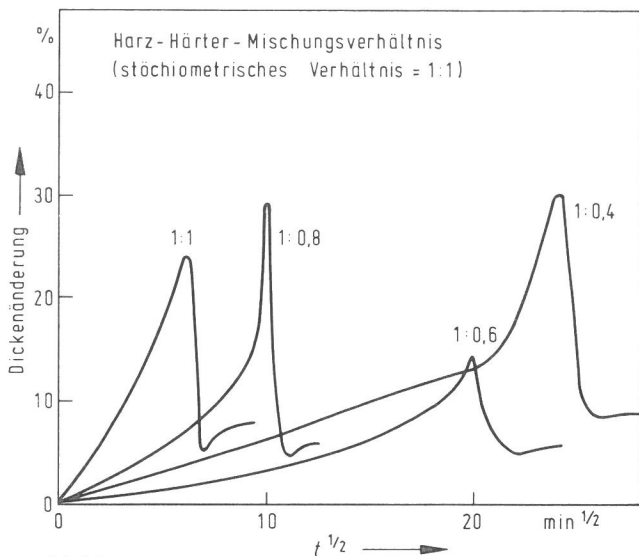


Bild 15
Dickenänderung bei der Quellung von Modellmischung X (Dicke 310 μ m, Härtingstemperatur 50 $^{\circ}$ C) in Aceton bei 23 $^{\circ}$ C

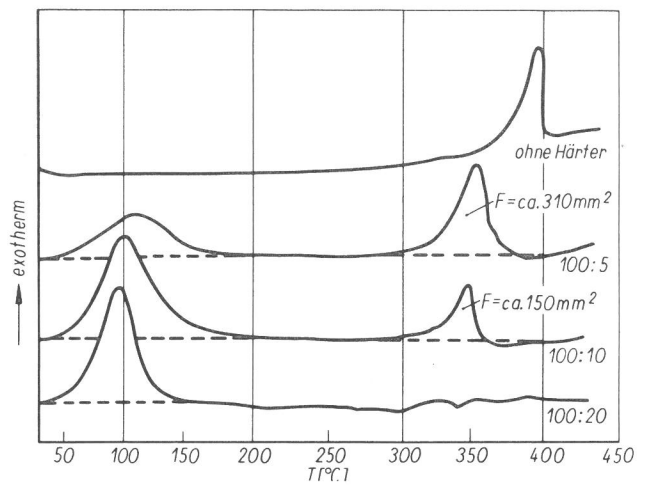
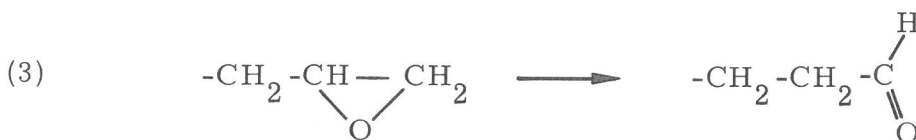


Bild 16
DTA-Kurven eines Epoxidharzes in Abhängigkeit vom Harz-Härter-Verhältnis nach einstündiger Härting

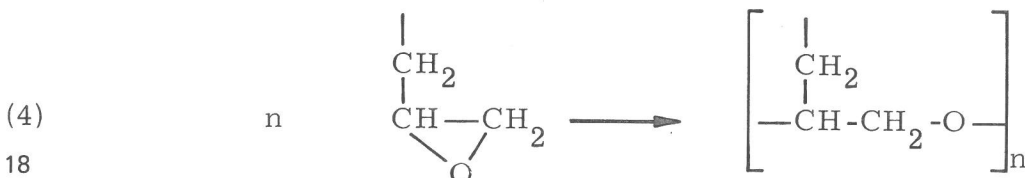
Wenn bei der Nachhärtingsreaktion andere Vernetzungsbrücken entstehen als bei der normalen Härting mit Aminhärtern, so müssen sich thermoanalytisch unterschiedliche Verhaltensweisen, u. U. ausgehend von diesen unterschiedlichen Brücken nachweisen lassen. Hierzu wurden abschließend die nachfolgend beschriebenen Versuche durchgeführt.

Bei differentialthermoanalytischen Untersuchungen an unpigmentierten Systemen aus Epikote 815 mit Dipropylentriamin bzw. Versamid 125 als Härter (21) machte sich die Härterunterdosierung in einem 2. Peak, einem exothermen Nachhärtingspeak zwischen etwa 300 und 350 $^{\circ}$ C bemerkbar (Abb. 16-19). Ein 2. Härtingspeak bei der EP-Harz-Härting wurde auch schon von Anderson (20) berichtet, jedoch sind aus dieser Arbeit die Harz-Härter-Mischungsverhältnisse nicht genau erkennbar.

Bild 16 zeigt zunächst, daß die Fläche des bei der Härting mit Dipropylentriamin sehr gut ausgebildeten Nachhärtingspeaks nach 1 h Härting proportional zum Härterdefizit ist. Bei der Mischung mit dem stöchiometrischen Harz-Härter-Verhältnis (100:20) tritt der Peak nicht auf. Es ist weiterhin bemerkenswert, daß die Peaklage des Nachhärtingspeaks nicht übereinstimmt mit dem Härtingspeak aus der thermischen Härting von Epikote 815 ohne Härter. Dieser Peak tritt erst bei etwa 400 $^{\circ}$ C auf, ist also gegenüber dem Nachhärtingspeak bei den Mischungen mit Härterdefizit um etwa 50 K zu höheren Temperaturen verschoben, was auf eine andersartige Reaktion als die möglicherweise anionisch katalysierte Nachhärtingsreaktion (allerdings unter Ausbildung der gleichen Vernetzungsbrücken) hindeutet. Möglicherweise handelt es sich nach (20) um eine Isomerisation der Epoxygruppen zur Karbonylgruppe



oder um eine thermische Polymerisation der Epoxygruppen



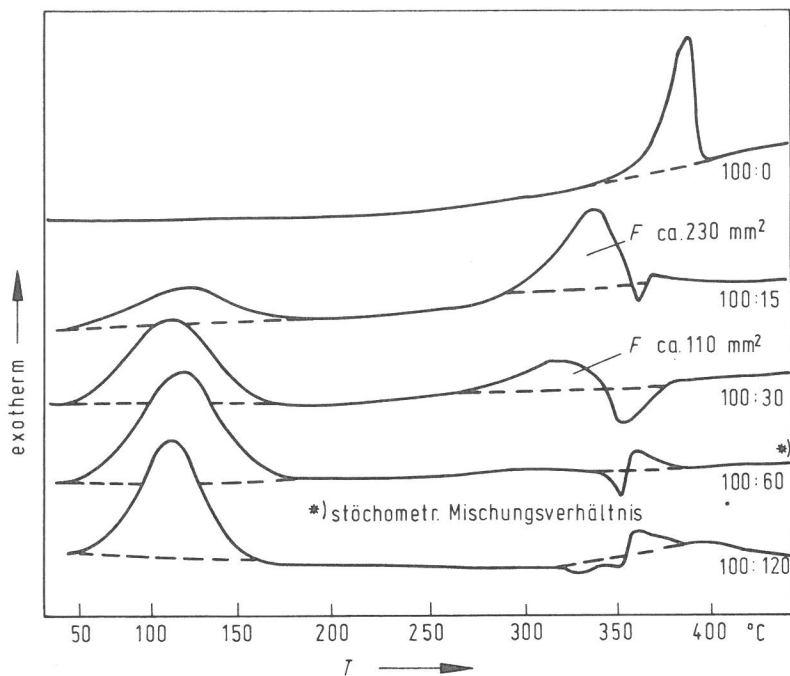


Bild 17
DTA-Kurven eines Epoxidharzes (Epikote 815)
in Abhängigkeit von der Härtermenge (Versamid
125) nach 1 h Härtung

Bild 17 zeigt die gleichen Untersuchungen mit Versamid 125 (Polyaminoamid mit einer Aminzahl von 290-320) als Härter. Der Nachhärtungspeak ist bei diesem höhermolekularen Härter wesentlich "verschmierter" als bei dem o. a. niedermolekularen Härter. Trotzdem ist die Proportionalität zwischen Peakfläche und Härterdefizit offensichtlich. Der erste Härtungspeak bei etwa 110 °C ist nach der gleichen Härtungszeit bei der am stärksten unterdosierten Mischung schon weitgehend abgeklungen, da mangels ausreichender Härtermenge diese Reaktion weitgehend abgeschlossen ist.

Die Bild 18 und 19 zeigen DTA-Kurven in Abhängigkeit von der Härtungszeit bei einem Härterdefizit von 50 %. Während der erste Härtungspeak normal als Funktion der Härtungszeit abklingt, blieb die Peakfläche des Nachhärtungspeaks innerhalb der Untersuchungszeit bis zu 70 h Vorhärtung unabhängig von dieser Vorhärtungsdauer konstant, weil die Nachhärtungsreaktion bei Normaltemperatur erst nach wesentlich längeren Zeiten einsetzt (vgl. S. 10 ff.). Innerhalb kürzerer Härtungsperioden könnte die Peakfläche des Nachhärtungspeaks also für analytische Untersuchungen des Härterdefizits herangezogen werden. Wie aber schon die wesentlich schlechteren Kurven bei der Härtung mit Versamid andeuten, trifft das in der Praxis, in der ausschließlich mit höhermolekularen Polyaminen gehärtet

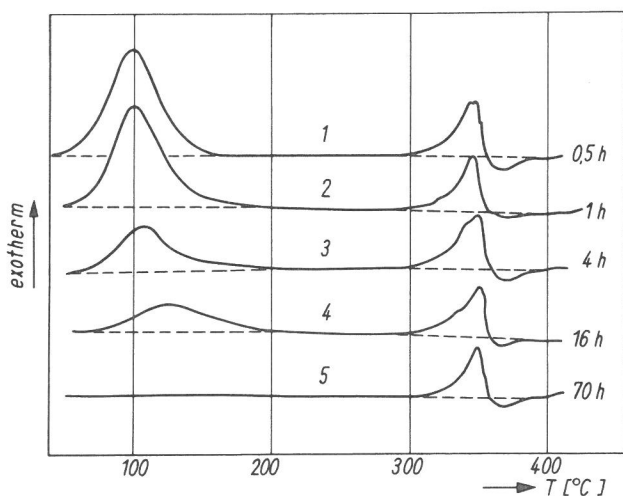


Bild 18
DTA-Kurven eines Epoxidharzes (Epikote 815)
in Mischung mit Dipropylenetriamin als Härter,
Mischungsverhältnis Harz:Härter= 100:10, in Ab-
hängigkeit von der Härtungszeit

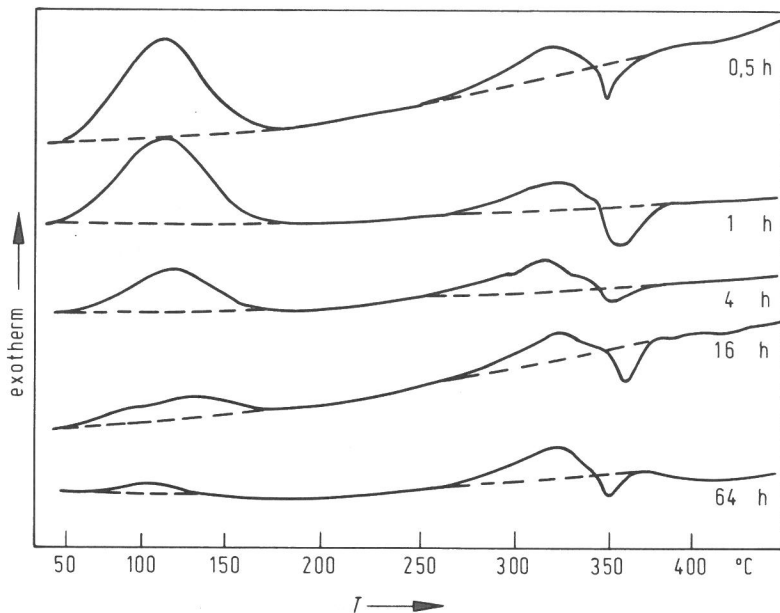


Bild 19
DTA-Kurven eines Epoxidharzes (Epikote 815) in Mischung mit Versamid 125 als Härter, Mischungsverhältnis Harz:Härter= 100:30, in Abhängigkeit von der Härtingszeit in Stunden

wird, auf größte Schwierigkeiten, da in pigmentierten Systemen, mindestens bei Anwendung der vorhandenen älteren DTA-Apparatur von Linseis, eine Identifizierung des Nachhärtungspeaks nicht mehr möglich war.

Als weitere Untersuchungsmethode wurde die Thermogravimetrie (TG) herangezogen. Ausgehend von der Vorstellung, daß die thermische Beständigkeit der Be-

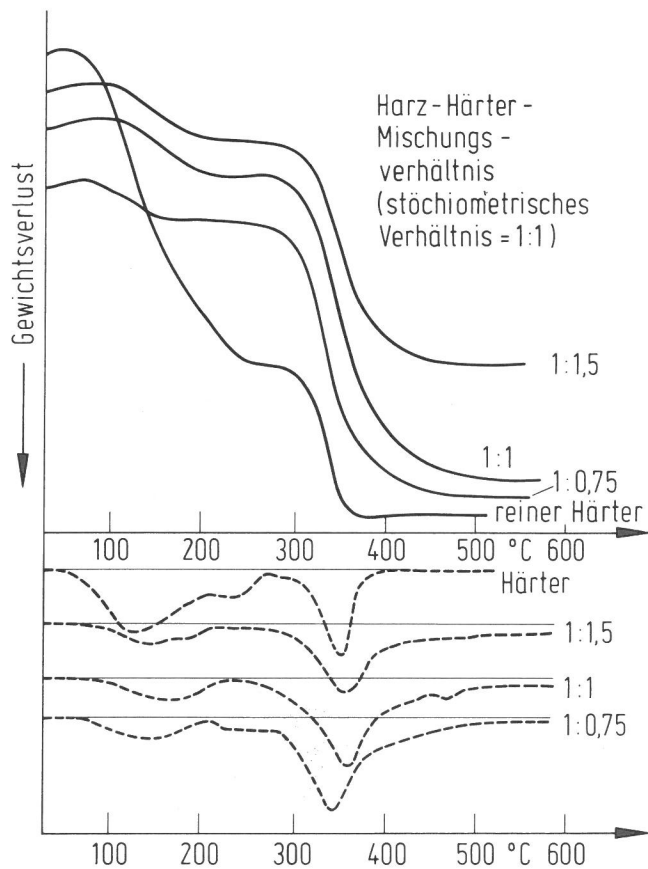


Bild 20
Thermogravimetrie von EP-Harz-Härter-Mischungen unter N_2 , Aufheizgeschwindigkeit 5 K/min: TG-Kurven (oben) und DTG-Kurven (unten) von Mischungen mit verschiedenen Härterdosierungen nach 2wöchiger Härtung bei 23 °C

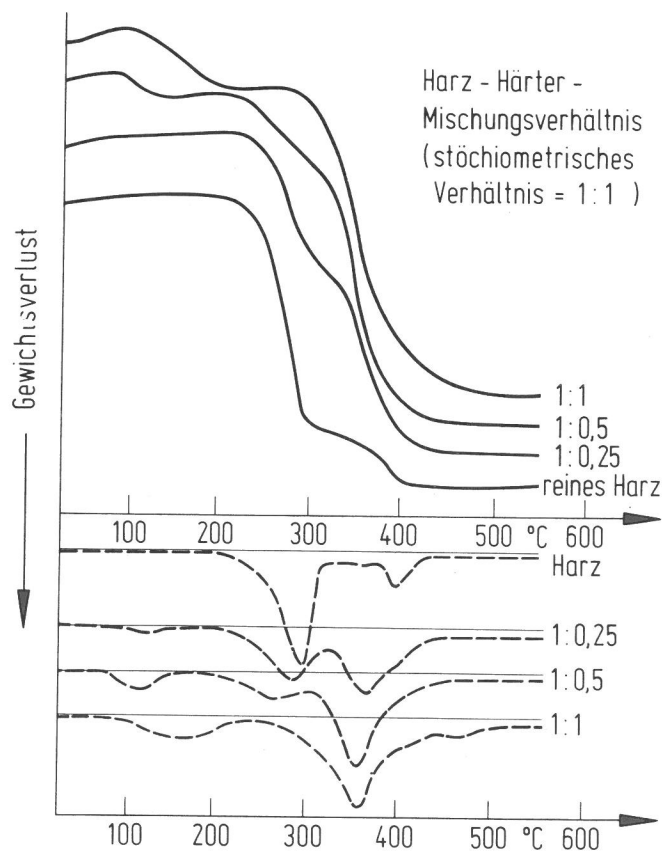


Bild 21
Thermogravimetrie von EP-Harz-Härter-Mischungen unter N_2 , Aufheizgeschwindigkeit 5 K/min: TG-Kurven (oben) und DTG-Kurven (unten) von Mischungen mit verschiedenen Härterunterdosierungen nach 2wöchiger Härtung bei 23 °C

schichtungen vom Grad und von der Art der Vernetzung abhängt, wurden TG-Aufnahmen von Harz-Härter-Mischungen des handelsüblichen pigmentierten Systems 18 mit verschiedenen Härterdefiziten sowie mit 50 %igem Härterüberschuß nach 2wöchiger Härungszeit und zusätzlich von dem reinen Harz und Härter durchgeführt.

Die Zusammenstellung der TG- und DTG-Kurven (als 1. Ableitung der TG-Kurven) in den Bildern 20 und 21 läßt erkennen, daß die thermische Zersetzung unter Stickstoff in drei bzw. vier Stufen erfolgt, deren relativer Anteil an der Gesamtzerersetzung abhängig vom Harz-Härter-Verhältnis ist.

Ab 50 °C beim reinen Härter, und ab etwa 60 °C bei Harz-Härter-Mischungen beginnt die thermische Zersetzung von Bindungen aus dem cycloaliphatischen Polyamin, wobei die Zersetzungstemperatur sich mit Zunahme des Harzgehaltes, also mit zunehmender "Einbindung" des Härters in das Netzwerk, zu höheren Temperaturen verschiebt (Bild 20).

Die thermische Zersetzung von EP-Harz-Bindungen geht in zwei bzw. drei Teilschritten vor sich, die besonders gut bei den Formulierungen mit Härterdefizit erkennbar sind (Bild 21).

Die erste Stufe hat ihr Maximum in der DTG-Kurve zwischen etwa 260 °C und 300 °C mit einer Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen bei Erhöhung des Härteranteils. Da diese Stufe bei der DTG-Kurve des reinen Harzes besonders ausgeprägt ist, bei dem nur eine thermische Vernetzung durch Polymerisation entsprechend Gleichung (4) über Ätherbrücken möglich ist, wird angenommen, daß diese Zersetzungsstufe zurückzuführen ist auf den Abbau ausgehend von Ätherbrücken. Sie ist bei den Harz-Härter-Mischungen um so ausgeprägter, je höher der Harz-Überschuß in den Mischungen ist, was so interpretiert werden kann, daß, wenn auch bei diesen Mischungen mit Härterunterdosierung die Nachhärtung nur über Ätherbrücken erfolgen kann, deren Anteil an der gesamten Vernetzung mit dem Harzüberschuß wachsen muß. Dies wäre dann eine Stützung für die frühere Erklärung der Nachhärtungsreaktion (S. 27).

Bei der Harz-Härter-Mischung mit normalem Mischungsverhältnis ist diese 1. Stufe der Zersetzung von EP-Harzbindungen nur noch als Schulter des nachfolgenden zweiten Peaks zwischen etwa 340 °C und 370 °C angedeutet. Die Tatsache, daß dieser 2. Peak auch in der DTG-Kurve des reinen Härters auftritt, ist dadurch zu erklären, daß es sich bei dem verwendeten Härter um ein Präkondensat aus dem Polyamin mit dem gleichen EP-Harz aus der EP-Harz-Bindemittelkomponente handelt. Diese Stufe kann daher nur zurückgeführt werden auf den Abbau ausgehend von normalen Amin-Vernetzungsbrücken (vgl. Gleichung (1) auf S. 5).

Bei dem 3. kleineren Peak in der DTG-Kurve des reinen Harzes bei 400 °C handelt es sich wahrscheinlich um die zweite Stufe einer von Ätherbrücken ausgehenden Abbaureaktion; denn dieser Peak scheint sich auch bei den DTG-Kurven mit den Produkten aus Harz-Härter-Mischungs-Verhältnissen 1 : 0,25 (recht gut) und schwächer bei den Mischungen 1 : 0,5 und 1 : 1 anzudeuten (Bild 21), während die 350 °C-Peaks bei der Mischung 1 : 1,5 und beim reinen Härter (Bild 20), in dem, wie gesagt, derartige Bindungen nicht enthalten sein können, völlig symmetrisch verlaufen.

Zusammenfassend läßt sich als Konsequenz aus den TG-DTG-Untersuchungen sagen, daß die Untersuchungen eine weitere Bestätigung gebracht haben für das Vorliegen unterschiedlicher Vernetzungsbrücken in ausgehärteten EP-Harz-Beschichtungen aus unterschiedlichen Harz-Härter-Verhältnissen, und daß die Hypothese für die Nachhärtungsreaktion bei unterdosierten Harz-Härter-Mischungen gestützt

wurde. Weiterhin ermöglicht die Auswertung der Kurven im Spezialfall eine gute Aussage über das bei der Beschichtung angewandte Harz-Härter-Verhältnis, wobei sich die Auswertung der ersten Stufe aus der Härter-Zersetzung als besonders geeignet erweist (Bild 22).

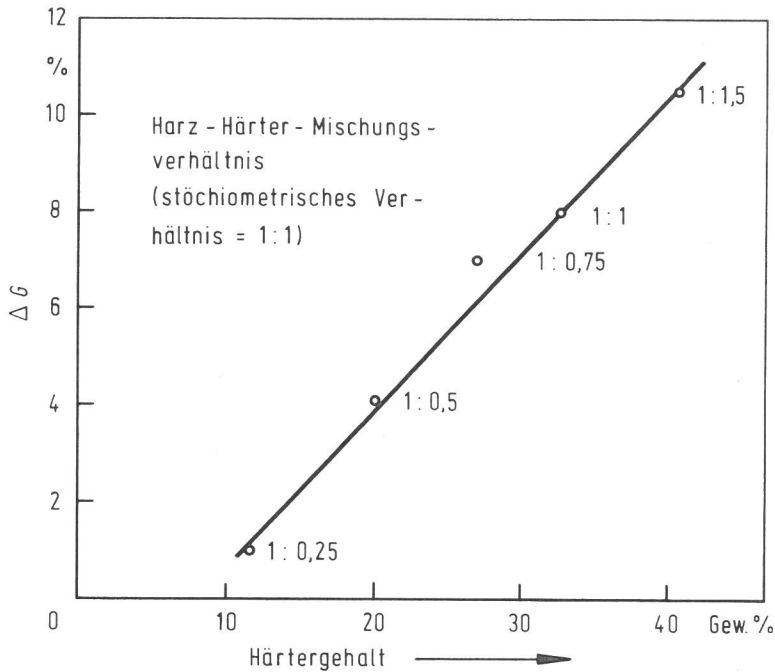


Bild 22
Gewichtsverlust von EP-Harz-Härter-Mischungen in der 1. Zersetzungsstufe im Temperaturbereich zwischen 60 °C und etwa 200 °C (vgl. Bild 20 und 21) in Abhängigkeit vom Härtergehalt

Die vorliegenden quantitativ-analytischen Untersuchungsergebnisse gelten natürlich streng genommen nur für das untersuchte spezielle Harz-Härter-System. Entsprechende Untersuchungen müssen von Fall zu Fall für weitere Systeme durchgeführt werden.

4. Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Quellung und Beständigkeit

4.1. Quellung in Einkomponenten-Quellmedien, Abhängigkeit von der Konstitution und dem Molekulargewicht des Mediums

Wie in der Einleitung erwähnt, werden EP-Harz-Beschichtungsstoffe in großem Umfang für Beschichtungen von Heizöllagerbehältern eingesetzt. Bei diesem Lagergut handelt es sich bekanntlich um Mischungen aromatischer und aliphatischer Kohlenwasserstoffe unterschiedlicher Konstitution und unterschiedlichen Molekulargewichts. Um einen Einfluß dieser Variablen auf die Quellung untersuchen zu können, muß eine Quellung bzw. eine Auswirkung der Quellung, etwa in Form einer Härteänderung, meßbar sein. Einige orientierende Versuche (Tabelle 7) bestätigen frühere Ergebnisse (22), daß die Quellwerte von EP-Harzen mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu gering sind, um derartige Einflüsse untersuchen zu können.

Dagegen ließ sich bei einem handelsüblichen pigmentierten Polyurethanharzfilm der Einfluß der Kettenlänge von n-Paraffinen von n-Dekan bis n-Hexadekan auf die Quellwirkung gut feststellen, weil Polyurethane stärker quellen als Epoxidharze. Die Quellungskurven (Bild 23) für 350 µm dicke Filme zeigen bis in große Nähe der Sättigungskonzentration linearen Verlauf in Abhängigkeit von \sqrt{t} und somit Erfüllung der bekannten \sqrt{t} -Beziehung der Diffusion

Lage- rungs- dauer (Wochen)	Gewichtsänderung ΔG [%] und Pendeldämpfung P [sec] bei Versuchs- material									
	7		17		26		3		10	
	ΔG	P	ΔG	P	ΔG	P	ΔG	P	ΔG	P
0	--	198	--	139	--	148	--	150	--	64
1	0,02	198	0,03	150	0,01	153	0,05	153	-0,01	71
2	0,02	201	0,05	154	0,01	155	0,06	151	-0,02	73
4	0,02	200	0,05	152	-0,01	157	0,05	153	-0,08	71
8	0,01	200	0,04	149	-0,02	155	0,04	152	-0,15	74

Tabelle 7

Ergebnisse von Quellversuchen mit einem Prüfgemisch aus 20% α -Methylnaphthalin und 80% eines n-Paraffin-Gemisches, Quellung bei 23 °C an Beschichtungstafeln

(5)
$$\frac{c}{c_s} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D \cdot t}{s^2}}$$
 c = mittlere Konzentration des Quellmediums zur Zeit t
 c_s = Sättigungskonzentration D = Diffusionskoeffizient
 s = Filmdicke

Diese Gleichung stellt eine Näherungslösung des 2. Fick'schen Gesetzes für die Diffusion bzw. Quellung bei platten- bzw. folienförmigen Probekörpern endlicher Dicke während der Einwirkung des Quellmediums von beiden Seiten im Anfangsbereich der Quellung dar.

Die nach (5) berechneten Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

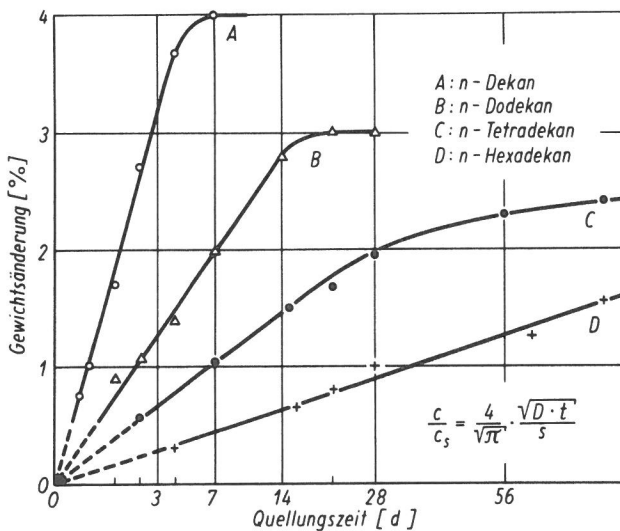


Bild 23
Quellung der PUR-Harzfilme (350 μ m), Abhängigkeit von der Kettenlänge der aliphatischen Kohlenwasserstoffe

Quellmedium	V_{20}^3 ($\text{cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$)	D ($\text{mm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$)	c_s (%)
n-Dekan	194,9	$3,0 \cdot 10^{-6}$	4,0
n-Dodekan	227,1	$0,8 \cdot 10^{-6}$	3,0
n-Tetradekan	259,6	$0,3 \cdot 10^{-6}$	2,4
n-Hexadekan	292,2	$0,1 \cdot 10^{-6}$	2,2

Tabelle 8

Diffusionskoeffizienten D und Sättigungskonzentration c_s von n-Paraffinen in einem technischen PUR-Harzfilm

Erwartungsgemäß nehmen mit steigendem Molvolumen des Quellmediums die Sättigungskonzentrationen deutlich, die Diffusionskoeffizienten sehr stark ab, letztere näherungsweise nach einer logarithmischen Funktion (Bild 26).

Da nach dem Prinzip "similia similibus solvuntur" davon auszugehen war, daß das polare EP-Harz-Netzwerk eher durch polare Quellmedien gequollen werden würde, was auch der praktischen Erfahrung hinsichtlich der Beständigkeit dieser Beschichtungen entspricht, wurde bei EP-Harzen der Einfluß von Molekülaufbau und Kettenlänge an homologen Reihen von drei verschiedenen Medien untersucht, und zwar an

primären Alkoholen
Methylalkylketonen und
Essigsäureestern

Die in dem Bild 24 dargestellten Untersuchungsergebnisse für die Quellung von EP-Harzfilmen in primären Alkoholen zeigen im Vergleich mit dem bei der Quellung des PUR-Harzes in n-Paraffinen beobachteten "normalen" Quellverhalten mehrere Besonderheiten:

- Die Gewichtsänderungen werden nicht sofort zu Beginn der Quellung meßbar, sondern erst mit einer zeitlichen Retardation.
- Die Steilheit der Quellungskurven als Maß für die Quellungsgeschwindigkeit ändert sich in diesem Fall kontinuierlich mit der Quellzeit, in anderen Fällen (Bild 28, 29) auch sprunghaft vor dem Erreichen der Sättigungskonzentration.
- Die Quellungskurven weisen ein Maximum auf.

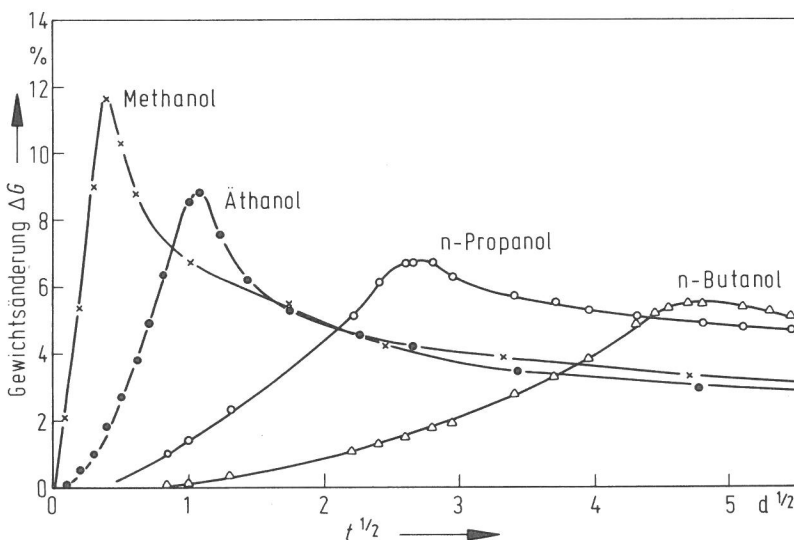


Bild 24
Quellung von EP-Harzfilmen (530 μm Schichtdicke) aus Versuchsmaterial 8 bei 23 $^{\circ}\text{C}$ in primären Alkoholen: Abhängigkeit von der Kettenlänge der Alkohole

Das Maximum der Quellungskurven ist darauf zurückzuführen, daß die stärkere physikalisch-chemische Wechselwirkung der Alkohole mit den EP-Harzen auch die Herauslösung löslicher Anteile aus dem technischen Produkt (nicht durch Vernetzung eingebaute Bindemittel und Modifizierungsmittel) zur Folge hat. Wenn die Proben bei erhöhter Temperatur entquollen werden, kann der Gewichtsverlust durch die Herauslösungserscheinungen gravimetrisch ermittelt werden. Aus Tabelle 9 ist ersichtlich, daß die Herauslösungserscheinungen mit zunehmendem Molekulargewicht des Alkohols abnehmen. In einem anderen Fall (Bild 25) wurden die Herauslösungserscheinungen in Abhängigkeit von der Quellzeit verfolgt. In der entsprechend korrigierten Quellungskurve verschwindet das Quellmaximum.

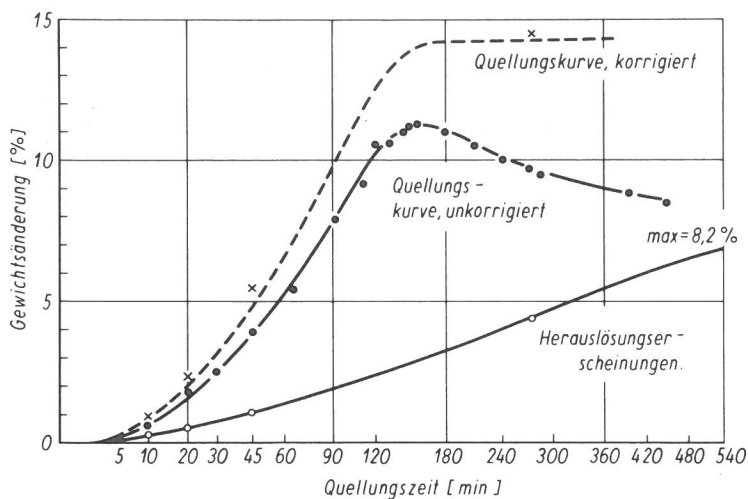


Bild 25
 Quellung der EP-Harzfilme 10 (500 μm) normal
 vernetzt, in Aceton, Quellungskurven unkorrigiert
 und korrigiert

Quell- medium	V_{20} ($\text{cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$)	c_s [%]	t_{\max} [h]	Gewichts- verlust bei c_s [%]	$c_{s, \text{korr.}}$ [%]	$D_{\max}^{+)}$ [$\text{mm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$]
Methanol	40,5	11,8	4	5,5	17,7	$26,5 \cdot 10^{-5}$
Äthanol	58,4	8,8	28	4,9	13,8	$3,9 \cdot 10^{-5}$
Propanol	74,8	6,7	160	3,9	10,5	$0,65 \cdot 10^{-5}$
Butanol	91,6	5,5	520	3,2	8,3	$0,24 \cdot 10^{-5}$

+) unkorrigiert, unter Zugrundelegung von c_s

Tabelle 9

Sättigungskonzentrationen c_s , Gewichtsverlust bei c_s und maximale Diffusionskoeffizienten D_{\max} von
 Alkoholen in EP-Harzfilm 8

Wegen der kontinuierlichen Änderung der Steilheit der Quellkurven wird in Ta-
 belle 9 für den Diffusionskoeffizienten nur der Wert für D_{\max} am Wendepunkt der
 Quellkurven angegeben. Es zeigt sich wiederum, wie schon bei der Quellung des
 PUR-Harzes in n-Paraffinen, daß D_{\max} , sowie die Zeiten t_{\max} bis zum Errei-
 chen der Sättigungskonzentration näherungsweise in einer logarithmischen Funk-
 tion abnehmen mit Zunahme des Molvolumens V_{20} bzw. der C-Zahl der Alkohole
 (Bild 26). Dagegen nehmen die Werte für c_s bzw. $c_{s, \text{korr.}}$ und für den Gewichts-
 verlust nicht so stark ab (Bild 27).

In erheblich verstärkter Weise machen sich die Quellanomalien bemerkbar bei
 der Quellung von EP-Harzen in Methyl-alkylketonen (Bild 28).

Außer den vorstehend schon diskutierten Befunden zur Quellanomalität ist fest-
 zustellen, daß die Anfangsphase t_r der Quellretardation mit zunehmender C-Zahl
 des Quellmediums stark zunimmt (Tabelle 10). Die zur vergleichenden Bewer-
 tung berechneten maximalen Diffusionskoeffizienten D_{\max} (Tabelle 10) lassen im
 Falle der Keton-Quellung keine so gute Abstufung in Abhängigkeit von der C-Zahl
 des Quellmediums erkennen wie bei der Quellung in Alkoholen, und außerdem
 sind die maximalen Diffusionskoeffizienten bei vergleichbaren Molvolumina um
 etwa 2 Zehnerpotenzen größer als bei der Quellung in Alkoholen. Auch die Sät-
 tigungskonzentration nimmt von Methyläthylketon ausgehend nur relativ gering-
 fügig mit zunehmender C-Zahl des Ketons ab. Alle diese Feststellungen weisen

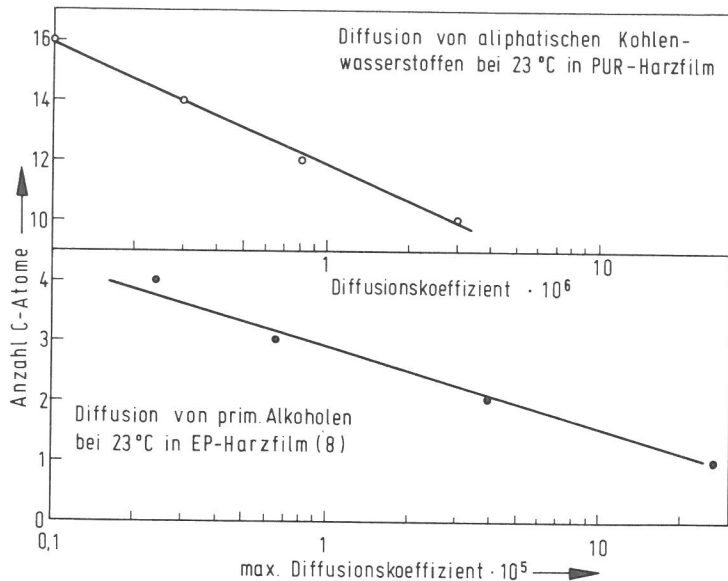


Bild 26
Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der C-Zahl des Quellmediums

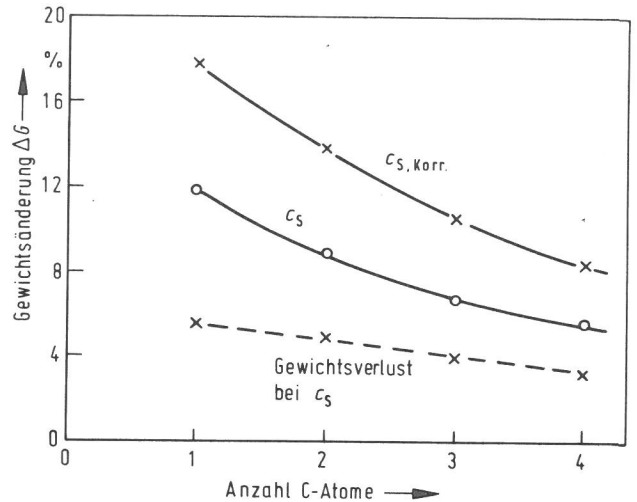


Bild 27
Abhängigkeit der Sättigungskonzentration und der Herauslösungserscheinungen von der C-Zahl des Quellmediums (prim. Alkohole)

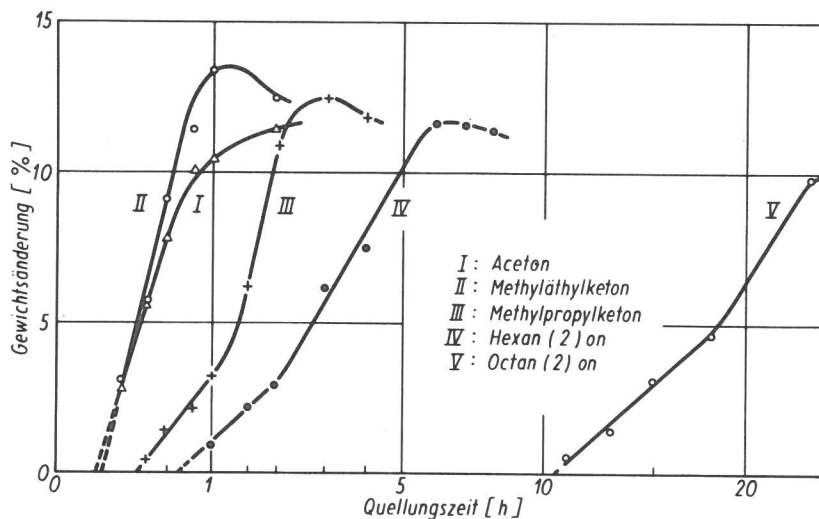


Bild 28
Quellung der EP-Harzfilme 12 (500 μm):
Abhängigkeit von der Kettenlänge der Ketone

Quellmedium	D_{\max} [mm ² · min ⁻¹]		c_s [%]		Anfangsphase t_r [min]	
	12	y	12	y	12	y
Aceton	$1,62 \cdot 10^{-3}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$	11,4	22,0	3	10
Methyläthylketon	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	13,3	24,8	4,5	10
Methylpropylketon	$0,44 \cdot 10^{-3}$	$0,12 \cdot 10^{-3}$	12,5	21,6	17	60
Methylbutylketon	$0,53 \cdot 10^{-3}$	$0,004 \cdot 10^{-3}$	11,7	18,9	70	400
Methylhexylketon	$0,65 \cdot 10^{-3}$	—	9,9	—	600	—

Tabelle 10
Vergleich der maximalen Diffusionskoeffizienten, der Sättigungskonzentration und der Anfangsphase t_r bei zwei technischen EP-Harzfilmen (500 μm)

auf eine ganz wesentliche verstärkte Anomalität der Quellwirkung bei der erheblich stärkeren Quellung in Ketonen hin, auf deren Ursachen später im Kapitel 4.4 näher eingegangen wird.

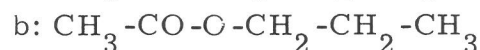
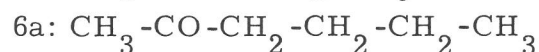
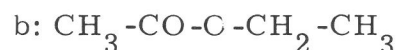
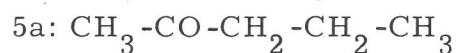
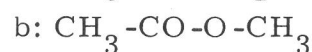
Für eine vergleichende Bewertung von Quellungsergebnissen -d. h. Ergebnissen der molekularen Wechselwirkung zwischen festen organischen Polymeren und flüssigen organischen Quellmedien- werden vielfach die sogenannten "Kohäsionsenergiedichten" (23) bzw. der "Löslichkeitsparameter" δ (27) der Lösungsmittel einerseits und der Polymeren andererseits herangezogen (24, 25, 26),

$$(6) \quad \delta = \sqrt{\Delta E/V} = \sqrt{L-RT/V}$$

wobei E die innere Verdampfungsenergie in cal/cm³, V das Molvolumen, L die molare Verdampfungswärme darstellt. Aufgeteilt in drei Einzelfaktoren δ_d , δ_p und δ_h (28) je nach den jeweiligen Anteilen der Dispersionskräfte, Dipol-Dipol-Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungskräfte an den gesamten Kohäsionskräften, wird er für vielfältige Löslichkeits- und Formulierungsprobleme auf dem Lackgebiet eingesetzt. Aber auch bei schon ausgehärteten, vernetzten Polymeren kann ein Vergleich der δ -Werte der Quellflüssigkeiten, die experimentell in großem Umfang bestimmt wurden (29, 30, 31), mit denen der Polymeren, die näherungsweise aus Atom- und Gruppeninkrementen berechnet werden können (32), mindestens qualitativ Aussagen ermöglichen, wie sich ein Mischungssystem Flüssigkeit/Polymer verhalten wird: keine Wechselwirkung, d. h. keine Quellung, wenn die δ -Werte von Quellmedium und Polymer sehr unterschiedlich sind, starke Wechselwirkung, wenn sie sehr ähnlich sind.

Im vorliegenden Falle sollte zur Untersuchung eines Struktureinflusses des Quellmediums auf das Quellverhalten geprüft werden, welche Aussagemöglichkeiten die Kohäsionsenergiedichte δ bietet. Als Maß für die Quellwirkung wurde dabei die Halbwertszeit $t_{1/2 c_s}$ bis zum Erreichen der halben Sättigungskonzentration der Quellung benutzt.

Ersetzt man in einer Reihe von Methyläthylketon, Methylpropylketon bzw. Methylbutylketon formal eine CH₂-Gruppe durch ein -O-Atom, so erhält man Essigsäuremethylester, -äthylester bzw. -propylester:



Die Flüssigkeitspaare 4a-b, 5a-b, 6a-b, haben jeweils sehr ähnliche Werte für die Kohäsionsenergiedichte δ (29, 30) (Tabelle 11). Dementsprechend wäre auch eine jeweils vergleichbare Wechselwirkung zwischen dem Quellmedium und dem Polymeren zu erwarten. Tatsächlich fällt in Bild 29 die große Ähnlichkeit der Quellungskurven dieser Flüssigkeitspaare auf. Generell werden die δ -Werte mit zunehmender C-Zahl kleiner (Tabelle 11), da der Dispersionsanteil δ_d des δ -Wertes zunimmt und die Anteile δ_p der Dipol-Dipol-Kräfte und δ_h der Wasserstoffbrückenbindungskräfte abnehmen. Dagegen steigt der Logarithmus der als

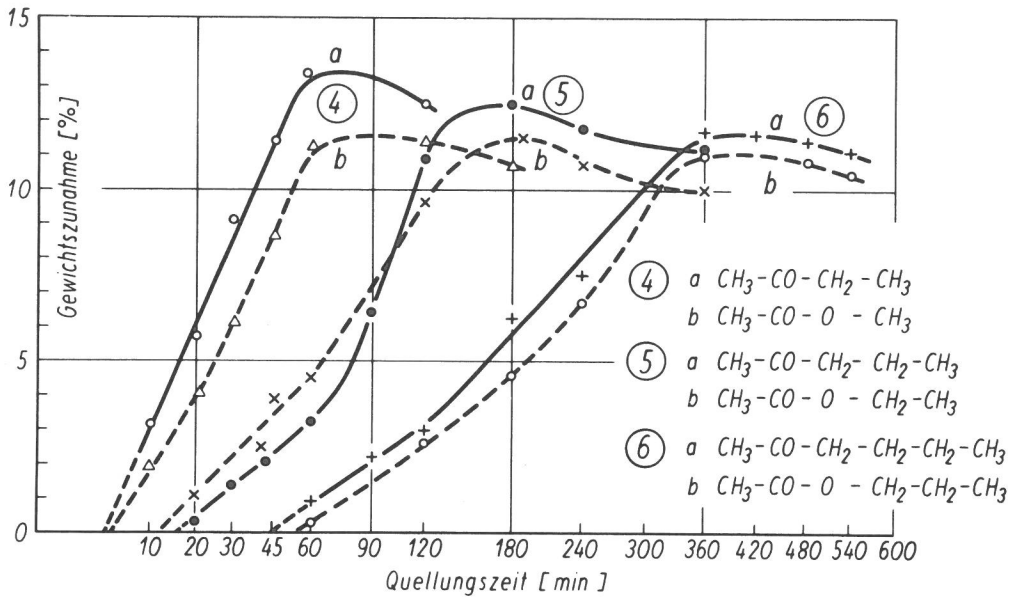


Bild 29
 Quellung der EP-Harzfilme 12 (500 µm) in Ketonen und Estern: Abhängigkeit von der Konstitution

repräsentativ für die Quellwirkung zum Vergleich herangezogenen Werte für $t_{1/2c_s}$ näherungsweise proportional mit Zunahme der C-Zahl bzw. des Molvolumens an.

Tabelle 11 zeigt, daß vergleichbaren δ -Werten vergleichbare Werte für $t_{1/2c_s}$

a) Methylketone			
Z ¹⁾	Molvolumen [cm ³ · Mol ⁻¹]	$t_{1/2c_s}$ [min]	$\delta_{20}^{1/2}$ [cal · cm ³]
3	73,5	20	9,62
4	89,0	22	9,45
5	106,5	89	8,99
6	123,4	200	8,63
8	156,8	1100	8,45
b) Essigsäureester			
4	79,4	31	9,46
5	97,8	83	8,91
6	115,2	240	8,80
8	148	—	8,45

1) Anzahl der Kettenglieder einschließlich Kettensauerstoffatom

Tabelle 11
 Vergleich zwischen den Halbwertzeiten $t_{1/2c_s}$ und der Kohäsionsenergiegedichte δ bei Ketonen und Estern am Beispiel des EP-Harzfilms 12 (Filmdicke 500 µm)

entsprechen; außerdem ist entsprechend den in Bild 26 dargestellten Ergebnissen in einer homologen Reihe von ähnlich aufgebauten Verbindungen der Logarithmus von $t_{1/2c_s}$ umgekehrt proportional zum δ -Wert (Bild 30).

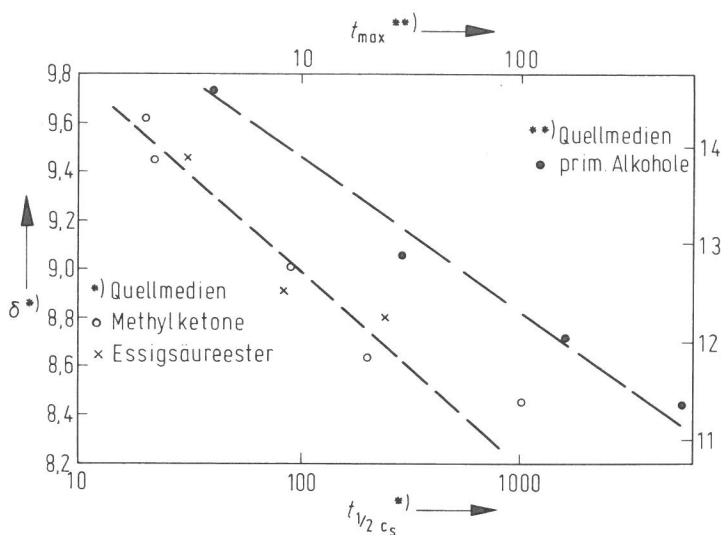


Bild 30
Zusammenhang zwischen Kohäsionsenergiedichte δ und Quellungszeit $t_{1/2c_s}$ bis zum Erreichen der halben Sättigungsquellung bzw. t_{max} (bei prim. Alkoholen)

Vergleiche von δ -Werten mit den für die Quellwirkung als repräsentativ herangezogenen $t_{1/2c_s}$ -Werten sind jedoch nur zulässig bei verhältnismäßig ähnlich aufgebauten Strukturen der Quellmedien, wie im Fall des Vergleichs von Ketonen und Estern. Dagegen ist es nicht möglich, aus dem Vergleich der δ -Werte für Methanol ($\delta = 14,57$), Äthanol ($\delta = 12,88$) n-Propanol ($\delta = 12,05$) bzw. n-Butanol ($\delta = 11,36$) (33) mit denen der Ketone auf eine wesentlich höhere Quellwirkung der Alkohole zu schließen, weil die Molekülstrukturen von Alkoholen und Ketonen in keiner Weise miteinander vergleichbar sind. Die hohen δ -Werte der Alkohole kommen durch einen sehr hohen Anteil des δ_h -Inkrementes zustande, weil bekanntlich die Alkohole im flüssigen Aggregatzustand in assoziierter Form vorliegen. Die tatsächlich bei der Quellung einwirkenden Moleküle sind also infolge der Assoziation wesentlich größer, und somit geht die Quellung auch, wie beobachtet, wesentlich langsamer vor sich als die der Ketone und Ester.

4.2. Zusammenhang zwischen der Quellung von Beschichtungen und von freien Filmen

Bei der Quellung von freien Filmen, die bisher im Kapitel 4.1 praktisch ausschließlich untersucht wurde, wirkt sich die Einlagerung der Flüssigkeitsmoleküle in Längen- und Dickenänderung der Filme aus. Nähere Einzelheiten hierzu werden im Kapitel 4.4 untersucht. Bei Beschichtungen auf einem starren Untergrund ist wegen der Haftung auf dem Untergrund eine Flächenvergrößerung nicht möglich, es sei denn, daß der Verbund in einem späteren Quellungsstadium zerstört und die Beschichtung unter Blasenbildung aufgewölbt wird.

Im Anfangsstadium der Quellung von Beschichtungen kann sich die Quellung nur als Dickenänderung auswirken, d. h. die Quellung wird von Anfang an anisotrop verlaufen. Es war daher von Interesse zu untersuchen, welche tatsächlichen Auswirkungen diese anisotrope Quellung auf das Verhalten der Beschichtungen auf starrer Unterlage im Vergleich zu freien Filmen gleicher Zusammensetzung und Dicke hat.

Die Ergebnisse von vergleichenden Quellversuchen mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind in Tabelle 12 gegenübergestellt. Wie ersichtlich, werden bei

Lage- dau- er (Wochen)	Gewichtsänderung ΔG (%) bei freien Filmen (F) und Be- schichtungen (B)									
	3		7		10		17		26	
	F	B	F	B	F	B	F	B	F	B
1	0,22	0,05	0,25	0,02	0,29	-0,01	0,19	0,03	0,24	0,01
2	0,24	0,06	0,14	0,02	0,25	-0,02	0,19	0,05	0,21	0,01
4	0,18	0,05	0,13	0,02	0,27	-0,08	0,22	0,05	0,29	-0,01
8	0,24	0,04	0,14	0,01	0,15	-0,15	0,21	0,04	0,15	-0,02

Tabelle 12

Ergebnisse von Quellversuchen mit einem Prüfgemisch aus 20 % α -Methylnaphthalin und 80 % eines n-Paraffin-Gemisches, Quellung bei 23 °C

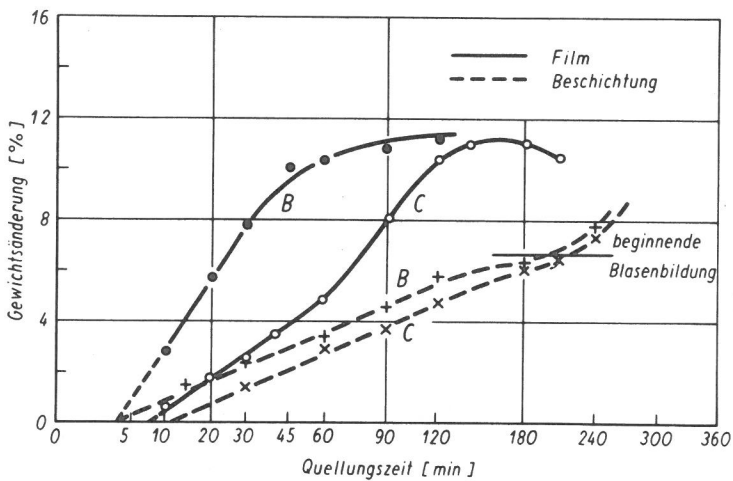


Bild 31

Quellung normal vernetzter EP-Harze (500 μm) in Aceton: Vergleich zwischen Film und Beschichtung

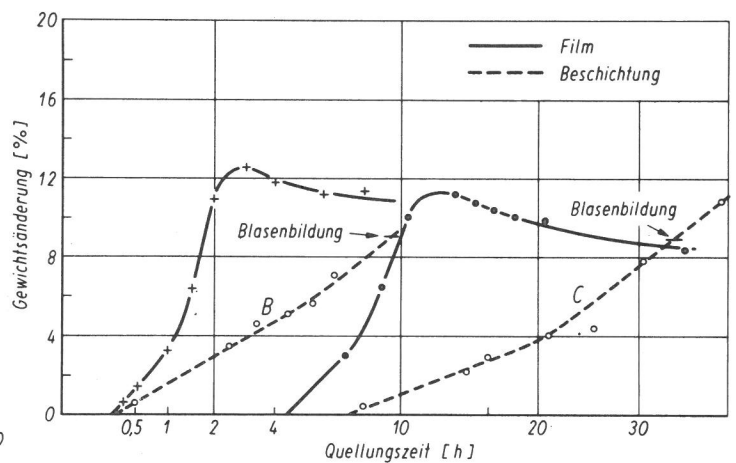


Bild 32

Quellung normal vernetzter EP-Harze (500 μm) in Methylpropylketon: Vergleich zwischen Film und Beschichtung

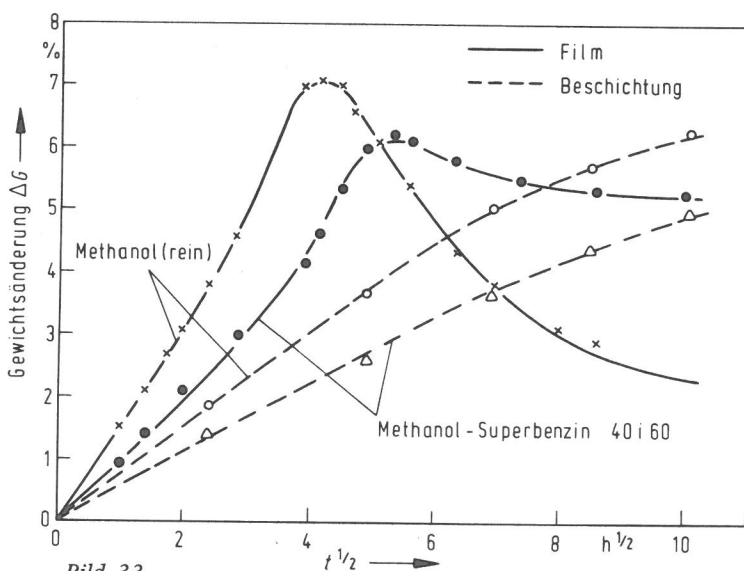


Bild 33

Quellung des normal vernetzten EP-Harzes aus Versuchsmaterial 26 (850 μm) in Methanol und Methanol-Superbenzin-Gemisch: Vergleich zwischen Film und Beschichtung

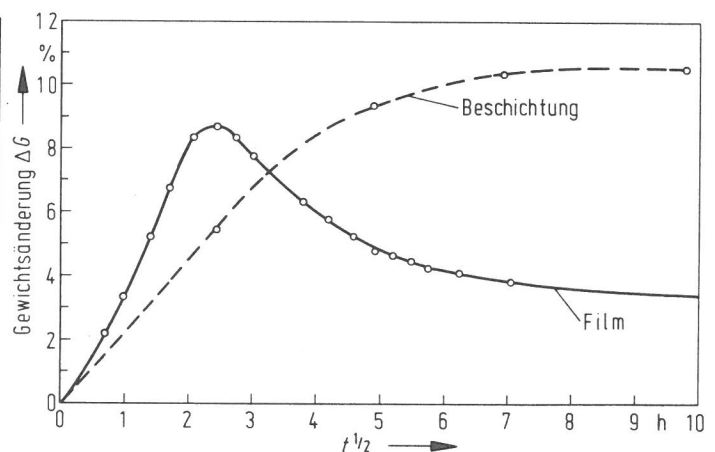


Bild 34

Quellung des normal vernetzten EP-Harzes aus Versuchsmaterial 18 (600 μm) in Methanol: Vergleich zwischen Film und Beschichtung

freien Filmen im Durchschnitt etwa 5 bis 10mal höhere Quellwerte erreicht als bei Beschichtungen.

Die Versuche wurden ergänzt durch Quellungsversuche an normal vernetzten EP-Harzbeschichtungen in Aceton bzw. Methylpropylketon sowie Methanol. Die Ergebnisse sind in den Bild 31-34 den Quellungskurven der entsprechenden freien Filme gegenübergestellt. Damit beide Versuchsreihen vergleichbar waren, wurden die Stahlblechtafeln (Abmessungen 70 mm x 105 mm) beidseitig so dick beschichtet, daß die Summe der Schichtdicken auf beiden Seiten der Filmdicke der freien Filme entsprach. In Tabelle 13 sind die Anfangsdiffusionskoeffizienten der freien Filme im unteren Kurvenbereich denen der Beschichtungen gegenübergestellt.

Es sind folgende Feststellungen zu machen:

a) Durch die Fixierung der Beschichtung auf dem Untergrund wird die Quellung stark behindert. Die Diffusionskoeffizienten sind bei den Beschichtungen daher wesentlich kleiner als bei freien Filmen.

b) Auch bei der Quellung der Beschichtungen tritt z. T. eine Anfangsphase t_r ohne meßbare Gewichtsänderungen auf, die recht gut mit der bei den freien Filmen übereinstimmt.

c) Ein Quellmaximum bzw. die Sättigungskonzentration der Quellung ist bei den Beschichtungen z. T. nicht meßbar, weil bei Überschreitung eines bestimmten Quellungsgrades oberhalb 7 % infolge der dann zu groß werdenden Spannungen (vgl. Kapitel 4.4) Haftungsverlust eintritt; es kommt zu Blasenbildungen, wobei sich die Blasen mit Quellmedium füllen. Als Sättigungskonzentrationen zur Berechnung von D wurden daher ggf. sinngemäß diejenigen eingesetzt, die an freien Filmen erhalten wurden.

Mit der zuletzt genannten Beobachtung wird ein entscheidender Gesichtspunkt für die Bewertung der sogenannten "Beständigkeit" von Beschichtungen berührt: Eine

Beschichtung	Quellmedium	Anfangsdiffusionskoeffizient [mm ² · min ⁻¹]	
		Beschichtung	freier Film
12	Aceton	$0,14 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
	Methylpropylketon	$0,05 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-3}$
10	Aceton	$0,15 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$
	Methylpropylketon	$0,03 \cdot 10^{-3}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$
26	Methanol	$0,26 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
	Methanol/Super 40 : 60	$0,22 \cdot 10^{-4}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$
28	Methanol	$0,92 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 13

Vergleich der Anfangsdiffusionskoeffizienten bei verschiedenen EP-Harzbeschichtungen und -filmen

mangelhafte Beständigkeit gegenüber der Einwirkung eines organischen Mediums ist nicht nur bei Erweichung, sondern auch dann gegeben, wenn die bei der anisotropen Quellung der Beschichtung auftretenden Spannungen zu Haftungsverlust (unter Abbau der Spannungen) oder zu Oberflächenstörungen führen.

In diesem Falle interessiert auch die Größenordnung der Dimensionsänderungen. Die Meßergebnisse in Tabelle 14 zeigen, daß die maximalen Längenänderungen im gequollenen Zustand beachtlich sind (vgl. auch Kapitel 4.4) und naturgemäß auch von der Zusammensetzung des EP-Harztes abhängen: Die Längenänderungen derjenigen Filme, die mit Härterüberschuß bzw. -defizit hergestellt wurden, waren meistens erheblich größer als die der normal vernetzten Filme.

EP-Harz-film	Harz-Härter-Äquivalent ¹⁾	Quellmedium	herausgelöst [%]	Längenänderung [%]	
				im max. gequollenen Zustand ²⁾	im entquollenen Zustand ²⁾
8	1 : 1	Aceton	7,4	5,9	-1,2
	1 : 0,5		16,8	10,4	-7,5
	1 : 1,5		9,9	10,0	-3,9
	1 : 1	Methylpropylketon	4,1	-	-1,2
	1 : 0,5		12,4	12,4	-5,8
	1 : 1,5		11,3	11,8	-4,9
12	1 : 1	Aceton	-	5,3	-
	1 : 0,5		9,9	5,9	-6,5
	1 : 1,5		11,7	7,4	-7,1
	1 : 1	Methylpropylketon	-	6,3	-
	1 : 0,5		9,1	6,8	-6,0
	1 : 1,5		10,5	8,6	-6,1
10	1 : 1	Aceton	8,2	3,3	-
	1 : 0,5		7,8	4,4	-3,4
	1 : 1,5		9,8	5,1	-4,8
	1 : 1	Methylpropylketon	4,7	4,7	-2,5
	1 : 0,5		6,7	5,3	-3,5
	1 : 1,5		6,9	7,6	-3,6

1) Es bedeuten: 1 : 1 = normal vernetzt (üblicherweise bis zu 10 % Härterüberschuß); 1:0,5 = mit 50 % Härterdefizit vernetzt; 1:1,5 = mit 50 % Härterüberschuß vernetzt

2) bezogen auf den Anfangswert vor der Quellung

Tabelle 14

Maximale Längenänderungen bei EP-Harzfilmen (Dicke 500 µm) in Abhängigkeit von Quellungsmedium und Vernetzung

Bei der Quellung mit Methylpropylketon waren sie im vorliegenden Fall um den Faktor 1,2 bis 1,4 größer als bei der Acetonquellung. Dies steht in Zusammenhang mit der Menge des Herausgelösten: Wie ein Vergleich der Zahlenwerte (Tabelle 14) hierzu zeigt, löste Methylpropylketon in der Regel weniger heraus als Aceton. Mit der Herauslösung ist aber eine Filmschrumpfung verbunden.

Bild 35 zeigt an einem Beispiel den Zusammenhang zwischen der Menge des Herausgelösten und der Filmschrumpfung (Längenänderungen im entquollenen Zustand, vgl. Tabelle 14): Die Filmschrumpfung steigt mit Zunahme der Menge des Herausgelösten, und es ist charakteristisch, daß bei dem dünneren Film Herauslösung und Schrumpfung schneller vor sich gehen als beim dickeren Film. Während der Quellung stehen also zwei Vorgänge in Konkurrenz, die Volumenvergrößerung als Folge der Quellmedieneinlagerung und die Volumenverkleinerung als Folge der Herauslösungserscheinungen. Bei der Quellung mit Methylpropylketon ist die Volumenvergrößerung stärker favorisiert als bei Aceton, da es offenbar wegen geringeren Lösungsvermögens weniger herauslöst. Dies hat daher im Durchschnitt die erwähnte etwas größere Längenänderung der Filme im gequollenen Zustand und geringere Längenänderung im entquollenen Zustand zur Folge.

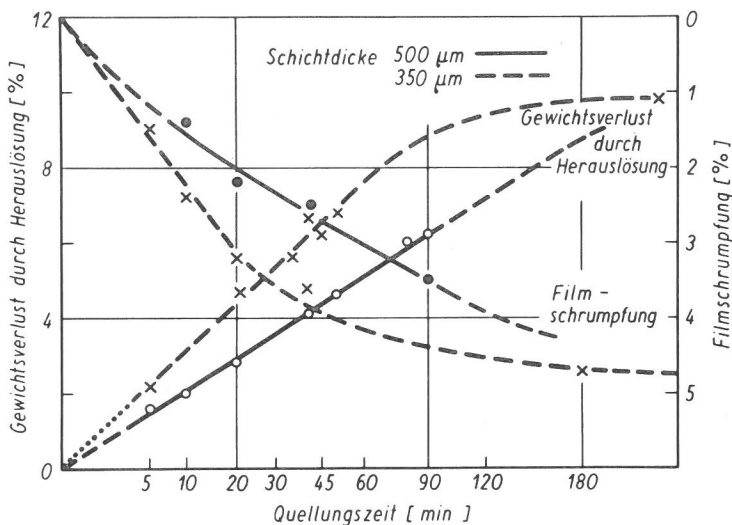


Bild 35
Quellung von EP-Harzfilm 10 mit Härterüberschuß in Aceton: Zusammenhang zwischen Herauslösung und Filmschrumpfung

Als weiterer Gesichtspunkt für die Beurteilung der Beständigkeit von Beschichtungen ergibt sich somit die Notwendigkeit der Berücksichtigung von Herauslösungserscheinungen und ihrer Konsequenzen hinsichtlich der Dimensionsänderungen. Wenn als Folge des Herauslösens löslicher Bestandteile bei der Entquellung Spannungen auftreten, die nicht durch Fließen abgebaut werden können, weil sich die Beschichtung etwa unterhalb des Glasumwandlungsbereichs befindet, so können diese Spannungen Rißbildung und Ablätterungserscheinungen zur Folge haben. In diesem Falle ist dies dann die Erscheinungsform der mangelhaften Beständigkeit der Beschichtung (Bild 36). Die Gefahr des Auftretens solcher Schäden ist in verstärktem Maße gegeben, wenn, wie bei der praktischen Beanspruchung, Quellung und Entquellung in wiederholtem Wechsel vor sich gehen und erst später die in tieferen Schichten gelegenen Quellungsrisse zur Oberfläche durchbrechen (Krakeleerisse).

4.3. Temperaturabhängigkeit der Quellung

Aus Gründen der einfacheren experimentellen Durchführbarkeit wurde die Temperaturabhängigkeit der Quellung an Filmen und Beschichtungen aus Versuchsmaterial 8 mit einem höhersiedenden Methylketon, und zwar mit Methyl-butyl-

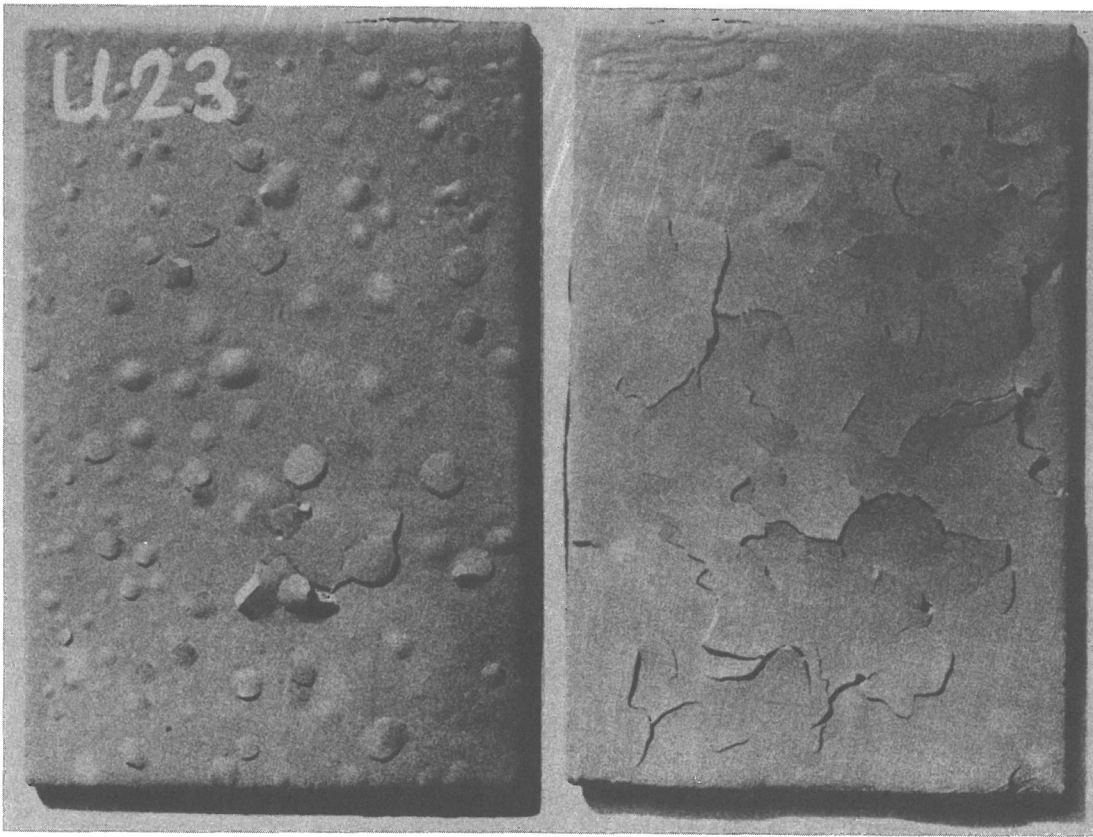


Bild 36

Blasen und Rißbildung in der Epoxidharzbeschichtung 12 (Schichtdicke etwa 500 μm) nach 19 h Quellung in Aceton und Entquellung

keton (Hexanon) (K_p 127,2 $^{\circ}\text{C}$) bei Raumtemperatur, 40 $^{\circ}\text{C}$ und 60 $^{\circ}\text{C}$, durchgeführt. Die obere Temperatur von 60 $^{\circ}\text{C}$ wurde ausgewählt, weil sie etwas oberhalb der Glasstemperatur des EP-Harzes liegt und auch als obere Grenze angesehen werden kann, die maximal bei Sonnenbestrahlung von oberirdisch gelagerten Lagerbehältern auftreten kann.

Die Ergebnisse der Quellungsversuche sind in dem Bild 37 graphisch dargestellt. Es ist zunächst folgendes zu erkennen: Bei den Beschichtungen ist entsprechend den Ergebnissen zu Punkt 4.2 die Quellung wiederum gegenüber derjenigen der freien Filme stark verzögert. Mit Erhöhung der Temperatur nehmen die Sättigungskonzentrationen der Quellung bei den freien Filmen etwas ab, die Mengen an herausgelöster Substanz nehmen zu, was wegen der Konkurrenz zwischen Quellung und Herauslösung (vgl. S. 33) auch der Grund für die niedrigeren Sättigungskonzentrationen bei höherer Temperatur ist. Bei den Beschichtungen ist eine Sättigungskonzentration nicht meßbar, da die Quellungskurven als Folge von Blasenbildung verfälscht werden.

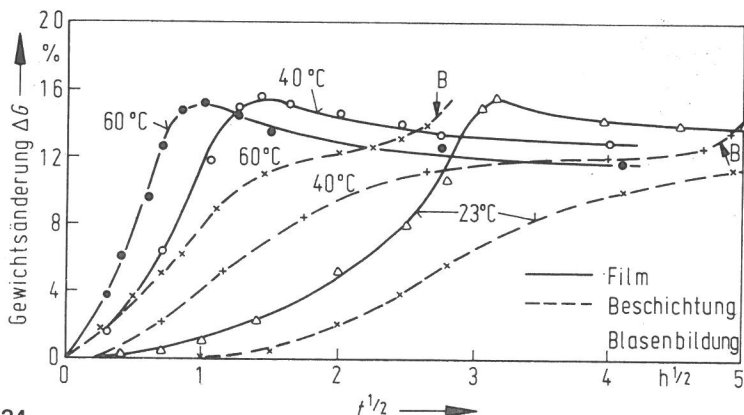


Bild 37

Quellung von Filmen und Beschichtungen aus Versuchsmaterial 8, normal vernetzt (450 μm) in Hexanon-(2) bei verschiedenen Temperaturen

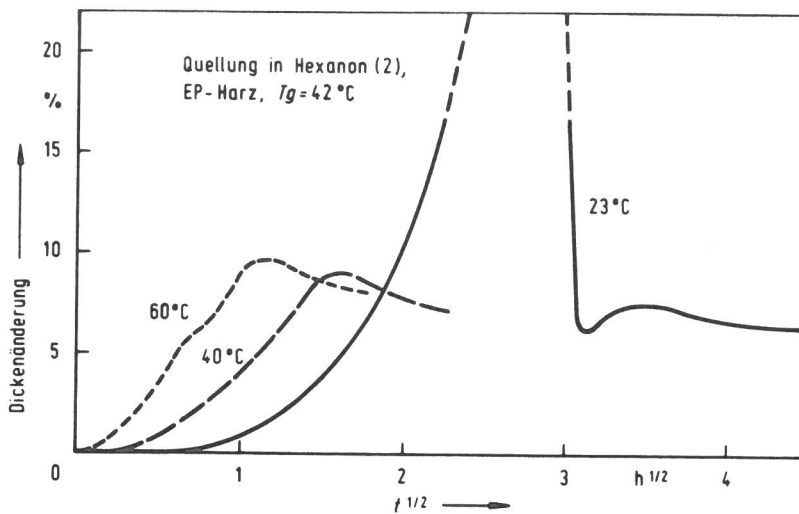


Bild 38

Dickenänderung bei freien Filmen aus normal vernetztem EP-Harz 8, verfolgt durch isotherme TMA: Anomales Quellverhalten bei Quelltemperatur = $23^\circ\text{C} \ll T_g$

Die Anomalität der Quellkurven ist weniger ausgeprägt bei 40°C und 60°C , jedoch besonders ausgeprägt bei der Quellkurve des freien Films bei 23°C , was sich in besonders eindrucksvoller Weise bei den Dickenänderungskurven (Bild 38) (vgl. auch Punkt 4.4) zeigt. Dementsprechend fällt auch der maximale Diffusionskoeffizient D_{\max} der 23°C -Kurve von Bild 37 (Tabelle 15) heraus.

Temperatur ($^\circ\text{C}$)	D_{\max} ($\text{mm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$), etwa	
	Beschichtung	freier Film
23	$0,5 \cdot 10^{-4}$	$16,9 \cdot 10^{-4}$
40	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$
60	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 15

Diffusionskoeffizienten D_{\max} bei EP-Harz-Beschichtungen und -filmen aus Versuchsmaterial 8 aus der Quellung in Hexanon- (2)

Es ist selbstverständlich, daß die Diffusions- bzw. Quellungsgeschwindigkeit mit der Temperatur ansteigt. Für einen relativ kleinen Temperaturbereich kann die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten niedermolekularer Stoffe in Polymeren durch folgende Beziehung ausgedrückt werden (34):

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right)$$

wobei D = Diffusionskoeffizient bei der Temperatur T

D_0 = Aktivierungskoeffizient, welcher formal dem Wert des Diffusionskoeffizienten für die Temperatur $T \rightarrow \infty$ gleicht

E_a = Aktivierungsenergie der Diffusion

Eine entsprechende Auswertung ergab für die vorliegende Beschichtung eine scheinbare mittlere Aktivierungsenergie von 42 kJ/Mol , für die freien Filme von 38 kJ/Mol (nur unter Verwendung der Werte bei 40°C und 60°C). Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Quelltemperaturen, wie erwähnt, im Glaszustand des EP-Harzes bzw. geringfügig darüber liegen, stimmen diese Werte sehr gut mit Literaturangaben überein. Die Werte für die Aktivierungsenergie der Diffusion von Polymeren im Glaszustand sind in der Regel kleiner als die Werte für

das gleiche System im plastisch-elastischen Zustand bei einer Temperatur, welche T_g bedeutend übersteigt (35-38). Für den Glaszustand amorpher Polymerer werden Aktivierungsenergien zwischen 25 und 50 kJ/Mol berichtet, während bei Temperaturen $\gg T_g$ die Aktivierungsenergien bis zu 160 kJ/Mol betragen können.

4.4. Anomales Quellverhalten

In den Abschnitten 4.1 bis 4.3 wurde mehrfach auf die Anomalität des Quellverhaltens der untersuchten EP-Harzfilme bei der Quellung in aggressiven Quellmedien hingewiesen, die sich u. a. in einer z. T. sprunghaften Änderung (Bild 39) der formal nach Gleichung (5) (S.23) berechneten Diffusionskoeffizienten vor dem Erreichen der Sättigungskonzentration äußerte, wobei die Maximalwerte der Diffusionskoeffizienten mit 10^{-3} bis $10^{-4} \text{ mm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ bei den aggressivsten Ketonen und Estern um 3 bis 4 Zehnerpotenzen höher liegen als die Diffusionskoeffizienten aus der Diffusion von n-Paraffinen in PUR-Harz.

Ein derartiges "anomales" Quellverhalten, nach Crank und Park (39) auch als "nicht-Ficksches" Verhalten ("non-Fickian" behaviour) bezeichnet, wurde bisher schon bei einigen harten oder glasartigen Polymeren beobachtet, wenn die Quellungsversuche bei Temperaturen unterhalb T_g durchgeführt wurden, z. B. bei der Sorption organischer Dämpfe an Cellulosennitrat (40), Cellulosenacetat (41, 42) und Polystyrol (43, 44), nicht aber bei Naturkautschuk, Polyalkylacrylaten und Polybutylmethacrylaten (39) bzw. bei Quellungsversuchen oberhalb T_g .

Bei der Untersuchung des Quellungs- und Diffusionsverhaltens von Kautschukvulkanisaten gegenüber Cyclohexan, n-Heptan, Methyläthylketon und Tetrachlorkohlenstoff stellte Angerer (45) ebenfalls anomales Verhalten fest: Die an bestimmten ausgezeichneten Punkten der Quellungskurven ermittelten Diffusionskoeffizienten differierten sehr stark; im Endbereich waren sie 2- bis 5mal höher als im Anfangsbereich. Diese starke Konzentrationsabhängigkeit von D bringt er, ebenso wie andere Autoren (46 - 48) mit dem Auftreten "innerer" Spannungen in der Probe in ursächlichen Zusammenhang.

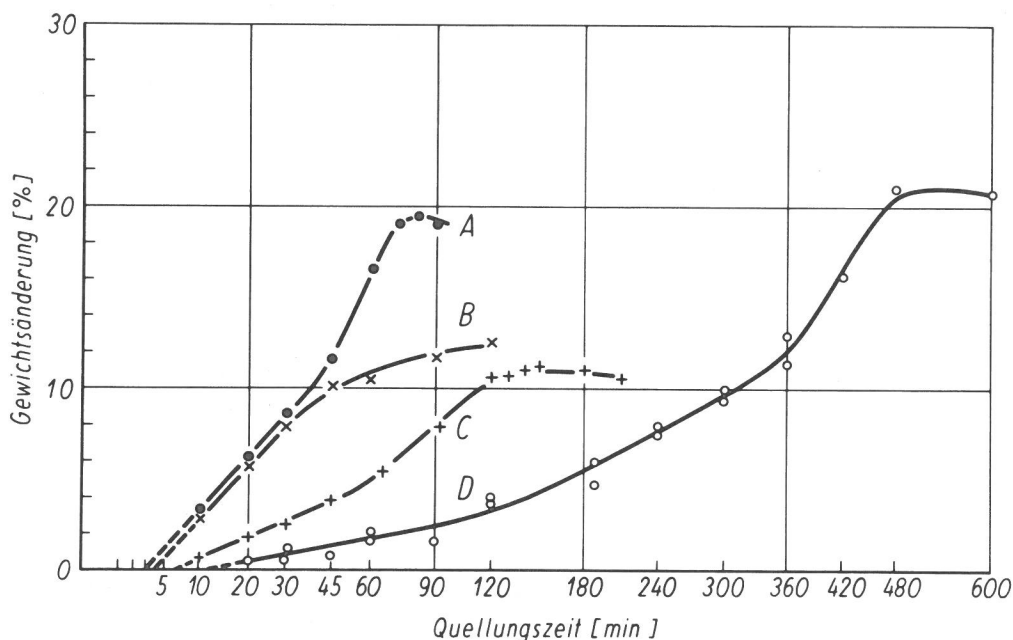


Bild 39
Quellung verschiedener EP-Harzfilme (Schichtdicke 500 μm) in Aceton

Bei Intervall-Sorptions- und Desorptionsversuchen mit Aceton und Methanol an Celluloseacetat beobachteten Bagley und Long (49) ein Zweiphasenverhalten, das sie für eine allgemeine Verhaltensweise von Polymeren unterhalb des Umwandlungspunktes 2. Ordnung ansahen: Wenn die Anfangskonzentration des Quellmediums im Film einen bestimmten Minimalwert überschritt, war die Quellungsgeschwindigkeit in der Anfangsphase groß und nahm dann in der 2. Phase abrupt ab. Während der Anfangsphase, für die das Ficksche Gesetz erfüllt war, penetrierte das organische Medium den gesamten Film bis zu einer Quasi-Gleichgewichtskonzentration von etwa 10 % der tatsächlichen Sättigungskonzentration. Die errechenbaren D-Werte waren schichtdickenunabhängig, aber konzentrationsabhängig. Erst in der 2. Phase folgte die Quellung nicht mehr dem Fickschen Gesetz und war unabhängig von der Konzentration des Quellmediums. Dieses unterschiedliche Verhalten in beiden Phasen wird damit erklärt, daß die Ficksche Anfangsphase nur eine elastische Expansion des Polymer-Netzwerks einschließt, Kettenverknüpfungen aber unbeeinträchtigt läßt. Geschwindigkeitsbestimmend ist daher die normale Ficksche Diffusion, und das Quasi-Gleichgewicht repräsentiert den Gleichgewichtszustand zwischen der osmotischen Kraft des Druckinkrements und der elastischen Kraft des Polymer-Netzwerks. Dagegen ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die langsame 2. Phase das Aufbrechen von Kettenverknüpfungen, das im wesentlichen unabhängig von der Konzentration des Quellmediums ist. Ein "Diffusionskoeffizient" für die 2. Phase wäre daher nach Bagley und Long nicht mehr, wie für Ficksche Diffusion üblich, sowohl vom Polymeren als auch von der Art und Konzentration des Quellmediums, sondern nur noch vom Polymeren abhängig, und die Tatsache, daß dieser D-Wert in späteren Quellstadien ansteigt, deutet nach Bagley und Long darauf hin, daß, wenn erst einige Kettenverknüpfungen gesprengt sind, das Brechen weiterer Verknüpfungen leichter wird.

Zur Untersuchung des Effektes bei den vorliegenden EP-Harzen haben wir die gravimetrischen Quellungsuntersuchungen in einer Anzahl von Fällen ergänzt durch Untersuchungen zum Verlauf von Dicken- und Längenänderung in Abhängigkeit von der Quellzeit.

Die Längenänderung der Filme wurde mikroskopisch gemessen, wobei zur Vermeidung einer Verfälschung der Meßwerte durch Aufwölbung der Filme diese in einer schmalen Glasküvette (lichte Innenweite etwa 1 mm) mit dem Quellmedium gelagert waren. Die Dickenänderungen wurden mit Hilfe der Längenmeßeinrichtung einer Thermomechanischen Analyse-Apparatur (TMA) in Abhängigkeit von der Quellungszeit verfolgt.

Der Vergleich der Gewichtsänderung mit der Dickenänderung bei der Quellung des normal vernetzten EP-Harzes 12 in zwei verschiedenen homologen Ketonen (Bild 40) zeigt zunächst natürlich, daß Gewichts- und Dickenänderung ziemlich gleichzeitig beginnen. Zum Maximum in den Gewichtsänderungskurven vergleiche S. 24. Zeitlich vor diesen Maxima zeigen aber die Dickenänderungskurven ein wesentlich stärker ausgeprägtes Maximum, dem ein ausgeprägtes Minimum, d. h. eine Dickenschumpfung des Films folgt. Die Herauslösung von Filmbestandteilen äußert sich auch bei den Dickenänderungskurven danach in einem 2. schwächeren Maximum.

Die weitere Zunahme der Längenänderungskurve im Bild 41 demonstriert, daß die Längenänderung der Filme erst mit starker zeitlicher Verzögerung auftritt. Sie wird erst nach dem ersten Dickenquellungsmaximum meßbar, geht dann aber ziemlich rasch weiter.

Dieser Zusammenhang wird noch deutlicher bestätigt beim EP-Harz-Film 8 (Bild 42), bei dem das Quellungsmaximum der Dickenänderung noch wesentlich

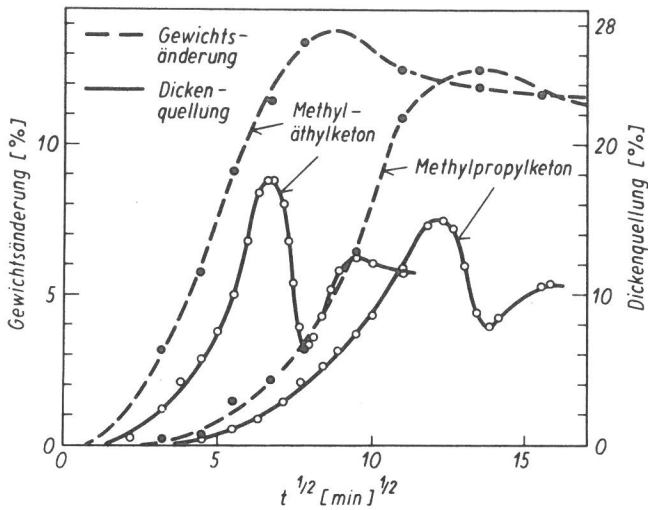


Bild 40
Gewichtsänderung und Dickenquellung bei normal vernetztem EP-Harz 12 (500 μm)

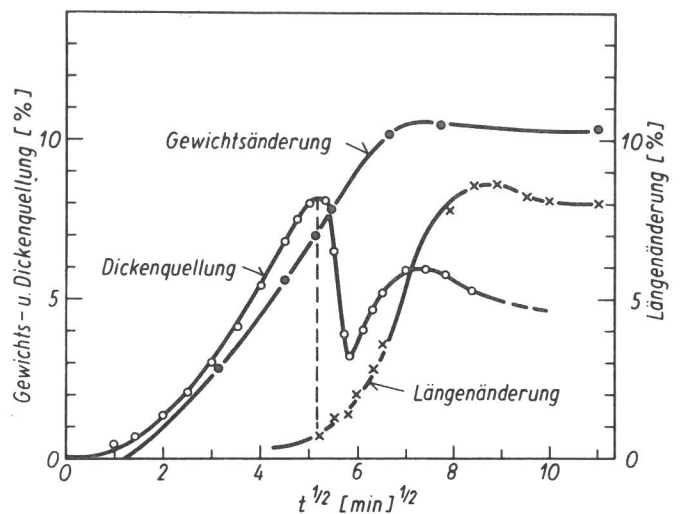


Bild 41
Gewichts-, Dicken- und Längenänderung bei normal vernetztem EP-Harz 12 (500 μm) in Aceton

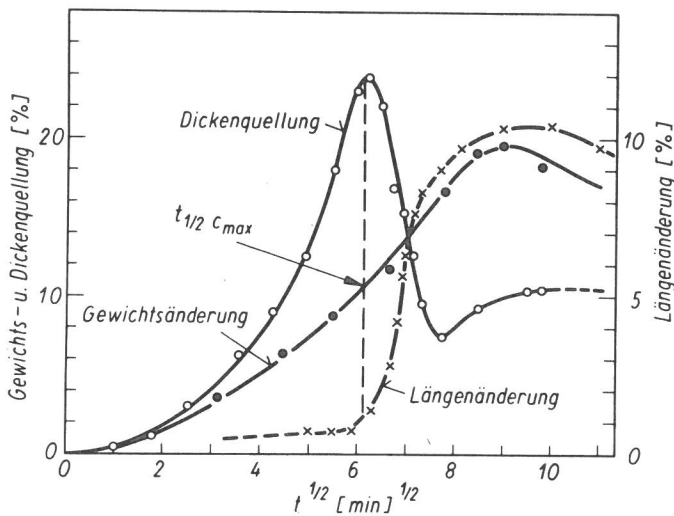


Bild 42
Gewichts-, Dicken- und Längenänderung bei normal vernetztem EP-Harz 8 (500 μm) in Aceton

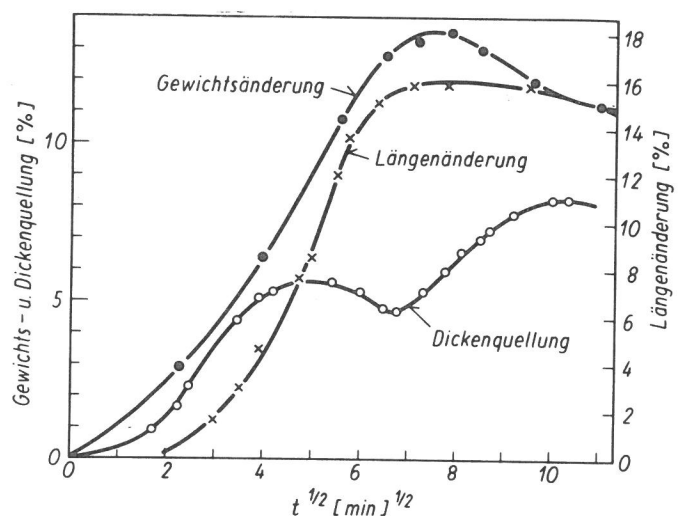


Bild 43
Gewichts-, Dicken- und Längenänderung bei EP-Harz 8 (500 μm) mit 50 % Härterüberschuß vernetzt und weichgemacht, in Aceton

stärker ausgeprägt ist und mit der Zeit $t_{1/2 c_S}$ zum Erreichen der halben Sättigungsquellung zusammenfällt. - Auch die Längenänderungskurven zeigen ein schwaches Maximum bedingt durch die Herauslösungserscheinungen.

Bei der weiteren Behandlung der Ergebnisse muß die Lage des jeweiligen Erweichungsbereichs berücksichtigt werden, um das Verhalten der Beschichtung bei den durch die Quellung entstehenden Spannungen zu interpretieren. Die normal vernetzten EP-Harzfilme sind dadurch gekennzeichnet, daß ihr Glasumwandlungsbereich T_g oberhalb Raumtemperatur liegt. Werden die Filme mit einem Härterüberschuß vernetzt, so wirkt der überschüssige Härter als Weichmacher, der Glasumwandlungsbereich wird im vorliegenden Fall nahezu bis auf Raumtemperatur erniedrigt (Tabelle 16). Bei der Quellung macht sich die weichmachende Wirkung des Härterüberschusses in der Weise bemerkbar, daß Längenänderung und Dickenänderung mit ganz wesentlich verringerter Verzögerung, also fast gleichzeitig, wirksam werden (Bild 43).

Versuchsmaterial	Harz-Härter Äquivalent ²⁾	bestimmt durch	
		DTA ¹⁾	TMA ¹⁾
8	1 : 1	43	42
	1 : 1,5	20	26
	1 : 0,5	-	2 (6, 8) ³⁾
12	1 : 1	-	37
10	1 : 1	-	40
	1 : 1,5	-	28
	1 : 0,5	-	4 (8, 23) ³⁾
y	1 : 1	-	59

Tabelle 16
Glasumwandlungstemperaturen T_g
(°C) der untersuchten Epoxidharzbe-
schichtungen

1) Aufheizgeschwindigkeit bei der Differentialthermoanalyse (DTA): 10 K/min, bei der Thermomechanischen Analyse (TMA): 5 K/min

2) Es bedeuten: 1:1 = normal vernetzt,
1:1,5 = mit 50 % Härterüberschuß vernetzt
1:0,5 = mit 50 % Härterdefizit vernetzt

3) Härtungszeit 5, 14 und 21 Tage, in der Reihenfolge der Angabe

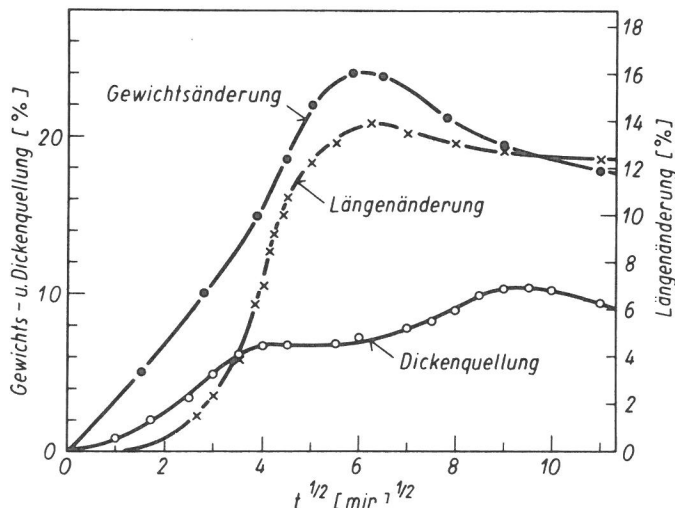


Bild 44
Gewichts-, Dicken- und Längenänderung bei EP-Harz 10 (500 µm), mit 50 % Härterüberschuß vernetzt und weichgemacht, in Aceton

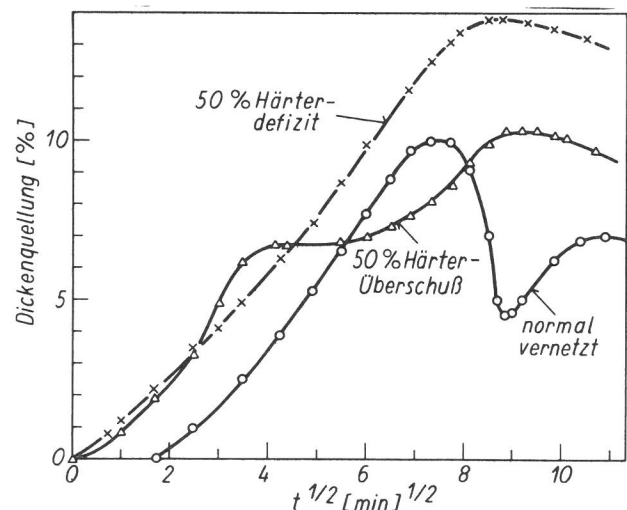


Bild 45
Dickenänderung unterschiedlich vernetzter EP-Harzfilme 8 (500 µm) bei der Quellung in Aceton

Außerdem ist bei der Dickenänderungskurve das Maximum aus den Bildern 40 bis 42 zur Schulter degeneriert bzw. nur noch sehr schwach ausgeprägt (Bild 44).

Auch durch Untervernetzung (Bild 45) kann der Film so weich bleiben, daß die Dickenänderungskurve nahezu "normales" Quellverhalten andeutet. Der T_g -Wert lag in diesem Fall bei 8 °C.

Wie in Kapitel 4.1 berichtet tritt jedoch bei solchen untervernetzten Filmen, die noch freie, reaktionsfähige Epoxygruppen enthalten, nach einer gewissen Zeit, die je nach der Reaktionsfähigkeit der Harz-Härter-Kombination und den sterischen Bedingungen wenige Tage bis zu mehreren Wochen betragen kann, eine Nachhär-

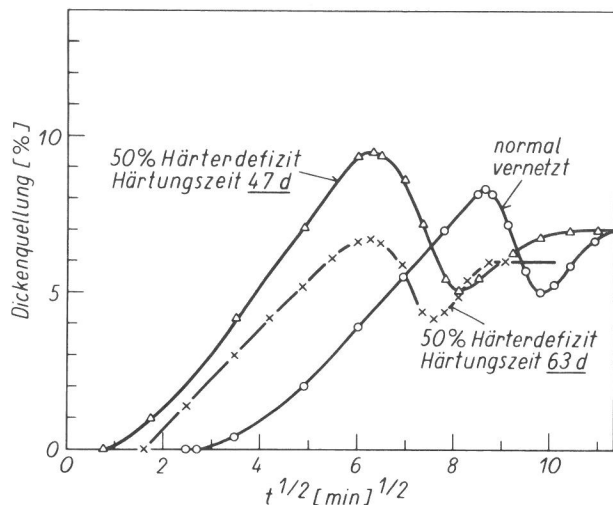
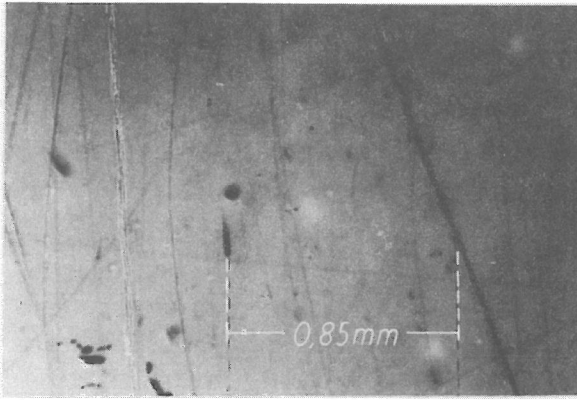


Bild 46
Dickenänderung bei normal- und untervernetztem
EP-Harzfilm 8 (500 μm) in Aceton

tungsreaktion ein, die sich u. a. in einer plötzlichen Zunahme der mechanischen Härte und des Glasumwandlungsbereiches bemerkbar macht (vgl. Tabelle 16). In diesem Falle zeigt dann auch die Dickenänderungskurve wieder den von den normal vernetzten Harzen her bekannten Sprung (Bild 46)

Durch Vergleich des unterschiedlichen Verhaltens normal vernetzter harter EP-Harzfilme mit dem der weichgemachten bzw. untervernetzten weichen Filme lassen sich die Quellenanomalien, die sich besonders prägnant in dem Sprung bei den Dickenänderungskurven normal vernetzter Filme äußern, folgendermaßen deuten: Beim Quellen bildet sich im Film zunächst ein Konzentrationsgefälle von außen nach innen aus; während ein je nach der Quellungsdauer mehr oder weniger dicker innerer Kern sich noch nahezu ungequollen und bei normal vernetzten Filmen im glasig-amorphen Zustand ($T_g \geq 30^\circ\text{C}$) befindet, sind die Außenschichten gequollen und weich. Für solche maximal gequollenen Zonen wurden T_g -Werte von $\leq -25^\circ\text{C}$ ermittelt, es tritt also durch die Quellung eine erhebliche Verringerung des T_g ein. Bei normal vernetzten Epoxidharzfilmen zeigt der Vergleich der Dicken- und Längenänderungskurven im Gegensatz zu denen weichgemachter bzw. untervernetzter Filme, daß sich die Quellung zunächst nur in einer eindimensionalen Volumenänderung senkrecht zur Fläche äußert. In dem ursprünglich isotropen Polymeren werden also in den Oberflächenschichten Druckspannungen verursacht, die u. U. auf der Oberfläche der Filme das Auftreten struktureller Unregelmäßigkeiten mit dem Aussehen von Vakuolen und Falten zur Folge haben können.

Derartige Druckspannungen konnten bei EP-Harzfilmen aus dem sehr bindemittelreichen Versuchsmaterial Y während der Quellung in Aceton makroskopisch sichtbar gemacht werden (Bild 47 a-h): Weil, bedingt durch die Probenherstellung, die Oberseite dieser Filme etwas reicher an Bindemitteln ist als die Seite, die nach unten im Kontakt mit einer Polyäthylenfolie als Unterlage stand, biegt sich im Anfangsstadium der Quellung die Filmoberseite konvex durch, und als Folge der Druckspannung in der Oberflächenschicht bilden sich auf der Oberseite strukturelle Unregelmäßigkeiten mit dem Aussehen von Bläschen (Vakuolen) und Falten aus, die im mittleren Stadium der Quellung der Oberfläche einen Apfelsineneffekt verleihen. Gegen Ende der Quellung glättet sich der Film wieder, und er wirkt dann "lappig" und entspannt. Bei der mikroskopischen Dokumentation dieses Vorganges konnte anhand der Vermessung des Abstands zwischen zwei Markierungspunkten der Verlauf der Dimensionsänderung in Abhängigkeit von der Quellzeit verfolgt werden. Danach blieb die Länge des Films bis zu einer Quellzeit von 4,25 h (Bild 47a bis e) unverändert, der makroskopisch sichtbare Apfel-



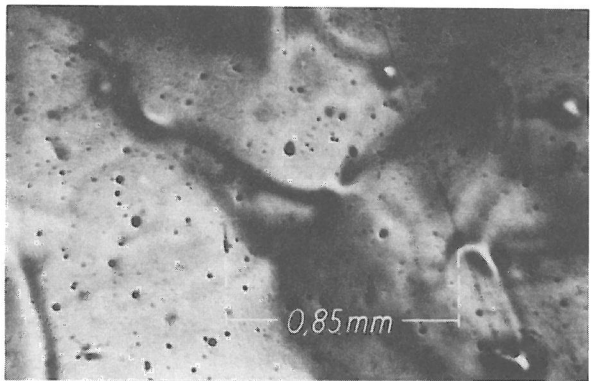
a)



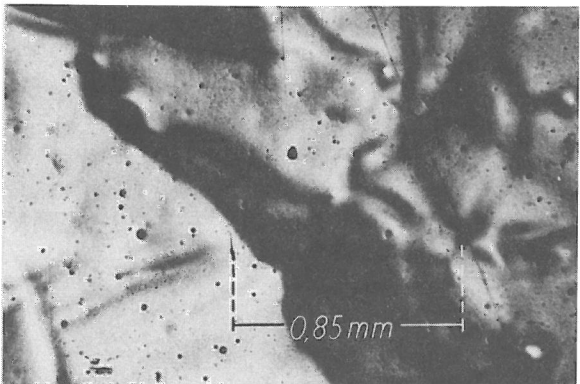
b)



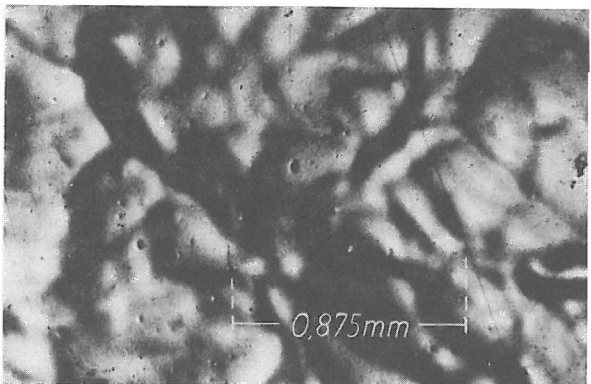
c)



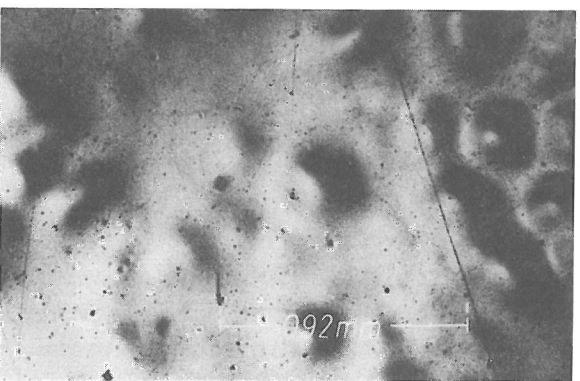
d)



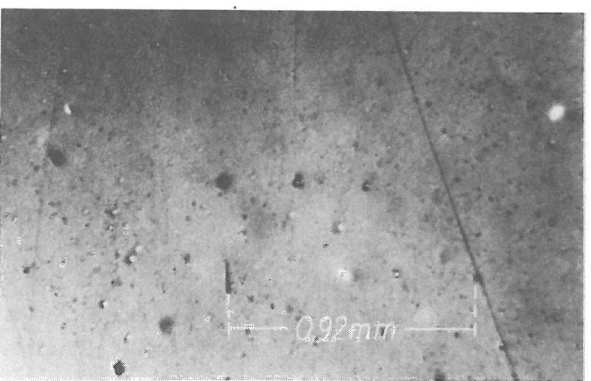
e)



f)



g)



h)

Bild 47

Verschiedene Phasen der Quellung in Aceton von EP-Harzfilm Y ($400\ \mu\text{m}$), a) ungequollen, b) 2 h gequollen, c) 3 h gequollen, d) 4 h gequollen, e) 4,25 h gequollen, f) 4,5 h gequollen, g) 5,5 h gequollen, h) 16 h gequollen

sinenschaleneffekt dokumentiert also, daß sich die Quellung zunächst nur eindimensional als unterschiedliche Dickenänderung des Films auswirkt, die sich in den mikroskopischen Aufnahmen als Faltenbildung in der bindemittelreichen Oberflächenschicht darstellt. Erst nach Ablauf dieser Quellphase findet innerhalb etwa einer Stunde eine ziemlich spontane Längenänderung auf den Endwert von etwa 8,5 % statt, während der sich der Film glättet und entspannt (Bild 47f-h).

Auch wenn die äußerste Oberflächenschicht so stark erweicht ist, daß dort die Spannungen entlastet werden, so ist doch in tieferen Schichten ein Übergangsbereich vorhanden, in dem die Erweichung noch nicht soweit fortgeschritten ist, also die Spannungen erhalten bleiben. Durch die Druckspannungen in der Oberflächen- bzw. Zwischenschicht steht der Filmkern unter einer Zugspannung, die mit zunehmender Quellung anwächst, bis die Zerreißspannung erreicht wird und der Kern reißt. Die Zug- und Druckspannungen werden dann momentan entlastet, der gesamte Film dehnt sich spontan in der Länge aus, und unter momentaner Konstanthaltung des Volumens (vgl. Bild 48) muß die Dickenquellung zurückgehen, was nachgewiesen wird durch den Sprung in der Dickenänderungskurve.

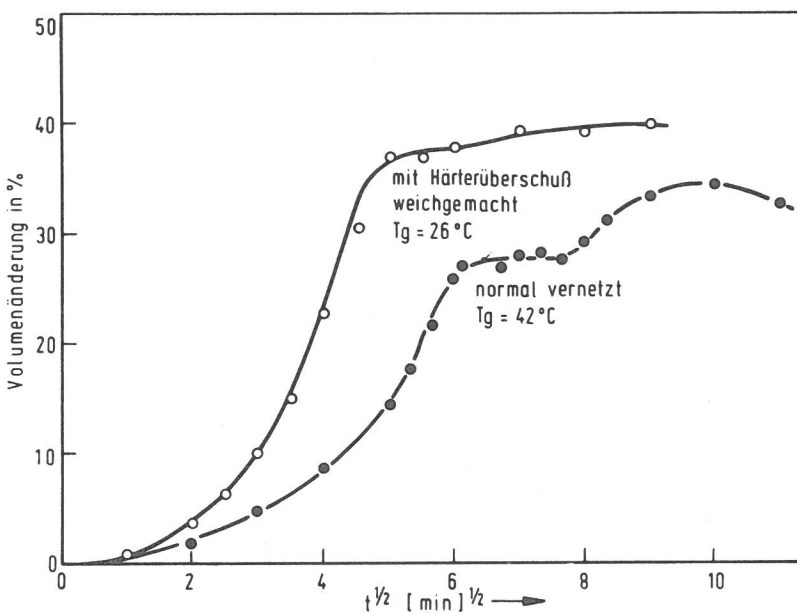


Bild 48
Volumenänderung bei EP-Harz 8 (500 μm) in Abhängigkeit von der Vernetzung

Im Gegensatz dazu kann der insgesamt weichere Kern weichgemachter oder untervernetzter Epoxidharzfilme praktisch kaum Spannungen aufnehmen; Spannungen aus gequollenen Oberflächenschichten haben sofort auch eine meßbare Dehnung des weicheren Filmkerns zur Folge, daher werden Längenänderungen bei diesen Filmen viel unmittelbarer meßbar.

Eine Bestätigung für das Reißen des Kerns normal vernetzter Filme lieferten Quellungsversuche an unpigmentierten EP-Harzfilmen 8: Der Beginn kleiner Dimensionsänderungen, etwa nach Ablauf der Halbwertszeit bis zum Erreichen der halben Sättigungsquellung (etwa 45 min), war verbunden mit dem Auftreten von zunächst mehr oder weniger isolierten Rissen im inneren Kern des transparenten Films etwa 150 - 200 μm unter der Filmoberfläche (Bild 49 a), die sich schnell zu einem feinen Rißnetzwerk in zwei Ebenen verdichteten (Bild 49 b). Erst die Erweiterung und Vergrößerung dieses Rißsystems war dann verbunden mit einer Längenänderung bis zu etwa 15 %.

Solche "Quellungsrisse" im Kern wurden schon von Hermans (50) bei der Quellung von Zellulosefasern in Wasser und von Wapler (51) bei der Quellung von Plexiglas in Methacrylsäuremethylester berichtet, weiterhin bei (52) bis (54).

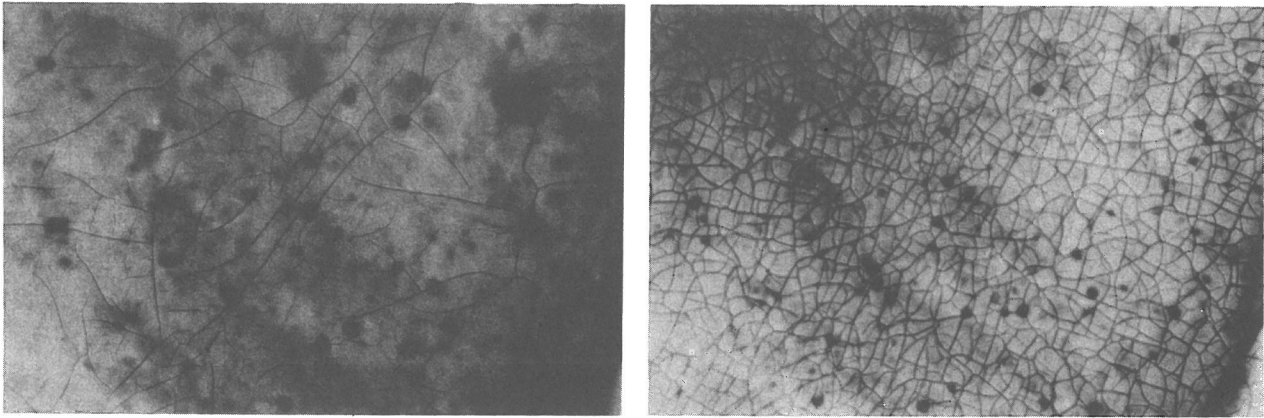


Bild 49 a-b):

Quellungsrisse bei der Acetonquellung eines unpigmentierten EP-Harzes 8; rechts 1 h gequollen, links 1,3 h gequollen

Als Gesamteffekt aus Druck- und Zugspannungen ergibt sich in frühen Quellungsstadien gleichzeitig, daß die Oberflächenschichten etwas komprimiert sind, also eine dichtere Struktur haben als vor der Quellung ohne Einwirkung von Druckspannungen.

Wenn man die EP-Harze als Beschichtungen auf einem starren Untergrund fixiert und somit eine Längenänderung ohne Zerstörung der Haftung unmöglich macht, konnte gezeigt werden (S. 30 ff), daß durch diese Fixierung des Polymeren und somit durch die Komprimierung der Oberfläche bei der Quellung die Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu den an freien Filmen gemessenen Werten um bis zu einer Zehnerpotenz reduziert werden können.

Durch die Komprimierung der Oberflächenschichten sind also sowohl die Sättigungskonzentration c_s als auch die Diffusionskoeffizienten kleiner als in einer spannungsfrei quellenden Probe. Mit der Entlastung der Spannungen ist also eine Zunahme des Diffusionskoeffizienten zu erwarten. Außerdem ist nach dem Aufbrechen molekularer Bindungen im Netzwerk und dem Auftreten von sichtbaren oder unsichtbaren Rissen im Filken eine verstärkte Diffusion auch infolge der Kapillarwirkung der Risse bzw. Kerbstellen zu erwarten.

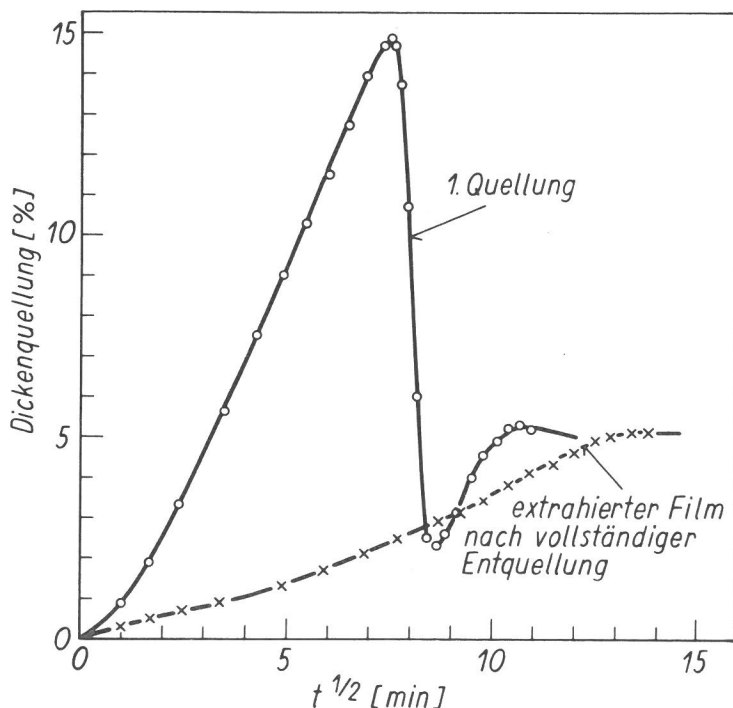


Bild 50

Dickenquellung in Aceton nach verschiedener Vorbehandlung von EP-Harz 8 (500 μm)

Wenn der Film einmal durchgequollen war und dabei Quellungsrisse aufgetreten sind, so müßte sich bei einer Wiederholung der Quellung nach vollständiger Entquellung der Film vollkommen anders verhalten, da die Auswirkung der Quellungsrisse bei vernetzten Polymeren irreversibel ist.

Tatsächlich fehlt bei der Dickenänderungskurve (Bild 50) eines vorgequollenen, vollständig extrahierten und dann völlig entquollenen EP-Harzfilms der sofortige starke Anstieg aus der eindimensionalen Dickenquellung, der Verlauf der Kurve ist ziemlich stetig, nahezu "normal" bis zum Erreichen der Sättigungsquellung, deren Wert mit dem bei der ersten Quellung etwa übereinstimmt. Der flachere Anstieg dieser Wiederholungskurve zeigt in diesem Fall also ganz klar, daß sich wegen der irreversiblen Strukturänderungen im Kern keine Spannungen mehr aufbauen und sich die Quellung dementsprechend sofort in allen drei Dimensionen auswirkt.

4.5. Quellung in Zweikomponenten-Quellmedien mit abgestufter Quellaktivität

Ziel der vorliegenden Untersuchungen war die Erprobung neuer Versuchsmethoden und beschleunigender Verfahren zur Beurteilung der Vernetzung und Beständigkeit von Beschichtungen. Die Frage beschleunigender Prüfverfahren ist von genereller Bedeutung, weil Prüfergebnisse in einer vernünftigen Zeit erhalten werden müssen, damit sie für die Praxis noch verwertbar sind.

Eine Temperaturerhöhung zur Reaktionsbeschleunigung kann in den Fällen zu irreführenden Aussagen führen, in denen die Beschichtung zu Beginn der Beständigkeitsprüfung noch nicht ausgehärtet ist. Nachhärtungsreaktionen werden dann auch durch die höhere Temperatur beschleunigt. Dagegen erschien eine von Götze (55) beschriebene Mehrpunktmethode recht aussichtsreich zur Erzielung schnellerer Aussagen über den Einfluß verschiedener Faktoren auf das Beständigkeitsverhalten. Die Beschleunigung wird nach dieser Methode durch Quellungsversuche mit binären Lösungsmittelpaaren erreicht, bei denen die eine Komponente sehr wenig oder gar nicht, die zweite Komponente stark aggressiv ist. Als Kriterium für die Quellwirkung dient die Pendeldämpfung, DIN 53 157.

Als Medien abgestufter Quellaktivität wurden zunächst Mischungen aus einem aromatischen Kohlenwasserstoff (1-Methylnaphthalin) und einem n-Paraffingemisch definierter Zusammensetzung ausgewählt. Als Versuchsmaterial dienten zwei verschiedene pigmentierte Polyurethanbeschichtungen (Schichtdicke etwa 500 µm), die nach Angabe der Herstellerfirma eine unterschiedliche Aromatenbeständigkeit aufweisen sollten. Dementsprechend zeigen die Gewichtsänderungskurven (Bild 51, rechts) für das weniger aromatenbeständige Polyurethanharz II eine wesentlich steilere Gewichtszunahme als für das aromatenbeständige Polyurethanharz I. Auch die Härteänderungskurven nach 24 std. Quellung bei Raumtemperatur (Bild 51, links) zeigen zunächst bei der weniger aromatenbeständigen Beschichtung II eine viel stärkere Erweichung als bei der aromatenbeständigen Beschichtung I.

Die Kurve durchläuft jedoch ein stark ausgeprägtes Minimum, das auch bei einem unpigmentierten Polyurethanharzfilm der gleichen Bindemittelzusammensetzung noch festzustellen ist, um dann eine mit zunehmender Quellaktivität des Mediums zunehmende Härte zu zeigen. Bei einem Mischungsverhältnis von 60:40 ist die Erweichung der weniger aromatenbeständigen Beschichtung II schon geringer als bei der aromatenbeständigen Beschichtung I, und eine wahre Aussage wird erst möglich durch den Vergleich mit den Gewichtsänderungskurven.

Bei verschiedenen Epoxidharzbeschichtungen, bei denen unterschiedliches Be-

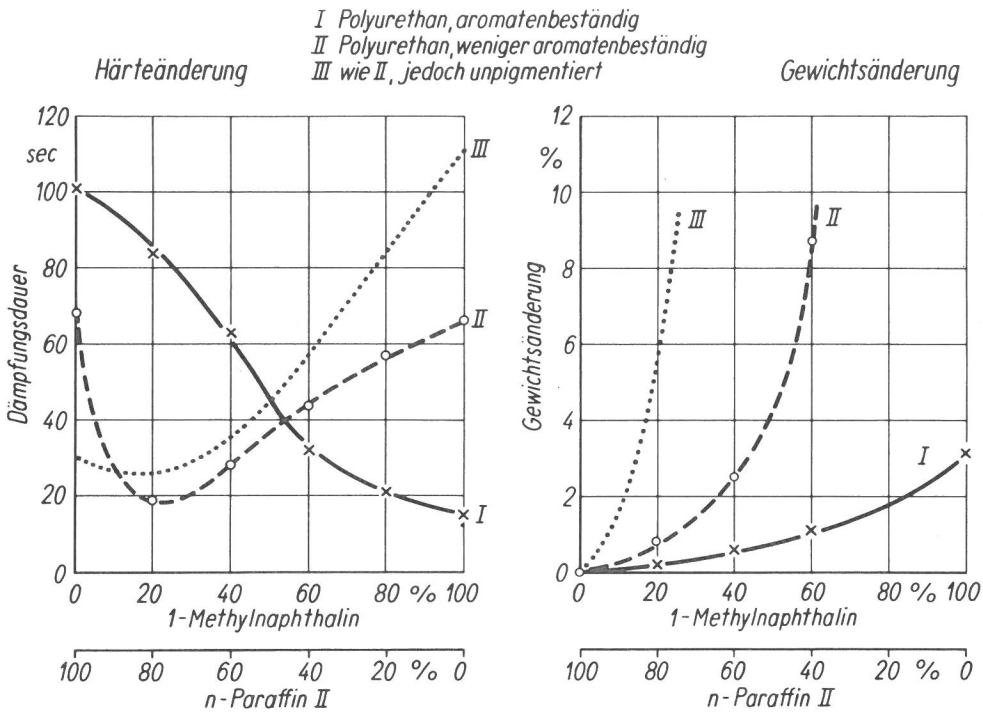


Bild 51
 Quellverhalten verschiedener Polyurethanharzbeschichtungen in Quellmedien abgestufter Aktivität

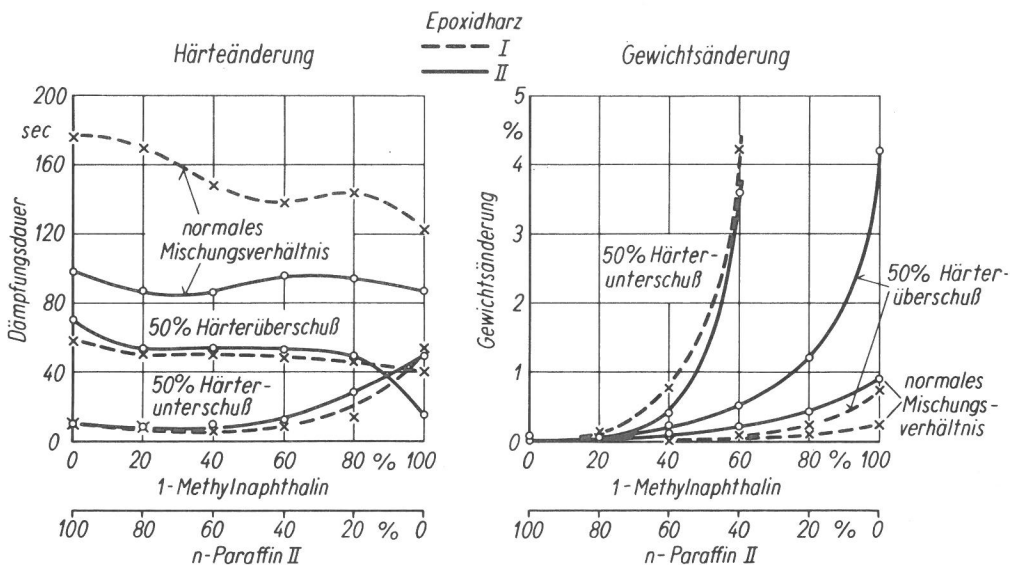


Bild 52
 Quellverhalten von Epoxidharzbeschichtungen in Quellmedien abgestufter Aktivität

ständigkeitsverhalten durch unterschiedliche Harz-Härter-Mischungsverhältnisse simuliert werden sollten, zeigten die Härteänderungskurven (Bild 52) in der Regel nicht das erwartete Verhalten, d. h. einen starken Abfall der Härte bei einer bestimmten Quellaktivität des Mediums. Hierfür ist allerdings bei den untervernetzten Beschichtungen auch die sehr niedrige Ausgangshärte verantwortlich; diese Beschichtungen zeigen aber wieder bei der Einwirkung der aggressiveren Medien eine starke Härtezunahme. Nach mehrwöchiger Entquellung bei 40 °C war aus diesen Beschichtungen relativ mehr herausgelöst worden als bei der Einwirkung der weniger aggressiven Medien, und es war eine ungewöhnliche Härteerhöhung eingetreten, die nur mit einer chemischen Nachhärtungsreaktion (vgl. Kapitel 4.1) erklärt werden kann (Tabelle 17). Dies ist wohl so zu verstehen, daß die bei einem kleineren Umsetzungsgrad (56) infolge mangelhafter Beweglichkeit der Reaktionsteilnehmer eingefrorene Härtungsreaktion unter der erwei-

Beschichtung	Harz-Härter-Verhältnis	Quellmedien, Verhältnis von 1-Methylnaphthalin zu n-Paraffin	Pendeldämpfung (sec) DIN 53 157			Gewichtsverlust [%]
			unbeansprucht	gequollen	nach der Entquellg. b. 40°C	
8	normal	alle Verhältnisse	176	144 ⁺⁾	151 ⁺⁾	0,14 ⁺⁾
	50 % Härterunterschuß	20:80;40:60;60:40 80:20 100: 0	10	9 ⁺⁾	120 ⁺⁾	0,60 ⁺⁾
				12	72	1,34
				73	98	1,35
	50 % Härterüberschuß	alle Verhältnisse	69	49 ⁺⁾	73 ⁺⁾	0,16
	normal	alle Verhältnisse	106	91 ⁺⁾	118 ⁺⁾	0,66 ⁺⁾
50 % Härterunterschuß	0:100;20:80;40:60 60:40 80:20 100: 0	9	9 ⁺⁾	84 ⁺⁾	0,4 ⁺⁾	
			32	114	0,96	
			49	121	2,32	
50 % Härterüberschuß	0:100;20:80;40:60 60:40;80:20 100: 0	70	56 ⁺⁾	78 ⁺⁾	0,94 ⁺⁾	
			15	50	-	

+) Mittelwert, da keine starke Abhängigkeit vom Quellmedium erkennbar

Tabelle 17

Quellungsuntersuchungen bei Epoxidharzbeschichtungen mit Quellmedien abgestufter Quellaktivität

chenden Quellwirkung des Quellmediums erneut einsetzt, weil dabei die Beweglichkeit der noch nicht umgesetzten reaktiven Gruppen wieder erhöht wird.

Die letzten Aufschlüsse über das tatsächliche Beständigkeitsverhalten geben auch hier wieder die Gewichtsänderungskurven, die eindeutig bei den untervernetzten Beschichtungen am steilsten verlaufen (Bild 52). Die größere Härte des Epoxidharzes I (im normalen Mischungsverhältnis von Harz zu Härter) im Vergleich mit Epoxidharz II steht im Einklang mit der geringeren Gewichtszunahme bei der Einwirkung der Medien.

Da also, im Gegensatz zur Ausgangserwartung, die Pendelhärte kein verlässliches Kriterium für die Beständigkeitsbeurteilung in Abhängigkeit vom Gehalt des Zweikomponenten-Quellmediums an aggressiver Komponente darstellte, wurde bei weiteren Versuchen auf dieses Kriterium verzichtet, und es wurden nur die Gewichtsänderungen gravimetrisch ermittelt.

Da, wie bereits in der Einleitung erwähnt, in der Praxis ein Zweikomponenten-Gemisch aus Methanol und Superkraftstoff von großer Bedeutung werden kann, Methanol in reiner Form jedoch ein sehr aggressives Quellmedium darstellt (vgl. Kapitel 4.2), wurden für die weiteren Versuche mit Zweikomponenten-Quellmedien Methanol-Superkraftstoffe bzw. in einem Fall auch Äthanol-n-Dekangemische ausgewählt. Die Ergebnisse sind in den Bildern 53 und 54 dargestellt.

Es ist folgendes zu erkennen: Die Quellwerte in Abhängigkeit vom Methanolge-

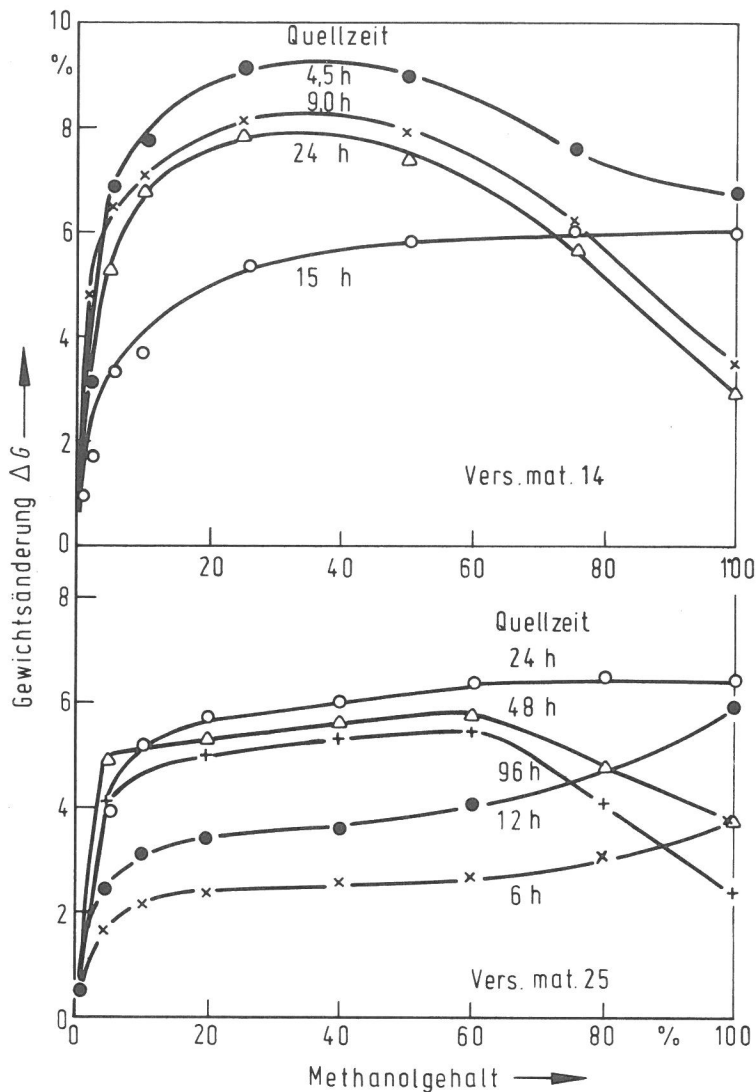


Bild 53
 Gewichtsänderungen in Zweikomponenten-Quell-
 medien aus Methanol und Superkraftstoff in Ab-
 hängigkeit vom Methanolgehalt nach verschie-
 denen Quellzeiten
 oben: unbeständigere Beschichtung
 unten: beständigere Beschichtung

halt nehmen zunächst in einem Bereich von 0 bis 10 % Methanolgehalt steil zu, bleiben dann aber unabhängig vom Methanolgehalt bis zu hohen Methanolgehalten relativ konstant. Bei Methanolgehalten über 80 % nehmen die Quellwerte bei niedrigen Quellzeiten wieder zu. Bei hohen Quellzeiten ist jedoch eine Abnahme der Quellwerte bei hohen Methanolgehalten festzustellen, die mit der Quellzeit und der Methanolempfindlichkeit der Beschichtung wächst. Der Grund hierfür sind die starken Herauslösungserscheinungen bei Einwirkung von reinem Methanol. Die Kurven für den Quellwert in Abhängigkeit von der Methanol-Konzentration zeigen also von bestimmten Quellzeiten ab ein mehr oder minder gut ausgeprägtes Maximum, dessen Lage mit abnehmender Beständigkeit der Beschichtung zu niedrigeren Methanol-Konzentrationen verschoben ist.

Aus den Versuchsergebnissen ist die Schlußfolgerung zu ziehen, daß die Mehrpunktmethode nach Götze durch 24 h Quellung von Beschichtungen in Quellmedien abgestufter Quellaktivität relative Aussagen zur Beständigkeit der Beschichtungen ermöglicht, wenn die Methode in der Weise modifiziert wird, daß als Kriterium nicht die Härte, sondern der gravimetrisch ermittelte Quellwert verwendet wird. Wenn die Kurven nach dieser Quellzeit ein ausgeprägtes Maximum aufweisen (Bild 53 oben und Bild 54 unten), so ist in Zusammenhang mit den Quellwerten über 8 % auf mangelhafte Beständigkeit bei höheren Methanolkonzentrationen zu schließen. Zeigt die Kurve bis zur höchsten Methanol-Konzentration ein Plateau, so könnte Beständigkeit gegeben sein (Bild 53 unten). Weitere Aufschlüsse können durch Aufnahme von Quellwerten in Abhängigkeit von der Quell-

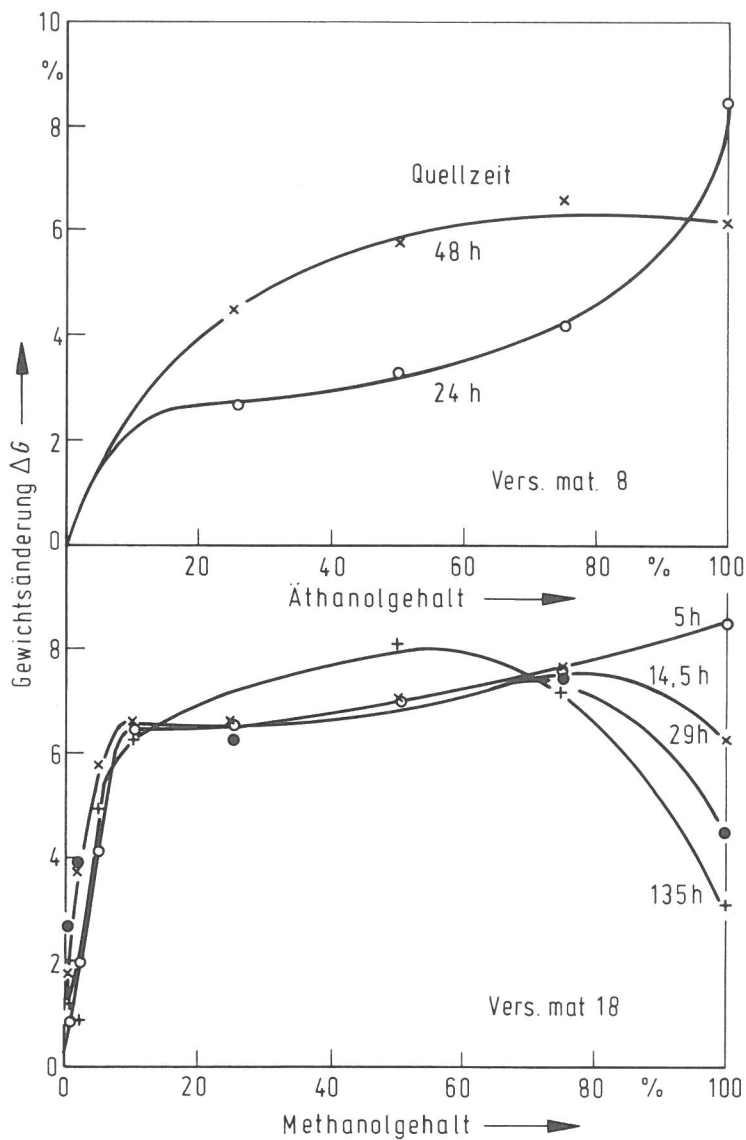


Bild 54
Gewichtsänderungen in Zweikomponenten-Quellmedien aus Methanol und Superkraftstoff in Abhängigkeit vom Methanolgehalt nach verschiedenen Quellzeiten (unten) bzw. in Zweikomponenten-Quellmedien aus Äthanol und Dekan (oben)

aktivität des Quellmediums bei anderen Quellzeiten erhalten werden. Während derartige Versuche also durchaus geeignet sind für einen relativen Vergleich verschiedener Beschichtungsstoffe, können absolute Aussagen über die tatsächliche Beständigkeit jedoch nur im längerfristigen Versuch gemacht werden.

Bei Substitution von Methanol durch Äthanol werden die Quellzeiten verlängert und die Herauslösungserscheinungen verringert (vgl. Bild 24 und Tabelle 9 in Kapitel 4.1). Unter diesen Umständen sind Quellzeiten von 24 h nach Götze zu kurz, da nach dieser Zeit das Quellmaximum noch nicht erreicht ist. Die einzusetzenden Quellzeiten sind daher von Fall zu Fall auf die Quellaktivität der aggressiveren Quellkomponente abzustimmen (Bild 54 oben).

4.6. Zusammenhang zwischen Quellung und Vernetzung

Zur Untersuchung der Abhängigkeit von der Vernetzung wurden Quellungsversuche mit Aceton und Methylpropylketon an 350 und 500 μm dicken EP-Harzfilmen durchgeführt, die mit normalem Harz-Härter-Verhältnis sowie mit einem 50%igen Härterüberschuß bzw. -defizit hergestellt wurden. Die Härtingszeit betrug etwa 30 Tage bei Normalklima 23/50 DIN 50 014. Im Bild 55-57 sind einige Ergebnisse graphisch als unkorrigierte Quellungskurven der EP-Harzfilme 8 und 10 dargestellt.

Korrigierte Quellungskurven in Aceton enthält Bild 58 als Beispiel für den mit Härterdefizit hergestellten EP-Harzfilm 10: Bei dem dünneren Film wird er-

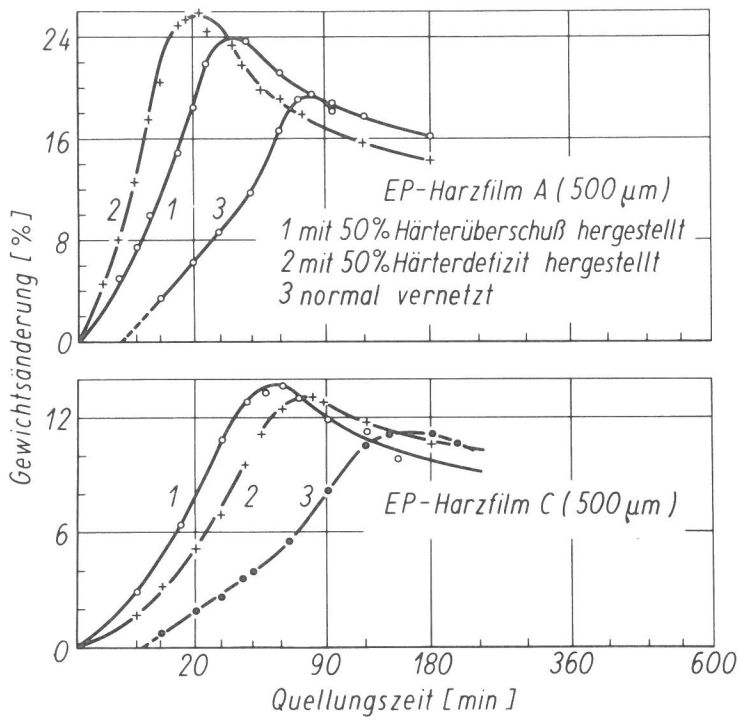


Bild 55
 Quellverhalten in Aceton in Abhängigkeit von der Vernetzung

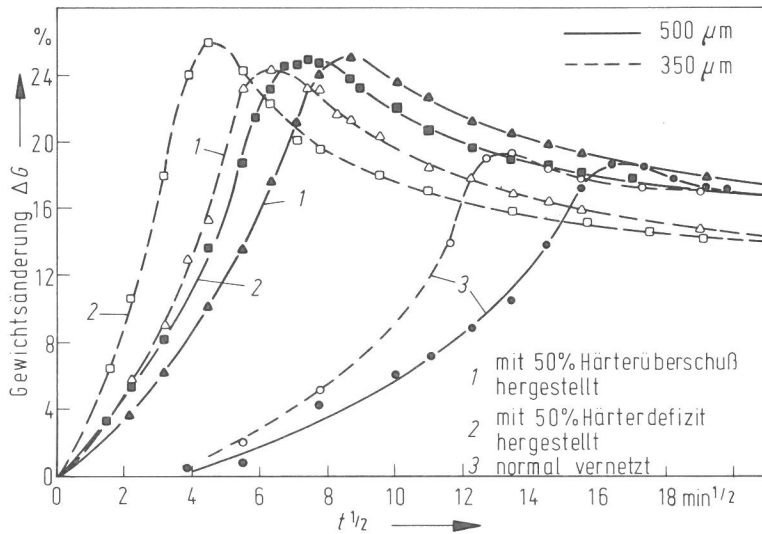


Bild 56
 Quellverhalten der EP-Harzfilme aus Versuchsmaterial 8 in Methylpropylketon in Abhängigkeit von der Vernetzung

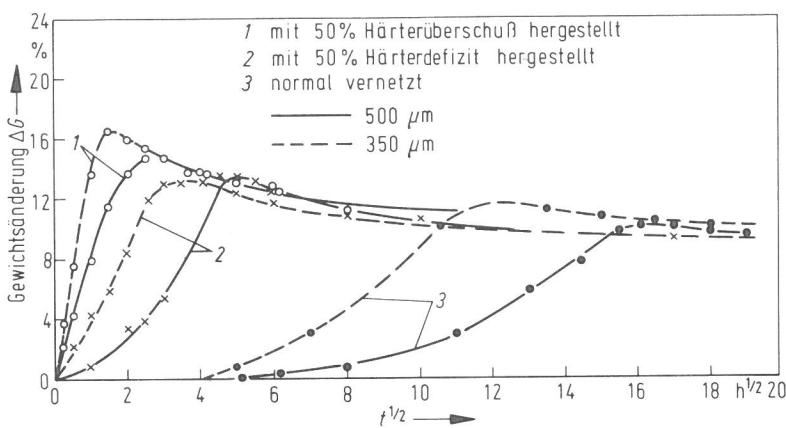


Bild 57
 Quellverhalten der EP-Harzfilme aus Versuchsmaterial 10 in Methylpropylketon in Abhängigkeit von der Vernetzung

wartungsgemäß das Quellmaximum früher erreicht, und es liegt niedriger als dasjenige des dickeren Films, weil die Herausdiffusion der löslichen Anteile in der dünneren Schicht begünstigt ist. Die korrigierten Sättigungskonzentrationen sind aber unabhängig von der Filmdicke.

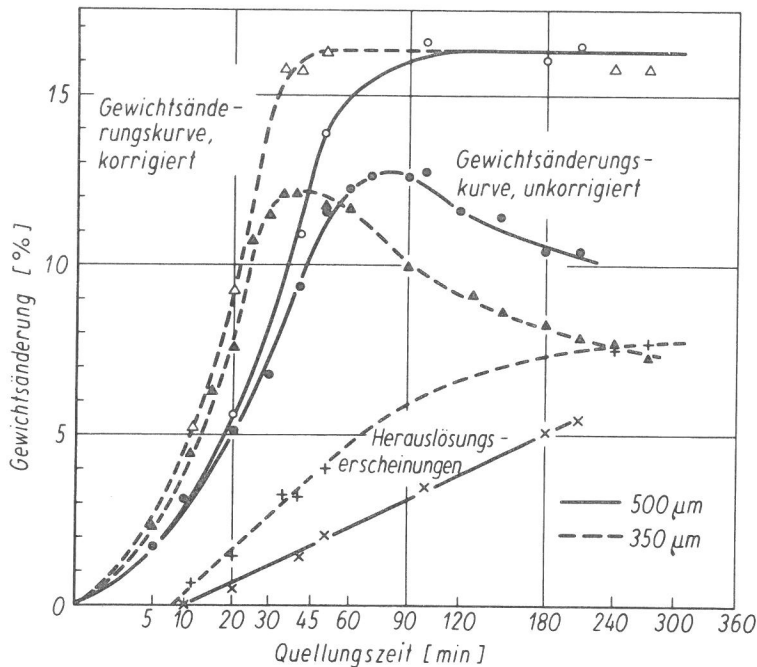


Bild 58
 Quellung der EP-Harzfilme 10 (500 μm) mit Härterdefizit in Aceton. Quellungskurven korrigiert und unkorrigiert

Die Quellungskurven der Filme mit Härterüberschuß und -defizit zeigen ebenfalls noch ein etwas "anomalies" Quellverhalten (vgl. Punkt 4.4), das sich aber von demjenigen der normal vernetzten Filme durch das Fehlen der Anfangsphase t_r unterscheidet.

Die Quellung wird also bei den weniger vernetzten Strukturen sofort meßbar, während dagegen bei den normal vernetzten Harzen in vergleichsweise weniger "aufgelockert" Struktur die Diffusionsvorgänge zunächst so stark verzögert sind, daß gravimetrisch keine Gewichtsänderungen in einer Anfangsphase festgestellt werden können. Zur Deutung von t_r seien noch folgende Feststellungen herangezogen:

- EP-Harze werden durch Kohlenwasserstoffe kaum meßbar gequollen (vgl. Kapitel 4.1); d. h. der Diffusionskoeffizient ist sehr klein, bzw. die Anfangsphase t_r ist unendlich lang.
- Im Gegensatz dazu sind aber die maximalen Diffusionskoeffizienten der Ketone (Tabelle 18, im Wendepunkt der Quellungskurven ermittelt) in den gleichen EP-Harzen um etwa 3 Zehnerpotenzen höher als die der Kohlenwasserstoffe im PUR-Harz (Tabelle 8).
- Bei orientierenden Versuchen zur Entquellung von Ketonen aus EP-Harzen (57) wurden demgegenüber wieder um etwa 2 Zehnerpotenzen niedrigere D-Werte im Vergleich zu den D_{max} -Werten aus der Quellung gefunden.

Diese großen Diskrepanzen bei den Diffusionskoeffizienten zeigen, daß der Diffusion unterschiedliche Mechanismen zugrunde liegen. Die Diffusion der Kohlenwasserstoffe sowohl in PUR- als auch in EP-Harzen wird bestimmt durch Ficksche Diffusion; die Lösungsmittelmoleküle diffundieren durch das Polymer über "freie Räume" durch Platzwechsel- und Lösungsvorgänge, ohne daß das Polymernetzwerk verändert wird. Auf die gleiche Weise werden sich auch in der Anfangsphase Diffusionsvorgänge der Ketone in EP-Harzen abspielen, die jedoch nicht meßbar sind, weil die Gewichtsänderungen z. T. auch durch die Herauslösungserscheinungen kompensiert werden. Später aber werden die im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffmolekülen viel aggressiveren Ketonmoleküle, z. B. auch über Kettenbrüche (vgl. Punkt 4.4), eine "Auflockerung" des Gefüges herbeiführen, die sich auf der Polymeroberfläche im Auftreten einer Vielzahl feinsten

Vakuolen (Bild 47) bemerkbar macht. Diese Auflockerung wird um so leichter sein, je niedriger vernetzt der Polymerverband ist, bzw. dort a priori vorhanden sein. Daher wird die Quellung bei den niedriger vernetzten EP-Harzen sofort meßbar, bei den optimal vernetzten aber nicht. Da größere, sperrigere Moleküle weniger leicht über Fehlstellen eindiffundieren können und unbeweglicher sind, wird bei dieser sterischen Betrachtungsweise auch verständlich, daß die für eine Auflockerung des Gefüges erforderlichen Diffusionsvorgänge während der t_r -Periode bis zum Beginn einer meßbaren Quellung bei normal vernetzten Polymeren um so länger dauern, je größer das Molvolumen des Quellmediums ist.

Die danach ablaufenden, ganz wesentlich beschleunigten Diffusionsvorgänge beruhen dann zu einem erheblichen Anteil auf Fehlstellen- und Kapillardiffusion, worauf ja auch die Reißerscheinungen (Bild 48) hindeuten. Es findet dann also eine Wanderung des flüssigen Mediums direkt statt und nicht nur, wie in der Anfangsphase, eine molekulare Wanderung.

EP-Harz-film	Harz-Härter Äquivalent ¹⁾	Quellmedium	c_s [%]	D_{max} [$mm^2 \cdot min^{-1}$]	$t_{1/2c_s}$ [min]	Anfangsphase t_r [min]
8	1:1	Aceton	19,4	$3,7 \cdot 10^{-3}$	36	3
	1:0,5		25,6	$6,3 \cdot 10^{-3}$	4,8	0
	1:1,5		24,0	$3,2 \cdot 10^{-3}$	10,8	0
	1:1	Methylpropylketon	18,8	$2,5 \cdot 10^{-3}$	164	20
	1:0,5		24,8	$2,6 \cdot 10^{-3}$	18	0
	1:1,5		25,1	$1,8 \cdot 10^{-3}$	27	0
12	1:1	Aceton	11,4	$1,6 \cdot 10^{-3}$	20	3
	1:0,5		13,6	$3,6 \cdot 10^{-3}$	7,8	0
	1:1,5		17,0	$2,4 \cdot 10^{-3}$	7,8	0
	1:1	Methylpropylketon	12,5	$0,4 \cdot 10^{-3}$	89	17
	1:0,5		15,1	$2,1 \cdot 10^{-3}$	17,2	0
	1:1,5		20,9	$2,4 \cdot 10^{-3}$	15,6	0
10	1:1	Aceton	11,1	$1,8 \cdot 10^{-3}$	67	6
	1:0,5		13,0	$2,2 \cdot 10^{-3}$	27	0
	1:1,5		13,7	$2,2 \cdot 10^{-3}$	17,6	0
	1:1	Methylpropylketon	11,3	$1,7 \cdot 10^{-3}$	524	260
	1:0,5		13,1	$1,2 \cdot 10^{-3}$	86	0
	1:1,5		14,8	$0,8 \cdot 10^{-3}$	58	0

1) Es bedeuten: 1:1= normal vernetzt (üblicherweise bis zu 10 % Härterüberschuß); 1:0,5=mit 50 % Härterdefizit vernetzt; 1:1,5=mit 50 % Härterüberschuß vernetzt

Tabelle 18

Diffusionskoeffizienten D_{max} , Halbwertszeiten $t_{1/2c_s}$ und Anfangsphase t_r bei drei EP-Harzfilmen (Dicke 500 μm) in Abhängigkeit von der Vernetzung

Für vergleichende Betrachtungen zum Einfluß der Vernetzung eignen sich die Zeiten $t_{1/2c_s}$ bis zum Erreichen der halben Sättigungskonzentration (Tabelle 18) besser als die Diffusionskoeffizienten D_{max} .

Eine Auswertung der Meßergebnisse ergibt folgendes:

- a) Die niedrigere Vernetzung bei den mit Härterüberschuß bzw. -defizit hergestellten EP-Harzfilmen äußert sich in höheren Sättigungskonzentrationen.
- b) Durch die Werte für $t_{1/2c_s}$ wird eine Differenzierung des Quellverhaltens unterschiedlich vernetzter Filme in der Weise erzielt, daß niedrigere Werte für $t_{1/2c_s}$ in einer Reihe definierter Harz-Härter-Kombinationen niedrigere Vernetzungen bedeuten.
- c) Die $t_{1/2c_s}$ -Werte für die Quellung mit Methylpropylketon sind erwartungsgemäß im Vergleich mit denen für die Aceton-Quellung höher; der Faktor beträgt bei den normal vernetzten Filmen 4,5 (8 und 12) bzw. 7,8 (10). Bei den mit Härterüberschuß bzw. -defizit hergestellten Filmen äußert sich die Untervernetzung nun auch darin, daß der Vergrößerungsfaktor bei der Einwirkung von Methylpropylketon auf 2 bzw. 3,75, größenordnungsmäßig, also auf die Hälfte, reduziert wird. Das bedeutet, daß sich die Untervernetzung auch in einer Erhöhung der Empfindlichkeit gegenüber den höhermolekularen Quellmitteln äußert.
- d) Ein Vergleich der Reihenfolge der Vernetzung zeigt, daß bei dem EP-Harz 8 der mit Härterüberschuß hergestellte Film offenbar höher vernetzt ist als der mit Härterdefizit hergestellte Film. Umgekehrt ist es bei den entsprechenden EP-Harzfilmen 10.

Die zuletzt genannte Beobachtung ist im Zusammenhang mit der unter Punkt 3.2 ausführlich untersuchten und diskutierten Beobachtung zum Nachhärungsverhalten von Formulierungen mit Härterdefizit zu sehen (vgl. auch Bild 5). Der mit Härterüberschuß hergestellte Film aus EP-Harz 8 ist danach nach 30tägiger Härtung härter als der mit Härterdefizit hergestellte Film aus dem gleichen Versuchsmaterial, weil die Nachhärungsreaktion noch kaum eingesetzt hat. Dagegen hat bei den mit Härterdefizit hergestellten Filmen aus Versuchsmaterial 10 nach 30tägiger Härtung die Härte dieser Filme diejenige der mit Härterüberschuß hergestellten Filme bereits wegen der wesentlich früher eingesetzten Nachhärungsreaktion übertroffen. Die Ergebnisse der Quellungsversuche geben somit einen weiteren Beweis dafür, daß es sich bei der Nachhärungsreaktion um eine chemische Vernetzungsreaktion handeln muß.

Der Zusammenhang zwischen der mechanischen Härte und der Quellbeständigkeit, ausgedrückt als Halbwertzeit bis zum Erreichen der halben Sättigungsquellung geht eindeutig auch aus dem Bild 59 hervor, durch die also auch der Zusammenhang zwischen Quellung und Vernetzung demonstriert wird: Die Quellbarkeit sinkt erwartungsgemäß mit der Höhe der Vernetzung.

5. Untersuchung der Schutzwirkung ausgehärteter Beschichtungen in Abhängigkeit von der Schichtdicke, von der Schichtenzahl und Untergrundvorbehandlung

Die TRbF 402 (4) schreibt für Innenbeschichtungen von Behältern zur Lagerung brennbarer Flüssigkeiten der Gruppe A, Gefahrklasse III, unter denen sich, wie in der Einleitung ausgeführt, ein korrosiver Sumpf ausbilden kann, eine Mindestschichtdicke von 300 µm vor. Außerdem ist als Untergrundvorbehandlung vor der Beschichtung das Strahlen bindend vorgeschrieben, weil nur auf diese Weise in

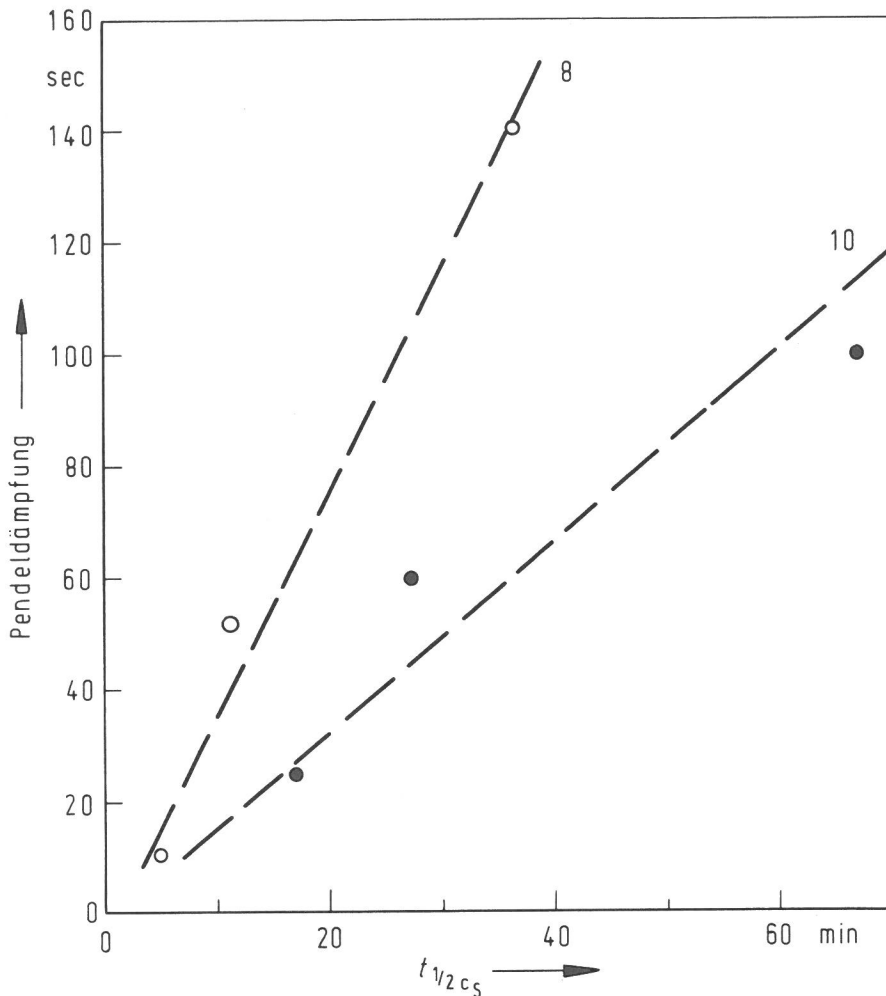


Bild 59

Zusammenhang zwischen der Härte von 2 EP-Harzfilmen (500 μm) nach 30 d Härtung bei 23 °C und der Halbwertszeit $t_{1/2 c_s}$ bis zum Erreichen der halben Sättigungsquellung in Aceton

der Praxis Unreinheiten von der Oberfläche, die die Haftung des Beschichtungsaufbaus negativ beeinflussen könnten, sicher entfernt werden können.

Die Bedeutung und Wichtigkeit dieser Forderungen wird in der Praxis häufig nicht genügend erkannt und dementsprechend auch nicht 100%ig berücksichtigt. Es war daher das Ziel der vorliegenden Untersuchungen zu diesem Punkt, die Auswirkungen der Schichtdicke, der Schichtenanzahl und der Untergrundvorbehandlung vor der Beschichtung auf die Schutzwirkung der Beschichtung zu demonstrieren.

Wenn Korrosionsschutzbeschichtungen ihre Aufgabe, den Untergrund, mit dem sie möglichst festhaftend verbunden sein sollen, vor der Einwirkung aggressiver Stoffe zu schützen, genügen sollen, so müssen sie vor allen Dingen zwei Anforderungen erfüllen: Sie müssen selbst beständig gegenüber der Einwirkung dieser aggressiven Stoffe sein, und sie müssen sie von der Grenzfläche Beschichtung/Untergrund fernhalten, d. h. sie müssen dicht, also möglichst undurchlässig sein. Für die Beurteilung der Funktionsfähigkeit der Beschichtungen ist daher die Beurteilung der Beständigkeit und der Dichtheit von entscheidender Bedeutung. Dies gilt in besonderem Maße dann, wenn mit dem Korrosionsschutz Sicherheitsfragen verknüpft sind, etwa die Gewährleistung der Dichtheit von Behältern zur Lagerung von brennbaren bzw. wassergefährdenden Flüssigkeiten.

Es ist dabei davon auszugehen, daß Beschichtungen aus organischen Polymeren nie absolut undurchlässig sein können, sondern vielmehr eine bestimmte, für verschiedene Medien verschiedene Permeabilität besitzen, die durch die normale Strukturporosität der polymeren Werkstoffe, d. h. durch submikroskopische Poren (58), bedingt ist. Die hierdurch mögliche Einwirkung des aggressiven Mediums auf den zu schützenden Untergrund wird bei Beständigkeitsprüfungen miter-

faßt. Bedeutsamer sind jedoch mikroskopische Poren und Fehlstellen mit einem Durchmesser $>10 \mu\text{m}$, die sogenannte Defektporosität (59), die auf die Verarbeitung zurückzuführen sind. Die Entstehungsmöglichkeiten für derartige Poren und Fehlstellen wurden von van Oeteren (60) diskutiert. Es ist z. B. praktisch unvermeidlich, daß beim Mischen der Komponenten von Reaktionsbeschichtungswerkstoffen Luftbläschen in den meist hochviskosen Beschichtungsstoff eingearbeitet werden. Ferner können die Beschichtungswerkstoffe bereits Luftbläschen enthalten, die infolge der hohen Viskosität des Beschichtungsstoffes auch nach der Verarbeitung nicht mehr entweichen können und auf diese Weise in der ausgehärteten einschichtigen Beschichtung entweder durchgehende Poren oder nicht durchgehende Lufteinschlüsse, also Fehlstellen, verursachen. Die Durchmesser derartiger Poren oder Fehlstellen liegen etwa zwischen $50 \mu\text{m}$ und $250 \mu\text{m}$.

Die Auszählung der Poren auf einer Teilfläche eines freien einschichtigen Epoxidharzfilms, der durch Aufziehen mit einem Aufziehergerät in einer Schichtdicke von etwa $650 \mu\text{m}$ auf "Abziehbildpapier" hergestellt worden war, und die mikroskopische Ausmessung der Porendurchmesser ergaben (61), daß die Häufigkeitsverteilung der Poren etwa einer Gauß'schen Verteilung entsprach, und zwar wurden bei den 47 mikroskopisch ausgezählten und vermessenen Poren und Fehlstellen folgende Durchmesser festgestellt:

- 6 Poren mit Dmr $< 50 \mu\text{m}$
- 7 Poren mit Dmr zwischen $50 \mu\text{m}$ und $100 \mu\text{m}$
- 16 Poren mit Dmr zwischen $100 \mu\text{m}$ und $150 \mu\text{m}$
- 10 Poren mit Dmr zwischen $150 \mu\text{m}$ und $200 \mu\text{m}$
- 6 Poren mit Dmr zwischen $200 \mu\text{m}$ und $250 \mu\text{m}$
- 2 Poren mit Dmr $>250 \mu\text{m}$

Die Wahrscheinlichkeit der Anwesenheit von Poren und Fehlstellen, die die Schutzwirkung beeinträchtigen können, sinkt bei Einschichtaufbauten mit zunehmender Schichtdicke und bei gleicher Schichtdicke der Beschichtung mit der Anzahl der Schichten. Eine Beeinträchtigung der Schutzwirkung macht sich bei Korrosionsversuchen dadurch bemerkbar, daß im Anfangsstadium Blasen in der Beschichtung auftreten, deren Anzahl proportional der Anzahl der größten Poren und Fehlstellen ist. Mit fortschreitender Korrosion werden die primär aufgetretenen Blasen größer, die Beschichtung wird über den Blasen gedehnt und nach einer gewissen Beanspruchung rissig. Im Endstadium wird die Beschichtung abblättern, d. h. "durchrosten". Die Anzahl der Blasen wird mit zunehmender Beanspruchungsdauer größer werden, da mit fortschreitender Beanspruchung auch kleinere Poren und Fehlstellen Ausgangspunkt für Korrosionserscheinungen werden.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurden mit Versuchsmaterial 12 Beschichtungstafeln der Abmessungen $60 \text{ mm} \times 130 \text{ mm}$ hergestellt.

Es wurden folgende Versuchsparameter variiert:

a) Untergrundvorbehandlung:

- Untergrund Stahlblech St 1203 nur entfettet
- Untergrund Stahlblech St 1203 gestrahlt mit Korund, Rauhtiefe ca. $25 \dots 35 \mu\text{m}$

b) Schichtdickenbereiche

- Einschichtsysteme
- 1. Bereich $100 \dots 150 \mu\text{m}$
- 2. Bereich $220 \dots 270 \mu\text{m}$
- 3. Bereich $390 \dots 490 \mu\text{m}$

c) Anzahl der Anstrichschichten

Einschichtsystem im Bereich 220 . . . 270 μm
Zweischichtsystem im Bereich 220 . . . 270 μm
Einschichtsystem im Bereich 390 . . . 490 μm
Zweischichtsystem im Bereich 390 . . . 490 μm

Zur Beurteilung der Fehlstellenhäufigkeit wurde an je zwei Beschichtungstafeln der Schichtdickenbereiche 1 und 2 an einer repräsentativen Teilfläche 3 cm x 3 cm die Anzahl der auf der Beschichtungsoberfläche unter einer 25fach vergrößernden Lupe sichtbaren Fehlstellen ausgezählt.

Ergebnis: Schichtdickenbereich 100 . . . 150 μm : 71 bzw. 75 Fehlstellen
Schichtdickenbereich 220 . . . 290 μm : 23 bzw. 25 Fehlstellen

Als Korrosionsversuche wurden Dauertauchversuche in 0,5%iger NaCl-Lösung durchgeführt, wobei die NaCl-Lösung mit Heizöl EL überschichtet wurde. Vor Beginn der Versuche waren die Beschichtungen völlig ausgehärtet. Die Versuche wurden über eine Dauer von drei Jahren durchgeführt, mit Zwischenbeurteilung nach 0,5, 1 und 1,5 Jahren. Die Ergebnisse der Zwischen- und Endbeurteilungen wurden fotografisch festgehalten.

In den Bildern 60 a-d, 61 a-d, 62 a-f und 63 a-c werden zur besseren Veranschaulichung des Einflusses der verschiedenen Versuchsparameter jeweils 2 bzw. 3 Versuchstafeln nach gleicher Beanspruchungsdauer wiedergegeben, bei denen jeweils ein Parameter verändert wurde, während die anderen konstant gehalten wurden. Aus dem Vergleich der verschiedenen Beschichtungspaare ergibt sich folgendes:

Der Einfluß der Schichtdicke bei einem Einschichtsystem auf die Korrosionsschutzwirkung wird sowohl auf gestrahltem Untergrund (Bild 60 a-d) als auch auf entfettetem Untergrund (Bild 61 a-d) nach verschiedener Dauer der Beanspruchung (0,5; 1; 1,5 und 3 Jahren) demonstriert. Es ergibt sich die Aussage, daß die Blasenhäufigkeit umgekehrt proportional zur Schichtdicke ist. Während die etwa 400 μm dicke Beschichtung auf gestrahltem Untergrund nach 3jähriger Beanspruchung noch fast einwandfrei ist, sind die dünnsten Beschichtungen auf entfettetem Untergrund von Blasen übersät und von Rostdurchbrüchen ausgehend von abgelaufenem Rost rostbraun verfärbt.

Der Einfluß der Untergrundvorbehandlung wird in den Bildern 62 a-c auszugsweise für den Einschichtaufbau des Schichtdickenbereichs 220 . . . 270 μm dargestellt, in den Bildern 62 d-f für den Zweischichtaufbau des gleichen Schichtdickenbereichs, jeweils nach verschiedener Dauer der Beanspruchung (0,5; 1,5 und 3 Jahre). Es zeigt sich auch noch auf den Zweischichtaufbauten, daß die Blasenhäufigkeit auf entfettetem Untergrund wesentlich stärker ist als auf gestrahltem Untergrund, weil wegen schlechterer Haftfestigkeit der Beschichtung auf nur entfettetem Untergrund Korrosionsmedium von Fehlstellen ausgehend die Beschichtung wesentlich leichter unterwandern kann.

Der Einfluß der Anzahl der Schichten wird in den Bildern 63 a-c für den Schichtdickenbereich 220 . . . 270 μm dargestellt (Untergrund gestrahlt). Während der Zweischichtaufbau auch nach 3jähriger Beanspruchung unverändert ist, weist der gleichdicke Einschichtaufbau zahlreiche Blasen und einen feinen Rostschleier auf.

Die Prüfung auf Dichtheit der Beschichtung, d. h. auf Anwesenheit von Poren und Fehlstellen, erfolgt in der Praxis bei der Abnahme von Tankinnenbeschichtungen durch Hochspannungsporenprüfung. Über die Problematik derartiger Prüfungen

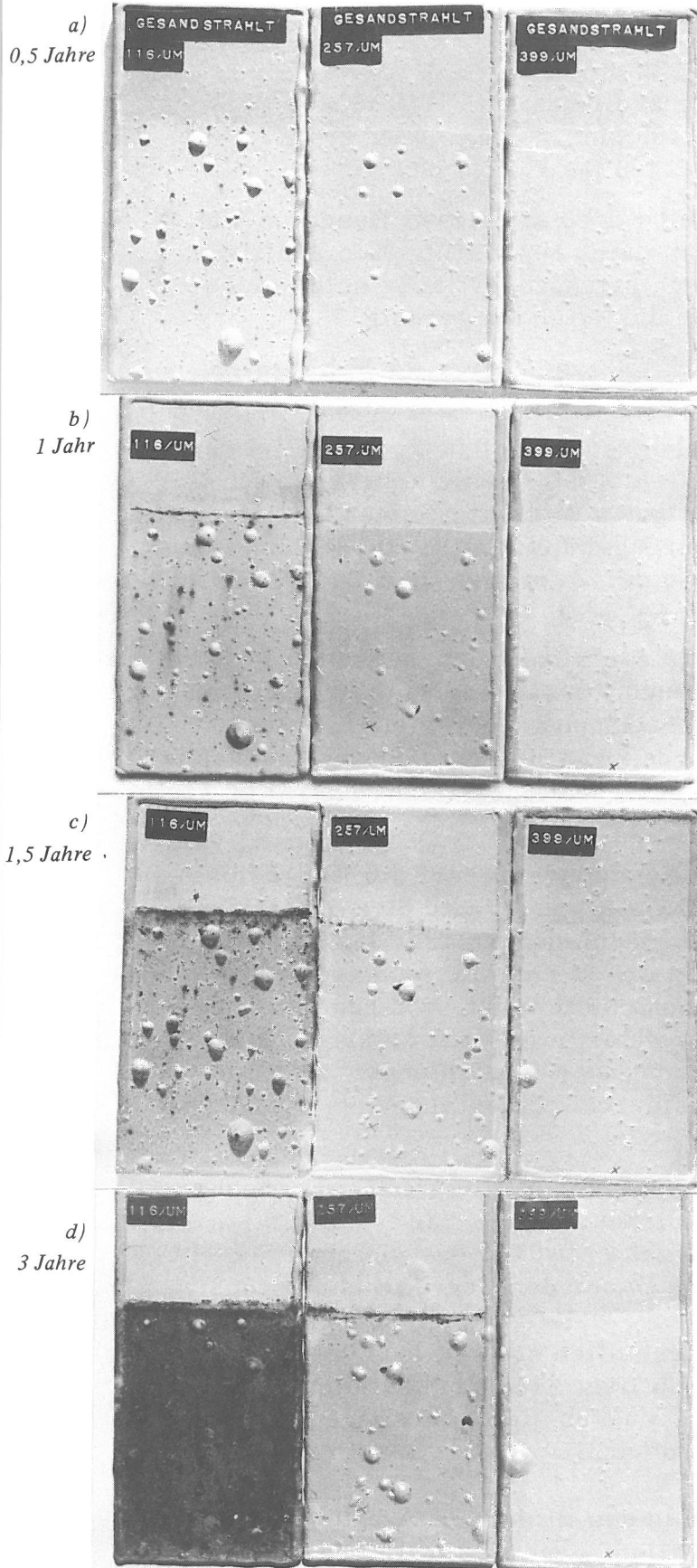


Bild 60
Korrosionsschutzwirkung einer EP-Harz-
beschichtung auf gestrahltem Untergrund
in Abhängigkeit von der Schichtdicke
nach verschieden langer Dauer der Bean-
spruchung

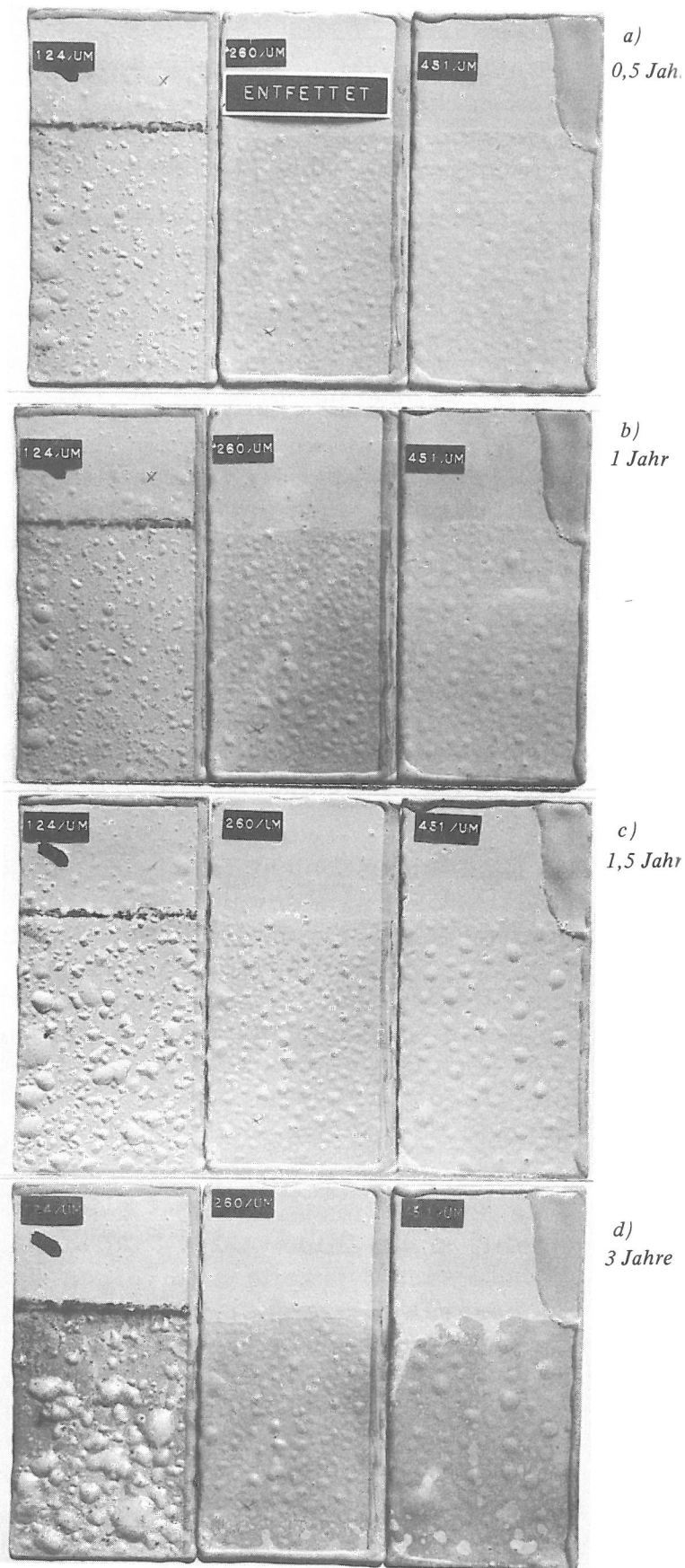
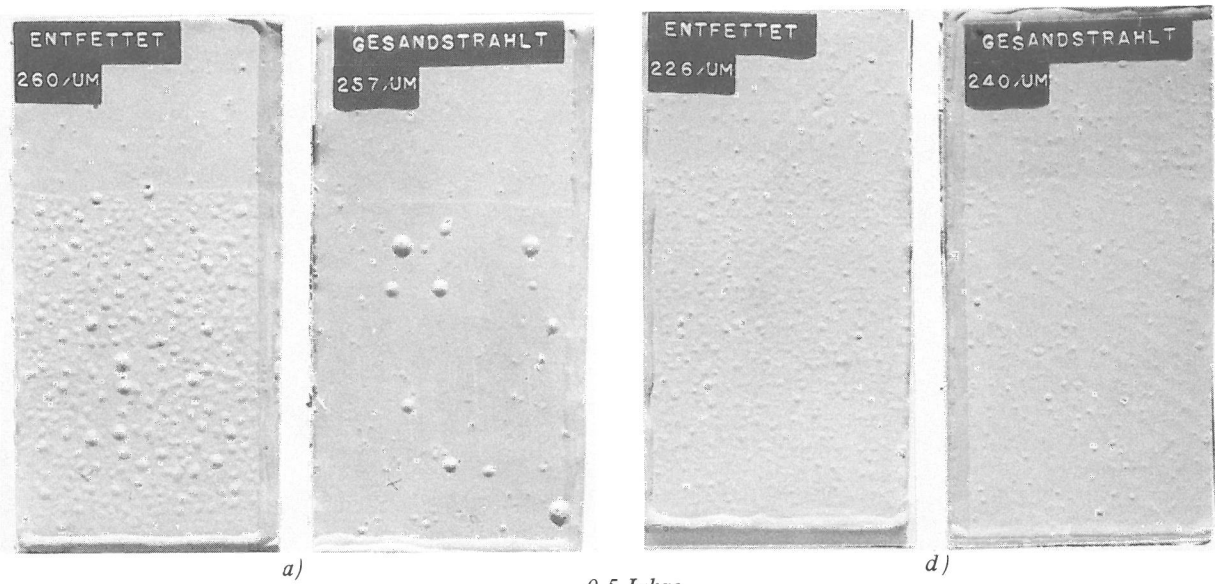
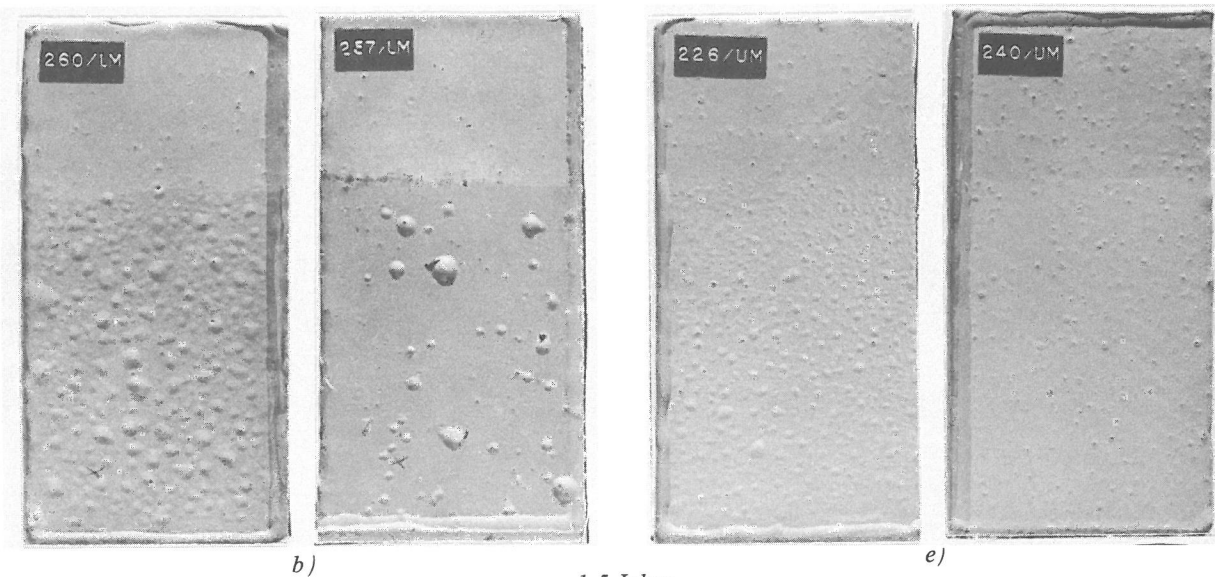


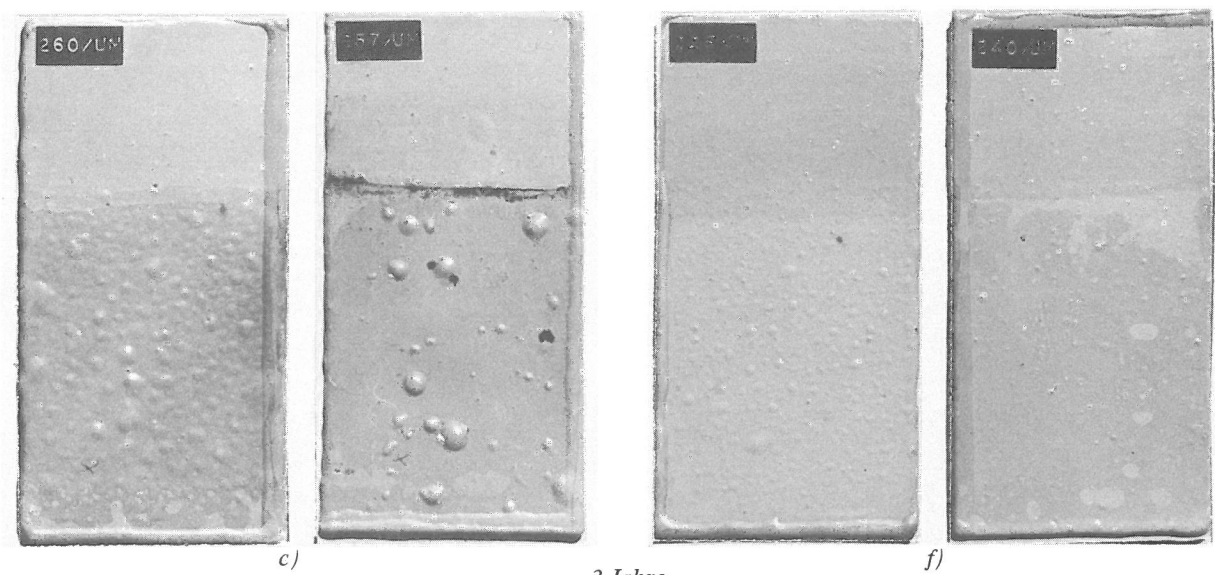
Bild 61
Korrosionsschutzwirkung einer EP-Harz-
beschichtung auf entfettetem Untergrund
in Abhängigkeit von der Schichtdicke
nach verschieden langer Dauer der Bean-
spruchung



0,5 Jahre

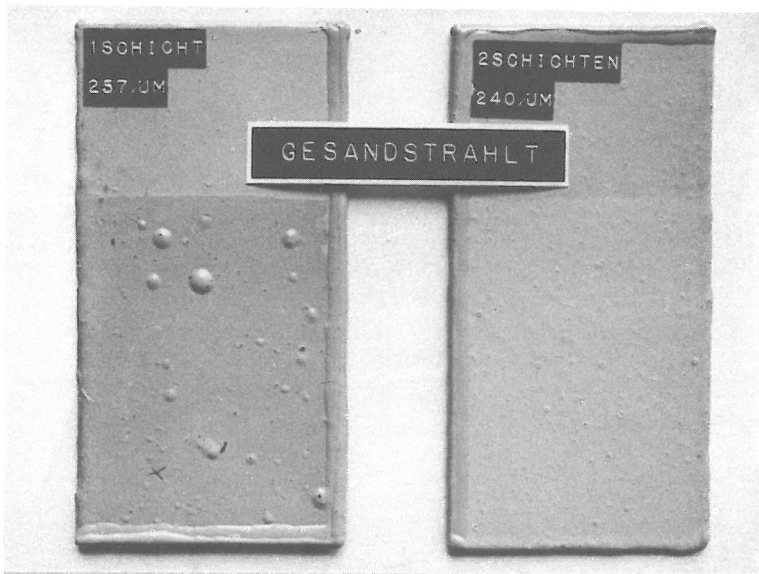


1,5 Jahre

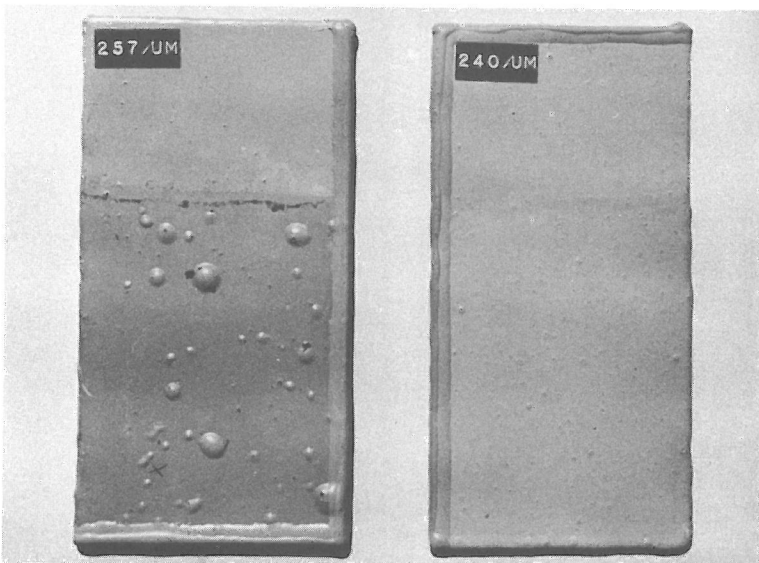


3 Jahre

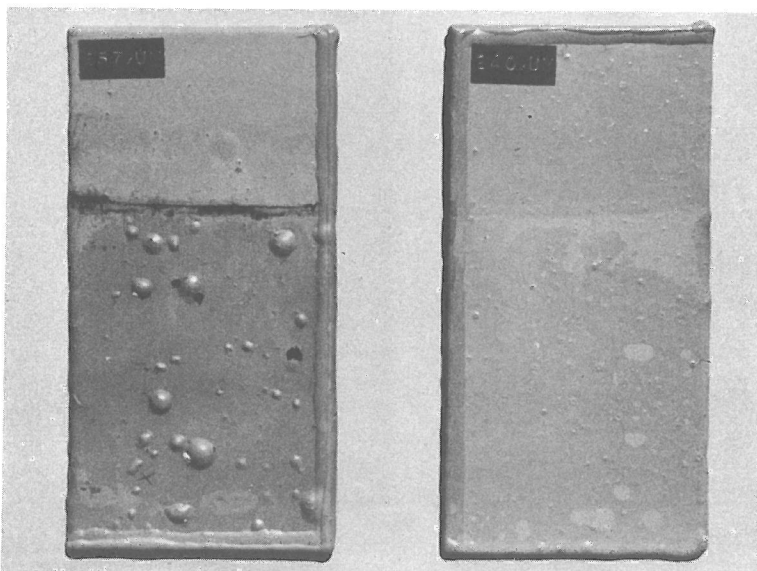
Bild 62
 Korrosionsschutzwirkung in Abhängigkeit von der Untergrundvorbehandlung nach verschieden langer Dauer der Beanspruchung von EP-Harzbeschichtungen im Schichtdickenbereich zwischen 220 ... 270 μm . a-c: Einschichtaufbau, d-f: Zweischichtaufbau



a) 1 Jahr

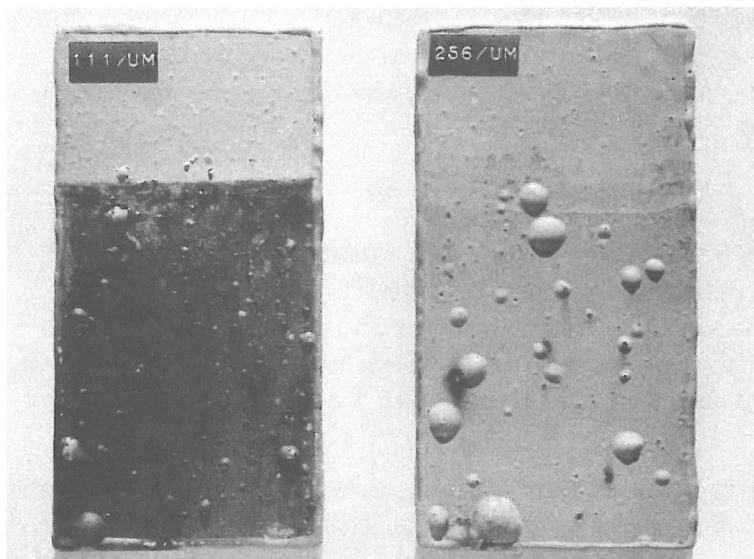


b) 2 Jahre

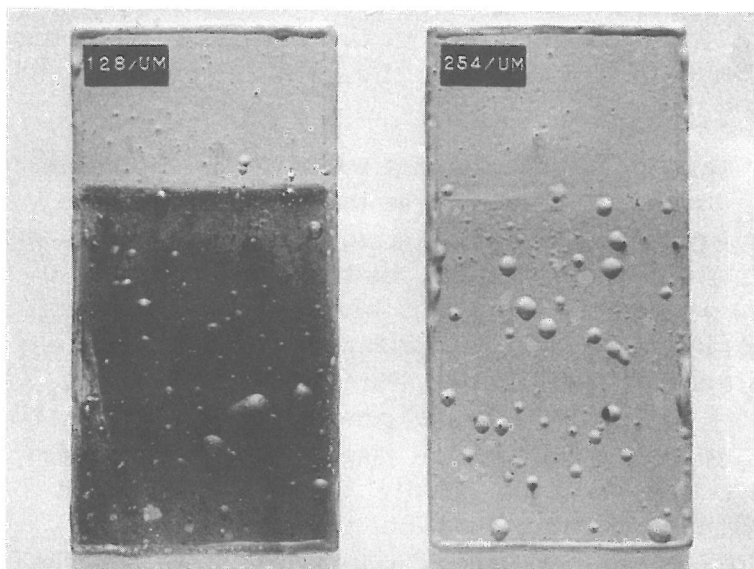


c) 3 Jahre

*Bild 63
Korrosionsschutzwirkung einer EP-Harz-
beschichtung auf gestrahltem Untergrund
im Schichtdickenbereich von 220...270 μm
in Abhängigkeit von der Schichtenzahl
nach verschieden langer Dauer der Bean-
spruchung*



a) ohne Porenprüfung



b) mit Hochspannungsporenprüfung

Bild 64
Einfluß der Hochspannungsporenprüfung
auf das Verhalten verschieden dicker EP-
Harzbeschichtungen bei der Korrosions-
prüfung

wurde bereits früher berichtet (61). Es steht fest, daß bei derartigen Prüfungen in Abhängigkeit von der angewandten Prüfspannung eine mehr oder weniger große Anzahl von Fehlstellen in der Beschichtung bei der Prüfung zu durchgehenden Poren durchgebrannt wird, und es wird behauptet, daß durch die Porenprüfung bei zu hoher Prüfspannung eine anfangs einwandfreie Beschichtung erst defekt gemacht wird. Die Korrosionsversuche, über die oben berichtet wurde, haben gezeigt, daß auch Fehlstellen, d. h. nicht bis auf den Untergrund durchgehende Poren im Verlaufe der Korrosionsbeanspruchung zu Fehlern in der Beschichtung führen.

Abschließend sei jedoch hier noch über Vergleichsprüfungen berichtet, bei denen Beschichtungstafeln mit der gleichen Ausgangsschichtdicke und der gleichen Anzahl von Fehlstellen vor der Korrosionsprüfung zum einen Teil einer Porenprüfung mit 5000 Volt unterworfen wurden, so daß die Fehlstellen an zahlreichen Stellen durchgebrannt wurden, zum anderen Teil jedoch, wie bei den übrigen Korrosionsprüfungen, nicht durch Porenprüfung vorbeanspruchung worden waren. Das Ergebnis nach 2jähriger Dauer des Lagerversuchs ist in den Bildern 64 a-b dargestellt: Es zeigte sich, daß bei den dickeren Beschichtungen die Blasenanzahl um etwa 50 % erhöht ist, wenn eine Porenprüfung durchgeführt wurde. Das Aussehen der Beschichtung ohne Vorbeanspruchung durch Porenprüfung zeigt aber,

daß dort die Blasen z. T. erheblich größer sind. Die gleichen Beobachtungen gelten auch für die dünnere Beschichtung. Die Blasenhäufigkeit erscheint hier geringer, weil sie durch die viel stärkeren Durchrostungserscheinungen, die auch viel früher einsetzen, überdeckt sind.

6. Zusammenfassung der Ergebnisse - Schlußfolgerungen

Für die vorliegenden Untersuchungen zur Auswirkung von chemischen und physikalisch-technologischen Einflußfaktoren auf das Beständigkeitsverhalten von Oberflächenbeschichtungen auf der Basis von Reaktionsharzbeschichtungsstoffen wurde eine größere Anzahl handelsüblicher Beschichtungsstoffe auf EP-Harzbasis eingesetzt, die für die Innenbeschichtung von Behältern zur Lagerung brennbarer Flüssigkeiten zugelassen sind.

Differentialthermoanalytische Untersuchungen zum Härungsverlauf der Beschichtungsstoffe ergaben nach kinetischer Auswertung der DTA-Kurven, daß es sich bei der Härungsreaktion mit guter Näherung um eine Reaktion 1. Ordnung handelt. Die Aktivierungsenergie für diese Reaktion lag bei allen Beschichtungsstoffen im Bereich zwischen 40 und 70 kJ/Mol und war für Zwecke der Identifizierung bzw. für praktische Aussagen zum Härungsverhalten der Beschichtungsstoffe nicht geeignet.

Die Verfolgung des Härungsverlaufs in dem für die Praxis wichtigsten Bereich von 7 °C bis 23 °C durch Messung der mechanischen Härte in Abhängigkeit von der Härungszeit ist zur Charakterisierung der Reaktivität verschiedener Beschichtungsstoffe dagegen gut einsetzbar. Es ergab sich, daß generell bei einer Erniedrigung der Härungstemperatur von 23 °C auf 15 °C sich die Reaktionszeiten auf das Doppelte bis Dreifache verlängern, bei der weiteren Erniedrigung auf 7 °C weiter auf mindestens das Dreifache. Diese Zahlen stimmten gut überein mit der Regel von van't Hoff, nach der sich die Reaktionsgeschwindigkeit im allgemeinen bei einer Temperaturerhöhung um 10 K um das zwei- bis vierfache erhöht. Aus den mittleren Geschwindigkeitskonstanten für die Änderung der "Pendelhärte" bei verschiedenen Temperaturen ergaben sich bei verschiedenen Beschichtungsstoffen aus Arrhenius-Plots scheinbare Aktivierungsenergien für die Härteänderung zwischen 75 und 95 kJ/Mol, die somit durchaus noch in einer vergleichbaren Größenordnung zu den aus den thermoanalytischen Versuchen erhaltenen Werten liegen.

Härtemessungen sind eine gute Methode zur Feststellung des eingesetzten Harz-Härter-Mischungsverhältnisses, wenn die Härungszeit sieben Tage nicht überschritten hat. Bei eingesetztem Härterüberschuß wirkt der nicht verbrauchte Härter als Weichmacher, und bei Härterdefizit äußert sich die mangelhafte Vernetzung zunächst ebenfalls noch in einem Weichbleiben der Beschichtung. In dem zuletzt genannten Fall verbleiben aber im Harz noch reaktionsfähige Epoxygruppen, die thermoanalytisch nachweisbar sind. Bei den Untersuchungen zum Härungsverlauf in Abhängigkeit vom Harz-Härter-Mischungsverhältnis wurde durch IR-spektroskopische Untersuchungen, durch Messungen des Härteverlaufs sowie durch thermomechanische Ermittlung der Glasübergangstemperatur T_g in Abhängigkeit von der Härungszeit festgestellt, daß bei EP-Harzansätzen mit Härterdefizit generell eine Nachhärungsreaktion einsetzt, die je nach Temperatur und allgemeiner Reaktivität des Systems etwa nach einer Woche oder auch erst nach mehr als einem Monat meßbar wird, und deren Abschluß u. U. mehrere Monate erfordert. Es wurde festgestellt, daß diese Nachhärungsreaktion auch unter der Quellwirkung organischer Medien vor sich geht und eventuell sogar beschleunigt wird, wenn durch die Quellung Ketten mit reaktionsfähigen Epoxygruppen remobilisiert

werden. Die Reaktion setzt um so später ein, je größer das Härterdefizit ist, die erreichte Endhärte nimmt aber mit steigendem Härterdefizit zu. Daraus sowie aus den Ergebnissen der IR-spektroskopischen Untersuchungen und von Quellungsversuchen in Abhängigkeit von der Vernetzung wird geschlossen, daß die Reaktion zu einer weiteren Vernetzung des Polymeren führt, wobei die Vernetzung im Gegensatz zur primären Vernetzung über Reaktion von Epoxygruppen mit Aminogruppen wahrscheinlich über Ätherbrücken erfolgt. TG/DTG-Untersuchungen deuten jedenfalls aufgrund unterschiedlicher Zersetzungstemperaturen auf das Vorliegen zweier verschiedener Vernetzungsarten.

Bei Quellungsversuchen an freien Filmen aus normal vernetzten EP-Harzen in polaren Medien (primären Alkoholen, Methyl-alkylketonen, Essigsäureestern) bei 23 °C wurde generell ein anomales Quellverhalten festgestellt, d. h. die Quellung folgte nicht dem \sqrt{t} -Gesetz der Diffusion, vielmehr änderte sich die Steilheit der Quellungskurven als Maß für die Quellungsgeschwindigkeit kontinuierlich bzw. sprunghaft mit dem Fortschreiten der Quellung vor dem Erreichen der Sättigungskonzentration. Während ein Maximum in den Quellkurven problemlos durch das Herauslösen löslicher Bestandteile aus den vorliegenden technischen Produkten erklärt werden konnte, war die primäre Anomalität des Quellvorgangs Gegenstand eingehender Untersuchungen. Durch isotherme TMA-Versuche zur Verfolgung der Dickenänderung sowie durch mikroskopische Verfolgung der Längenänderung freier EP-Harzfilme in Abhängigkeit von der Quellzeit wurde festgestellt, daß die Dicke der normal vernetzten Filme erst kontinuierlich anwächst, um dann nach Überschreiten eines Maximums zunächst abrupt wieder zu sinken, wenn aufgrund der in der 1. Phase in den Oberflächenschichten aufgestauten Druckspannungen der weniger gequollene innere Kern der EP-Harzfilme unter Längenänderung reißt, wobei die Druckspannungen entlastet werden. Dementsprechend wurde eine Längenänderung der Filme erst meßbar etwa nach Ablauf der Halbwertszeit bis zum Erreichen der halben Sättigungsquellung. Das bedeutet, daß die Volumenvergrößerung erst nach dem Durchquellen, dann aber sehr schnell stattfindet.

Druckspannungen als Verursacher für anomales Quellverhalten können sich aber nur aufbauen, wenn harte, spröde Polymere vorliegen, deren Glasübergangstemperatur oberhalb der Quelltemperatur liegt. Bei der Untersuchung weichgemachter bzw. untervernetzter EP-Harzfilme konnte dementsprechend gezeigt werden, daß bei der Quellung wegen des entsprechend weicheren Filmkerns auch die Längenänderungen sofort meßbar werden. Das gesamte Quellverhalten war dementsprechend weniger anormal.

Auch Quellversuche bei Temperaturen oberhalb T_g ergaben nahezu normales Quellverhalten. Aus den Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen ergab sich für die untersuchte Beschichtung eine scheinbare mittlere Aktivierungsenergie der Quellung von etwa 42 kJ/Mol.

Während der Quellungsverlauf bei freien, normal vernetzten EP-Harzfilmen anisotrop verläuft, weil ein starrer, weniger gequollener innerer Kern eine gleichzeitig mit der Dickenänderung stattfindende Längenänderung verhindert, kann sich die Quellung bei Beschichtungen auf einem starren Untergrund, z. B. Stahlblech, generell nur als Dickenänderung auswirken, solange die Haftung der Beschichtung auf dem Untergrund aufrechterhalten bleibt. Bei einer Anzahl von Vergleichsversuchen zur Quellung von EP-Harzen als Beschichtung sowie als freier Film wurde festgestellt, daß durch die Fixierung der Beschichtung auf dem Untergrund die Quellung stark verzögert wird. Die Diffusionskoeffizienten betragen bei den Beschichtungen z. T. nur 1/10 der bei freien Filmen ermittelten Werte. Außer-

dem ist ein Quellmaximum bzw. die Sättigungskonzentration der Quellung bei Beschichtungen z. T. nicht meßbar, da bei Überschreiten eines bestimmten Quellungsgrades oberhalb etwa 7 % infolge der dann zu groß werdenden Spannungen Haftungsverlust eintritt und es zu Blasenbildung kommt. Aus diesen Ergebnissen läßt sich also als Beziehung zwischen der Quellwirkung eines organischen Mediums und der Beständigkeit von Beschichtungen die Aussage ableiten, daß eine etwa 7%ige Gewichtsänderung bei gravimetrischen Quellversuchen an freien Filmen als äußerste Beständigkeitsgrenze anzusehen ist. Als weiterer Gesichtspunkt für die Beurteilung der Beständigkeit von Beschichtungen müssen jedoch auch Herauslösungserscheinungen berücksichtigt werden: Als Folge des Herauslösens löslicher Bestandteile können bei der Entquellung erneut Spannungen auftreten. Wenn sie nicht durch Fließen abgebaut werden können, weil die Temperatur der Beschichtung unterhalb der Glasübergangstemperatur liegt, so können diese Spannungen Ribildung und Abblätterungserscheinungen zur Folge haben, was in der vorliegenden Arbeit ebenfalls an Beispielen gezeigt wurde.

Die Abhängigkeit der Quellung von der Konstitution und dem Molekulargewicht des Quellmediums wurde an drei homologen Reihen untersucht: an primären Alkoholen, Methylalkylketonen und Essigsäureestern. Wegen der Anomalität des Quellverhaltens konnten zur Auswertung der Quellkurven nur die maximalen Diffusionskoeffizienten D_{\max} am Wendepunkt der Quellkurven bzw. die Zeiten t_{\max} bis zum Erreichen der Sättigungskonzentration oder $t_{1/2c_s}$ bis zum Erreichen der halben Sättigungskonzentration herangezogen werden. Innerhalb einer homologen Reihe vermindert sich die Quellungsgeschwindigkeit mit zunehmender C-Zahl des Quellmediums, und zwar wurde im untersuchten C-Zahlbereich der Homologen festgestellt, daß der Logarithmus der Werte für $t_{1/2c_s}$ bzw. t_{\max} annähernd proportional mit der C-Zahl bzw. dem Molvolumen zunimmt. Bei den untersuchten primären Alkoholen galt dies auch für den Logarithmus der maximalen Diffusionskoeffizienten D_{\max} der Diffusion in der untersuchten EP-Harzbeschichtung, ebenso für die Diffusion von Kohlenwasserstoffen in einem untersuchten Polyurethanharz.

Zur vergleichenden Untersuchung der Quellwirkung verschiedener Quellmedien wurden weiterhin Werte für die Kohäsionsenergiedichte δ für die verschiedenen Quellmedien herangezogen, die sich aus den Anteilen der Dispersionskräfte, der Dipol-Dipol-Kräfte und der Wasserstoffbrückenbindungskräfte an den gesamten Kohäsionskräften berechnen lassen. Es wurde festgestellt, daß gleiche Quellwirkung von Quellmedien verschiedener Konstitution dann zu erwarten ist, wenn bei gleicher Kohäsionsenergiedichte auch die relativen Anteile der Inkremente aus den verschiedenen Bindungsarten vergleichbar sind. Dies ist der Fall für die homologen Reihen von Ketonen und Estern, nicht jedoch für den Vergleich von Ketonen mit primären Alkoholen, da die wesentlich höheren δ -Werte der Alkohole, die dementsprechend eine wesentlich höhere Quellwirkung als tatsächlich festgestellt andeuten sollten, durch einen sehr hohen Anteil des Wasserstoffbrückenbindungs-Inkrementes zustande kommen.

Quellungsversuche mit Zweikomponenten-Quellmedien mit abgestufter Quellaktivität wurden mit Mischungspaaren aus aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen und primären Alkoholen durchgeführt. Es zeigte sich, daß die Beständigkeitsauswertung der 24stündigen Quelleinwirkung in Abhängigkeit vom Prozentgehalt der aggressiveren Komponente im Zweikomponentengemisch durch Härtemessung allein zu Mißdeutungen führt, da in untervernetzten, mit Härterdefizit hergestellten EP-Harzbeschichtungen die zunächst eingefrorene Härterreaktion unter der er-

weichenden Wirkung des Quellmediums durch Remobilisierung noch vorhandener reaktiver Gruppen reaktiviert wird. Dabei tritt die schon an anderer Stelle beobachtete Nachhärtung auf. Bessere Aussagen sind erst durch Auswertung der gravimetrischen Gewichtsänderungen möglich, die allerdings ebenfalls durch Herauslösungserscheinungen kompliziert werden.

Abschließend wurde durch Korrosionsversuche, Dauertauchversuche mit ausgehärteten EP-Harzbeschichtungen in 0,5%iger NaCl-Lösung, die Abhängigkeit der Schutzwirkung von verschiedenen Parametern untersucht, wobei Blasenbildung und Durchrostungserscheinungen als Beurteilungskriterien dienten. Es wurde demonstriert, daß die Blasenhäufigkeit bei gleicher Beanspruchungsdauer umgekehrt proportional zur Schichtdicke ist. Da Blasenbildung und Durchrostungserscheinungen auf Poren und Fehlstellen in der Beschichtung zurückzuführen sind, war davon auszugehen, daß bei gleich dicken Beschichtungen die Wahrscheinlichkeit schädlicher, d. h. mehr oder weniger weitgehend durchgehender Poren oder Fehlstellen in Einschichtaufbauten erheblich größer sein wird als in Mehrschichtaufbauten. Dementsprechend waren Zweischichtaufbauten mit einer Schichtdicke von 220 . . . 270 µm nach 3jähriger Beanspruchung noch unbeschädigt im Gegensatz zu gleich dicken Einschichtbeschichtungen. Letztendlich konnte die Bedeutung der Untergrundvorbehandlung eindeutig demonstriert werden:

Beschichtungen auf lediglich entfettetem Untergrund wiesen jeweils eine erheblich höhere Blasenhäufigkeit auf als vergleichbare Beschichtungen auf gestrahltem Untergrund.

An der Durchführung der vorliegenden Untersuchungen waren mehrere Mitarbeiter beteiligt.

Die Beschichtungsstoff-Applikationen wurden von Herrn H. Scheiding ausgeführt, der auch die Versuche zur Härtung in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Harz-Härter-Verhältnis sowie die Korrosionsversuche ausführte.

Herr Chem. Ing. grad. B. Heinze führte die thermoanalytischen Versuche durch, Frau Chem. Ing. grad. R. Reimann die Quellungsversuche in Abhängigkeit von den verschiedenen Parametern.

Herr Dipl. -Ing. W. Becker führte im Rahmen einer Doktorarbeit mit dem Thema "Untersuchungen zum Härtungsverlauf bei mit Aminien gehärteten Epoxidharzen unter spezieller Berücksichtigung von Formulierungen mit Härterdefizit" weitere Versuche zur Klärung der Ursachen für das Nachhärtungsverhalten unternetzter EP-Harze aus.

Allen sei an dieser Stelle für die intensive und verständnisvolle Arbeit gedankt, ebenso der Dienststelle Photographie der BAM für die Herstellung der Bildtafeln und der technischen Zeichnerei für die Herstellung der Diagramme.

Herrn Dr. D. Wapler danke ich für die zahllosen fruchtbaren Diskussionen von Zwischenergebnissen, die der Arbeit immer neue Impulse gaben.

Nicht zuletzt sei auch den verschiedenen Firmen für die Bereitstellung von Versuchsmaterialien und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der finanziellen Mittel zur Durchführung dieser Arbeit gedankt.

Literatur

- (1) A. J. Wildschut, Werkstoffe u. Korrosion 9, 741 (1958)
- (2) O. Schmidt, J. Wrobel, Techn. Überwachung 7, 150-5 (1966)
- (3) Richtlinie Innenbeschichtungen AI, AII und B, TRbF 401
- (4) Richtlinie Innenbeschichtungen AIII, TRbF 402
- (5) K. Horie et al. J. Polym. Sci. (A-I), 8, 1357 (1970)
- (6) Sokolnikova et al., Plast. Massy 9, 32 (1967)
- (7) D. French et al., J. Appl. Polym. Sci., 14, 599 (1970)
- (8) R. Jenkins, L. Karre, J. Appl. Polym. Sci., 10, 303 (1966)
- (9) L. J. Gough, I. T. Smith, J. Appl. Polym. Sci., 3, 362 (1960)
- (10) R. B. Prime, E. Sacher, Polymer 13, 455 (1972)
- (11) C. E. Rogers, Physics and Chemistry of the Organic Solid State (Eds. D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger), Interscience New York 1965 Vol. II S. 505
- (12) K. M. Hollands, I. L. Kalmin, Adv. Chem. Sci., 92, 60 (1970)
- (13) W. König, Vortrag Zürich 16. 4. 1953, aus "Albert-Handbuch"
- (14) D. Wapler, Farbe und Lack 61, 142-55 (1955)
- (15) J. Sickfeld, Farbe und Lack 79, 1141-52 (1973)
- (16) W. Becker, im Rahmen des vorliegenden DFG-Forschungsvorhabens begonnene Doktorarbeit über "Untersuchungen zum Härtungsverlauf bei mit Aminien gehärteten Epoxidharzen unter spezieller Berücksichtigung von Formulierungen mit Härterdefizit"
- (17) J. Bersier et al., X. FATIPEC-Kongreß 1970, S. 255-76
- (18) Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Band I, Teil 2, S. 643, herausgegeben von H. Kittel, Verlag W. A. Colomb in der Heenemann GmbH, Berlin-Oberschwandorf
- (19) Skeist, Epoxy Resins, their Application and Technology, New York 1958, S. 43 ff
- (20) H. C. Anderson, Analytical Chem. 32, 1592-5 (1960)
- (21) J. Sickfeld, B. Heinze, Farbe und Lack 81, 99 (1975)
- (22) J. Sickfeld, Materialprüfung 15, 267-72 (1973)
- (23) J. M. Hildebrand, R. J. Scott, "The solubility of Nonelectrolytes", 3rd Edition Reinhold, New York (1949)
- (24) E. Riedel, Dissertation 1968, FU Berlin
- (25) G. Schindler, Mitt. Chem. Forsch. Inst. der Wirtschaft Oesterreichs und der Oesterr. Kunststoffindustrie 24, 260, (1970)
- (26) S. Vargiu, G. Parma, T. Olcese, XII. FATIPEC-Kongreß 1974, Kongreßbuch S. 411-419
- (27) M. Burrell, Interchemical Rev. 14 (1955), S. 3, 31, Official Digest 27 (1955), S. 726, 29 (1957), S. 1157, VI. FATIPEC-Kongreß 1962, Kongreßbuch S. 21 ff

- (28) C. M. Hansen, J. Paint Technol. 39, 104, 505, 511, (1967)
- (29) K. L. Hoy, J. Paint Technol. 42, 76-118, (1970)
- (30) L. H. Lee, J. Paint Technol. 42, 365-370, (1970)
- (31) E. B. Bagley, T. P. Nelson, J. M. Scigliaro, J. Paint Technol. 43, Nr. 559, 35-41 (1971)
- (32) P. A. Small, J. Appl. Chem. 3, 71, (1953)
- (33) J. M. Meyer zu Bexten, Farbe und Lack 78, 813 (1972)
- (34) M. Možišek, GAK 1972, S. 1149
- (35) R. M. Barrer, Trans. Faraday Soc., 35 629 (1939)
- (36) R. M. Barrer et al. J. Polymer Sci., 27, 177 (1958)
- (37) P. Meares, Trans. Faraday Soc., 53, 1148, (1957)
- (38) F. A. Long, L. J. Thompson, J. Polym. Sci., 15, 413 (1955)
- (39) J. Crank, G. S. Park, "Diffusion in Polymers", Academic Press London, New York, 1968, S. 142 ff
- (40) P. Drechsel et al., J. Polym. Sci. 10, 241 (1953)
- (41) L. Mandelkern, F. A. Long, J. Polym. Sci. 6, 457 (1951)
- (42) G. S. Park, J. Polymer Sci. 11, 97 (1953)
- (43) G. S. Park, Trans. Faraday Soc. 48, 11 (1951)
- (44) F. A. Long, R. J. Kokes, J. Am. Chem. Soc. 79, 2232 (1953)
- (45) G. Angerer, Kolloid-Z. 245, 369-381 (1971)
- (46) E. Southern, A. G. Thomas, Trans. Faraday Soc. 63, 1913 (1967)
- (47) P. B. Stickney, W. J. Mueller, Rubb. Chem. & Techn. 42, 604 (1969)
- (48) G. Rehage, J. Fuhrmann, Z. phys. Chem. NF 56, 232 (1967)
- (49) B. Bagley, F. A. Long, J. Am. Chem. Soc. 77, 2172 (1955)
- (50) P. H. Hermans, A Contribution to the Physics of Cellulose Fiber, S. 23 (Amsterdam 1946)
- (51) D. Wapler, Farbe und Lack 56, 333-338, 442-446 (1950)
- (52) E. F. Guerne, J. Polym. Sci., 41, 119 (1959)
- (53) B. Rosen, J. Polym. Sci., 49, 177 (1961)
- (54) R. J. Ceresa, SPE Trans., 2, 114 (1962)
- (55) W. Götze, IX. FATIPEC-Kongreß 1968, S. II 79
- (56) K. Brugger, B. Schmid, XI. FATIPEC-Kongreß 1972, S. 307-14
- (57) J. Sickfeld, B. Heinze, Farbe und Lack 81, 101 (1975)
- (58) K. Weinmann, Dtsch. Farben-Z. 12, 97, 136 (1958)
- (59) W. Elser u. Funke, W., Mitt. Forschungsges. Blechverarbeitung Nr. 14/15, S. 209/14, (1966)
- (60) K. A. van Oeteren, Der Farben-Chemiker 71, Nr. 4, S. 1/4 (1969)
- (61) J. Sickfeld, Amts- und Mitteilungsblatt der BAM 1, Nr. 8, S. 151/156 (1970/71)

