

Optimierung von Epoxidharzsystemen für PE-Rohrinnenbeschichtungen als Sauerstoffsperrschicht

Eckhart Kornejew, Harald Goering, Michael Herzog*

Zusammenfassung

Gegenwärtig haben bei Fußbodenheizungen Kunststoffrohre aus Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP) Stahl- und Kupferrohre fast vollständig ersetzt. Trotz der überragenden Gebrauchseigenschaften dieser Kunststoffrohre stellen die relativ hohe Sauerstoffpermeabilität und die geringere Langzeitstabilität ein Problem dar. Sauerstoff reagiert mit den Metallwerkstoffen in den Systemkomponenten, was zu einer beschleunigten Korrosion führt, und schädigt das PE durch eine Radikal-initiierte autokatalytische Kettenreaktion. Diese Reaktion führt zu einer Versprödung des PE bis hin zur Rissbildung. Dadurch wird die Sauerstoffpermeabilität des PE zusätzlich drastisch erhöht. Das kann eine nachträglich eingebrachte Sauerstoffbarrierschicht auf Epoxidharzbasis unterbinden. Mit Hilfe der Differential Scanning Calorimetry (DSC) werden Untersuchungen zur Struktur-Eigenschaftskorrelation durchgeführt, um das Eigenschaftsprofil des Epoxidharzes zu optimieren. Variiert werden das Harz-Härter-Verhältnis, die Zusammensetzung des Harz- und Härter-Systems, einschließlich eines reaktiven Verdünners, sowie der eingesetzte Katalysator. Als Charakteristika werden die Glasübergangstemperatur T_g des härtenden Systems und die bei der Härtung auftretende Reaktionsenthalpie ΔH diskutiert.

Abstract

Presently, metal tubes in underfloor heating systems are nearly completely substituted by plastic tubes made of polyethylene (PE) or polypropylene (PP). In spite of the extraordinary properties of these plastic tubes in use, issues that remain are the relatively high oxygen permeability and the lower longtime durability compared to metal tubes. Oxygen tends to react with the metal components of the systems leading to an accelerated corrosion. The PE is affected by a radically initiated auto-catalytic chain reaction. This leads to an embrittlement of the PE, and finally to the formation of micro-cracks and visual cracks. Thus, the oxygen permeability is additionally increased by a high rate. This mechanism may be prevented through an oxygen barrier layer applied into running systems. Investigations by differential scanning calorimetry (DSC) were performed aiming at the elucidation of structure property relationships to optimize the application properties of the epoxy resins used in barrier layer production. Here, variations were made in the equivalent ratio of resin and hardener, the composition of the resin hardener system including a reactive diluent and a catalyst. Characteristic parameters, such as the glass transition temperature of the curing system and the reaction enthalpy liberated during the curing process, are discussed.

1. Einführung

Für Fußbodenheizungen werden seit den 60er Jahren Rohre aus Polyethylen (PE) eingesetzt. Inzwischen haben in diesem Bereich Kunststoffrohre fast vollständig Stahlrohre und auch Kupferrohre ersetzt. PE nimmt dabei wegen seines besonderen Eigenschaftsspektrums einen herausragenden Platz ein. Rohre aus diesem Material sind vergleichsweise sehr leicht und lassen eine vorteilhafte Rohrverbindung durch Schweißen und mit Hilfe von Steckmuffen oder Klemmfittings zu. Die Nachteile einer geringeren Tempe-

raturbeständigkeit und Steifigkeit von PE gegenüber Metallen fallen beim Einsatz in Fußbodenheizungen kaum ins Gewicht.

Probleme bei der Anwendung von PE als Rohrmaterial für Fußbodenheizungen stellen dagegen die relativ hohe Sauerstoffpermeabilität und das „langsame Risswachstum“ (Langer et al. 2012) dar. Obwohl die Permeabilität für Gase im Allgemeinen gegenüber anderen Kunststoffen bei PE relativ gering ist, kann Sauerstoff PE recht gut durchdringen und so in den Heizwasserkreislauf gelangen. Das wiederum kann zu Korrosionsschäden an den Metallbau-

teilen der Heizungsanlage führen sowie die Rohre selbst schädigen. Neben der gezielten Herstellung von speziellen (wegen der enorm gewachsenen Möglichkeiten durch die rasante Katalyse-Entwicklung) oder vernetzten PE-Typen können in der letzten Zeit Lackierungen, Schutzfolien oder Sperrschichten sauerstoffdichte Rohre nach DIN 4726 gewährleisten. Allerdings stellen sämtliche Verbindungselemente für die einzelnen Anlagenkomponenten und insbesondere das Ausgleichsgefäß Schwachstellen für eine Gaspermeation dar. Fußbodenheizungen gelten dabei als besonders gasdurchlässige Anla-

* korrespondierender Autor

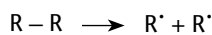
gen, auch bei Berücksichtigung der die PE-Rohrschlinge umhüllenden Estrich-Schicht (Sittiho 2011). Das hauptsächliche Problem sind die Korrosion und Korrosionsprodukte durch Reaktion des Sauerstoffs mit den Eisenwerkstoffen in den Systemkomponenten. Weiterführende Literatur hat Sittiho (2011) zusammengestellt.

Der im System enthaltene und von außen eindringende Sauerstoff hat aber auch schädigenden Einfluss auf die PE-Rohrwandungen. Sauerstoff bildet im PE Sauerstoffradikale, die zur Reaktion mit den Methyl- bzw. Methylengruppen führen und dabei Sauerstoffverbindungen bilden, z. B. Aldehyd-, Carboxyl-, Keto- oder Hydroxylgruppen. Durch die Bildung dieser Gruppen wird die Fähigkeit des so geschädigten PE zur Aufnahme und zur Permeation von Sauerstoff wesentlich erhöht. Diese chemischen Reaktionen wirken sich wiederum dramatisch auf die physikalische Struktur und damit auf die mechanischen Eigenschaften aus.

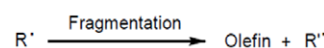
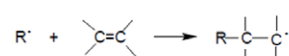
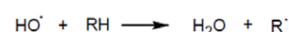
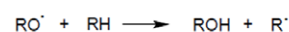
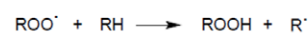
2. Chemie der Alterung von PE

Der thermo-oxidative Abbau von PE ist eine Radikal-initiierte autokatalytische Kettenreaktion (Gugumus 1996a, 1996b, 1996c). Diese Reaktion ist zwar zu Beginn vergleichsweise langsam, beschleunigt sich jedoch mit zunehmender Konzentration der entstehenden Hydroperoxide. Die Reaktion verläuft in drei Schritten: Ketteninitiierung, Kettenfortschritt und Kettenabbruch (Kriston 2010):

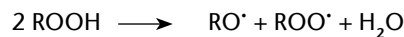
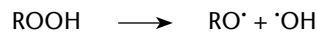
Ketteninitiierung:



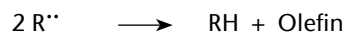
Kettenfortschritt:



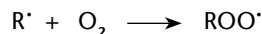
Kettenverzweigung:



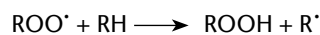
Kettenabbruch:



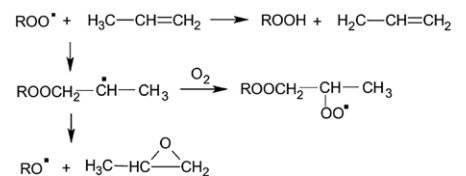
Das primäre Alkylradikal R^{\cdot} kann durch Radikalinitiatoren (aus der Herstellung des PE), durch Katalysatorreste, durch Wärme, mechanische Kräfte (Scherung), Verunreinigungen, energiereiche Strahlung oder Additive gebildet werden. Die Alkylradikale reagieren mit molekularem Sauerstoff praktisch ohne Aktivierungsenergie und bilden Peroxyradikale:



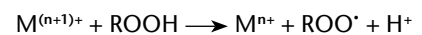
Die Peroxyradikale bilden ihrerseits Hydroperoxide durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms von der Polymerkette, wodurch eine C-H-Bindung gespalten werden muss:



Diese Reaktion ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der thermisch-oxidativen Alterung der Polyolefine (Autoxidation), da diese Reaktion Aktivierungsenergie erfordert. Die Peroxyradikale können die Polyolefine weiter oxidieren, wobei dann Carbonsäuregruppen, Carbonsäureester oder Epoxide entstehen.



Die Geschwindigkeit der Kettenspaltung steigt mit der Temperatur. Weitere Reaktionen werden durch Metallionen initiiert bzw. katalysiert:



Die Oxy- und Hydroxylradikale, die bei der Zersetzung der Hydroperoxide gebildet werden, sind wesentlich reaktiver als die Peroxyradikale und führen zu einer Verzweigung der Kettenreaktion, d. h. zu einer automatischen Beschleunigung der Reaktion und damit des Abbauprozesses. Die β -Spaltung der Oxy-Makroradikale führt zu Carbonylgruppen und weiteren freien Radikalen.

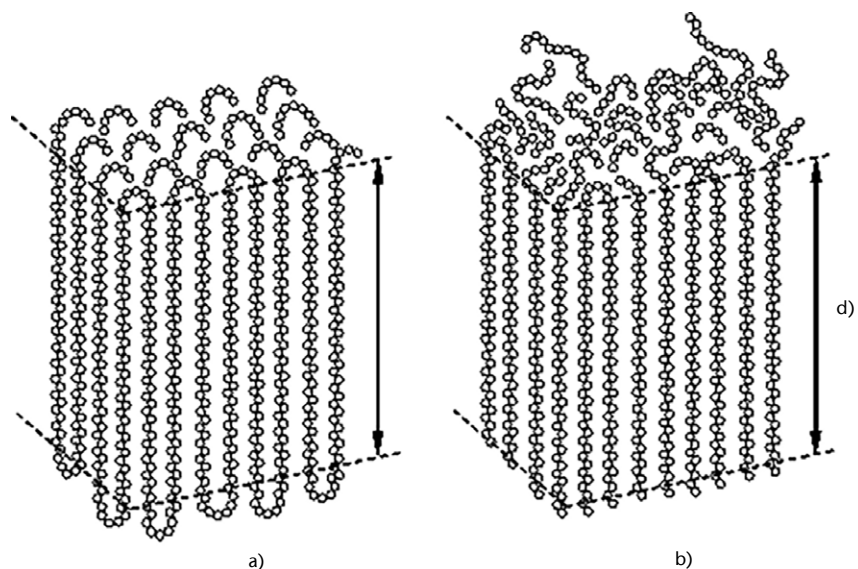


Abb. 1) a) Gefaltete Anordnung der Ketten mit benachbartem Wiedereintritt. b) Lockere Schleifen und lose Kettenenden. (d – Lamellendicke).

Zur Verhinderung oder zur Reduzierung der Alterungsprozesse werden den Polyolefinen Alterungsschutzmittel (auch Stabilisatoren oder Korrosionsschutzmittel) zugesetzt. Bei diesen handelt es sich um chemische Verbindungen, die in der Lage sind, freie Radikale oder instabile Zwischenprodukte „einzufangen“ und sie in stabile Produkte umzuwandeln, siehe Literaturangaben bei Kriston (2010). Das Abfangen der primären Makroradikale würde die Autoxidation unterbinden. Da die Reaktionsgeschwindigkeit des molekularen Sauerstoffs sehr hoch ist, kann die Radikalbildung nur sehr schwer unterbunden werden. Es gibt jedoch einige Verbindungen, die die Radikalbildung zumindest für eine gewisse Zeit wirksam verhindern, indem sie stabile Verbindungen bilden. Zu diesen geeigneten Verbindungen zählen insbesondere phenolische Antioxidantien, d. h. Phenole mit Substituenten in der 2,4,6-Position, wobei die Substituenten in der Regel verzweigte Alkylgruppen sind, z. B. tert-Butyl- oder Isopropylgruppen. Weitere Gruppen sind sterisch gehinderte aromatische Amine, sterisch gehinderte sekundäre Amine oder phosphororganische Verbindungen, in selteneren Fällen auch organische Schwefelverbindungen. Alle Stabilisatoren haben jedoch den Nachteil, dass sie aus dem PE an die Oberfläche migrieren und dann ausgewaschen werden können (Ojeda et al. 2011, Viebke & Gedde 1997).

3. Morphologie von PE

Neben dem molekularen Aufbau der Ketten hat die gegenseitige Anordnung der Ketten im Polymermaterial, d. h. die Morphologie, entscheidenden Einfluss auf das Verhalten des Polymers. Diese ist sowohl vom molekularen Aufbau der Makromoleküle als auch von deren Molmasse (Kettenlänge) abhängig. Bei den Faltpolymeren treten neben der regulär gefalteten Anordnung mit benachbartem Wiedereintritt der Ketten auch lockere Schleifen mit statistischem Wiedereintritt der Ketten (Switchboard-Modell) und lose hervorstehende Kettenenden auf.

Für die Beschreibung der entstehenden Ordnungsstruktur werden in der

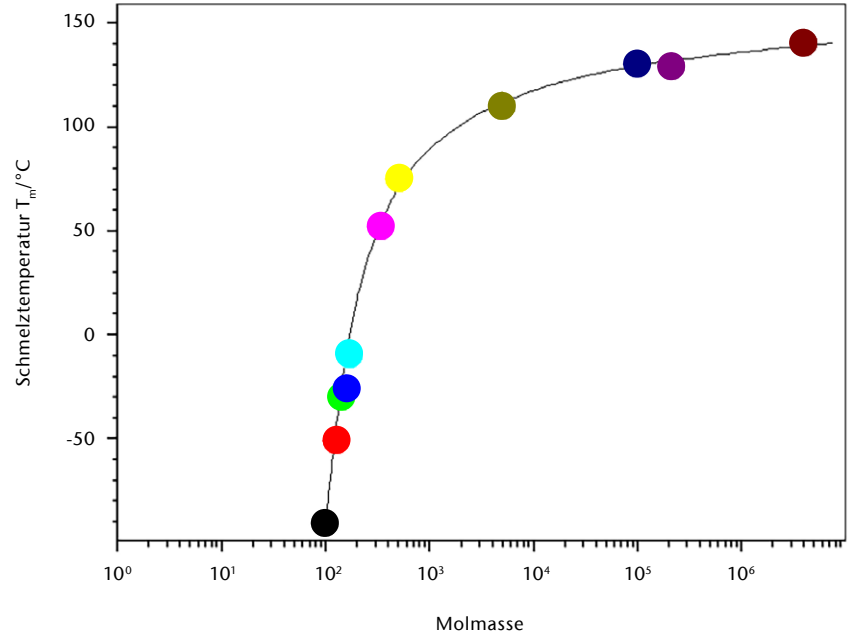


Abb. 2) Schmelztemperatur T_m in Abhängigkeit von der Molmasse.

Literatur verschiedene Modelle gemäß Abb. 1 diskutiert. Die Abb. 1a zeigt das Modell einer regulär gefalteten Anordnung mit benachbartem Wiedereintritt der Ketten (Bildung bevorzugt aus einer Lösung) und Abb. 1b das Switchboard-Modell mit statistischem Wiedereintritt der Ketten (bevorzugt aus der Schmelze gebildet). Diese spezielle morphologische Struktur bestimmt das jeweilige Eigenschaftsspektrum des PE, d. h. es gibt nicht das eine Eigenschaftsprofil für PE, sondern eine Vielfalt von Varianten.

Neben den Parametern des Herstellungsverfahrens, die sowohl die Verzweigungsstruktur als auch die Molmasse und ihre Verteilung festlegen, hat auch die thermische Geschichte des PE-Materials entscheidenden Einfluss auf die Morphologie und damit auf die Eigenschaften. Dabei spielt die Kettenlänge, d. h. die Molmasse des

PE, eine maßgebliche Rolle für die ausgebildete Morphologie. So korreliert die Schmelztemperatur T_m über die Lamellendicke der Faltpolymeren mit der Molmasse, d. h., durch die Kettenspaltung beim thermo-oxidativen Abbau werden die Eigenschaften des PE maßgeblich verändert.

In Abb. 2 werden Beispiele von Literaturwerten für T_m in Abhängigkeit von der Molmasse (Kettenlänge bzw. Zahl der CH_2 -Sequenzen einer Molekülkette) gezeigt (Franck & Biederbick 1990). Die gespaltenen und damit immer kürzer werdenden Ketten können sich besser umlagern und somit eine weitere Kristallisation des PE verursachen. Das bedeutet aber auch, dass mit kürzer werdenden Ketten die Kristallite kleiner werden (siehe T_m).

Hauptsächlich findet die Kettenspaltung in den zwischenkristallinen Be-

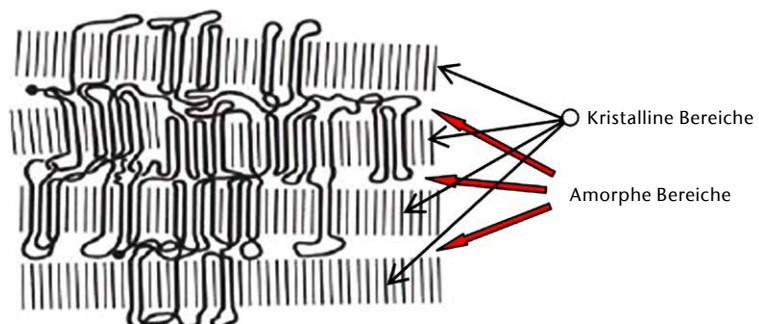


Abb. 3) Faltpolymeren mit durchlaufenden Ketten in den amorphen Zwischenschichten

reichen statt (wegen der größeren molekularen Beweglichkeit und der weniger kooperativen zwischenmolekularen Wechselwirkungen sowie der leicht „verspannten“ Valenzwinkel). Damit führt eine Kettenspaltung sowohl zu einer drastischen Verringerung der mechanischen Eigenschaften des PE als auch zur Veränderung von Transporteigenschaften, z. B. der Gaspermeabilität.

Das Strukturmodell des partiell kristallinen PE (Weltschew 2010) in Abb. 3 soll veranschaulichen, dass durch oxidative Kettenspaltung in den amorphen Bereichen der mechanische Zusammenhalt, der vor allem von durchlaufenden Ketten und Verschlaufungen gegeben wird, schnell verloren geht (begleitet von einer Nachkristallisation und damit einer Versprödung und schließlich Rissbildung).

Für Alterungsprozesse im PE spielen neben dem Vorhandensein von Sauerstoff auch Verbindungen eine wichtige Rolle, die im PE durch die Herstellungs- und Verarbeitungsprozesse oder durch Wechselwirkung mit der Umgebung während des Gebrauchs eingebracht wurden. So wurde z. B. von Mitroka et al. (2013) der Einfluss von chloriertem Wasser auf das Langzeitverhalten von PE-Rohren untersucht.

4. Problemstellung

Auch wenn in den letzten Jahren Rohrsysteme auf eine Lebensdauer von 50 a ausgelegt werden, diskutiert man gegenwärtig über eine angestrebte Lebensdauer von 100 a (Vogt et al. 2008). Eine kritische Einschätzung geben neben einer Fülle von Literaturhinweisen Whelton & Dietrich (2009). Die bisher vorgestellten Methoden der



Abb. 4) PE-Rohr nach 34 Jahren Gebrauch in einer Fußbodenheizung. (Durchmesser 17 mm, Wandstärke 2 mm)

Tab.1: Untersuchte Proben

Bezeichnung	Es	Et	DA ₁ oder DA ₁₊₂	Index
DA ₁ 100	100	0	DA ₁ 100	100
DA ₁₊₂ 100	100	0	DA ₁₊₂ 100	100
DA ₁₊₂ 85	100	0	DA ₁₊₂ 85	85
DA ₁₊₂ 85 70G	100	0	DA ₁₊₂ 85	85
DA ₁₊₂ 95	100	0	DA ₁₊₂ 95	95
DA ₁₊₂ 90	100	0	DA ₁₊₂ 90	90
DA ₁₊₂ 80	100	0	DA ₁₊₂ 80	80
DA ₁ 95	100	0	DA ₁ 95	95
DA ₁ 90	100	0	DA ₁ 90	90
DA ₁ 80	100	0	DA ₁ 80	80
DA ₁ 95	100	0	DA ₁ 95	95
DA ₁ 90-90/10	90	10	DA ₁ 90-90/10	90
DA ₁ 90-80/20	80	20	DA ₁ 90-80/20	90
DA ₁ 80-90/10	90	10	DA ₁ 80-90/10	80
DA ₁ 90-95/5	95	5	DA ₁ 90-95/5	90
DA ₁ 90+10	100	0	DA ₁ 90+10	100
DA ₁ 100/90-10	90	10	DA ₁ 100/90-10	100

beschleunigten Bestimmung der Lebensdauer von PE in der industriellen Anwendung bedürfen weiterhin der kritischen Diskussion (Schröder et al. 2008, Robertson 2013).

Wie dramatisch die Schädigung eines PE-Rohres nach einem 34-jährigen Gebrauch in einer Fußbodenheizung sein kann, zeigt das Foto der Fa. TGA Rohrrinnensanierung AG, Fürth, in Abb. 4.

Auf dem Foto ist zu erkennen, dass neben dem Verlust der mechanischen Festigkeit auch solche Eigenschaften wie die Permeabilität für Sauerstoff sehr stark verändert werden. Das Rohr verliert seine Barriereigenschaften total, bis hin zur Wasserdurchlässigkeit. Eine in der Praxis bewährte Methode zur Beseitigung der Folgen solcher Schädigung ist die Rohrrinnensanierung, bei der in das geschädigte Rohr eine Kunststoff-Barrierschicht eingebracht wird. Sie verhindert nach einer Entwicklung der Fa. TGA Rohrrinnensa-

nierung AG, Fürth, weitestgehend das Eindringen von Sauerstoff durch das Rohr in den Heizkreislauf sowie eine Migration der im PE enthaltenen Stabilisatoren und die Diffusion von Sauerstoff aus dem Heizwasser in die Rohrwandung, d. h., die Folgen der vor allem oxidativen Schädigung des PE werden kompensiert und eine weitere Schädigung durch Ausschluss von Sauerstoff erheblich reduziert. Auch kann mit dieser Rohrrinnenbeschichtung ein erhöhter Korrosionsschutz für die metallischen Komponenten der bestehenden Heizanlage erreicht werden. Das Sanierungsverfahren lässt sich direkt auf Fußbodenheizungen mit anderen Kunststoffrohrmaterialien wie Polypropylen oder Polyisobutylene übertragen.

Neben der Wirkung als Sauerstoffbarriere muss das von innen eingebrachte Material eine Reihe von Eigenschaften aufweisen, die dem praktischen Verfahren geschuldet sind, wie Topfzeit,

Gelzeit, Härtingszeit, Viskosität u. a. Dazu wurde in einem F+E-Vorhaben der TH Wildau mit der Fa. TGA Rohrinnsanierung AG, Fürth, ein Epoxidharzsystem mit kommerziellen Komponenten entwickelt, das die in der DIN 4726 geforderte Sauerstoffdichtigkeit um mehr als eine Zehnerpotenz übertrifft (Prüfbericht 2014). Die Optimierung des Eigenschaftsspektrums dieses Epoxidharzsystems kann nur bei detaillierter Kenntnis der Struktur-Eigenschaftskorrelation erfolgreich vorgenommen werden. Im Folgenden wird beschrieben, wie allein mit Hilfe von thermo-analytischen Methoden ein umfangreiches Bild einer solchen Korrelation gewonnen werden kann.

5. Experimentelle Untersuchungen

Zur Charakterisierung von Kunststoffen gibt es eine Reihe von Analysemethoden, die üblicherweise eine physikalische Messgröße in Abhängigkeit von der Temperatur registrieren. Eine sehr häufig eingesetzte Methode ist die dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC). Sie erlaubt Aussagen über die Glasumwandlungstemperatur T_g , das Schmelz- und Kristallisationsverhalten und den Reaktionszustand (z.B. den Vernetzungsgrad) eines polymerbasierten Systems.

In einer DSC-Apparatur wird mit einem kleinen Ofen Wärme zur Probe und zu einer inerten Referenz übertragen. In unmittelbarem Kontakt zur Probe und Referenz sind Temperatursensoren (Thermoelemente) angebracht. Sie ermöglichen die Registrierung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz während des zeitlinearen Aufheizens. Dieses Signal dient als Maß für den Wärmefluss zwischen Probe und Referenz. Ein exothermer Prozess zeigt ein positives Signal, während endotherme Prozesse negative Peaks hervorrufen. Aus solchen Kurven kann die Enthalpie, d. h. die „Wärmetönung“ einer Umwandlung, berechnet werden. Sie entspricht der integrierten Fläche des zur Umwandlung gehörigen Peaks. Die Glasumwandlung erscheint als Stufe in der Basislinie des registrierten DSC-Signals, da die Probe im Bereich der Glasumwandlung ihre Wärmekapazität ändert. Die Ver-

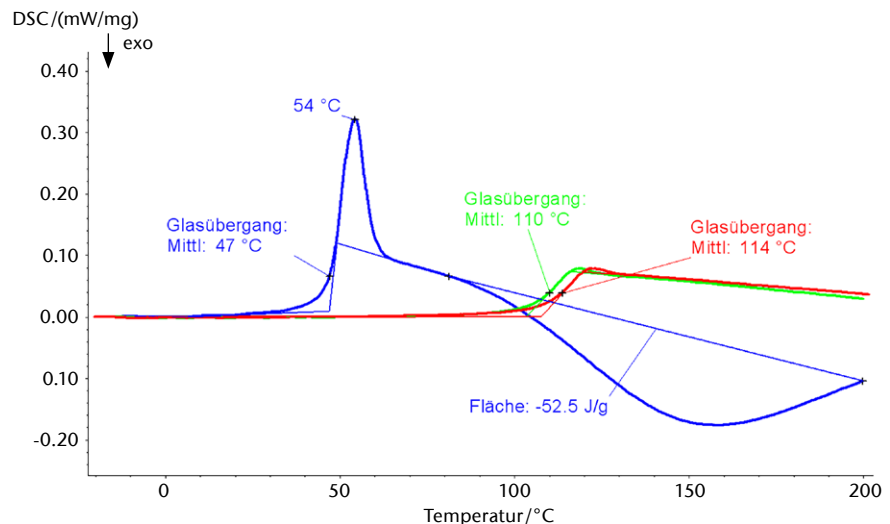


Abb. 5) DSC-Messkurve der Probe DA₁₊₂95. Blau: 1. Heizen, grün: 2. Heizen, rot: 3. Heizen.

netzung von Kettenmolekülen während des Härtingsprozesses erzeugt als exothermer Vorgang einen Peak in der DSC-Kurve.

Im Folgenden werden Untersuchungen an Epoxidharz-Systemen beschrieben, die eine Struktur-Eigenschaftskorrelation zum Ziel haben. Variiert werden das Harz-Härter-Äquivalentverhältnis, die Zusammensetzung des Harz- und Härter-Systems einschließlich eines reaktiven Verdüners sowie der eingesetzte Katalysator gemäß Tab. 1. Als Eigenschaftskennwerte werden T_g des härtenden Systems und die bei der Härtung auftretende Reaktionsenthalpie diskutiert.

Die Bezeichnung in Tab. 1 benennt die bei Raumtemperatur (RT) in Petrischalen gegossenen und gehärteten Proben von ca. 120 mm Durchmesser und 2 mm Dicke. Dabei bedeuten:

Es	Ester-Epoxid
Et	Ether-Epoxid
DA₁	Diamin-Härter 1
DA₂	Diamin-Härter 2
DA₁₊₂	Diamingemisch als Härter
Index	Äquivalentverhältnis

Die DSC-Messungen wurden mit einer DSC 204 Phoenix der Fa. Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, mit einer Heizgeschwindigkeit von 10 K/min durchgeführt. Die Messproben wurden aus den gehärteten Platten ausgeschnitten und gespalten, sodass jeweils eine konstante Einwaage von ca. 20 mg und eine Dicke von ca. 1 mm gewährleistet waren.

6. Ergebnisse und Diskussion

Aus den gemessenen DSC-Kurven konnten folgende charakteristische Werte für die Epoxidharz-Systeme abgeleitet werden: Glasübergangstemperatur, Temperaturlage des Relaxationspeaks und die Restenthalpie. Beispielhaft sind in Abb. 5 die DSC-Messdaten für die Probe DA₁₊₂95 grafisch dargestellt.

Besonders auffällig ist der intensive endotherme Peak kurz oberhalb der Reaktionstemperatur im ersten Heizlauf. Die Niedertemperatur-Flanke des Peaks wird anfänglich durch die stufenförmige Erhöhung des DSC-Signals bei Erreichen der Glasübergangstemperatur T_g erzeugt. Der endotherme Peak hat seine Ursache in der Struktur-Relaxation bei Einsetzen der Segmentbeweglichkeit oberhalb von T_g . Beim erstmaligen Erreichen von etwa 80 °C (nach dem Härten der Probe bei RT) setzt eine weitere Reaktion ein. Bei der Probenherstellung wurde die Reaktion bei RT durch die mangelnde Moleküldynamik abgebrochen, obwohl noch funktionelle Gruppen zur Verfügung standen. Dieser Zustand wird durch ein $T_g = 47$ °C charakterisiert. Durch Einsetzen der Segmentbeweglichkeit oberhalb dieses T_g kann ein weiterer Umsatz erfolgen. Ein Maß für die nun noch ablaufende Reaktion ist die Restenthalpie, wie sie durch die Fläche unter dem DSC-Signal angezeigt wird. Nach Ablauf dieser Reaktion wird ein um mehr als 60 K höheres T_g erreicht, wie dem 2. Heizlauf in Abb. 5 zu entnehmen ist. Bei einem 3. Heizen wird schließlich T_g nur

Tab.1: Glasübergangstemperatur T_g der drei Heizläufe, Restenthalpie ΔH und Maximumlage des endothermen Peaks T_{max}

Bezeichnung	$T_g/^\circ\text{C}$			$T_g(2) - T_g(1), T_g(3) - T_g(1)/\text{K}$		$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_{max}/^\circ\text{C}$
	1	2	3	1-2	2-3		
DA ₁ 100	58	106	109	48	51	25	63
DA ₁₊₂ 100	58	107	113	49	55	60	63
DA ₁₊₂ 85	54 ¹⁾	101	108	47	54	19	62
DA ₁₊₂ 85 70G	63/77	104	108	41/27	45/31	4	82
	63/77	102	109	39/25	46/32	2	83
DA ₁₊₂ 95	47 ₅₀	110 ₁₀₉	114 ₁₀₃	63 ₅₉	67 ₆₃	52 ₄₀	54 ₅₆
DA ₁₊₂ 90	51 ₅₁	102 ₁₀₂	108 ₁₀₈	51 ₅₁	57 ₅₇	26 ₂₆	57 ₅₇
DA ₁₊₂ 80	43	89	97	46	54	21	51
DA ₁ 95	47	107	111	60	64	42	54
DA ₁ 90	47	99	105	52	58	23	54
DA ₁ 80	44	84	92	40	48	7	51
DA ₁ 95	50	105	111	55	61	29	56
DA ₁ 90-90/10	57	110	112	53	55	32	62
DA ₁ 90-80/20	44	75	81	31	37	1	51
DA ₁ 80-90/10	39	70	78	31	39	2	48
DA ₁ 90-95/5	50	97	102	47	52	16	56
DA ₁ 90+10	49 ₅₄	99 ₁₀₃	100 ₁₀₃	50 ₄₉	51 ₄₉	84 ₈₃	56 ₆₀
DA ₁ 100/90-10	49	86	88	37	39	11	56

¹⁾ abweichende Dicke des Probekörpers

Tiefgestellte Werte bezeichnen Wiederholungsmessungen mit neuen Probekörpern

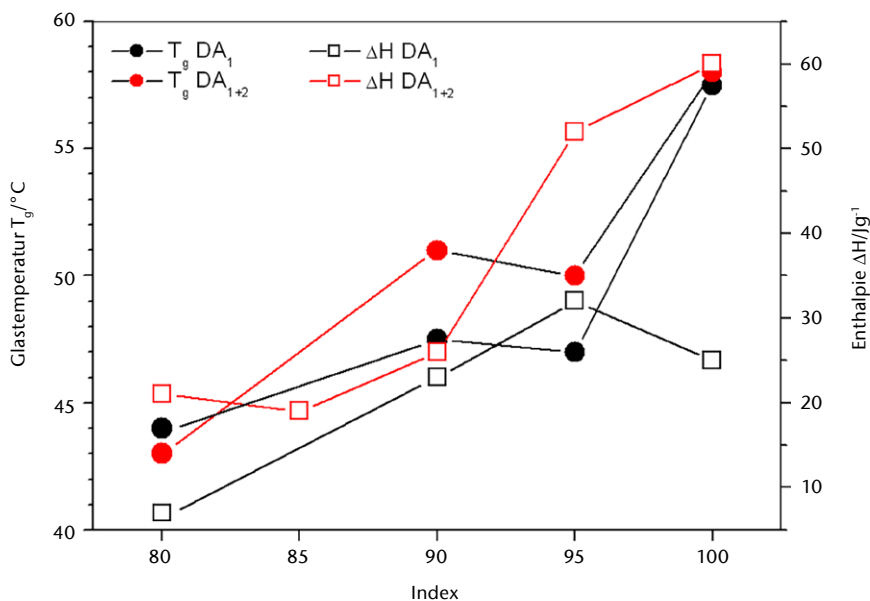


Abb. 6) Glasübergangstemperatur T_g und Enthalpie ΔH in Abhängigkeit vom Härteranteil.

noch um 4 K erhöht. Der Umsatz hat nun unter den Messbedingungen sein Maximum erreicht. Die den Messkurven entnommenen Werte sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Bei der ersten Betrachtung der Ergebnisse nach Tab. 2 fällt auf, dass durch die Rezepturvariation die größten Unterschiede bei ΔH erzielt werden.

In der Abb. 6 sind die Werte für T_g und ΔH in Abhängigkeit vom Index für die beiden Härter DA₁ und DA₁₊₂ aufgetragen. In der Tendenz sinkt wie erwartet T_g mit dem geringeren Einsatz von Härter, da die erzielte Vernetzungsdichte mit geringerem Anteil an Härter ebenfalls sinkt (es sind weniger Verknüpfungsmöglichkeiten vorhanden). Die Abhängigkeit ist in erster Näherung etwa gleichlaufend. Bei der ermittelten Restenthalpie dagegen treten bei höheren Indices deutliche Abweichungen im Verhalten der Systeme mit Härter DA₁

und DA_{1+2} auf. Mit DA_1 lässt sich unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ein höherer Umsatz erzielen. Die Restenthalpie ist beim DA_1 etwa 3-fach niedriger als beim DA_{1+2} (bei einem Index von 100). T_g dagegen ist bei beiden Systemen etwa gleich, und die Differenz zwischen den Werten bei einem Index von 80 bzw. 100 beträgt lediglich 10 K. Diese Unterschiede lassen sich mit der chemischen Struktur korrelieren. Beim Einsatz einer Mischung von DA_1 und DA_{1+2} bei Probe $DA_{1+2}90+10$ wird die Reaktivität ganz besonders stark beeinflusst. Hier erreicht ΔH einen Wert von über 80 J/g; der Wert für T_g dagegen ordnet sich mit ca. 50 °C auf einem durchschnittlichen Niveau ein.

Bei einem Gemisch aus Ester und Ether wie bei den Proben $DA_190-80/20$ und $DA_180-90/10$ (Index 90 bzw. 80) wird ein fast vollständiger Umsatz erreicht, während T_g besonders niedrig bleibt. Für eine ausführliche Diskussion müssen noch zusätzliche strukturelle Parameter herangezogen werden (das gilt auch für die Ergebnisse an den restlichen Proben).

Am Beispiel der Probe $DA_{1+2}85-70G$ kann der Einfluss der Reaktionstemperatur demonstriert werden.

Die Messkurve gemäß Abb. 7 zeigt beim 1. Heizen zwei Glasübergangsstufen. Die erste ist wie erwartet gegenüber den anderen bei Raumtemperatur gehärteten Proben um etwa 10 K erhöht. Die Reaktion ist aber unter den gegebenen Bedingungen noch nicht abgeschlossen. Bei Überschreiten des erreichten T_g beginnt die Nachreaktion, die dann mit Erreichen des neuen T_g bei annähernd der Reaktionstemperatur wieder „einfriert“.

Mit weiterer Temperaturerhöhung erfolgt der maximal mögliche Umsatz – die Restenthalpie geht gegen null. Nach einer Temperaturbeanspruchung bis 200 °C (während der Messung) wird eine T_g von 102 °C erreicht. Bei einem weiteren Lauf bis 200 °C wird T_g schließlich noch einmal um 7 K erhöht. Auch diese Messung zeigt, dass der erzielbare Wert für T_g nicht wesentlich höher als die Härtungstemperatur werden kann.

7. Schlussfolgerungen

Es wird bestätigt, dass die DSC gut geeignet ist, ein umfangreiches Bild von Systemparametern ableiten. So zeigen die Härter-Kombinationen be-

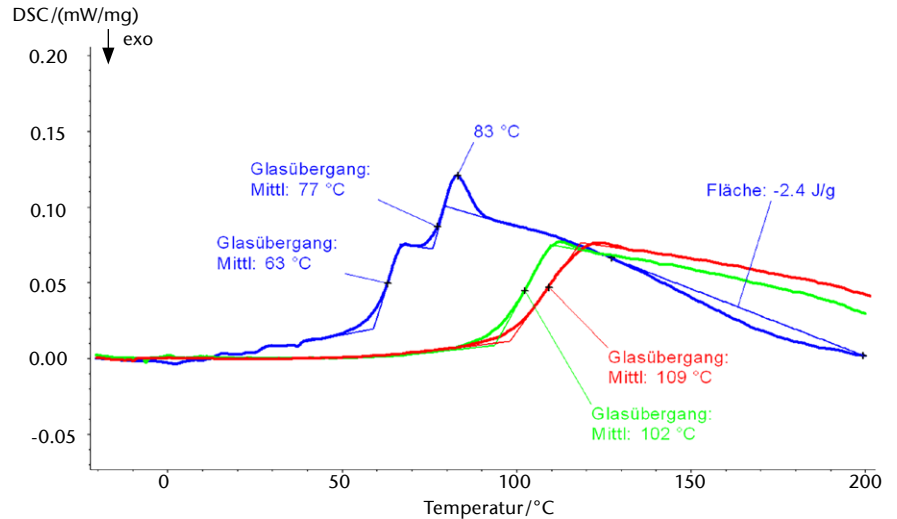


Abb. 7) DSC-Kurven der bei 70 °C gehärteten Probe $DA_{1+2}85-70G$

zu liefern. Wie erwartet ist dieses Bild nicht vollständig. Es bedarf der Anwendung weiterer Messmethoden zur genaueren Charakterisierung auf molekularer Ebene.

Die Messungen an dem reaktiven Epoxidharz-System belegen die Tatsache, dass sich ein polymeres Netzwerk nur bis zum Erreichen von T_g verfeinern lässt. Mit Erreichen von T_g wird die molekulare Beweglichkeit so stark eingeschränkt, dass eine weitere Vernetzung nicht mehr erfolgen kann. Dazu bedarf es einer Erhöhung der Temperatur oder der Weichmachung durch flexible bzw. niedermolekulare Substanzen, die nach der Härtung wieder entfernt werden oder als Weichmacher im Harz verbleiben. Das Probensystem veranschaulicht das Zusammenspiel von molekularer Beweglichkeit und thermisch aktivierter Reaktivität. Für eine detaillierte Beschreibung des Epoxidharz-Systems bedarf es einer weiteren systematischen Variation der Zusammensetzung und des Einsatzes weiterer Charakterisierungsmethoden. Wichtig für die Ableitung der Gebrauchseigenschaften und der Stabilität sind zusätzliche Informationen zur Kinetik der Vernetzungsreaktion. Erste Messungen für entsprechende Untersuchungen wurden bereits durchgeführt.

Allein aus den thermo-analytischen Messdaten lassen sich wichtige Hinweise auf die optimierte Einstellung von Systemparametern ableiten. So zeigen die Härter-Kombinationen be-

sonderes Potenzial für optimale Formulierungen. Mit den abgeleiteten Erkenntnissen zur molekularen Struktur der Netzwerke ergeben sich zusätzliche Möglichkeiten bei der weiteren Vorhersage der Langzeitstabilität dieser Systeme.

Das entwickelte Epoxidharzsystem gestattet die nachträgliche Ausstattung von Fußbodenheizungsrohren mit einer praktisch sauerstoffundurchlässigen Schutzschicht in einer bestehenden Heizungsanlage. Die Sauerstoffbarrierewirkung übertrifft die nach DIN 4726 geforderten Werte um mehr als eine Größenordnung. (gefordert: $\leq 0,32 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$, gemessen: $0,02 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$).

LITERATUR

Franck A, Biederbick K (1990) Kunststoff-Kompodium, 3rd edn. Vogel, Würzburg. ISBN: 978-3-8023-0135-3

Gugumus F (1996a) Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state. Part 1. Experimental kinetics of functional group formation. Polym Degrad Stabil 52(2):131–144. doi: 10.1016/0141-3910(95)00229-4

Gugumus F (1996b) Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state. Part 2. Homogeneous and heterogeneous aspects of thermal oxidation. Polym Degrad Stabil 52(2):145–157. doi: 10.1016/0141-3910(95)00227-8

Gugumus F (1996c) Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state. Part 3. Heterogeneous oxidation model. Polym Degrad Stabil 52(2):159–170. doi: 10.1016/0141-3910(95)00228-6

Kriston I (2010) Some aspects of the degradation and stabilization of Phillips type Polyethylene. Ph. D. Thesis, Budapest University of Technology and Economics, Laboratory of Plastics and Rubber Technology

Langer B, Berthold A, Grellmann W, Enderle HF (2012) Mechanische Kurzzeitprüfung zur Bewertung des Verhaltens von PE-Rohrwerkstoffen beim langsamen Risswachstum. Mater Test 54(9):578–583. doi: 10.3139/120.110364

Mitroka SM, Smiley TD, Tanko JM, Dietrich AM (2013) Reaction mechanism for oxidation and degradation of high density polyethylene in chlorinated water. *Polym Degrad Stabil* 98(7):1369–1377. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.03.020

Ojeda T, Freitas A, Birck K, Dalmolin E, Jacques R, Bento F, Camargo F (2011) Degradability of linear polyolefins under natural weathering. *Polym Degrad Stabil* 96(4):703–707. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.004

Prüfbericht (2014) K 14 1228.1, Sauerstoffdichtheitsprüfung nach DIN 4726. Technische Universität Darmstadt, Zentrum für Konstruktionswerkstoffe

Robertson D (2013) The oxidative resistance of polymeric geosynthetic barriers (GBR-P) used for road and railway tunnels. *Polym Test* 32(8):1594–1602. doi: 10.1016/j.polymertesting.2013.09.012

Schröder HF, Munz M, Böhning M (2008) A New Method for Testing and Evaluating the Long-Time Resistance to Oxidation of Polyolefinic Products. *Polym Polym Compos* 16(1):71–79

Sittiho M (2011) Quantitative Beurteilung des Gaseintrages in thermische Energieversorgungssysteme aufgrund der Gaspermeation. Dissertation, Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Maschinenbau

Viebke J, Gedde UW (1997) Antioxidant diffusion in polyethylene hot-water pipes. *Polym Eng Sci* 37(5):896–911. doi: 10.1002/pen.11733

Vogt H, Enderle HF, Schulte U, Hessel J (2008) Thermal ageing of PE 100 pipes for accelerated lifetime prediction under service. *Plastic Pipes XIV*, Budapest

Weltschev M (2010) Vergleich der Materialkennwerte von Formstoffen aus Polyethylen hoher Dichte mit dem Baumsterverhalten von Gefahrgutverpackungen. BAM-Dissertationsreihe, vol 53. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung. ISBN: 978-3-9812910-9-4

Whelton AJ, Dietrich AM (2009) Critical considerations for the accelerated ageing of high-density polyethylene potable water materials. *Polym Degrad Stabil* 94(7):1163–1175. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.013

AUTOREN

Dipl.-Chem. Eckhart Kornejew

Dr. rer. nat. Harald Goering

Prof. Dr. rer. nat. Michael Herzog

Technische Hochschule Wildau

iMEP - Institut für Material, Entwicklung und Produktion

E-Mail für Korrespondenz:

michael.herzog@th-wildau.de