

Het uithardingsgedrag bij onverzadigde polyesterharsen

dr. J. Sebastian, Ir. R. Ceric, ing. J. Kuit
e-mail: rudi@headengineering.nl,
jacob.kuit@grontmij.nl

Trefwoorden: DSC-proef, Tg-bepaling, EP harsen, UP hars

Een veel toegepaste renovatie techniek bij riolen is het relinen met een kous. Daarbij wordt een lining bestaande uit een combinatie van naalddvilt - hars of glasvezel – hars in het riool gebracht. Bij het inbrengen heeft de hars een lage viscositeit en slechte mechanische eigenschappen. Door toevoeging van warmte of licht, afhankelijk van het type hars, wordt een chemische reactie op gang gebracht waardoor de hars gaat uitharden. Voor het bereiken van de vereiste eigenschappen van de lining is het van belang dat een volledige uitharding van de hars over de gehele dikte van de lining plaatsvindt. Door allerlei invloeden kan echter de uitharding niet naar wens verlopen. Een van de belangrijke controles van de gerealiseerde lining is dan ook de bepaling van de mate van uitharding. Ten aanzien van de methode van de uitharding is, vanwege de nauwkeurigheid en de mate van beïnvloedbaarheid nogal wat discussie in de 'renovatie-wereld'. Een deel van de discussie spits zich toe op de meting van de uitharding bij onverzadigde polyesterharsen met een DSC analyse. In dit artikel wordt ingegaan op het meten van de uitharding bij dit type hars met de TM DSC analyse, een temperatuur gemoduleerde DSC analyse. We willen laten zien dat met deze analyse ook bij onverzadigde polyesterharsen de uitharding nauwkeurig is te bepalen. Daarnaast willen we inzichtelijk maken dat met behulp van de TM DSC analyse, in combinatie met andere metingen, een indicatie van de reden van een slecht beproevingsresultaat gegeven kan worden. Daarmee kan het mogelijk worden een oplossingsrichting voor het probleem te formuleren. In het volgende artikel, zie ook het kader, zullen de diverse korteduur en langeduur onderzoeken en hun onderlinge samenhang worden besproken.

Inleiding

Bij het relinen van bestaande riolen worden in hoofdzaak drie typen hars toegepast: onverzadigde polyester hars (UP-hars), vinylester hars (VE-hars) en epoxy hars (EP-hars).

Voor alle typen geldt dat zowel de sterkte als de stijfheid afnemen onder langdurige belasting. Bij rioolrenovatie is veelal de belasting uit de grond en het grondwater doorslaggevend. Alleen verkeersbelasting kan als kortdurend worden gekenmerkt en die belasting is niet altijd van invloed op de lining. Bij de dimensionering van de lining wordt dan ook uitgegaan van de lange duur eigenschappen van de lining.

Kader 1: Rioolrenovatie: enkele nieuwe zienswijzen.

In de komende drie uitgaven zal een opeenvolgend drieluik van artikelen geschreven worden die een aantal aspecten op het gebied van rioolrenovatie als onderwerp hebben. De auteurs van deze artikelen zijn werkzaam bij verschillende bedrijven. Deze drie bedrijven werken regelmatig samen op het gebied van controle en analyse van gerealiseerde linings. Het voorliggende artikel, de eerste in de reeks, wordt ingegaan op de controle van de uitharding van linings, toegespitst op TM DSC analyse bij UP harsen. In het tweede artikel zal de volledige controle van de linings onder de loep worden genomen. Daarbij zal het controlemechanisme, wat en wanneer te doen bij het niet halen van de gestelde eisen, in detail worden doorlopen. In het derde artikel zal worden ingegaan op materiaalafhankelijke rioolrenovatiebestekken. In deze bestekken zijn de eisen aan de linings zo geformuleerd dat, door elke leverancier met de materiaaleigenschappen van zijn lining, zonder uitgebreide berekeningen, de bijbehorende wanddikte bepaald kan worden.

Per type lining/hars worden proefstukken aan een lange duur belasting van 10.000 uur onderworpen. Daarbij wordt uitgegaan van een volledig, uitgeharde hars. Uit deze beproevingen worden de ontwerp-eigenschappen, de eigenschappen na 50 jaar berekend. Bij de controle van gerealiseerde linings worden proefstukken in een laboratorium beproefd, dit zijn korte duur eigenschappen. Het is van belang, dat naast de sterkte en stijfheid op korte termijn ook inzicht wordt verkregen in de mate van uitharding, omdat alleen bij volledige uitharding de relatie met de lange duur beproeving te leggen is. Het onderzoek naar de uitharding van de hars kan op een aantal manieren plaatsvinden. Meest gebruikelijk zijn reststyreen metingen, DMA-methode, een DSC-analyse en een temperatuur gemoduleerde DSC-analyse.

Voor de keuze van de onderzoeksmethode kan een aantal randvoorwaarden geformuleerd worden:

- De onderzoeksmethode moet betrouwbaar zijn;
- De onderzoeksmethode zou voor alle harsstypen toepasbaar moeten zijn;
- Het vaststellen van de uitharding moet, indien enigszins mogelijk, reproduceerbaar zijn;
- Bij voorkeur moeten de resultaten niet beïnvloedbaar zijn door invloeden van buitenaf, zoals het tijdstip van de monsternaming, het toevoegen van bepaalde stoffen vooraf, het transport naar het laboratorium en tijdens het onderzoek;
- In sommige gevallen is het van belang te weten wat de verhardingsgraad over het verloop van de dikte van de lining is. De onderzoeksmethode zou dit mogelijk moeten maken.

Een van de methoden die aan al deze randvoorwaarden voldoet, is de temperatuur gemoduleerde DSC-analyse (TM DSC). In dit artikel zal worden ingegaan op de toepassing en achtergronden van de temperatuur gemoduleerde DSC analyse, toegespitst op UP-harsen.

Onverzadigde polyesterharsen vormen één van de grootste harsgroepen bij ter plaatse uithardende systemen voor renovatie van een rioelstelsel en zijn derhalve van groot belang. Vanwege de moeilijke uithardingsomstandigheden op bouwplaatsen, bijvoorbeeld de steeds wisselende randvoorwaarden (grondwater, omgevingstemperatuur, factor tijd), worden er bijzondere eisen aan het uitvoerend personeel en de materiaaltest en -evaluatie gesteld. Juist in tijden waarin bouwplaatsen onderworpen zijn aan een steeds sterkere prijs- en tijdsdruk is met name een vakkundige uitvoering en controle van de renoveringsmaatregelen erg belangrijk. Aangezien de eigenschappen, vooral de duurzaamheid, van het reliningsysteem door de uithardingsgraad van de polymeermatrix worden bepaald, dient iedere factor die een bedreiging vormt voor de vereiste kwaliteit zeer kritisch te worden geëvalueerd. De standaardmethode voor het testen van linings is de driepuntsbuigproef conform NEN EN ISO 178 (aangepast door NEN EN 13566-4). In de praktijk wordt nogal eens ten onrechte beweerd dat de hiermee bepaalde elasticiteitsmodulus (E-modulus) voldoende inzicht geeft in de mate van uitharding van een liner. Het komt regelmatig voor dat bij een volledig uitgehard proefstuk een lage E-modulus wordt gevonden, maar ook dat bij een hoge E-modulus een onvoldoende uitharding is vastgesteld. De E-modulus zegt dus niet alles over de kwaliteit, want de complexiteit van het gebruikte composietmateriaal laat dit niet toe. De E-modulus is niet alleen afhankelijk van de uithardingsgraad van de harsmatrix maar ook van het type en de hoeveelheid vulstof, de hars-dragerverhouding, het uithardingsproces (bijvoorbeeld snel verwarmen, snel afkoelen) en, misschien wel het belangrijkste, van de monsterneming (monsternemingslocatie, behandeling van het teststuk, uiterlijk van het monster). Om die reden is een onderzoek naar de uithardingsgraad van belang, ten einde een beter inzicht te krijgen in de kwaliteit van het onderzochte proefstuk.

Uitharding van duroplasten

De uitharding van harsen leidt tot driedimensionaal vernet composiet. Aan verschillende duroplasten liggen verschillende reactiemechanismen ten grondslag, maar de hardingsreactie wordt steeds gekenmerkt door:

- Exothermie, dat wil zeggen warmteontwikkeling;
- Viscositeitsverhoging/verwerkbaarheid enkel tot het gelpunt;
- Volumeverlaging, dat wil zeggen krimp;
- Bij condensatieharsen tevens afsplitsing van laagmoleculaire producten.

Deze kenmerken dienen bij de verwerking in aanmerking te worden genomen. Het feitelijke verwerkingsproces, bijvoorbeeld de temperatuurregeling, is derhalve tevens van invloed op de eigenschappen en kwaliteit van het geharde composiet. De verwerking wordt wezenlijk gekenmerkt door het geleren en de volledige uitharding van de hars.

Uitharding en uithardingsgraad

Voor sommige toepassingen is een volledige uitharding echter niet absoluut noodzakelijk. Dit is afhankelijk van de situatie waarin deze wordt toegepast. Verwerkers van duroplastische materialen maken hiervan vaak gebruik, wat regelmatig tot schadegevallen leidt omdat de gebruiksgeschiktheid in dergelijke gevallen slechts deels is gegeven, bijvoorbeeld voldoende vast en stijf is, maar onvoldoende chemicaliënbestendig. Het eenduidig meten en beoordelen van de 'uithardingsgraad' is lastig; de metingen zijn vaak dubbelzinnig. Veel harsvormmaterialen zijn na harding bij kamertemperatuur niet volledig uitgehard, ook al lijkt dat wel het geval te zijn. Ze kunnen echter geruime tijd naharden. Bij hoogwaardige toepassingen van dergelijke systemen vindt na de harding een naharding plaats (delen worden bijvoorbeeld in een oven getemperd) om optimale eigenschappen te garanderen. Naast de restenthalpiebepaling met behulp van DSC zijn er verschillende andere kengetallen respectievelijk meetprocedures die de uithardingsgraad karakteriseren.

Glasovergangstemperaturen en de chemische uithardingsgraad uit de DSC-analyse

Indien de in de DSC- of DMA-proef gemeten glasovergangstemperaturen T_g worden vermeerderd met de bijbehorende uithardingsgraadwaarden uit restenthalpiemetingen, zien we een buitenproportionele stijging van de T_g met de uithardingsgraad. Reactievorderingen die met behulp van DSC aan de hand van restenthalpie niet meer aantoonbaar zijn, leiden tot een doorslaggevende verhoging van de netwerkdichtheid omdat het tot stand komen van minder bindingen aan het einde van de hardingsreactie de beweeglijkheid van hele netwerkbereiken beperkt. Omdat de glasovergangstemperatuur als directe maat voor de segment-beweeglijkheid in amorfe polymeren geldt, reageert ze aan het einde van de harding veel gevoeliger dan bijvoorbeeld reactiewarmtes of resthoeveelheden van reactiecomponenten en kan ook onderscheid tussen hoge uithardingsgraden worden gemaakt. De glasovergangstemperatuur kan bovendien in hoge mate storingsvrij in complexe systemen (met uitzondering van bijvoorbeeld sterk waterhoudende of nareagerende vormmaterialen) worden bepaald. Om die reden is de T_g -bepaling een van de gevoeligste en meest geschikte methoden voor het karakteriseren van de uithardingstoestand van harsvormmaterialen.

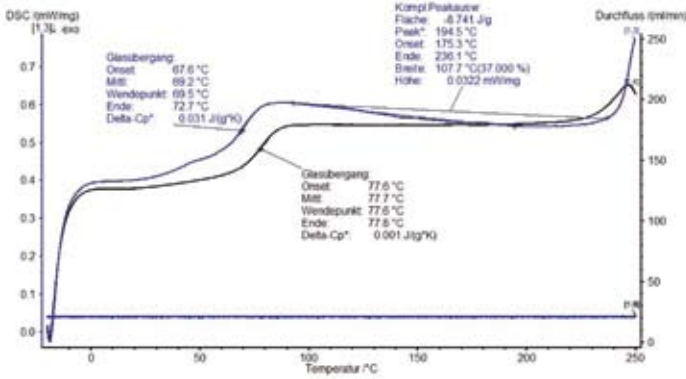
Incorrecte uitharding bij UP-harsen

De hars kan om verschillende redenen incorrect uitharden. Voor radicaal hardende onverzadigde polyesteharsen zijn veel gegevens beschikbaar:

- De hars is onvoldoende uitgehard
Er is weliswaar voldoende hardingsmiddel (en versneller) beschikbaar, maar de reactietemperatuur is onvoldoende voor een volledige uitharding. Door naharding bij een hogere temperatuur harden dergelijke vormmaterialen wel volledig uit.

- Het hardingsmiddel is ondergedoseerd
De hoeveelheid radicalen is onvoldoende om de moleculen met elkaar te laten reageren. Er blijven vrije dubbelverbindingen over. De eigenschappen van het vormmateriaal zijn niet optimaal. Het materiaal blijft week als de uithardingsgraad laag is. Ook naharding verandert de materiaaleigenschappen niet.

- Het hardingsmiddel is overgedoseerd
De reactie verloopt te snel, er ontwikkelt zich veel warmte en er treden nevenreacties op. Hierdoor kan geen optimaal molecuulnetwerk worden gevormd. In extreme gevallen vindt de glasovergang bij lagere temperaturen plaats en neemt de stijfheid (hardheid) af.

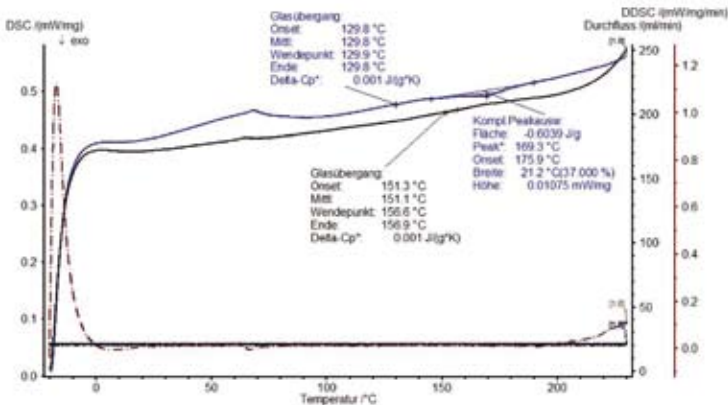


Afbeelding 1: DSC meting van een EP hars

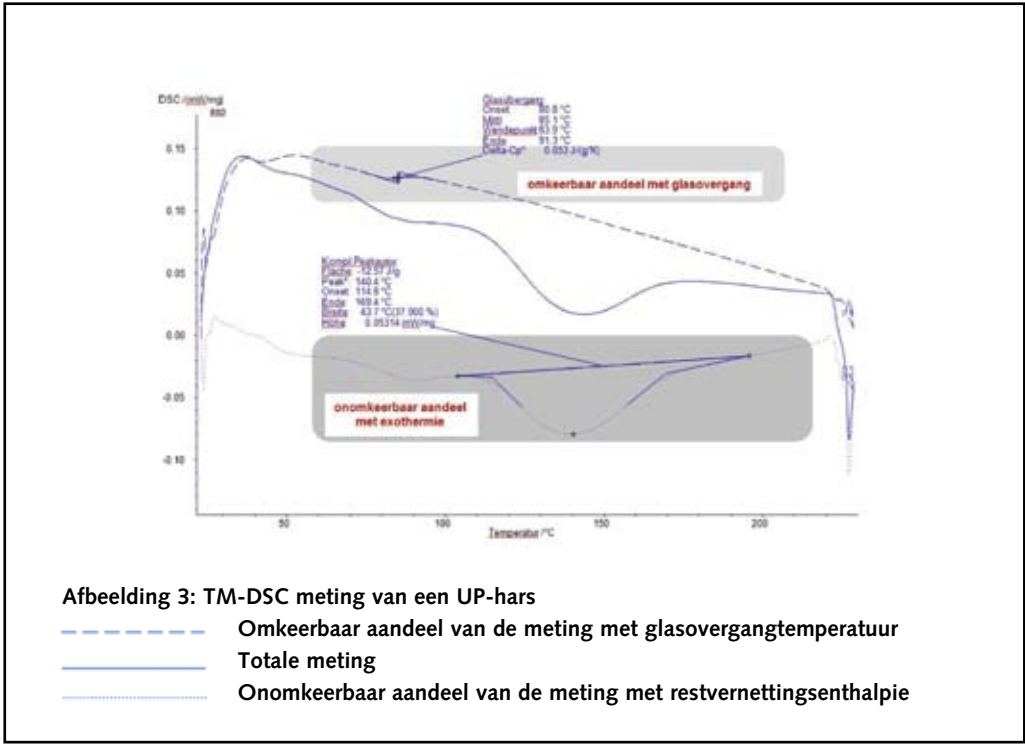
- De temperatuur tijdens het harden is te hoog of stijgt te snel

In wezen vinden dan processen plaats die vergelijkbaar zijn met die in de voorgaande voorbeeld. Deze processen worden vaak omschreven als 'abnormale uithardingsprocessen'.

De belangrijke stappen bij een uithardingsreactie zijn ketenvorming en ketengroei, waarbij een molecuul waarvan de dubbele binding reeds door een radicaal (R•) is geopend en die vervolgens zelf een radicaal wordt, zich met de volgende verbindt. Bij een te hoge temperatuur treden nevenreacties zoals recombinitie (twee radicalen worden onwerkzaam), disproportioneerings (één radicaal wordt onwerkzaam) en H-overdracht (kortere copolymeerketens) op. Dit leidt ertoe dat het hardingsmiddel (=initiator) na een abnormale harding is verbruikt, hoewel niet alle moleculen voldoende met elkaar zijn vernet. Hierbij is het mogelijk dat monomere reactiepartners ongebonden zijn. Hetzelfde geldt voor verdampende monomeren, voor zover ze vluchtig zijn (bij UP-harsen: styreen). Bij UP-harsen met een lage vernettingsdichtheid is vaker sprake van een abnormale harding. Dit komt omdat bij deze harsen een lichte verhoging van de



Afbeelding 2: DSC meting van een UP hars.



radicaalvormingssnelheid en eventueel lichte verwarming al voldoende zijn om nevenreacties op gang te brengen. De abnormale harding bij dikwandige laminaten kan zeer verraderlijk zijn.

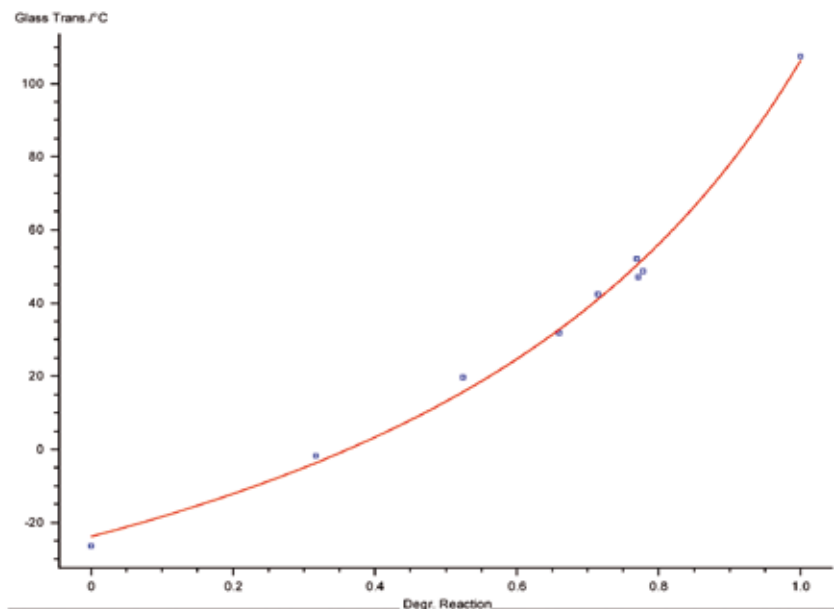
Dynamische differentiecalorimetrie (DSC, Differential Scanning Calorimetry) is een testmethode voor duroplasten (zowel in niet uitgeharte als uitgeharte toestand, met en zonder vulstof of versterkingsmateriaal), waarmee thermische effecten kunnen worden bepaald die verband houden met fysische veranderingen zoals glasovergang, smelt- en kristallisatieprocessen, en chemische reacties zoals vernettings- en uithardingsreacties van duroplasten (toevoegings- en condensatiesystemen). Voor een epoxy en een polyester hars zal, aan de hand van enkele DSC metingen respectievelijk een TM DSC met, de bepaling van T_g inzichtelijk worden gemaakt.

In afbeelding 1 is een weergave van DSC meting bij een epoxy (EP) hars weergegeven. De blauwe lijn verklaart de eerste meting, hierbij is ook te zien dat er kleine exotherme reactie plaats gevonden heeft (energiewaarde van deze reactie is oppervlak van de aangegeven vlak). Daarna is dezelfde proefstuk opnieuw opgewarmd (van -20°C tot 250 °C), dat is de zwarte lijn. Bij deze meting kunnen we twee dingen zien die anders zijn dan bij de eerste meting:

- T_g waarde is hoger (impliciet betekent dit betere uitharding)
- Er is geen exotherme reactie (het kan ook niet, omdat dit al tijdens eerste opwarmcyclus gebeurt is en deze reactie is niet omkeerbaar).

Op deze afbeelding kunnen we zien dat de zwarte lijn als referentie gebruikt kan worden en dat er bij perfecte uitharding deze twee lijnen identiek zouden lopen

Uit de afbeelding blijkt dat het voor EP harsen vrij eenvoudig is om T_g te bepalen, zodat deskundigen het er over eens zijn dat DSC methode de optimale methode is voor dit soort harsen (snel, eenvoudig, goedkoop, betrouwbaar en reproduceerbaar). Het probleem bij UP harsen is dat deze overgangfase, daar waar T_g bepaald moet worden, niet zo duidelijk/zichtbaar is. In afbeelding 2 is een DCS meting voor een



Afbeelding 4: Pahl-Hesekamp diagram

UP hars weergegeven.

Zoals blijkt uit afbeelding 2 is het probleem UP harsen dat de overgangsfase, daar waar Tg bepaald moet worden, niet zo duidelijk/zichtbaar is. De moeilijkheid bij de thermische analyse van hoogwaardig vernette UP-harssystemen door middel van DSC ligt in een trefzekere herkenning en evaluatie van de effecten. Juist in de grensgebieden (nog net voldoende – niet meer voldoende) overlappen de effecten glasovergang en enthalpie elkaar vaak. Hier komt de ervaring van de analyticus goed van pas. Zonder goede kennis van het verloop van de chemische reactie en van het polymerisatiegedrag (bijvoorbeeld ttt-diagram, thermokinetische analyse, Tg-diagram) ontstaan er vaak onjuiste interpretaties. Om het laatste te voorkomen kan naar een temperatuurgemoduleerde DSC-meting (TM DSC) worden uitgeweken. Hierbij worden door superpositie van een temperatuurmodulatie gedurende de eerste opwarming omkeerbare effecten (bijvoorbeeld glasovergang) van onomkeerbare effecten (bijvoorbeeld exothermie) gescheiden. Dit is weergegeven in afbeelding 3.

Op deze wijze kan de glasovergang ondubbelzinnig bepaald worden. Dankzij de mogelijkheid om de glasovergang ondubbelzinnig te bepalen met behulp van de beschreven methoden, kan de uithardingsgraad nu met de volgende formule worden berekend:

$$\alpha_{DSC}[\%] = \frac{\Delta H_t - \Delta H_r}{\Delta H_t} \times 100$$

Waarbij H_t = totale enthalpie en H_w = restvernettingsenthalpie

Als bij het geschiktheidsonderzoek van een liner dit onderzoek wordt uitgevoerd, dan kan aan de hand van de glasovergangstemperaturen (bepaald op bouwplaatsmonsters) de uithardingsgraad worden bepaald. Aangezien de ter plekke ontstane uithardingsgraad in belangrijke mate verantwoordelijk is voor de mechanische eigenschappen en de stabiliteit op lange termijn, kan via de TM DSC-methode op bouwplaatsmonsters (bepaling van de glasovergangstemperatuur) de kwaliteit van de duroplastische matrix

nauwkeurig worden bepaald.

In afbeelding 4 is een 'Pahl-Hesekamp' diagram weergegeven. Daarbij is relatie glasovergangstemperatuur T_g versus uithardingsgraad weergegeven. Deze relatie geldt voor een type hars. Met behulp van 'Pahl-Hesekamp' diagram kan met op basis van de gemeten T_g vaststellen wat de mate van uitharding van het gemeten teststuk is (dat kan deel van de complete liner zijn of monster van zuivere hars).

Uit afbeelding 4 blijkt dat er duidelijke correlatie te vinden is tussen waarden van T_g en de mate van uitharding. Met de TM DSC-methode kan men exacte waarde van T_g bepalen, en deze kan in het vervolg met voldoende zekerheid informatie over de uitharding geven.

Bouwplaatsmonsters evalueren

Een nauwkeurige bepaling van de uithardingsgraad op basis van de elasticiteitsmodulus zoals bepaald conform DIN EN ISO 178 (voorgeschreven door NEN EN 13566-4), is vanwege de vele invloeden op de E-modulus niet mogelijk. Is er bijvoorbeeld sprake van een ontoereikend doordrenkt proefstuk dan zal voor de E-modulus een slechte en lage waarde gevonden worden, hoewel de polymere matrix voldoende is uitgehard.

Om de de lange duur eigenschappen van het systeem te kunnen bepalen, is het bereiken van een zo volledig mogelijke uitharding absoluut noodzakelijk. Ook de mechanische gegevens en reductiefactor voor de lange duur belastingen, die aan de statische berekeningen ten grondslag liggen, gelden vanzelfsprekend alleen bij een maximale uithardingsgraad. De in de geschiktheidsbeproevingen van het Duits Instituut voor Bouwtechniek (DIBt) vermelde mechanische gegevens, moeten als vijf procent-kwantiel bij een betrouwbaarheidscoëfficiënt van 75 procent als minimumwaarde worden beschouwd. Het is daarbij niet voldoende om enkel de mechanische gegevens te bepalen en de bij het DIBt gedeponeerde waarden te toetsen. Er kan alleen volledig uitsluitel worden gegeven over de ter plaatse uithardende systemen door de mechanische eigenschappen in combinatie met de verhouding hars-vulstof/dragermateriaal en de uithardingsgraad, in de regel aan de hand van een TM DSC-meting, te beschouwen.

Indien geen geschiktheidsonderzoek aan de hand van thermokinetische modellen met een vergelijking ten opzichte van de mechanische modellen wordt uitgevoerd, is een evaluatie op basis van TM DSC-metingen slechts tot op zekere hoogte mogelijk. De enige conclusie die getrokken kan worden is: 'niet uitgehard' of 'uitgehard'. Door opdrachtgevers, adviesbureaus of leveranciers wordt regelmatig om een nuancering gevraagd. De differentiatie 'voldoende uitgehard' kan gegeven worden. De uitspraak is gestoeld op ervaringen die de laatste jaren zijn opgedaan. (ongeveer 1.600 metingen van kousen sinds 2005). Deze conclusie kan echter niet alleen op basis van TM DSC-metingen worden getrokken als de vooronderzoeken (thermokinetica) achterwege zijn gelaten. Daarom wordt deze conclusie uitsluitend getrokken na evaluatie van verschillende metingen, minimaal de mechanische eigenschappen, de dichtheid, DSC-metingen en soms ook andere, aanvullende metingen. In kader 2 wordt een overzicht gegeven van de mogelijke beoordelingen bij verschillende situaties. In de midden kolom van de tabel zijn de (afzonderlijke) resultaten van de verschillende metingen aangegeven. Gemeten kengetallen zijn aangegeven in de linker kolom. In de rechter kolom zijn de globale uitwerkingen gepresenteerd die verklaring kunnen geven m.b.t. de oorzaak van de eventuele afwijkingen (indien geconstateerd).

In het volgende artikel zal worden ingegaan over toepassing van TM DSC-metingen om het verloop van de uitharding over de linerdikte te bepalen.

In kader 3 zijn een aantal testresultaten weergegeven die op verschillende manieren bepaald zijn. De verschillende test methoden leiden tot een zelfde conclusie. Ondanks het feit dat er verschillende methodes toegepast zijn, kunnen op basis van de meetresultaten eensluidende conclusies getrokken worden.

Samenvatting en conclusie

Bij de dimensionering van de kousen worden de lange duur eigenschappen van de liner gebruikt. Bij de controle van gerealiseerde liners worden echter allen de korte duur eigenschappen gemeten. Daarom is het belangrijk om inzicht te krijgen in de mate van uitharding, omdat alleen bij volledige uitharding de

Kengetal	Resultaat	Beoordeling
E-modulus	≥	<ul style="list-style-type: none"> • Goede uitharding • Voldoende verdichting • Mengverhouding correct
Buigspanning	≥	
Wanddikte	≥	
Dichtheid	≥	
Tg1	≥	
Exotherme reactie	Geen of weinig	
Endotherme reactie	geen	<ul style="list-style-type: none"> • Gebrekkige uitharding
E-modulus	<	
Buigspanning	≥	
Wanddikte	≥	
Dichtheid	≥	
Tg1	<	
Exotherme reactie	aanwezig	<ul style="list-style-type: none"> • Ongunstige monsterneming • Monster niet afgedicht • Uitharding voldoende
Endotherme reactie	geen	
E-modulus	<	
Buigspanning	<	
Wanddikte	≥	
Dichtheid	<	
Tg1	≥	<ul style="list-style-type: none"> • Mogelijke mengfout • Uitharding onvoldoende
Exotherme reactie	Geen of weinig	
Endotherme reactie	geen	
E-modulus	<	
Buigspanning	<	
Wanddikte	≥	
Dichtheid	≥	<ul style="list-style-type: none"> • Uitharding voldoende • Afdichting van het monster onvoldoende • Mogelijk slechte bemonstering
Tg1	<	
Exotherme reactie	aanwezig	
Endotherme reactie	aanwezig	
E-modulus	≥	
Buigspanning	<	
Wanddikte	≥	<ul style="list-style-type: none"> • Ongunstige monsterneming • Mengfout • Gebrekkige uitharding • Gebrekkige afdichting
Dichtheid	<	
Tg1	<	
Exotherme reactie	aanwezig	
Endotherme reactie	aanwezig	

Kader 2: Beoordelingsschema

relatie met de lange duur beproeving (vastgesteld in 10.000 uur test, die als referentie gebruikt wordt) te leggen is. Er zijn meerdere methoden die gebruikt kunnen worden om de uitharding van de hars te bepalen. Sommige methoden zijn te duur voor dagelijks gebruik (bijvoorbeeld de DMA-methode), anderen methoden stellen hogere eisen aan het behandelen van de proefstukken, dat geldt voor reststyreenmeting

Kader 3: Metingen aan UP harsen

	Vereiste waarden			Gemeten waarden			Dichtheid	Reststyreengehalte (%)	Initiele Ringstijfheid	E-modulus 1 uur	E-modulus 24 uur	Kruipneiging	TG1	TG2	ΔTG	Ahexo	Conclusie op basis Reststyreening meting*	Conclusie op basis TM DSC	Conclusie op basis kruipneiging
	Buigspanning [MPa]	Wanddikte (mm)	Omtrek E-modulus	Buigspanning [MPa]	Wanddikte (mm)	Buig-E-modulus													
DN kous																			
DN 600			3402	39,2	13,8	2.825	1,24	0,17	4175				107	115	8	0,00	goed	goed	n.v.t.
DN 400	200	3,1	n.v.l.	294,5	5,4	11.212	1,50	0,32	n.v.l.	5.256	4.852	7,7	123	143	19	-2,24	goed	goed	goed
DN 350	200	3,0	n.v.l.	305,0	4,4	12.793	niet gemeten	0,89	n.v.l.	3.890	3.493	10,2	126	145	19	-6,27	goed	goed	goed
DN 600	180	8,8	n.v.l.	303,9	5,7	11.522	1,53	0,38	n.v.l.	3.954	3.592	9,2	132	136	3	-2,81	goed	goed	goed
Ei																			
800/1200	44	15,9	n.v.l.	51,0	16,2	4.581	1,34	0,15	n.v.l.				143	150	7	-10,00	goed	goed	n.v.t.
DN 300	36	4,5	n.v.l.	35,8	5,4	2.822	1,29	0,01	n.v.l.				173	166	7	0,00	goed	goed	n.v.t.

* Styreengehalte: er is geen richtlijn, 4% die door van de zuidduitse gemeentes vastgelegd is, is niet gebaseerd op de metingen

en deels ook voor DSC /TM DSC methode. In dit artikel is dieper ingegaan op de DSC methode (uitermate geschikt voor EP harsen, maar minder geschikt voor UP harsen), en de temperatuur gemoduleerde DSC methode (TM DSC) die geschikt is voor alle soorten harsen en waarmee in de afgelopen jaren veel ervaring opgedaan is. Uit deze ervaringen kan men, kort samengevat, de volgende conclusies trekken:

- TM DSC methode kan, met voldoende betrouwbaarheid, gebruikt worden voor alle soorten harsen. Zie ook kader 3.
- Ook in situaties met een niet-volledige uitharding kan met behulp van de TM DSC methode een genuanceerd antwoord worden gegeven ("voldoende uitgehard"). Voor deze uitspraak zijn echter meerdere meetgegevens nodig.
- Met TM DSC metingen in combinatie met meerdere meetgegevens kan een indicatie gegeven worden ten aanzien van de oorzaak van de geconstateerde afwijking. Zie ook kader 2.

Woordenlijst:

DSC: Dynamic Scanning Calorimetry (of in het Nederlands: dynamische differentiaalcalorimetrie DDC) is een thermoanalytische methode voor het bepalen van toestandsveranderingen zoals smelten, stollen of omvormen. Met DSC is het mogelijk de absolute toestand (bijvoorbeeld smeltpunten, glasovergangstemperaturen) en de omvang van een thermisch effect (bijvoorbeeld de vrijkomende warmte tijdens de uitharding – exothermie) te bepalen.

DMA - Dynamisch Mechanische Analyse: Met DMA is het mogelijk om een kwantitatieve vaststelling te maken van de mechanische eigenschappen van een monster onder een oscillerende kracht en als functie van de temperatuur, tijd en frequentie. Met DMA zijn structurele veranderingen zichtbaar door de aanzienlijke veranderingen in de thermisch en mechanische eigenschappen. Voor onderzoek aan relaxatieprocessen is DMA gevoeliger dan DSC.

TM-DSC: Toepassing van een temperatuurmodulatie voor het scheiden van reversibele (Tg) en irreversibele (exothermie) effecten. Om deze meting uit te kunnen voeren dient het standaard DSC- apparaat aangepast te worden (processen moeten sneller plaats vinden). Naast hardware wijzigingen moet ook software aangepast worden om beter 'in te zoomen' in de grafische weergave van de resultaten.

E-modulus: De verhouding tussen spanning en rek van een monster. E-modulus is een meetwaarde uit mechanische onderzoeken (bijv. driepuntsbuigproef volgens DIN EN ISO 178). Deze meetwaarde wordt door de uithardingsgraad, de verdichting, het harspercentage en de externe omstandigheden van de uitharding bepaald.

Glasovergangstemperatuur: De temperatuur waarbij een polymere stof van de energie-elastische toestand (glasachtig) overgaat in de entropie-elastische toestand (elastisch). Duurzaam elastische massa's dienen boven de T_g , duroplastische stoffen (liner) onder de T_g te worden toegepast.

Enthalpie: De energie van een thermodynamisch systeem. De enthalpie kan zowel positief als negatief zijn.

Exothermie: Vrijkomende energie bij bijvoorbeeld uithardingsprocessen. Bij de uitharding van duroplastische harsen (UP, EP, VE en andere) komt energie vrij (na de start van de reactie wordt de hars heet). De niet-omgezette delen (uithardingsstekort) kunnen als restexothermie worden gemeten en gekwantificeerd. De afwezigheid van een exotherm effect betekent echter niet dat het materiaal 100 procent is uitgehard. De correlatie tussen T_g en restexothermie moet aan de hand van nieuwe harsmonsters [harsproeven] worden bepaald (zie Pahl-Hesekamp-diagram).

Endothermie: Het effect van de verslindende energie. Bij faseveranderingen moet bijvoorbeeld energie worden toegevoerd voor het smelten of verdampen van een substantie. De hoeveelheid energie die bijvoorbeeld voor verdampen of smelten nodig is, kan als endotherm effect worden gemeten.

Polyadditie: Wijze van vorming van polymeren. Bij polyadditie worden stoichiometrische hoeveelheden bij elkaar gevoegd, zodat een macromolecuul ontstaat. Polyadditie is een fasegewijze reactie zonder afsplitsing van laagmoleculaire (bijvoorbeeld water) stoffen. Epoxyharsen en polyurethanen (de klassieke koude hardingsmiddelen) reageren onder polyadditie.

Polycondensatie: Wijze van vorming van polymeren. Polycondensatie is een fasegewijze reactie waarbij laagmoleculaire stoffen (bijvoorbeeld water) worden afsplitsen. Polycondensatie is bijvoorbeeld de vervaardiging van een UP-prepolymeer.

Polymerisatie: wijze van vorming van polymeren. Polymerisatie is een kettingreactie. Polymerisatie is bijv. de verharding van een UP-hars op de bouwplaats. Hierbij wordt de reactieve verdunner styreen onder polymerisatie aan de al eerder vervaardigde UP-harsketens gebonden.

Thermokinetics: Een softwaremodule voor de simulatie van de uitharding van duroplastische massa's (harsen). De thermokinetische modellering berust op de aanpassing van theoretische reactiemechanismen aan aanwezige thermoanalytische meetgegevens (DSC). Komt het theoretische kinetische model met de metingen overeen, dan kunnen voorspellingen worden gedaan over het gedrag van de hars bij uiteenlopende randvoorwaarden.

Radicaal: Radicalen zijn atomen of moleculen met ten minste één vrij elektron. Aangezien de elektronen doorgaans in gepaarde vorm aanwezig zijn, ontstaat er voor de radicalen een zeer hoge reactiviteit. Radicalen zijn bijvoorbeeld startmoleculen (peroxiden) bij de reactie met onverzadigde polyesterharsen. ■

Referenties

- Beständigkeit von Kunststoffen (duurzaamheid van kunststoffen), Ehrenstein; Pongratz; Carl Hanser Verlag, München 2007

Auteurs

De chemicus dr. J. Sebastian werd in 1965 in St. Wendel (Duitsland) geboren. Dr. Sebastian richtte in 2000 het Sachverständigenbüro für Kunststoffe in St. Wendel op.

De werktuigbouwkundige Ir. R. Ceric werd in 1968 in Kranj (Slovenië) geboren. Na een loopbaan bij Beuker Kunststoffen en Arcadis (als adviseur riolering) richtte hij in 2003 het adviesbureau Head Engineering op. Head Engineering is gespecialiseerd in CIPP renovatiemethode en toonaangevend op dit vakgebied in Nederland.

De waterbouwkundig constructeur ing. J. Kuit is in 1949 in Nederland geboren. Hij behaalde in 1973 zijn diploma Betonconstructeur BV. Sinds 1984 is hij werkzaam bij Grontmij als civiel-constructeur. De afgelopen 15 jaar heeft hij zich gespecialiseerd in het constructief ontwerpen en bepalen van de restlevensduur van ondergrondse leidingsystemen. Rioolrenovatie is daar in toenemende mate een onderdeel van.